

Über die Sorption einiger Säuren und Nichtelektrolyte durch Wolle

von

A. Dietl.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. Deutschen Technischen Hochschule zu Prag.

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

v. Georgievics¹ hatte seinerzeit gefunden, daß die α -Werte der Boederker'schen Formel, die nach seiner Sorptionstheorie ein Maß für die »Adsorption« geben, in enger Beziehung zu der Stärke der verwendeten Säuren stehen, dergestalt, daß bei Verwendung von Wolle als Adsorbens, mit der Stärke der Säure auch deren α wächst. Diese Beziehung wurde von mir an einigen Säuren, sowie an Nichtelektrolyten geprüft. Von den Säuren waren es die Phosphorsäure und zwei aromatische Säuren, die in den Bereich der Untersuchung gezogen wurden, um so mehr als nach Walker und Appleyard² diese letzteren stärker als alle anderen sorbiert werden sollten.

Als Vertreter der Nonelektrolyte endlich wurden Aceton und Saccharose ausgewählt, beides Substanzen, die sich leicht bestimmen lassen und deren Sorbierbarkeit durch Kohle bekannt war.³

¹ Georgievics, Monatshefte für Chemie, 34, 733 (1913).

² Walker und Appleyard, Journ. Chem. Soc., 69, 1334 (1896).

³ L. Michaelis und P. Rona, Biochem. Zeitschr., 15, 196 bis 216; 16, 489 bis 498; G. Wiegner, Koll. Zeitschr., 8, 126; Herzog und Adler, Koll. Zeitschr., 2, 2. Suppl.-H., 3 bis 11.

Die Versuche mit obigen Säuren ergaben als Resultat, daß sie trotz großer Sorbierbarkeit kleine α -Werte besitzen. Die hier gefundenen α von der Größenordnung 2 sind bedeutend kleiner als die, welche die starken Mineralsäuren ergaben und die zwischen 5 und 7 lagen. Die von Walker und Appleyard gefundene Tatsache, daß aromatische Säuren stärker als alle anderen sorbiert werden sollten, erwies sich bei Wolle als nicht streng richtig. Nur Salicylsäure wird in konzentrierten Lösungen stärker als alle früheren Säuren sorbiert. Die gefundenen α -Werte der genannten drei Säuren ergeben, in die früher von Georgievics veröffentlichte Tabelle eingereiht,¹ vollkommene Übereinstimmung mit seiner Theorie.

Der auf Grund dieser Tatsachen gezogene Schluß, daß Nonelektrolyte wahrscheinlich sehr geringe oder gar keine »Adsorption« zeigen, fand sich bei Aceton und Saccharose vollinhaltlich bestätigt. Aus den Tabellen IV und V ist ersichtlich, daß der Wert für α schon sehr klein ist; das bei Saccharose gefundene $\alpha = 1 \cdot 1$ ist das kleinste aller jetzt bei Wolle gefundenen Sorptionsexperimente. Der hier sich abspielende Vorgang ist somit zum größten Teil auf Bildung einer starren Lösung zurückzuführen. Dabei zeigte sich noch, daß auch die Sorbierbarkeit in beiden untersuchten Fällen eine äußerst geringe ist.

Experimentelles.

Über die Methode braucht wohl nur ganz kurz berichtet werden, um so mehr, als ich mich genau an die Angaben von Georgievics hielt. Die gereinigt Wolle, Strähnchen von 5 g lufttrocken, wurde genetzt, gleichmäßig ausgedrückt und in die vorbereitete Lösung (Volum = 250 cm^3), in einem Jenaer Kolben mit weitem Hals befindlich, eingetragen. Durch Umschütteln wurde abermalige Benetzung erreicht. Das Ganze blieb bei Zimmertemperatur ungefähr 3, bei großer Verdünnung 8 Tage unter zeitweisem Umschütteln stehen. Nach dieser Zeit wurde von der Wolle abgegossen und die wässrige Lösung analysiert.

¹ Georgievics, Monatshefte für Chemie, **34**, 737 (1913).

Phosphorsäure.

Die Konzentration wurde hier recht weitgehend variiert. Die Untersuchungsmethoden waren volumetrische, und zwar in konzentrierter Lösung die von Pincus,¹ in verdünnter die von Strecker und Schiffer.²

Die x -Werte wurden von Versuchsnummer zu Versuchsnummer gerechnet, aus der ganzen, so erhaltenen Reihe dann der Mittelwert genommen³ und mit diesem die k der Boederker-schen Formel gerechnet. Diese Größe ist in der untenstehenden Tabelle enthalten. Für x wurde der Mittelwert von 2 angenommen. Eine Erklärung der Tabellen dürfte sich erübrigen, da das gleiche Schema benutzt wurde, wie es Georgievics in seinen »Studien über Adsorption in Lösungen« anwandte.

Tabelle I.

Phosphorsäure.

Nummer des Versuches	H_3PO_4				$\frac{\sqrt[3]{C_{Flotte}}}{C_{Faser}}$
	Angewendet in Gramm	In Flotte geblieben in Gramm	Aufgenommen		
			in Gramm	in Prozent	
1	0·03	0·0093	0·0207	69·0	4·66
2	0·05	0·01905	0·0310	62·0	4·45
3	0·10	0·0454	0·0546	54·6	3·90
4	0·25	0·1390	0·1110	44·4	3·36
5	0·50	0·3307	0·1693	33·9	3·40
6	1·0	0·7551	0·2447	24·5	3·55
7	1·343	1·074	0·2690	20·0	3·85
8	2·0	1·690	0·3102	15·5	4·19
9	5·376	4·874	0·5012	9·32	4·41
10	8·063	7·444	0·6190	7·67	4·41

¹ Treadwell, Lehrb. für anal. Chemie, 4. Aufl., II., 543.

² W. Strecker und P. Schiffer, Zeitschr. für anal. Chemie, 50, 495.

³ Georgievics, Monatshefte für Chemie, 34, 735 (1913).

Benzoessäure und Salicylsäure.

Die Schwerlöslichkeit dieser beiden Säuren verbot leider ein größeres Konzentrationsintervall zu untersuchen.

Benzoessäure wurde mit 0·1 normaler NaOH (CO₂ frei) titriert, Salicylsäure nach Freyer¹ jodometrisch bestimmt. Noch einige Werte über die höchsten Konzentrationen. Wie ersichtlich, sind die Anfangskonzentrationen der höchst konzentrierten Versuche derart, daß diese Lösungen bei Zimmertemperatur bereits übersättigt wären. Daß dennoch diese Versuche zustande kamen, wurde folgendermaßen erreicht. Durch genaues Einwiegen, vorsichtiges Auflösen bei Siedehitze am Rückflußkühler und Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen bei 15° wurde eine nahezu gesättigte Lösung hergestellt. Mit 250 cm³ dieser Lösung wurde nun die Wolle ins Gleichgewicht gebracht. Durch die eingetretene Sorption ist die früher gesättigte Lösung jetzt untersättigt und vermag eine nun folgende Einwage noch zu lösen. Diese zweite Einwage gelangte in einen trockenen Erlenmeyerkolben und darüber der größte Teil der mit der Wolle im Gleichgewicht stehenden Flotte. Die Lösung erfolgte durch schwaches Erwärmen am Rückflußkühler. Nach eingetretener Auflösung und Abkühlung wurde unter möglichster Vermeidung von Verlusten zur Wolle zurückgeschüttet und zur Erreichung des Gleichgewichtes einige Zeit stehen gelassen. Dann wurde nochmals in den Erlenmeyer gegossen, um noch anhaftende, stärker konzentrierte Tropfen mit einzubeziehen und schließlich wieder mit der Wolle vereinigt. Das sich jetzt einstellende Gleichgewicht wurde durch Analyse der Flotte untersucht. In den folgenden Tabellen seien die erhaltenen Resultate mitgeteilt.

¹ Freyer, Chem. News, 68, 87; Fresenius und Grünhut, Zeitschr. für anal. Chemie, 38, 292.

Tabelle II.
Benzoessäure

Nummer des Versuches	C ₆ H ₅ .COOH				$\sqrt[1.77]{\frac{C_{\text{Flotte}}}{C_{\text{Faser}}}}$
	Angewendet in Gramm	In Flotte geblieben in Gramm	Aufgenommen		
			in Gramm	in Prozent	
1	0·05087	0·01832	0·03255	63·8	3·25
2	0·1018	0·04680	0·05490	54·0	3·26
3	0·1671	0·0886	0·0785	47·0	3·26
4	0·3342	0·2067	0·1279	38·3	3·23
5	0·5990	0·3839	0·2151	35·8	2·72
6	0·8318	0·5602	0·2716	32·7	2·66

Tabelle III.
Salicylsäure

Nummer des Versuches	C ₆ H ₄ .OH.COOH				$\sqrt[2.5]{\frac{C_{\text{Flotte}}}{C_{\text{Faser}}}}$
	Angewendet in Gramm	In Flotte geblieben in Gramm	Aufgenommen		
			in Gramm	in Prozent	
1	0·05695	0·00569	0·0512	89·7	1·76
2	0·1136	0·01407	0·09955	87·6	1·38
3	0·1889	0·0338	0·1551	82·1	1·33
4	0·3786	0·1170	0·2616	69·0	1·41
5	0·9460	0·4504	0·4957	52·3	1·39

Aceton und Saccharose.

Die Untersuchung dieser zwei Nichtelektrolyte war von großem Interesse, denn wenn bei ihnen Sorption zu finden war, so mußte diese, der Theorie gemäß, zum größten Teil aus »Lösung« bestehen. Bei Verwendung von Kohle als Adsorbens ist bekannt, daß Zuckerarten merklich (G. Wiegner, l. c.), Aceton dagegen stark sorbiert wird (Michaelis und Rona, l. c.). Bei Verwendung von Hautpulver als Adsorbens fand dagegen R. O. Herzog (l. c.), daß Saccharose die Erscheinung der negativen Sorption zeigt.

Als Analysenmethode kam für Aceton die Titration nach Messinger¹ in Betracht; Saccharose wurde durch Polarisation ermittelt. Schon die ersten Versuche zeigten, daß die hier stattgehabte Sorption eine äußerst geringfügige war, die Ermittlung der sorbierten Mengen also mit großen Fehlern behaftet war. Aus diesem Grunde wurde von einer größeren Versuchsreihe Abstand genommen, um so mehr als schon die kurze Reihe ein gutes Bild des Sorptionsvorganges ergab.

Im folgenden seien diese zwei Versuchsreihen tabellarisch wiedergegeben.

Tabelle IV.

Aceton.

Nummer des Versuches	CH ₃ .CO.CH ₃				$\frac{\sqrt[1.47]{C_{\text{Flotte}}}}{C_{\text{Faser}}}$
	Angewendet in Gramm	In Flotte geblieben in Gramm	Aufgenommen		
			in Gramm	in Prozent	
1	0·0479	0·0459	0·0020	4·17	61·5
2	0·0799	0·0771	0·0028	3·5	62·5
3	0·1599	0·1554	0·0045	2·81	62·6
4	0·3983	0·3881	0·0103	2·56	51·5
5	0·7967	0·7814	0·0153	1·92	55·3

Tabelle V.

Saccharose.

Nummer des Versuches	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁				$\frac{\sqrt[1.47]{C_{\text{Flotte}}}}{C_{\text{Faser}}}$
	Angewendet in Gramm	In Flotte geblieben in Gramm	Aufgenommen		
			in Gramm	in Prozent	
1	2·301	2·249	0·052	2·26	40·2
2	8·954	8·860	0·094	1·05	77·7
3	17·94	17·76	0·177	0·98	77·2

¹ F. Messinger, Berl. Ber., 21, 3366; Fr. Collischann, Zeitschr. für analyt. Chem., 29, 562.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gefunden, daß Phosphorsäure, Benzoesäure und Salicylsäure trotz starker Sorbierbarkeit, in der Sorptionsformel durch kleine α -Werte charakterisiert werden und somit ein Beweis für die Richtigkeit der Ansicht von Georgievics geliefert, daß diese α -Werte der Stärke der Säuren parallel laufen.

2. Die Erwartung, daß Aceton und Saccharose als Non-elektrolyte abnorm kleine Sorptionsexponenten liefern, die in der Nähe von 1 liegen, bestätigte sich. Die Sorption besteht demnach hier zum größten Teil in der Bildung einer starren Lösung. Die Sorbierbarkeit dieser beiden Stoffe ist gering.