

Theorie auf die Erscheinungen der chemischen Hysteresis der Stärke verschiebe ich auf die nächste Zeit, hier will ich nur das Hauptresultat der Anwendung anführen. Nach der Theorie von P. Duhem sind die Wässerung und Entwässerung des Kolloids Grenzkurven der immerwährenden Veränderungen der Eigenschaften des Kolloids (the limiting line of secular variations for the time Q). Wenn man das Kolloid nicht wochen- (Q), sondern jahrelang im Exsikkator halten würde, so müßten beide Kurven mit der Kurve zusammenfallen, welche die Isotherme des natürlichen Zustandes heißt. Diese Isotherme liegt zwischen den Entwässerungs- und Wässerungskurven; man sieht leicht ein, daß dieselbe eine Sinusoide sein muß. In der Tat genügt, wie ich es in nächster Zeit ausführen werde, die Gleichung der Sinusoide den Anforderungen, welche die Theorie von P. Duhem an die Isotherme des natürlichen Zustandes stellt.

Im zweiten Teil seiner Abhandlung, welche der theoretischen Bearbeitung der Untersuchungen von J. M. van Bemmelen gewidmet ist, hat P. Duhem angenommen, daß der Zustand des

Kolloids bestimmt wird durch die Variablen: Temperatur, spezifisches Volum, Wässerungsgrad h und eine Variable x , deren Natur nicht näher erklärt worden ist, wobei zwei von diesen Variablen h und x der Hysteresis unterliegen, während das spezifische Volum frei von derselben ist. Es entsteht jetzt die Frage, ob man nicht die Variable x fallen lassen und die Hysteresis dem spezifischen Volum zuschreiben sollte, worüber in der Literatur direkte Hinweise vorhanden sind. H. Rodewald¹²⁾ nämlich weist beim Studium des Ausdehnungskoeffizienten der Stärke darauf hin, daß die Daten bei der Ausdehnung der Stärke im Dilatometer bei zunehmender Temperatur nicht übereinstimmen mit den Daten bei abnehmender Temperatur. Diese Frage verdient nicht nur theoretisch, sondern auch experimentell untersucht zu werden, und ich gedenke in nicht allzuferner Zeit auf dieselbe zurückzukommen.

Moskau, Mai 1911.

Zentrales chem. Laboratorium
des Finanzministeriums.

¹²⁾ H. Rodewald, Untersuchungen über die Quellung der Stärke (Kiel und Leipzig 1896), 16.

Ueber Adsorption in Lösungen.

Eigenbericht der Studien über Adsorption, I., II. und III. Mitteilung.

Von G. v. Georgievics¹⁾ (Prag).

(Eingegangen am 14. Dezember 1911)

Die so geringen Fortschritte, welche unsere Kenntnisse der Adsorptionsvorgänge trotz eifriger Arbeit auf diesem Gebiete in neuerer Zeit gemacht haben, lassen die Frage berechtigt erscheinen, ob denn auch die Methodik, welche man bei dem Studium dieses Problems angewendet hatte — im großen und ganzen genommen — die richtige war. Diese besteht meist darin, daß man recht viele Substanzen der verschiedensten Art auf ihre Fähigkeit von Kohle und u. a. Körpern adsorbiert zu werden prüft, wobei meist der Verlauf der einzelnen Adsorptionsvorgänge außer acht gelassen wird.

Vielleicht ist es nun eine Folge dieser Arbeitsweise, daß man trotz des vorhandenen großen Beobachtungsmaterials nicht imstande war, den Zusammenhang, welcher zwischen der Adsorbierbarkeit einer Substanz und ihren übrigen Eigenschaften bestehen muß, aufzufinden und daß das Wesen der Adsorptionsvorgänge heute noch so gut wie unerforscht ist. Hätte

man sich auf solche Substanzen beschränkt, welche miteinander gut vergleichbar sind und deren Eigenschaften man gut kennt und wären diese recht eingehend in bezug auf ihre Adsorbierbarkeit untersucht worden, dann wäre man vielleicht dem Ziele näher gekommen.

Bedenklich erscheint ferner, daß man bei Adsorptionen in Lösungen bisher fast ausschließlich Kohle als Adsorbens angewendet hatte; und zwar deshalb, weil man in diesem Falle nie wissen kann, ob nicht bei längerem Schütteln der Adsorptionslösungen eine Zerkümmung einzelner Kohleteilchen, also eine Bildung frischer Oberflächen während des Versuchs stattgefunden hat und weil hier, wie schon Mc. Bain hervorgehoben hat, durch Okklusion kleiner Flüssigkeitsmengen Fehler in die Untersuchung gebracht werden können. —

Bei meinen Studien über den Färbeprozess war ich zur Erkenntnis gelangt, daß es sich hier im wesentlichen um einen Adsorptionsvorgang handelt (M. f. Ch. 1894, 705) und daß eine weitere Aufklärung durch Anwendung

¹⁾ S. a. Monatshefte f. Chem. 1911.

von möglichst einfach zusammengesetzten Substanzen von gut bekannten Eigenschaften und einer Gespinnstfaser als Adsorbens zu gewinnen sein müßte.

Am naheliegendsten war es, hierzu die Mineralsäuren und die niedrigen Fettsäuren zu wählen, welche z. T. schon seit langer Zeit beim Färben „im sauren Bad“ verwendet werden und von welchen schon bekannt war, daß sie aus ihren wässerigen Lösungen von Fasern aufgenommen werden, wobei allerdings erst zu konstatieren war, daß diese Aufnahme eine Adsorption ist.

Verteilungsversuche, welche (in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Arthur Pollak) mit Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure und Essigsäure und Schafwolle als Adsorbens ausgeführt worden sind²⁾, ergaben, daß tatsächlich die Verteilung dieser Säuren zwischen Wasser und Wolle, innerhalb gewisser Konzentrations-

grenzen, der Formel $\frac{x}{c} \cdot \frac{\text{Flotte}}{\text{Faser}} = \text{konstant}$ vor sich geht, und dieser Vorgang daher eine Adsorption ist.

Hier schien also ein Fall vorzuliegen, an welchem man die Adsorption mit Aussicht auf guten Erfolg studieren konnte. Denn die genannten Säuren, wie auch noch mehrere andere (s. w. u.) sind einfach zusammengesetzt, ihre Eigenschaften sind gut bekannt und ihre quantitative Bestimmung ist genau und leicht durchführbar. Andererseits ist Schafwolle, wenn man sie in entsprechender Weise gereinigt hat, ein Adsorbens, das die oben genannten Fehler der Kohle nicht besitzt.

Die eingehende Untersuchung dieses Falles hat bis jetzt folgendes ergeben: Die Frage, ob eine Säure stärker oder schwächer als eine andere adsorbiert wird, kann in manchen Fällen nicht ohne weiteres beantwortet werden. So z. B. wird Schwefelsäure aus den verdünntesten Lösungen in größerer Menge aufgenommen als Salzsäure, während in konzentrierteren Lösungen das Umgekehrte stattfindet. Will man daher die Säuren hinsichtlich ihrer Adsorbierbarkeit miteinander vergleichen, so muß hierfür ein bestimmtes (möglichst großes) Konzentrationsgebiet als Grundlage dienen. Wählt man jenes, bei welchem die oben angeführte Formel eine gute Konstanz zeigt und führt man den Vergleich so durch, daß man

von molekularen Säuremengen ausgeht und die von der Wolle aufgenommenen Mengen in Prozenten der vorhanden gewesenen Säuremenge ausgedrückt, so ergibt sich zunächst, daß Mineralsäuren wohl im allgemeinen, aber nicht durchwegs stärker als Fettsäuren adsorbiert werden. So wird Oxalsäure stärker als Schwefelsäure adsorbiert.

Ordnet man die Säuren nach ihrer Adsorbierbarkeit durch Wolle, so erhält man folgende „Adsorptionsreihe“: Salpetersäure, Bromwasserstoffsäure, Salzsäure, Oxalsäure, Schwefelsäure, Malonsäure, Ameisensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure.

Wendet man ein Gemisch zweier Säuren an, so wird, in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der Arbeiten anderer Autoren, die Adsorption jeder dieser Säuren durch die Anwesenheit einer zweiten meistens beeinträchtigt, und zwar in erster Linie die Adsorption jener Säure, die auch für sich allein angewendet schwächer adsorbiert wird. Es ist aber auch die Gesamtaufnahme von Säure, in äquivalenten Mengen ausgedrückt, bei „gemischter“ Adsorption geringer als bei „reiner“ Adsorption, ein Resultat, das mit der von einigen Autoren gemachten Annahme einer einfachen Salzbildung, als Ursache dieser Säureaufnahme, nicht gut in Uebereinstimmung gebracht werden kann.

Auch bei der Adsorption von Salzsäure und Schwefelsäure im Gemisch entspricht die Verteilung jeder dieser Säuren, innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen, der Adsorptionsformel; doch ist hier der Wurzelexponent x viel größer als bei reiner Adsorption. —

Bei allen diesen Adsorptionsversuchen, welche sich über ein größeres Konzentrationsgebiet erstreckten, konnte die Wahrnehmung gemacht werden, daß die Adsorption im Anfange, also in den verdünntesten Lösungen, scheinbar unregelmäßig verläuft; man beobachtet ein Kleinerwerden des Wurzelexponenten x . Die nähere Untersuchung, bei Salzsäure und Schwefelsäure durchgeführt³⁾, ergab, daß bei den verdünntesten Lösungen, die man überhaupt noch anwenden kann, das x gleich Eins wird! Bei der Aufnahme von Säuren durch Wolle findet demnach zuerst „Lösung“ dann „Adsorption“ statt. Bis zu einer Konzentration von etwa 0,05 g Säure pro 250 ccm (und 5 g Wolle) werden Salzsäure und Schwefelsäure von der Wollfaser gelöst; von hier ab, also

²⁾ Bezüglich der näheren Details siehe die erste Mitteilung, l. c. 655.

³⁾ Zweite Mitteilung, l. c. 1911.

bei größeren Konzentrationen, zeigt der Vorgang den Charakter einer Adsorption, wobei man heute noch nicht sagen kann, ob nicht auch weiter eine Diffusion von Säure in das Innere der Faser stattfindet. Im „Lösungsbereich“ wird von Schwefelsäure 90 Proz., von Salzsäure 70 Proz. aufgenommen. Dadurch wird es erklärlich, daß bei Anwendung von verdünnteren Lösungen Schwefelsäure stärker als Salzsäure aufgenommen wird; ihre Löslichkeit in der Wolle ist eben eine größere. Bei konzentrierteren Lösungen, wo die Adsorption überwiegt, kehrt sich dieses Verhältnis, wie schon erwähnt, um; es wird also Salzsäure stärker als Schwefelsäure adsorbiert.

Auch bei der Aufnahme von Pikrinsäure durch Seide (bei Zimmertemperatur) ist für die verdünntesten Lösungen $x = 1$. Hier zeigt sich außerdem noch eine auffallende Erscheinung. Wenn man nämlich von den verdünntesten Lösungen zu konzentrierteren übergeht, so tritt eine plötzliche starke Steigerung der Farbstoffaufnahme statt, die wohl nicht anders, als durch die Annahme eines chemischen Prozesses erklärt werden kann. Zugunsten dieser Erklärung spricht auch der Umstand, daß der bei diesen Versuchen in den Flotten zurückgebliebene Farbstoff in diesen nur zum Teil als freie Farbsäure enthalten war. Daß bei stärkeren Konzentrationen die Aufnahme von Pikrinsäure durch Seide ein Adsorptionsvorgang ist, haben schon vor längerer Zeit J. Walker und J. Appleyard gezeigt.

Wir haben hier also einen Fall, bei welchem nacheinander Lösung, chemischer Prozeß und Adsorption stattfindet.

Es sei daran erinnert, daß ich schon vor Jahren gefunden hatte, daß bei einer Reihe von Färbungen auf Wolle (6 Azofarbstoffen, Pikrinsäure und Patentblau) in schwach saurer, verdünnter Lösung das x der Adsorptionsformel $= 1$ ist!

Dies alles führt zu dem Schlusse, daß die Adsorption in Lösungen überhaupt ein dualistischer Vorgang ist; in einem Falle wird Adsorption, im anderen Lösung überwiegen und manchmal wird auch eine chemische Wechselwirkung zwischen der aufgenommenen Substanz und dem Adsorbens stattfinden. Wenn Lösung überhaupt möglich ist, dann bildet sie den Vorläufer der Adsorption. Die von O. Ch. M. Davis bei Jod und Kohle beobachtete Erscheinung, daß nach einem rasch erreichten Gleichgewicht noch immer und durch längere Zeit eine geringe Aufnahme von Jod stattfindet, dürfte

auf einen chemischen Prozeß zurückzuführen sein. Bei der Aufnahme von Säuren durch Wolle tritt diese Erscheinung nicht ein.

Es entstand nun die Frage, ob denn auch bei Anwendung konzentrierterer Säurelösungen, bei welchen das Gleichgewicht sehr rasch erreicht wird, neben Adsorption auch „Lösung“ stattfindet. Zur Beantwortung derselben wurden zwei Adsorptionsversuche so durchgeführt, daß in dem einen Falle die ganze Säuremenge auf einmal, in dem zweiten aber allmählich der Adsorptionslösung zugefügt wurde. Alle übrigen Versuchsbedingungen waren vollkommen gleich. In dem zweiten Falle wurde zunächst nur so viel Säure zugefügt, daß „Lösung“ in dem Adsorbens stattfinden mußte und erst nach längerer Zeit der übrige Teil der Säure in kleinen Partien allmählich zugefügt. Schließlich wurden nach erreichtem Gleichgewicht, das sich in dem ersten Falle sehr rasch eingestellt hatte, die beiden Lösungen analysiert, wobei sich herausstellte, daß in beiden Fällen dieselbe Säuremenge vom Adsorbens aufgenommen worden war.

Dieses Resultat, welches sowohl bei Salzsäure wie auch bei Schwefelsäure erhalten worden war, kann in ungezwungener Weise wohl nur durch die Annahme erklärt werden, daß in beiden Fällen neben Adsorption auch „Lösung“ der Säure im Adsorbens stattgefunden hatte.

Hieraus folgt weiter, daß die Raschheit, mit welcher ein solcher Vorgang stattfindet, nicht als ein charakteristisches Zeichen von Adsorption betrachtet werden darf, wie man bisher angenommen hatte, da nach dem Obigen auch eine Lösung im Adsorbens rasch vor sich gehen kann. Die Schnelligkeit, mit welcher der ganze Vorgang verläuft, hängt übrigens nicht allein von der Natur der aufgenommenen Substanz und der des Adsorbens, sondern auch von der Konzentration der angewendeten Lösung ab, was bisher nicht genügend beachtet worden ist. So wird z. B. in einer Lösung, welche 0,5 g HCl in 250 ccm (und 5 g Wolle) enthält, das Gleichgewicht in $\frac{1}{4}$ h. erreicht, während bei Anwendung von 0,25 g HCl unter sonst gleichen Umständen die Aufnahme der Säure erst nach $1\frac{1}{2}$ h. aufhört.

Dies alles gilt aber nicht für die Adsorption selbst, sondern nur für den ganzen Vorgang, welcher dualistisch ist und daher zweckmäßig anders genannt werden sollte. Mc. Bain hat hierfür den Ausdruck „Sorption“ vorgeschlagen. Wenn man ihn adoptiert, dann muß man statt Adsorbierbarkeit „Sorbierbarkeit“ sagen und

die früher angeführte Adsorptionsreihe „Sorptionssreihe“ nennen. Diese ist also nur ein relatives Maß für die Säuremengen, die aus äquimolekularen Lösungen, unter sonst gleichen Bedingungen, von Wolle aufgenommen — sorbiert — werden. Sie gestattet eine Reihe von Beziehungen aufzudecken, welche zwischen der Sorbierbarkeit und anderen Eigenschaften der Säuren existieren. Betrachtet man sie, so ergibt sich zunächst, daß zwischen der Stärke der Säuren und ihrer Adsorbierbarkeit (durch Wolle) kein Parallelismus besteht. Denn es wird Salpetersäure stärker als Salzsäure, Oxalsäure stärker als Schwefelsäure sorbiert und die doch recht verschiedenen starken Säuren Bernsteinsäure und Adipinsäure, bei welchen keine konstitutionelle Verschiedenheiten bestehen, besitzen eine gleich große Sorbierbarkeit. Bei den ungefähr gleich starken Säuren Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure nimmt die Sorbierbarkeit mit steigendem Molekulargewicht zu, während bei den zweibasischen Fettsäuren eher die Stärke derselben, als ihr Molekulargewicht für die Größe der Aufnahme durch Wolle maßgebend zu sein scheint.

Daß tatsächlich zwischen Dissoziation der Säuren und ihrer Sorbierbarkeit kein nachweisbarer Zusammenhang besteht, ergibt sich aus folgendem: Rechnet man für die zu den Sorptionsversuchen angewendeten Lösungen den Dissoziationsgrad und daraus die vor der Sorption vorhanden gewesenen Mengen von dissoziierter und nichtdissoziierter Säure und vergleicht man die erhaltenen Zahlen mit den Säuremengen, die aus den betreffenden Lösungen durch (die gleiche Menge) Wolle aufgenommen werden, so zeigt sich, daß zwischen diesen Werten keinerlei Beziehungen bestehen. Man erkennt, daß eine starke Säure in viel geringerem Maße sorbiert wird, als nach ihrer Stärke zu erwarten wäre. So wird z. B. Oxalsäure, die etwa zehnmal stärker als Bernsteinsäure ist, nur etwa dreimal so stark als diese sorbiert.

Weiter ergaben Sorptionsversuche mit isohydrischen Lösungen von Salzsäure und Schwefelsäure, daß die Aufnahme dieser Säuren durch Wolle nur von der Gesamtsäurekonzentration abhängig ist und von der Wasserstoffionkonzentration nicht beeinflusst wird.

Um den durch die Verschiedenheit des Anions bedingten Einfluß auszuschalten, wurden endlich auch Versuche mit Lösungen ein und derselben Säure von gleicher Säurekonzentration, aber verschieden großem Dissoziationsgrad gemacht. Es wurden gleichkonzentrierte Salz-

säurelösungen mit und ohne Zusatz von Chlornatrium mit Wolle zusammengebracht und bestimmt, wieviel Säure in jedem einzelnen Falle durch Sorption aus der Lösung verschwindet. Es ergab sich, daß aus stark salzhaltigen Lösungen mehr Säure aufgenommen wird. Erhöht man die Salzmengen noch mehr, so bleibt die Säureaufnahme unverändert. Ein Versuch mit Zusatz von wenig Neutralsalz wurde mit Schwefelsäure (und Natriumsulfat) durchgeführt. Hier trat gar keine Änderung in der Säureaufnahme ein⁴⁾.

Alle diese Versuche führen zu dem Schlusse, daß der Dissoziationsgrad einer Säurelösung keinen nachweisbaren Einfluß auf die Größe der Sorption ausübt. — Erwähnt sei, daß die Aufnahme von Salzsäure aus stark salzhaltigen Lösungen viel langsamer erfolgt, als die aus reiner Säurelösung.

Eine teilweise Erklärung für die Tatsache, daß doch im allgemeinen starke Säuren auch stärker sorbiert werden, kann man in den Beziehungen finden, die zwischen Leitfähigkeit und innerer Reibung bestehen. Nach R. Reyer entspricht nämlich eine große Leitfähigkeit einer schwachen innern Reibung und umgekehrt. Zwischen Sorption und innerer Reibung existiert aber sicher ein bestimmter Zusammenhang, wie später gezeigt werden wird.

Sorption und Oberflächenspannungserniedrigung. Die von J. Traube⁵⁾ ermittelten Werte für die durch Säuren bewirkten molekularen Oberflächenspannungserniedrigungen ergeben folgende Reihen:

Salpetersäure > Bromwasserstoffsäure

> Salzsäure > Schwefelsäure

Buttersäure > Propionsäure > Essigsäure

> Ameisensäure,

welche, wie man sieht, mit der Sorptionsreihe der Säuren, bis auf Ameisensäure, vollkommen übereinstimmt. Die Sorbierbarkeit einer Säure ist demnach um so größer, je stärker sie die Oberflächenspannung von Wasser gegen Luft erniedrigt. — Auch die Tatsache, daß bei gleichzeitiger Einwirkung zweier Substanzen auf ein Adsorbens die schwächer sorbierbare von der andern gewissermaßen verdrängt wird, steht mit der Oberflächenspannungserniedrigung in Zusammenhang. Es folgt dies aus einer Untersuchung von G. Quincke⁶⁾ über die Ausbreitung von

⁴⁾ Näheres siehe in der dritten Mitteilung, I. c. 1911.

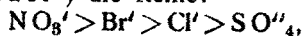
⁵⁾ Verhandlungen d. Deutsch. physik. Ges. 10, 880 (1908).

⁶⁾ Wiedemann's Ann. d. Phys. u. Chem. 1877, 145.

Flüssigkeiten auf festen Körpern, welche ergeben hat, daß von zwei Flüssigkeiten diejenige, welche die Oberflächenspannung der Grenzfläche fest-flüssig stärker erniedrigt, die andere verdrängt.

In scheinbarem Widerspruch zu dieser Schlußfolgerung steht die Tatsache, daß Fettsäuren, welche eine starke Oberflächenspannungserniedrigung bewirken, im allgemeinen viel schwächer als Mineralsäuren sorbiert werden, welche ihrerseits die Oberflächenspannung von Wasser nur wenig herabsetzen. Solchen Widersprüchen wird man voraussichtlich auch bei dem Studium zwischen Sorption und anderen Eigenschaften begegnen. Denn bei der Sorption werden eben mehrere Eigenschaften der angewendeten Substanzen und ihrer Lösungen zur Geltung kommen, und es ist denkbar, daß die Wirkung der einen Eigenschaft durch die entgegengesetzte Wirkung einer andern geschwächt oder aufgehoben wird. Es erscheint daher geboten, zunächst nur solche Substanzen miteinander zu vergleichen, welche zu einer Gruppe gehören. Dadurch wird der Einfluß der Konstitution ausgeschaltet und das Auffinden anderer Beziehungen erleichtert. Man wird ferner stets zu berücksichtigen haben, daß die Sorption ein dualistischer Vorgang ist und daß „Adsorption“ und „Lösung“ vielleicht in verschiedener Weise von ein und derselben Eigenschaft der angewendeten Substanzen beeinflusst werden.

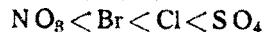
Sorption und Kompressibilität. Ordnet man die Anionen von Alkalisalzen und Säuren hinsichtlich ihrer Kompressibilität, so erhält man nach W. C. Röntgen und J. Schneider⁷⁾ die Reihe:



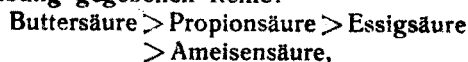
welche mit der Sorptionsreihe der Säuren vollkommen übereinstimmt. Je größer also die Kompressibilität, um so größer die Sorption. Es ist nicht zu bezweifeln, daß eine solche Beziehung auch zwischen Adsorption und Kompressibilität besteht*); eine vollkommene Analogie dieser zwei Vorgänge kann aber meiner Ansicht nach nicht bestehen.

Sorption und innere Reibung. Nach R. Reyher⁸⁾ bedingen starke Mineralsäuren eine sehr schwache, einbasische Fettsäuren dagegen eine starke innere Reibung. Da nun zufolge der mitgeteilten Versuche die ersteren stark, die

letzteren schwach sorbiert werden, so kann man den Schluß ziehen, daß die Aufnahme einer Säure aus ihrer wässrigen Lösung durch Wolle um so größer sein wird, je kleiner die innere Reibung dieser Lösung ist. Diese Folgerung besitzt tatsächlich innerhalb der Gruppe der (untersuchten) Mineralsäuren volle Gültigkeit, denn die von R. Reyher für die Zunahme der innern Reibung von Salzlösungen angegebene Anionenreihe:



stimmt mit der Sorptionsreihe der Säuren vollkommen überein. Ueberraschenderweise führt aber der Vergleich der von R. Reyher für die Anordnung der Fettsäuren nach ihrer innern Reibung gegebenen Reihe:



mit der Sorptionsreihe, wenn man Ameisensäure beiseite läßt, zu einer gerade entgegengesetzten Schlußfolgerung!

Es könnte nun sein, daß „Adsorption“ und „Lösung“ von der innern Reibung im entgegengesetzten Sinne beeinflusst werden, in welchem Falle das Verhältnis zwischen Adsorbierbarkeit und Löslichkeit (in der Wolle) bei der Fettsäure ein anderes, als bei den Mineralsäuren sein müßte. Eine Prüfung der Zulässigkeit dieser Annahme wird später erfolgen. —

Ameisensäure nimmt sowohl hier, wie auch hinsichtlich der Beziehungen zwischen Oberflächenspannungserniedrigung und Sorption eine Ausnahmestellung ein. Eine Erklärung hierfür kann weder in der innern Reibung, noch in der Oberflächenspannung ihrer Lösungen gefunden werden. Denn diese zwei Eigenschaften stufen sich bei den einbasischen Fettsäuren ganz gleichmäßig ab; sowohl die innere Reibung, wie auch die Oberflächenspannungserniedrigung wird bei diesen Säuren mit fallendem Molekulargewicht allmählich kleiner, ohne daß bei Ameisensäure ein Sprung bemerkbar wäre. Sie müßte demnach, wenn die Sorbierbarkeit nur von der innern Reibung und der Oberflächenspannungserniedrigung abhängig wäre, schwächer als Essigsäure sorbiert werden. Tatsächlich ist aber ihre Sorbierbarkeit auffallend größer, als die der andern einbasischen Säuren.

Man ersieht hieraus recht deutlich, daß weder Oberflächenspannungserniedrigung noch innere Reibung einen ausschlaggebenden Einfluß auf den Vorgang der Sorption von Säuren ausüben. Die relative Sorbierbarkeit der Ameisensäure entspricht aber gut der Stellung, welche sie in bezug auf ihre Stärke einnimmt, so daß

⁷⁾ Wiedemann's Ann. d. Phys. u. Chem. 29, 165 (1886).

⁸⁾ Svante Arrhenius, Meddelanden fr. K. Vetenskaps Akad. Nobelinstitut 2, Nr. 7.

⁹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 744 (1888).

man immer wieder zu der Vermutung gedrängt wird, daß die Stärke einer Säure doch von Bedeutung für ihre Sorbierbarkeit sein müsse. —

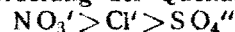
Sorption und Beeinflussung der Löslichkeit, Gelbildung, Quellung, Plasmolyse, Nerven- und Muskel-erregbarkeit. Für diese Beziehungen mögen hier nur kurz die betreffenden Anionenreihen angeführt werden, welche alle mit der Sorptionsreihe der Säuren für Wolle übereinstimmen:

Reihe für die Löslichkeitserniedrigung nach G. Geffken⁹⁾:

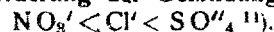


Eine ganz ähnliche Reihe ist von F. Hofmeister und Wo. Pauli¹⁰⁾ für kolloide Lösungen aufgestellt worden.

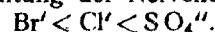
Für die Beförderung der Quellung:



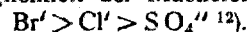
Für die Beförderung der Gelbildung:



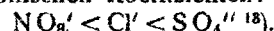
Für die Erhaltung der Nerven-erregbarkeit:



Für die Möglichkeit der Muskel-erregbarkeit:



Für die isotonischen Koeffizienten:



⁹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 49, 284 (1904).

¹⁰⁾ R. Höber, Physikalische Chemie der Zelle, II. Aufl. (Leipzig 1911), 241.

¹¹⁾ Ib. 255.

¹²⁾ Ib. 277.

¹³⁾ De Vries, Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 109 (1889).

Gelatine und andere Kolloide als Verzögerer bei der Reduktion von Chlorsilber.

Von W. Reinders und C. J. van Nieuwenburg (Delft). (Eingeg. 12. Jan. 1912)

Bei den Untersuchungen des einen von uns über die Photohaloide¹⁾ wurde gefunden, daß Chlorsilber bei einer Kristallisation ammoniakalischer Lösung Gelatine, Eiweiß und viele andere Stoffe zu absorbieren vermag und daß die so erhaltenen Kristalle eine viel größere Empfindlichkeit für die direkte Schwärzung durch Licht zeigen, wie die gelatine- oder eiweißfreien Kristalle.

Da diese Lichtwirkung eine Reduktion des Chlorsilbers ist, war es interessant zu untersuchen, ob auch bei der chemischen Reduktion mit einem Entwickler eine Zunahme der Reduktionsgeschwindigkeit durch die absorbierte Gelatine nachzuweisen war. Es zeigte sich aber sehr bald, daß dies nicht der Fall ist: die Chlorsilberkristalle, welche aus gelatinehaltiger Lösung kristallisiert waren, wurden gleich schnell von einer Ferrozitratlösung reduziert wie die reinen Chlorsilberkristalle. Und statt einer Beschleunigung wurde sogar eine Verzögerung beobachtet, als dieses Kolloid dem Entwickler zugesetzt wurde.

Diese Verzögerung durch Gelatine ist schon eine altbekannte Tatsache. Bei dem alten Kolloidverfahren waren Gelatine, Leim, Eiweiß und dergleichen sehr gebräuchliche Zusätze zum

Entwickler. J. M. Eder sagt darüber²⁾: „... sie wirken als Verzögerer, d. h. sie verlangsamen die Entwicklung, ohne die Empfindlichkeit herabzudrücken, halten die Platten klar und geben mehr Brillanz.“

Die Verzögerung durch Gelatine ist so stark, daß die für Gelatinetrockenplatten gebräuchlichen Entwickler unbelichtetes reines Bromsilber fast gleich schnell reduzieren wie belichtetes, und daß eine Differenz, wie diese für die Entwicklung bindemittelfreier Platten erforderlich ist, erst hervortritt bei Lösungen mit viel geringerem Reduktionspotential, wie Ferrooxalatlösung mit vielem KBr oder Metolsulfatlösung ohne Alkali³⁾.

Qualitative Versuche über diese Verzögerung sind von W. de Abney⁴⁾, K. Schaum und W. Braun⁵⁾ und Lüppo-Cramer⁶⁾ beschrieben. Eine einzige, mehr quantitative Beobachtung, welche uns erst nach Schluß dieser Untersuchung bekannt wurde, rührt von Lüppo-Cramer⁷⁾ her: „Setzt man in der Dunkelkammer zu je 100 ccm des (Bromsilber-) Hydrosols mit 0,2 Proz.

²⁾ J. M. Eder, Handb. d. Photogr. 3, 3. Aufl. (Halle 1886) 10.

³⁾ K. Schaum und W. Braun, Zeitschr. f. wissenschaftl. Photogr. 1, 377 (1904). Lüppo-Cramer, Photogr. Korresp. 1903, 671 und 672.

⁴⁾ J. M. Eder's Jahrbuch f. Photogr. 1898, 420.

⁵⁾ Loc. cit.

⁶⁾ Loc. cit.

⁷⁾ Koll.-Zeitschr. 1, 209 (1907).

¹⁾ W. Reinders, Koll.-Zeitschr. 9, 10 (1911). Zeitschr. f. physik. Chem. 77, 213, 356, 677 (1911).