also nach dem negativen Ast. Es mußte bei diesem Farbstoff Na_2SO_4 statt KCl genommen werden, weil er sich in der Lösung des letzteren nicht glatt löste. Die Ergebnisse mit diesem Farbstoff sind aber nicht einwandfrei, weil er die E. M. K. der Kette

verändert; er verschiebt wohl die Merkuroionkonzentration infolge der Entstehung eines schwerlöslichen oder komplexen Quecksilbersalzes.

Außer der Verschiebung des Maximums zeigen die Figuren 1 und 2 auch die starke Erniedrigung der Grenzflächenspannung durch die Farbstoffe, wie sie bei derart stark kapillaraktiven Stoffen verständlich ist¹⁰⁾.

Zusammenfassend läßt sich sagen:

1. Die basischen Farbstoffe Methylgrün und Methylenblau und der saure Farbstoff alizarin-

¹⁰⁾ Siehe H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909), 188 u. folg.

sulfosaures Natrium verändern die E. M. K. der Kette

nicht, wenn man sie der Lösung zusetzt, die die Quecksilberelektrode umspült.

2. Diese Stoffe verschieben aber das Maximum der Elektrokapillarkurve, und zwar die basischen Farbstoffe nach dem positiven Ast, die sauren nach dem negativen. Es steht dies im Einklang mit der Theorie von H. Freundlich und P. Rona über die Beziehung zwischen der Phasengrenzkraft und dem elektrokinetischen Potentialsprung ζ .

3. Außer der Verschiebung des Maximums tritt auch eine starke Erniedrigung der Elektrokapillarkurve durch diese kapillaraktiven Stoffe ein.

Dahlem.

*Kaiser-Wilhelm-Institut
für physikalische Chemie und Elektrochemie.*

Adsorption und Löslichkeit.

Bemerkungen zu der gleichnamigen Abhandlung von E. F. Lundellius [Koll.-Zeitschr. 26, 145 (1920)].

Von G. Georgievics.

(Eingegangen 20. Febr. 1921.)

Die genannte Abhandlung enthält eine Anzahl von Annahmen, die nicht zutreffend sind; es sei daher gestattet, einige Bemerkungen zur Richtigstellung derselben zu machen.

Zunächst ist die Annahme von Lundellius auf S. 145: „Die bisherigen Versuche, eine Relation der Größe der Adsorption und anderer Eigenschaften des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes zu finden, haben nur wenige Resultate ergeben . . .“ nicht ganz zutreffend. Schon im Jahre 1911¹⁾ hatte ich nämlich gezeigt, daß bei der Aufnahme von Säuren durch Wolle aus wässrigen Lösungen, zwischen der Größe der Sorption und einer Reihe von Eigenschaften der angewendeten Säuren [innere Reibung, Kompressibilität, Beeinflussung der Löslichkeit, der Gelbildung und Quellung und physiologische Vorgänge]²⁾ Beziehungen bestehen müssen. Auf Grund der Erkenntnis, daß sich die Aufnahme von farblosen Säuren der verschiedensten Art und auch von Farbstoffen durch Wolle [und

zum Teil auch bei Seide]³⁾ aus zwei Vorgängen, aus: „Lösung“ und „Adsorption“ zusammensetzt und daß die x -Werte der Boedeker'schen

Verteilungsformel $\frac{x}{C_1} = K$ in bestimmter Weise

von der Stärke der angewendeten Säuren abhängig sind, konnte dann später⁴⁾ eine Adsorptionsreihe der Säuren aufgestellt werden, bei welcher das Bestehen der oben genannten Beziehungen noch deutlicher zutage trat. Es wurde nämlich gefunden, daß diese Adsorptionsreihe, bei welcher die Säuren nicht nach der Größe ihrer Aufnahme durch die Faser, sondern nach der Größe des x der Verteilungsformel angeordnet sind, der Stärke dieser Säuren vollkommen parallel läuft.

Da der Vorgang, welchen man heute noch Adsorption nennt, nur daran erkannt werden kann, daß bei demselben das x der Verteilungsformel größer als 1 ist, so muß auch die Aufnahme von Säuren durch Wolle zu den Adsorptionsvorgängen gerechnet werden. Daher

¹⁾ Wiener Monatshefte f. Chemie: Studien über Adsorption an Lösungen“ III. Abh. (1912), 969; Koll.-Zeitschr. 10, 31 (1912); 14, 29 (1914), und Zeitschr. f. physik. Chem. 1913, 269.

²⁾ Siehe auch Monatsh. f. Chem. 1913, 748/49.

³⁾ ibid. II. Abh. 1911, 857.

⁴⁾ ibid. IV. Abh. 1913, 737.

war durch die konstatierte Beziehung zwischen der Stärke der Säuren und ihren x -Werten in bezug auf Wolle der Beweis erbracht, daß Adsorptionen überhaupt durch chemische Affinitäten bedingt werden. Dieser Schluß hat soweit allgemeine Gültigkeit, insoweit nicht etwa gefunden werden sollte, daß die Sorption von Säuren durch Wolle kein Sorptions- (bzw. Adsorptions-)vorgang ist⁵⁾.

Lundelius sagt weiteres auf S. 150: „Untersuchungen über die Abhängigkeit der Adsorption von der Natur des festen Stoffes haben gezeigt, daß sie nur gering ist. Stoffe wie: Kohle, Wolle, Seide, Baumwolle zeigen wohl eine absolut gerechnet sehr verschiedene Adsorption, während die relative Menge immer gleich ist!“

Die Unrichtigkeit dieser Regel ist Färbereichemikern schon lange bekannt. Sie gilt aber auch nicht für die Aufnahme von farblosen Säuren durch Wolle und Kohle, worauf ich schon in meiner ersten Abhandlung der „Studien über Adsorption in Lösungen“⁶⁾ in Gemeinschaft mit A. Pollak hingewiesen hatte.

Auf S. 149 spricht ferner Lundelius die Vermutung aus, daß die adsorbierten Mengen eines Stoffes von der Temperatur nur wenig abhängig sein dürften!

⁵⁾ Siehe diesbezüglich auch Koll.-Zeitschr. 14, 72/73 (1914).

⁶⁾ loc. cit. 1911, 478/79.

Auch diese Annahme ist insofern nicht ganz richtig, weil sie in manchen Fällen nicht zutrifft. Es zeigt sich dies namentlich in dem Verhalten von Farbstoffen gegen Wolle und Seide⁷⁾, wobei die Regel gilt, daß bei niedriger Temperatur die Affinität für Seide größer als für Wolle ist, während bei höherer Temperatur der Farbstoff hauptsächlich von der Wollfaser aufgenommen wird. Aber auch bei Kohle zeigt sich in ihrer mannigfaltigen Anwendung zum Entfärben von Lösungen eine deutliche Abhängigkeit der Sorption von der Temperatur.

Endlich sei noch konstatiert, daß Sorption und Löslichkeit sicher nicht immer „im umgekehrten Verhältnis zueinander stehen“ (Lundelius S. 147). Denn meine Färberversuche mit den Azofarbstoffen aus β -Naphthol und den α Naphthylaminsulfosäuren⁸⁾ hatten ergeben, daß die aus 1,4 und 1,5 Naphthylaminsulfosäuren erzeugten Farbstoffe, welche sowohl im Wasser wie auch in verdünnter Essigsäure leichter löslich als ihre Isomeren sind, von Wolle (aus essigsaurem Bad) in viel größeren Mengen als diese aufgenommen werden.

Prag (Böhmen).

Deutsche technische Hochschule.

⁷⁾ loc. cit. 1911, 479.

⁸⁾ G. Georgievics u. L. Springer, Monatsh. f. Chem. 1900, 626.

Kolloidchemische Studien über die Keimwirkung.

Vorläufige Mitteilung.

Von P. Sekera (Wien).

(Eingegangen am 1. Februar 1921.)

Die Auslösung übersättigter Lösungen, unterkühlter Schmelzen und dergleichen durch Keimwirkung wurde vielfach in den Rahmen katalytischer Betrachtungen einbezogen. Erst in letzter Zeit, da man einen, wenn auch vorderhand nur oberflächlichen Einblick in den Mechanismus der heterogenen Katalyse gewinnen konnte, zeigten sich in vieler Hinsicht Verschiedenheiten zwischen den beiden Klassen von Erscheinungen, so daß schließlich das Problem der Keimwirkung als „terra incognita“ vom Gesichtsfeld der katalytischen Forschung abgetrennt wurde. Die Frage, ob es sich hier um katalytische Erscheinungen handelt oder nicht, muß wohl so lange offen bleiben, so lange der Mechanismus der Keimwirkung unaufgeklärt ist.

Es schien nun ein aussichtsreiches Beginnen dem Problem der Keimwirkung vom Standpunkt der Kolloidchemie näher zu treten, um so mehr, als sich damit gleichzeitig die Gelegenheit ergab, in die Natur des Grenzgebietes kolloider und molekularer Dimensionen tiefer einzudringen¹⁾.

I. Uebersättigte Lösungen. Zu wiederholten Malen²⁾ wurde der Zustand der Ueber-

¹⁾ Die folgenden Darlegungen sind das Teilergebn einer noch im Gange befindlichen Arbeit über „Die Morphologie der Niederschlagsformen“. Die experimentellen Daten werden im Rahmen dieser Arbeit veröffentlicht werden; hier beschränke ich mich darauf, meine Anschauungen über die Keimwirkung zur Diskussion zu stellen.

²⁾ Siehe insbesondere die zahlreichen Arbeiten P. P. v. Weimarn's in dieser Zeitschrift.