

Studien über Adsorption in Lösungen.

VII. Abhandlung:

Zur Kenntnis der Kinetik der Sorption

von

G. v. Georgievics und A. Dietl.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der
k. k. Deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Mit 5 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. März 1914.)

Zur Aufklärung des Vorganges, welcher bei der Aufnahme von Gasen oder von in Wasser gelösten Stoffen durch starre Körper stattfindet, sind bekanntlich ungemein zahlreiche Arbeiten ausgeführt worden, die das genannte Ziel durch das Studium der hier herrschenden Gleichgewichte zu erreichen gesucht hatten. Der zweite Weg, der möglicherweise zu neuen Erkenntnissen führen konnte, das Studium des zeitlichen Verlaufes der Sorption, ist auffallenderweise nur von wenigen betreten worden und hat bisher nur bei Gasen zu befriedigenden Resultaten geführt.

Die erste quantitative Untersuchung dieser Art ist wahrscheinlich die von E. J. Mills und G. Thompson;¹ weitere Arbeiten sind von E. J. Mills und J. Takamine,² S. Lagergren,³

¹ Journ. of chem. Soc., 1879, 26.

² *Ib.*, 43, 142 (1883).

³ Siehe Freundlich's Capillarchemie, 1909, p. 172.

Giesen,¹ Mc. Bain,² Bayliss,³ R. O. Herzog,⁴ G. C. Schmidt,⁵ F. Bergter,⁶ A. Rakowski⁷ u. a. veröffentlicht worden.

Diese Versuche, welche meist mit wässerigen Lösungen von Säuren und mit Kohle als Adsorbens ausgeführt worden sind, haben zunächst zur Aufstellung verschiedener Formeln geführt, durch welche der zeitliche Verlauf der Sorption dargestellt werden soll.⁸ Die erzielten Ergebnisse sind, soweit sie die Sorption in Lösungen betreffen, leider nicht ganz übereinstimmend; auch sind die betreffenden Versuche nur mit einem oder mit zwei Stoffen und nur bei einer Konzentration durchgeführt worden. Die Konzentration spielt aber hier, wie der eine von uns schon früher einmal⁹ hervorgehoben hatte, eine wichtige Rolle und auch die Temperatur beeinflusst die Schnelligkeit der Sorption, namentlich bei Farbstoffen, in erheblichem Maße.¹⁰ Die in der Literatur so häufig vorkommende Definition der Adsorption (beziehungsweise Sorption) als eines Vorganges, welcher sehr rasch verläuft, in welcher weder die Konzentration noch die Temperatur berücksichtigt erscheint, ist daher nicht richtig.

Um zu einem Verständnis dieser Verhältnisse zu kommen, wird es wohl hier, ebenso wie bei der Statik der Sorption, nötig sein, einzelne Fälle möglichst gründlich zu studieren, und wir haben hierzu den Fall Wolle—Säuren gewählt, welcher in anderer Richtung schon eingehend untersucht worden ist.

Entscheidend für den zu wählenden Gang der Untersuchung war die Überzeugung, daß gerade in den bisher so wenig oder gar nicht beachteten Beziehungen zwischen

¹ Ann. der Phys., IV/10, 842 (1903).

² Z. f. phys. Chem., 68, 471 (1909).

³ Siehe Wo. Ostwald's Grundriß der Kolloidchemie, 1909, p. 412.

⁴ Kolloidztschr., 2, 2. Suppl., 3 (1908).

⁵ Z. f. phys. Chem., 74, 689 (1911); 77, 641 (1911).

⁶ Ann. d. Phys., IV/37, 472 (1912).

⁷ Kolloidztschr., 11, 51 (1912).

⁸ Hierüber wird A. Dietl in einer eigenen Abhandlung berichten.

⁹ Georgievics, Monatshefte für Chemie, 1911, p. 1077. Kolloidztschr., 1912, 33.

¹⁰ Georgievics, Ztschr. f. Farben- und Textilchemie, 1903, p. 255. Monatshefte für Chemie, 1911, p. 321.

Sorptionsgeschwindigkeit und Konzentration eine Erklärung für das so verschiedene Verhalten der Säuren bei der Sorption gefunden werden könnte.

Zur Anwendung kamen fünf Mineralsäuren (Salpetersäure, Bromwasserstoffsäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure), vier einbasische Fettsäuren (Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure), zwei zweibasische Fettsäuren (Oxalsäure, Bernsteinsäure) und eine aromatische Säure (Salicylsäure). Bei Aceton, welches als Beispiel eines Nichtelektrolyten dienen sollte, war die Einstellungsgeschwindigkeit so groß, daß sie nicht gemessen werden konnte. Als Adsorbens wurde eine entsprechend gereinigte Kammwolle derselben Art, wie sie der eine von uns bei seinen »Studien über Adsorption in Lösungen« schon früher verwendet hatte, genommen.

Der Hauptzweck der Untersuchung war, wie erwähnt, die Ermittlung der Beziehungen, welche zwischen der Geschwindigkeit der Sorption und der Konzentration der angewendeten Säurelösungen bestehen. Außerdem wurden auch die Beziehungen zwischen der Geschwindigkeit der Aufnahme und den Diffusionskoeffizienten und der Temperaturkoeffizient bei einigen Säuren ermittelt und schließlich noch die Geschwindigkeit bestimmt, mit welcher sich das Gleichgewicht »von der anderen Seite«, also bei Verdünnung der Lösungen einstellt.

Was zunächst die Abhängigkeit der Sorptionsgeschwindigkeiten von der Konzentration der angewendeten Lösungen betrifft, so war hier wohl die Übersicht dadurch erschwert, daß die Konzentrationen der Lösungen nicht konstant bleiben und die mit der Zeit wachsende Verarmung der Lösungen von Fall zu Fall verschieden ist; es sind aber doch befriedigende Resultate erhalten worden.

Die Betrachtung aller Versuche (Tabellen III bis XXXII) ergibt das allgemeine Resultat, daß mit steigender Konzentration der angewendeten Lösungen die Geschwindigkeit der Sorption erhöht wird, und zwar ist dies, was besonders wertvoll erscheint, bei den verschiedenen Säuregruppen in charakteristischer Weise verschieden, wie man aus den folgenden Fig. 1, 2, 3, 4 deutlich ersehen kann.

Für die einbasischen Fettsäuren ergibt die graphische Darstellung (Fig. 1) der Abhängigkeit der Sorptionsgeschwindigkeiten von der Konzentration der angewendeten Säurelösungen Kurven, die alle stark gegen die Abszissenachse gekrümmt sind. Es wächst also die Geschwindigkeit der Sorption langsamer als die Konzentrationen.

In Fig. 4, welche diese Verhältnisse bei Salpetersäure, Salzsäure und Bromwasserstoffsäure darstellt, verbinden die

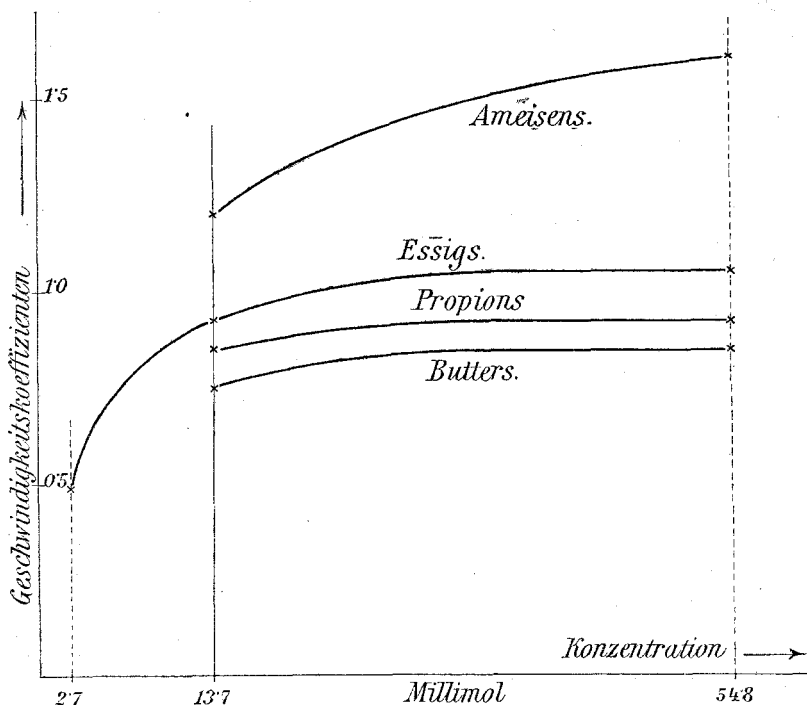


Fig. 1.

ausgezogenen Linien die Mittelwerte der Geschwindigkeitskoeffizienten. Die Sorptionsgeschwindigkeit steigt hier bei wachsender Konzentration viel schneller als bei den einbasischen Fettsäuren und ist der Konzentration direkt proportional.

Phosphorsäure schließt sich in dieser Hinsicht, wie Fig. 2 zeigt, mehr den einbasischen Fettsäuren an und bei den zwei-basischen Säuren endlich ergibt die graphische Darstellung (Fig. 3) fast gerade Linien wie bei den starken Mineralsäuren,

die aber zum Unterschied von diesen in ihrer Verlängerung die Ordinatenachse schneiden. Vielleicht sind also die gezeichneten Geraden das flache Ende einer hyperbelartigen Kurve. Das Verhalten dieser Säuren stellt sie demnach zwischen die starken Mineralsäuren und die einbasischen Fettsäuren.

Überblickt man diese Verhältnisse, so gelangt man zu dem wichtigen Resultat, daß der Einfluß der Konzentration auf die Geschwindigkeit der Sorption den früher ermittelten α -Werten dieser Säuren¹ parallel läuft. Bei den starken Mineralsäuren, welche die größten α -Werte besitzen

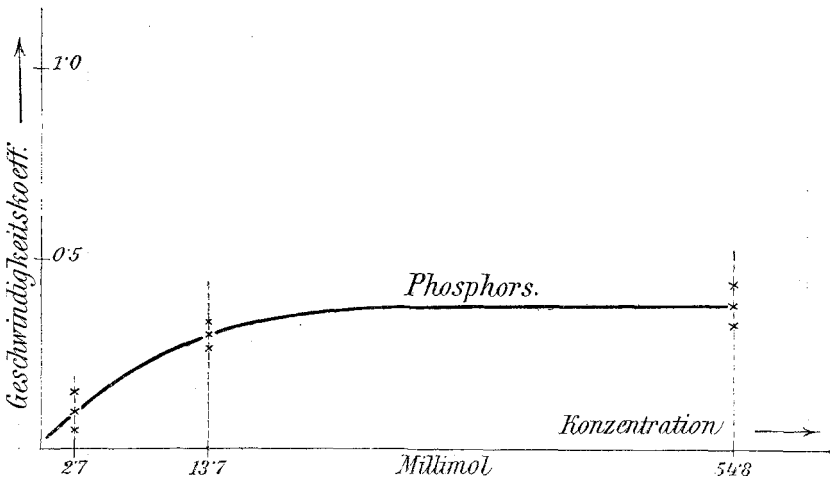


Fig. 2.

und mithin am stärksten »adsorbiert« werden, ist dieser Einfluß am größten; bei den (untersuchten) zweibasischen Säuren, welche kleinere α -Werte, also schwächere Adsorption zeigen, ist er geringer und am kleinsten wird er bei den die kleinsten α -Werte besitzenden einbasischen Fettsäuren. Sie bilden den Übergang zu den Gasen, bei welchen sich nach den Untersuchungen von Giesen² und jenen von Mc. Bain und F. Bergter³ bei Kohle als Adsorbens das Gleichgewicht auch

¹ Georgievics, Monatshefte für Chemie, 1913, p. 737. Z. f. phys. Ch., 1913, p. 270.

² L. c.

³ L. c.

bei starken Druckvariationen mit fast unveränderter Geschwindigkeit einstellt und der Vorgang daher als eine Diffusion aufgefaßt wird. Hier findet man auch die kleinsten α -Werte.

Die folgende Skizze (Fig. 5) macht diese Verhältnisse anschaulich.

Je mehr sich demnach bei Sorptionen das α dem Werte 1 nähert, um so vollständiger entspricht dieser Vorgang dem einer Diffusion und wir gelangen daher auch durch die kinetische Untersuchung zu jener Auffassung dieses Vorganges, zu welcher der eine von uns schon früher bei seinen »Studien

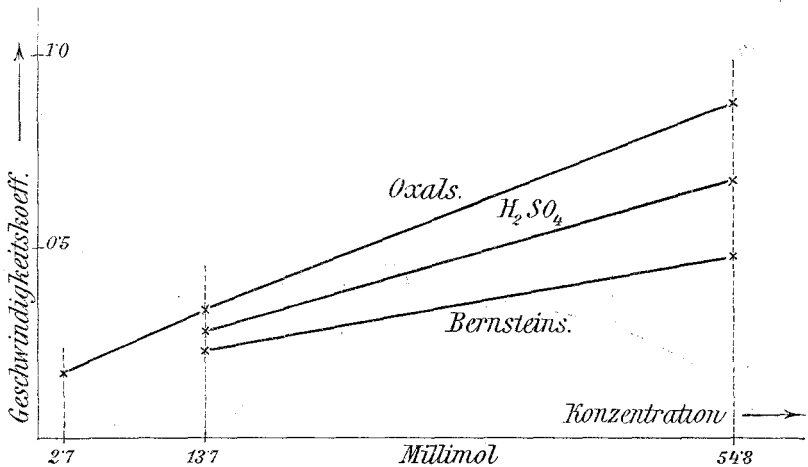


Fig. 3.

über Adsorption in Lösungen« gelangt ist: daß nämlich hier neben eigentlicher Adsorption auch eine »Lösung im Adsorbens« stattfinden muß, daß sich also der ganze Vorgang aus »Lösung« und »Adsorption« zusammensetzt, deren Verhältnis zueinander in der Größe der α -Werte zum Ausdruck gelangt.

Nur durch diese Auffassung ist man imstande, das geschilderte Verhalten der verschiedenen Säuregruppen zu verstehen, und es erscheint nun auch ohneweiters begreiflich, daß bei Phosphorsäure, welche bei sehr starker Sorption (in bezug auf Wolle) ein relativ kleines α besitzt, der Einfluß der Konzentration auf die Geschwindigkeit der Sorption (Fig. 2) in ähnlicher Weise wie bei den einbasischen Fettsäuren in

Erscheinung tritt; hier wie dort überwiegt eben der Vorgang der »Lösung im Adsorbens«.

Es liefern demnach diese Versuche eine willkommene Bestätigung der von dem einen von uns aufgestellten Sorptionstheorie, die nunmehr für den Fall Wolle—Säuren als erwiesen gelten kann und auch für andere Fälle an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat. Die Raschheit, mit welcher im allgemeinen diese

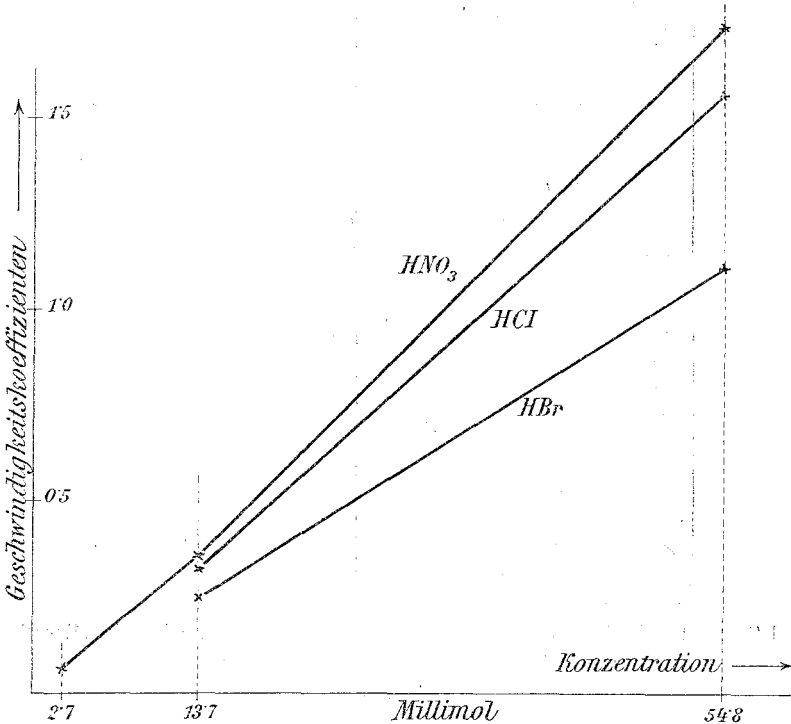
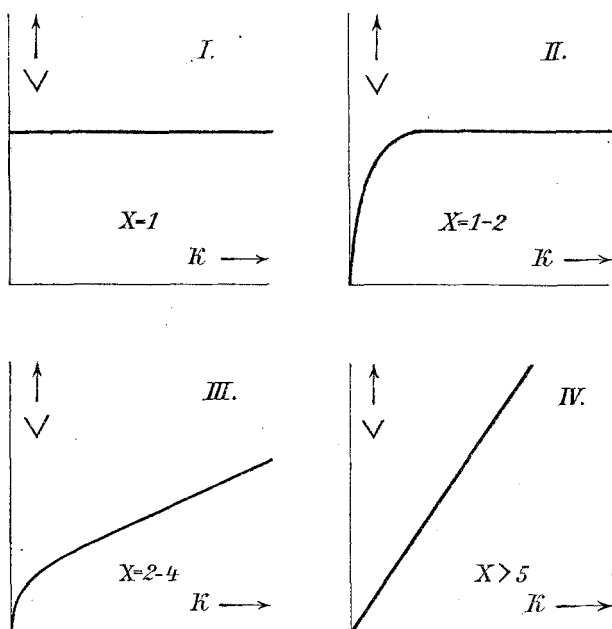


Fig. 4.

Sorptionen erfolgen, spricht nicht gegen die Annahme, daß hier neben Adsorption auch eine Bildung starrer Lösungen stattfindet, denn Wolle ist ein quellbarer Stoff und es verläuft bekanntlich die Diffusion in Gallerten mit fast derselben Geschwindigkeit wie in reinem Wasser. Die früher zitierten kinetischen Untersuchungen bei Gasen, welche mit Kohle angestellt worden sind, zeigen übrigens, daß auch bei diesem Adsorbens Diffusionen rasch verlaufen können. Aber auch die

Tatsache, daß der kinetische Vorgang, sowohl bei Wolle wie auch bei Kohle, von der Schüttelgeschwindigkeit kaum beeinflusst wird, deutet darauf hin, daß wir es hier nicht mit einer Diffusion auf eine Oberflächenschicht, sondern mit einer Diffusion in das Innere des Adsorbens zu tun haben.

Die Sorption ist demnach im wesentlichen ein Diffusionsvorgang, welcher dort, wo die Adsorption



I Gase, II einbasische Fettsäuren, III zweibasische Säuren, IV starke Mineralsäuren, V = Geschwindigkeit, K = Konzentration.

Fig. 5.

gering ist, also bei kleinen x -Werten, am reinsten in Erscheinung tritt.

Zur weiteren Prüfung dieser Schlußfolgerung haben wir die bei unseren Versuchen erhaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten (K)¹ mit den von Voigtländer,² beziehungs-

¹ Dieselben sind nach der Lagergren'schen Formel $\ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty}-x} = Kt$, in welcher x_{∞} die im Gleichgewicht sorbierte Menge, und x die nach der Zeit t aufgenommene Menge der Säure bedeutet, gerechnet.

² Z. f. phys. Chem., 3, 316.

weise Öholm, Scheffer, Arrhenius u. a. bestimmten Diffusionskoeffizienten der betreffenden Säuren verglichen.

Betrachtet man zunächst die einbasischen Fettsäuren, bei welchen schon infolge der Gültigkeit des einfachen Zeitgesetzes die Auffassung ihrer Sorption durch Wolle als Diffusionserscheinung berechtigt wäre, so finden wir eine vollständige Übereinstimmung zwischen Geschwindigkeitskoeffizienten und Diffusionskoeffizienten; man erhält für beide die Reihe:

Ameisensäure > Essigsäure > Propionsäure > Buttersäure.

Diese Übereinstimmung geht aber noch weiter, wie aus der folgenden Tabelle ersehen werden kann:

Tabelle I.

	K_1	K_2	D 20° C.	Verhältniszahlen		
				K_1	K_2	D
Ameisensäure	1·6	1·2	0·867	1	1	1
Essigsäure	1·05	0·93	0·64	0·66	0·79	0·74
Propionsäure	0·92	0·85	0·514	0·57	0·71	0·59
Buttersäure	0·85	0·72	0·443	0·53	0·6	0·51

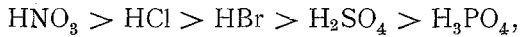
In derselben bedeuten K_1 und K_2 die Geschwindigkeitskoeffizienten bei Anwendung der Lösungen I und II¹ und D den Diffusionskoeffizienten. Die zweite, rechts stehende Abteilung enthält Verhältniszahlen, wobei die Werte für Ameisensäure gleich 1 gesetzt worden sind.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten und den Diffusionskoeffizienten eine überraschend gute.

Für die Reihe der Mineralsäuren, bei welchen die Adsorption stark in den Vordergrund tritt, war eine solche Überein-

¹ Die Bedeutung dieser Bezeichnungen ist im experimentellen Teile erklärt.

stimmung natürlich nicht zu erwarten. An Stelle der Geschwindigkeitskoeffizienten können hier nur Mittelwerte gesetzt werden (weil K nicht konstant ist), die naturgemäß recht ungenau sind. Immerhin läßt sich die folgende Reihe aufstellen:



zufolge welcher Salpetersäure die größte, Phosphorsäure die kleinste Sorptionsgeschwindigkeit hat. Die Reihe der entsprechenden Diffusionskoeffizienten ist dieselbe bis auf Salzsäure und Salpetersäure, deren Stellung vertauscht erscheint.

Auch bei Oxalsäure und Bernsteinsäure entspricht eine größere Sorptionsgeschwindigkeit einem größeren Diffusionskoeffizienten.

Diese gute Übereinstimmung zwischen den Sorptionsgeschwindigkeiten und den Diffusionskoeffizienten verschwindet, wenn man die zu verschiedenen Gruppen gehörenden Säuren miteinander vergleicht. So besitzen die einbasischen Fettsäuren bedeutend kleinere Diffusionsgeschwindigkeiten als die starken Mineralsäuren, während sie, wie schon früher erwähnt worden ist, in verdünnteren Lösungen sogar rascher als die letzteren sorbiert werden. In der folgenden Tabelle sind die Geschwindigkeitskoeffizienten der untersuchten Säuren für zwei Konzentrationen zusammengestellt, welche bei den Mineralsäuren wieder nur Mittelwerte darstellen:

Tabelle II.

	Für Lösung I	Für Lösung II
Ameisensäure	1·6	1·2
Essigsäure	1·05	0·93
Propionsäure	0·92	0·85
Buttersäure	0·85	0·72
Salpetersäure	1·7	0·35
Salzsäure	1·5	0·34
Bromwasserstoffsäure	1·2	0·27
Schwefelsäure	0·68	0·28
Phosphorsäure	0·38	0·3

Bei den in der zweiten Kolonne angeführten Geschwindigkeitskoeffizienten herrscht keine Regelmäßigkeit; in der verdünnteren Lösung II (dritte Kolonne) zeigen die einbasischen Fettsäuren durchwegs größere Sorptionsgeschwindigkeiten als die Mineralsäuren, weil ja, wie früher besprochen worden ist, der Abfall der Geschwindigkeitskoeffizienten mit wachsender Verdünnung bei den einbasischen Fettsäuren ein anderer als bei Mineralsäuren ist. Man hat hier auch noch zu berücksichtigen, daß die Sorbierbarkeit dieser Säuren (in bezug auf Wolle) sehr verschieden groß ist und daher eine regelmäßige Beziehung zwischen Sorptionsgeschwindigkeiten und Diffusionsgeschwindigkeiten bei diesen so verschiedenen Säuren gar nicht erwartet werden kann.

Erwähnt sei noch, daß wir auch durch Messung der Diffusionswege in Agarlösungen ein anschauliches und richtiges Bild für die Diffusionsgeschwindigkeiten der oben genannten Säuren erhalten haben. Diese Methode, deren Ausführung im experimentellen Teile beschrieben werden wird, ist infolge ihrer leichten Durchführbarkeit zur Demonstration verschiedener Diffusibilitäten sehr gut geeignet.

Da die Sorption von manchen als eine chemische Reaktion aufgefaßt wird, so erschien es wünschenswert, auch den Temperaturkoeffizienten dieses Vorganges in dem Falle Säuren—Wolle zu ermitteln. Dieser beträgt für chemische Reaktionen nach van 't Hoff 2 bis 3, bei Diffusionsvorgängen aber nur etwa 1·25. Daß auch bei Sorptionen, speziell bei der Aufnahme von Farbstoffen durch Fasern,¹ die Aufnahmesgeschwindigkeit durch Erhöhung der Temperatur gesteigert wird, ist schon erwähnt worden. Eine quantitative Bestimmung ist von Bayliss (l. c.) in dem Falle Kongorot—Filtrierpapier ausgeführt worden; er fand einen Temperaturkoeffizienten = 1·36 (pro 10° Temperaturerhöhung). Ferner haben wir aus den Versuchen von G. C. Schmidt für die Sorption von Essigsäure durch Kohle einen Temperaturkoeffizienten = 1·35 gerechnet.²

¹ Georgievics, Zeitschr. für Farben- und Textilchemie, 1903, p. 255. Monatshefte für Chemie, 1911, p. 321.

² Z. f. phys. Chem., 74, 689. Aus der Tabelle 5 dieser Abhandlung ergeben sich die Mittelwerte für K : $K_0 = 0·064$ und $K_{28} = 0·24$; dies

Unsere eigenen Versuche beschränkten sich auf die Bestimmung der Temperaturkoeffizienten für Essigsäure und Salzsäure durch Vergleich ihrer Sorptionsgeschwindigkeiten (in bezug auf Wolle) bei 0° und 20° C. (siehe Tabelle XXXIII bis XXXVI). In beiden Fällen ergab sich ein Temperaturkoeffizient von 1.5. Temperaturkoeffizienten von derselben Größe sind schon bei einer Reihe von Vorgängen in heterogenen Systemen, die ja zum größten Teil auf Diffusion zurückgeführt werden, gefunden worden, so von Brunner¹ für Auflösungsgeschwindigkeiten, von R. Marc² gelegentlich einer Arbeit über Krystallisationsgeschwindigkeit und von Wo. Ostwald³ für den Vulkanisationsprozeß.

Es spricht demnach auch der für die Sorption von Essigsäure und von Salzsäure durch Wolle ermittelte Temperaturkoeffizient zugunsten der früher entwickelten Auffassung dieses Vorganges.

Was endlich die Einstellung des Gleichgewichtes »von der anderen Seite«, d. h. bei Verdünnung einer im Gleichgewicht mit dem Adsorbens stehenden Sorptionslösung betrifft, so haben wir durch Untersuchung desselben bei Essigsäure, Oxalsäure, Salzsäure und Schwefelsäure bei 20° C. gefunden (Tabelle XXXVII), daß sich in allen diesen Fällen das Gleichgewicht nach dem Verdünnen fast momentan einstellt; es wird in etwa 1 Minute erreicht, so daß eine quantitative Verfolgung des Vorganges nicht möglich war. Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit jenem, welches Wilh. Ostwald bei Kohle und Salzsäure erhalten hatte, während H. Freundlich⁴ angibt, daß in diesem Falle die Einstellungsgeschwindigkeit von beiden Seiten gleich groß ist. Nach G. C. Schmidt⁵ soll das Gleichgewicht nach dem Verdünnen um so rascher

entspricht einer Vergrößerung der Geschwindigkeit um das 3.8fache, für eine Temperaturdifferenz von 10° demnach um das 1.35fache.

¹ Zeitschr. f. phys. Chem., 47, 56.

² Ib., 67, 470.

³ Kolloidzeitschr., 6, 136.

⁴ Capillarchemie, 1909, p. 172.

⁵ Zeitschr. f. phys. Chem., 74, 689.

eintreten, je stärker die hierbei stattfindende Konzentrationsänderung ist (bei Kohle und Essigsäure).

Jedenfalls ist dieser Vorgang sowohl von Temperatur und Konzentration sowie auch von der Natur der angewendeten Stoffe abhängig und wir möchten daher auch unsere Angabe, trotzdem sich dieselbe zum Unterschied von den anderen auf vier Säuren bezieht, nicht als ein allgemein gültiges Resultat betrachtet sehen. Die Einstellungsgeschwindigkeit beim Verdünnen wird auch von einem anderen Faktor, der bisher nicht berücksichtigt worden ist, nämlich von eventuell eintretenden Zustandsänderungen, stark beeinflusst werden und daher sehr verschieden sein können. Man denke nur an die Aufnahme von Farbstoffen durch Gespinnstfasern, welche in vielen Fällen zu praktisch irreversiblen Färbungen führt!

Experimenteller Teil.

Die zu den Versuchen verwendete Wolle wurde nach entsprechender Reinigung¹ in lufttrockenem Zustand in genau gleich schwere Strähnchen (à 5 g) geteilt und nach dem Einpacken jeder gewogenen Probe in reines Papier in einer gut schließenden Glasflasche bis zu ihrer Verwendung verwahrt. Durch diese Arbeitsweise wird man vom Feuchtigkeitsgrade der Wolle unabhängig und es können im Bedarfsfalle weitere Wollsträhnchen auf ein solches, das bereits früher gewogen worden war, als Urtyp eingewogen werden, indem man sie vor dem Wägen, gleichzeitig mit diesem Typ, eine Zeitlang in der gleichen Atmosphäre lagern läßt. Vor dem Versuche wurde jedes Wollsträhnchen mit einer gleichbleibenden Menge von destilliertem Wasser in gleichartiger Weise genetzt und in ebenfalls gleicher Art zur Entfernung des überschüssigen Wassers zuerst für sich allein, dann mit einem reinen Baumwollstoff unwickelt abgepreßt, hierauf sogleich verwendet.²

¹ Georgievics und Pollak, Monatshefte für Chemie, 1911, p. 467.

² Spezielle Versuche hatten schon früher bei den Arbeiten »Über Adsorption in Lösungen« ergeben, daß diese Arbeitsweise, eine gleichartige Behandlung vorausgesetzt, vollkommen einwandfrei ist.

Nur bei den Geschwindigkeitsversuchen dürfen die so behandelten Wollsträhnchen nicht direkt in die Säurelösung gebracht werden, weil wässrige Lösungen in eine nur schwach feuchte Wolle langsam und auch nicht ganz gleichmäßig eindringen. In diesen Fällen wurden die auf die beschriebene Weise behandelten Strähnchen zunächst in je 100 cm^3 Wasser eingebracht und erst nach vollständiger Durchnetzung in die betreffende Säurelösung — 150 cm^3 für jeden Versuch — eingebracht. Das Volumen der ganzen Sorptionslösung betrug demnach 250 cm^3 .

Die Volummessungen wurden mit geeichten Meßgefäßen bei 15° C ., die Versuche selbst bei 20° C . in Jenaer Kolben durchgeführt. Die Sorptionslösungen wurden vor ihrer Verwendung im Thermostat auf die Versuchstemperatur gebracht.¹ Bei den Zeitversuchen haben wir anders gearbeitet als andere Forscher. Um nämlich die Genauigkeit der Zeitmessungen nicht zu beeinträchtigen, ist jeder dieser Versuche unabhängig von den anderen durchgeführt worden. Denn wenn man in einer Lösung mehrere Bestimmungen ausführen will, dann muß man (nach einer bestimmten Zeit) eine Probe zur Analyse abpipettieren und es würde die hierzu nötige Zeit recht störend ins Gewicht fallen, weil die Einstellungsgeschwindigkeiten groß sind. Wenn man aber für jede einzelne Bestimmung einen eigenen Versuch ansetzt, dann kann die Entnahme einer Probe zur Analyse sehr rasch durch Abgießen der Lösung bewerkstelligt werden. Bei dieser Arbeitsweise kann man daher auch größere Anteile der Lösung zur Analyse verwenden, was meist vorteilhaft ist. Von den verdünntesten Lösungen wurden 100 cm^3 , von anderen entsprechend weniger zur Analyse verwendet. Dieses geschah in den meisten Fällen durch Titration mit $\frac{n}{10}$ -Lauge (CO_2 -frei nach Küster hergestellt)² und Phenolphthalein als Indikator. Phosphorsäure wurde in konzentrierteren Lösungen titriert bei 0° unter Zusatz von Chlornatrium; in verdünnteren Lösungen wurde gefällt mit einem Überschuß von $\frac{n}{10}$ -Silberlösung unter Zusatz von Natriumacetat und

¹ Sowohl die Säurelösung wie auch die zuerst verwendeten 100 cm^3 Wasser sind auf 20° C . gebracht worden.

² Treadwell, *Analyt. Chem.*, 4. Aufl., II. Bd., p. 452.

zurücktitriert nach Volhard.¹ Salicylsäure wurde nach der Methode von Freyer² bestimmt.

Die Konzentrationen der angewendeten Säurelösungen entsprachen jenen, welche bei den »Studien über Adsorption in Lösungen« angewendet worden waren; sie sind im folgenden mit Lösung I, II, III, IV bezeichnet, und zwar enthielt

Lösung I . . . 54·84 Millimol (entsprechend 2 g HCl) in 150 cm^3
 » II . . . 13·71 » » 0·5 g HCl) in 150 cm^3
 » III . . . 2·74 » » 0·1 g » » 150 cm^3
 » IV . . . 13·71 » in 50 cm^3 (diese Lösung ist demnach dreimal stärker als Lösung II).

Schließlich sei noch erwähnt, daß nach dem Einbringen der Wolle in die Säurelösung die Durchmischung durch ein regelmäßiges Umschwenken der im Thermostat befindlichen Kolben bewerkstelligt wurde. Besondere Versuche hatten ergeben, daß die Art des Umschwenkens von keinem merklichen Einfluß ist; es muß nur im Anfang, in den ersten Minuten öfters umgeschwenkt werden. Bei Versuchen, die länger als 5 Minuten dauern, braucht dies nur mehr in längeren Pausen vorgenommen zu werden.

Geschwindigkeitsmessungen bei 20° C.

Temperatur 20° C. Als Zeiteinheit gilt die Minute.

C_{Fl} ist die Konzentration der Lösung zur linksstehenden Zeit, ausgedrückt in Gramm pro 250 cm^3 .

C_F ist die Konzentration der Säure in der Faser zur selben Zeit.

Die unter der Bezeichnung »Aufnahme in %« stehenden Zahlen beziehen sich auf die Anfangskonzentration $C_F + C_{Fl}$.

¹ W. Strecker und P. Schiffer, Zeitschr. f. analyt. Chem., 50, 495. Wir hatten uns früher überzeugt, daß diese Methode recht befriedigende Resultate liefert.

² Fresenius und Grünhut, Zeitschr. f. analyt. Chem., 38, 292. Es ist hierbei ein größerer Bromüberschuß zu vermeiden.

Salzsäure.

Tabelle III, Lösung I.

Zeit	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in %
0·17	1·9195	0·0805	4·0
0·5	1·8774	0·1226	6·13
1·0	1·846	0·154	7·7
1·5	1·841	0·159	7·95
48 ^h	1·841	0·159	7·95

Tabelle IV, Lösung II.

Zeit	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in %
0·17	0·4822	0·0178	3·56
0·5	0·4531	0·0469	9·4
1·0	0·4315	0·0685	13·5
1·5	0·4171	0·0829	16·6
2·0	0·4079	0·0921	18·5
3·0	0·3913	0·1087	21·7
5·0	0·3823	0·1177	23·6
10·0	0·3763	0·1237	24·75
15·0	0·3737	0·1263	25·26
48 ^h	0·3729	0·1271	25·35

Tabelle V, Lösung III.

Zeit	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in %
2	0·0898	0·0177	16·5
5	0·0703	0·0372	34·6
10	0·0625	0·045	41·9
20	0·0543	0·0532	49·5
90	0·0518	0·0557	53·0
360	0·0457	0·0618	57·5
72 ^h	0·0457	0·0618	57·5

Bromwasserstoffsäure.

Tabelle VI, Lösung I.

Zeit	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in %
0·5	4·189	0·251	5·65
1·0	4·138	0·302	6·8
2·0	4·104	0·336	7·57
48 ^h	4·104	0·336	7·57

Tabelle VII, Lösung II.

Zeit	C_F	C_{Fl}	Aufnahme in %
1·0	0·9522	0·1561	14·1
3·0	0·8673	0·241	21·65
5·0	0·8482	0·2601	23·45
15·0	0·8244	0·2839	25·6
48 ^h	0·824	0·2843	25·65

Salpetersäure.

Tabelle VIII, Lösung I.

Zeit	C_F	C_{Fl}	Aufnahme in %
0·5	3·228	0·228	6·6
1·0	3·1935	0·2625	7·6
2·0	3·189	0·267	7·72
48 ^h	3·189	0·267	7·72

Tabelle IX, Lösung II.

Zeit	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in %
1	0·7286	0·135	15·6
3	0·6642	0·1994	23·1
5	0·6492	0·2139	24·75
15	0·6442	0·2194	25·7
48 ^h	0·6438	0·2198	25·45

Schwefelsäure.

Tabelle 10, Lösung I.

Zeit	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in %
1	5·201	0·2124	3·92
2	5·172	0·2410	4·45
24 ^h	5·155	0·2580	4·76

Tabelle XI, Lösung II.

Zeit	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in %
2	1·1852	0·1578	11·75
5	1·1605	0·1825	13·6
10	1·151	0·1920	14·3
24 ^h	1·1496	0·1934	14·4

Phosphorsäure.
Tabelle XII, Lösung I.

Zeit	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in %
0·5	5·230	0·141	2·63
1·0	5·106	0·265	4·94
1·5	5·049	0·322	6·0
2·0	5·024	0·347	6·46
3·0	4·993	0·378	7·05
5·5	4·976	0·394	7·44
10·0	4·956	0·415	7·73
48 ^h	4·951	0·420	7·82

Tabelle XIII, Lösung II.

Zeit	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in %
0·17	1·319	0·024	1·81
1·0	1·222	0·121	8·96
1·5	1·182	0·161	12·0
2·0	1·161	0·182	13·5
3·0	1·133	0·210	15·6
5·0	1·114	0·229	17·05
10·0	1·107	0·2358	17·55
48 ^h	1·105	0·238	17·7

Tabelle XIV, Lösung III.

Zeit	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in %
2	0·215	0·0607	22
5	0·1887	0·087	31·6
10	0·1743	0·1014	36·8
30	0·1567	0·119	43·2
24 ^h	0·1526	0·1231	44·6

Oxalsäure.

Tabelle XV, Lösung I.

Zeit	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in %
1	6·456	0·461	6·67
2	6·393	0·5237	7·57
24h	6·384	0·533	7·7

Tabelle XVI, Lösung II.

Zeit	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in %
2	1·412	0·3223	18·6
5	1·368	0·3665	21·2
10	1·358	0·3765	21·7
24h	1·357	0·3775	21·76

Tabelle XVII, Lösung III.

Zeit	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in %
2	0·2191	0·1297	37·1
5	0·1785	0·1703	48·8
10	0·1657	0·1831	52·4
24h	0·1563	0·1925	55·1

Bernsteinsäure.

Tabelle XVIII, Lösung I.

Zeit	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in %
1	6·2154	0·2296	3·57
2	6·1420	0·3030	4·7
24h	6·105	0·340	5·28

Tabelle XIX, Lösung II.

Zeit	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in %
2	1·5046	0·1066	6·61
5	1·4796	0·1316	8·16
10	1·4688	0·1424	8·83
24 ^h	1·4668	0·1442	8·95

Ameisensäure.

Tabelle XX, Lösung I.

Zeit	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in %
0·5	2·4077	0·1160	4·59
1·0	2·3850	0·1387	5·48
24 ^h	2·3850	0·1387	5·48

Tabelle XXI, Lösung II.

Zeit	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in %
0·5	0·5803	0·0503	7·98
1·0	0·5695	0·0611	9·68
2·0	0·5644	0·0662	10·5
48 ^h	0·5644	0·0662	10·5

Essigsäure.

Tabelle XXII, Lösung I.

Zeit	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in %
0·17	3·2537	0·0383	1·16
0·5	3·206	0·0860	2·61
1·0	3·187	0·105	3·19
2·0	3·175	0·117	3·56
24 ^h	3·175	0·117	3·56

Tabelle XXIII, Lösung II.

Zeit	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in %
0·17	0·8186	0·0047	0·57
0·5	0·7952	0·0281	3·41
1·0	0·7861	0·0372	4·52
1·5	0·7827	0·0406	4·94
2·0	0·7811	0·0422	5·12
24 ^h	0·7811	0·0422	5·12

Tabelle XXIV, Lösung III.

Zeit	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in %
1	0·1609	0·0127	7·27
2	0·1582	0·154	8·83
5	0·1571	0·0165	9·45
10	0·1569	0·0167	9·59
24 ^h	0·1569	0·0167	9·59

Propionsäure.

Tabelle XXV, Lösung I.

Zeit	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in %
0·17	4·0163	0·0477	1·17
0·5	3·9550	0·1090	2·69
1·0	3·9277	0·1403	3·59
1·5	3·9150	0·1530	3·77
2·0	3·9075	0·1605	3·94
24 ^h	3·9075	0·1605	3·94

Tabelle XXVI, Lösung II.

Zeit	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in %
0·17	1·0026	0·0121	1·19
0·5	0·9786	0·0361	3·56
1·0	0·9663	0·0484	4·76
1·5	0·9614	0·0533	5·25
3·0	0·9582	0·0565	5·57
24 ^h	0·9582	0·0565	5·57

Buttersäure.

Tabelle XXVII, Lösung I.

Zeit	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in %
0·17	4·744	0·0419	0·87
0·5	4·641	0·1456	3·04
1·0	4·586	0·2004	4·17
1·5	4·563	0·2228	4·65
2·0	4·5527	0·2335	4·86
24 ^h	4·5527	0·2335	4·86

Tabelle XXVIII, Lösung II.

Zeit	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in %
0·17	1·1984	0·0196	1·62
0·5	1·1585	0·0515	4·25
1·0	1·1380	0·0720	5·95
1·5	1·1282	0·0888	6·75
2·0	1·1232	0·0868	7·17
3·0	1·1208	0·0892	7·36
24 ^h	1·1208	0·0892	7·36

Salicylsäure.

Tabelle XXIX, Lösung III.

Zeit	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in %
2	0·2197	0·1613	42·3
5	0·1717	0·2093	54·8
10	0·1559	0·2251	59·0
20	0·1258	0·2552	66·9
90	0·1145	0·2665	69·9
360	0·1120	0·2690	70·5
72 ^h	0·1129	0·2681	70·4

Prozentuelle Aufnahme zu verschiedenen Zeiten, bezogen auf die Größe der Aufnahme im Gleichgewicht.

I. Mineralsäuren.
Tabelle XXX.

	Minuten											∞				
	0·17	0·5	1	1·5	2	3	5	10	15							
Lösung I	HCl	50·3	77·1	96·8	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
	HBr	—	74·6	89·8	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	HNO ₃	—	85·5	98·5	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	H ₂ SO ₄	—	—	82·3	—	93·5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	H ₃ PO ₄	—	33·6	63·1	76·7	82·6	90·1	95·2	99·0	—	—	—	—	—	—	—
Lösung II	HCl	9·28	37·0	53·2	—	72·8	85·4	92·8	97·4	100	—	—	—	—	—	—
	HBr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	HNO ₃	—	—	61·3	—	—	84·3	91·3	—	—	—	—	—	—	—	—
	H ₂ SO ₄	—	—	—	—	—	90·6	97·1	—	—	—	—	—	—	—	—
	H ₃ PO ₄	10·2	—	50·6	—	81·5	—	94·4	99·0	99·0	—	—	—	—	—	—
Lösung III	HCl	—	—	—	—	28·7	—	60·2	72·8	86·1	—	—	—	—	—	—
	H ₃ PO ₄	—	—	—	—	49·3	—	70·8	82·5	—	—	—	—	—	—	—

II. Oxalsäure, Bernsteinsäure, Salicylsäure.
Tabelle XXXI.

	0.17	0.5	1	1.5	2	3	5	10	15	∞
	Minuten									
Lösung I	Oxalsäure ..	—	—	86.6	—	98.5	—	—	—	100
		Bernsteinsäure	—	—	67.5	—	89	—	—	—
Lösung II	Oxalsäure ..		—	—	—	—	85.5	97	100	—
		Bernsteinsäure	—	—	—	—	75	91.1	98.6	—
Lösung III	Oxalsäure ..		—	—	—	—	67.4	88.5	95	—
		Salicylsäure.	—	—	—	—	60.2	78	83.9	—

III. Einbasische Fettsäuren.
Tabelle XXXII.

		0·17	0·5	1	1·5	2	3	5	10	∞
		Minuten								
Lösung I	Ameisensäure	—	83·6	100	—	—	—	—	—	—
	Essigsäure	32·6	73·7	95·7	100	—	—	—	—	—
	Propionsäure	29·7	68·3	91	94	100	—	—	—	—
	Buttersäure	17	62·5	85·5	—	100	—	—	—	—
Lösung II	Ameisensäure	—	76	92·2	—	100	—	—	—	—
	Essigsäure	—	66·6	88·2	96·5	100	—	—	—	—
	Propionsäure	—	63·8	85·5	94·4	99	100	—	—	—
	Buttersäure	—	57·8	80·8	91·6	97·2	100	—	—	—
Lösung III	Essigsäure	—	—	75·8	—	92·1	—	98·5	105	—

Geschwindigkeitsmessungen bei 0°.

Salzsäure, Lösung II.

Tabelle XXXIII.

Zeit	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in 0/0
5	0·4093	0·0895	17·9
10	0·3920	0·1068	21·4
15	0·3854	0·1134	22·7
60	0·3798	0·1190	23·8
360	0·3757	0·1231	24·6
24 ^h	0·3755	0·1233	24·8

Essigsäure, Lösung II.

Tabelle XXXIV.

Zeit	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in 0/0
1	0·8010	0·0217	2·64
2	0·7933	0·0294	3·57
5	0·7856	0·0371	4·5
24 ^h	0·7818	0·0409	4·97

Vergleich der Sorptionsgeschwindigkeiten bei 0° und bei 20° C.

I. Salzsäure, Lösung II.

Tabelle XXXV.

Temperatur	Minuten											∞
	0·17	0·5	1	1·5	2	3	5	10	15	60	360	
0°	—	—	—	—	—	—	72·1 0/10	86·3 0/10	91·5 0/10	98 0/10	100 0/10	—
20°	9·28 0/10	37 0/10	53·2 0/10	65·4 0/10	72·8 0/10	85·4 0/10	92·8 0/10	97·4 0/10	100 0/10	—	—	—

II. Essigsäure, Lösung II.

Tabelle XXXVI.

Temperatur	Minuten											∞
	0·17	0·5	1	1·5	2	3	5	10	15	60	360	
0°	—	—	53·8 0/10	—	77·3 0/10	—	91·8 0/10	—	—	—	100 0/10	—
20°	—	66·6 0/10	88·2 0/10	96·5 0/10	100 0/10	—	—	—	—	—	—	—

Relative Diffusionsgeschwindigkeiten.

Wie schon früher erwähnt, haben wir auch durch eigene Versuche getrachtet, ein Urteil über die relativen Diffusionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Säuren zu gewinnen. Zu diesem Zwecke haben wir ihre Diffusionswege in Agargallerten gemessen. Es wurden möglichst gleichkalibrige Eprouvetten mit einer nach Voigtländer hergestellten Agarlösung vollständig gefüllt, was durch Anlegen einer Papiermanschette an das offene Ende der Eprouvetten leicht erreicht werden kann. Nach erfolgter Gelatinierung wurde die Manschette entfernt, die überstehende Gallertmasse glatt abgeschnitten und nun die Eprouvetten mit ihrer Mündung nach unten in die betreffenden Säurelösungen eingestellt. Diese Lösungen, welche die Konzentration der bei den Geschwindigkeitsversuchen verwendeten Lösungen I, beziehungsweise II besaßen, wurden in Mengen von je 100 cm^3 in breite Eprouvetten gefüllt und hierauf die mit Agar gefüllten Eprouvetten mit Hilfe von Korkstößeln in die Säurelösungen unverrückbar fest eingestellt. Natürlich waren sämtliche Lösungen und Gallerten vorher auf die Versuchstemperatur (20° C.) gebracht worden. Alle Versuche sind im Thermostat durchgeführt worden.

Die Diffusion der Säuren in die Agarlösung, welche mit einer äußerst schwach alkalischen Lösung von Phenolphthalein versetzt worden war, machte sich durch Entfärbung kenntlich und war nach etwa 8 Tagen so weit vorgeschritten, daß ein Vergleich der Diffusionswege vorgenommen werden konnte. Es zeigte sich hierbei sehr deutlich, daß die starken Mineralsäuren eine viel größere Diffusionsgeschwindigkeit als Schwefelsäure besitzen und daß Ameisensäure rascher als die übrigen einbasischen Fettsäuren diffundiert. Phosphorsäure diffundiert langsamer als Schwefelsäure, etwa so rasch wie Ameisensäure.

Einstellung des Gleichgewichtes beim Verdünnen.

Die Versuche wurden mit Essigsäure, Oxalsäure, Salzsäure und Schwefelsäure im Thermostat bei 20° C. durchgeführt.

Verwendet wurden die Lösungen IV, welche in 50 cm^3 $13\cdot71$ Millimol Säure enthielten. Je ein Wollsträhnchen wurde in eine solche Lösung gebracht und 6 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde mit je 10 cm^3 der Lösungen die Analyse ausgeführt. Bei einer zweiten Reihe der gleichen Versuche wurde nach derselben Zeit ohne Probeentnahme jede einzelne Sorptionslösung durch rasches Eingießen von je 200 cm^3 Wasser von 20° verdünnt, hierauf die Stoppuhr ausgelöst, umgeschwenkt und nach einer bestimmten Zeit Proben zur Analyse entnommen.

Das nach dem Verdünnen eintretende zweite Gleichgewicht mußte jenem entsprechen, welches früher bei Verwendung der Lösungen II erhalten worden war.

Wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich ist, war das zweite Gleichgewicht schon nach etwa 1 Minute erreicht.

Tabelle XXXVII.

1. Essigsäure.

	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in $\%$
Erstes Gleichgewicht, (Wolle+ 50 cm^3 Säure) ..	0·7082	0·1166	14·1
Dasselbe+ 200 cm^3 Wasser nach 1 Minute.....	0·7853	0·0395	4·79
Zweites Gleichgewicht	0·7837	0·0411	4·99

2. Oxalsäure.

	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in $\%$
Erstes Gleichgewicht (Wolle+ 50 cm^3 Säure) ..	1·218	0·5125	29·7
Dasselbe+ 200 cm^3 Wasser nach 1 Minute.....	1·365	0·3651	21·1
Zweites Gleichgewicht	1·366	0·3645	21·0

3. Salzsäure.

	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in $\frac{0}{10}$
Erstes Gleichgewicht (Wolle+50 cm^3 Säure) ..	0·3552	0·1461	29·2
Dasselbe+200 cm^3 Wasser nach 1 Minute.....	0·3811	0·1202	23·98
Zweites Gleichgewicht	0·3811	0·1202	23·98

4. Schwefelsäure.

	C_{Fl}	C_F	Aufnahme in $\frac{0}{10}$
Erstes Gleichgewicht (Wolle+50 cm^3 Säure) ..	1·056	0·2870	21·4
Dasselbe+200 cm^3 Wasser nach 1 Minute.....	1·151	0·1920	14·3
Zweites Gleichgewicht	1·151	0·1923	14·35

Zusammenfassung der Resultate.

1. Die Sorption von Säure durch Wolle erfolgt in konzentrierteren Lösungen rascher als in verdünnten, und zwar läuft dieser Einfluß der Konzentration auf die Sorptionsgeschwindigkeit den α -Werten der Säuren parallel. Er ist also am größten bei den starken Mineralsäuren, welche die größten α -Werte besitzen, und am kleinsten bei den einbasischen Fettsäuren, bei welchen die α -Werte am kleinsten sind. Diese bilden demnach den Übergang zu jenen Gasen, bei welchen man gefunden hat, daß die Geschwindigkeit, mit welcher sie von Kohle aufgenommen werden, fast unabhängig vom Druck ist, woraus man gefolgert hatte, daß dieser Vorgang eine Diffusion ist. Hier findet man auch die kleinsten α -Werte.

Die Aufnahme von Säuren durch Wolle ist daher im wesentlichen auch eine Diffusion, die dort, wo die kleinsten α -Werte sind, am reinsten in Erscheinung tritt.

Die der Sorptionstheorie von Georgievics zugrundeliegende Auffassung der Sorption als eines Vorganges, bei welchem neben Adsorption auch »Lösung im Adsorbens« stattfindet, deren Verhältnis zueinander in den x -Werten zum Ausdruck gelangt, ergibt sich demnach auch aus der kinetischen Untersuchung dieses Vorganges.

2. In ein und derselben Gruppe von Säuren laufen die Geschwindigkeitskoeffizienten der Sorption durch Wolle parallel mit den Diffusionskoeffizienten. Wie zu erwarten war, zeigt sich diese Beziehung am deutlichsten in der Gruppe der einbasischen Fettsäuren.

3. Der Temperaturkoeffizient für die Sorption von Essigsäure und Salzsäure durch Wolle beträgt 1·5. Demzufolge ist dieser Vorgang mehr einer Diffusion als einem chemischen Prozeß entsprechend. Der gefundene Temperaturkoeffizient ist aber doch merklich größer als jener für Diffusionen, weil ja neben der Bildung von starren Lösungen auch Adsorption stattfindet.

4. Nach dem Verdünnen einer in Gleichgewicht mit Wolle stehenden Säurelösung stellt sich im Falle von Essigsäure, Oxalsäure, Salzsäure und Schwefelsäure das neue Gleichgewicht fast momentan ein. Im allgemeinen läßt sich über diesen Vorgang sagen, daß er recht verschieden sein wird, wenn bei Sorptionen Zustandsänderungen stattfinden.

5. Die in der Literatur verbreitete Meinung, daß Adsorptionen (beziehungsweise Sorptionen) sehr rasch verlaufen, ist nicht richtig. Die Sorptionsgeschwindigkeit ist von Fall zu Fall verschieden und wird überdies von Temperatur und Konzentration mehr oder weniger stark beeinflusst. So wird z. B. bei Sorptionen von Farbstoffen durch Fasern das Gleichgewicht bei gewöhnlicher Temperatur oft erst nach Wochen erreicht.
