

Studien über Adsorption in Lösungen.

III. Abhandlung:

Beziehungen zwischen Adsorbierbarkeit und anderen Eigenschaften

von

G. v. Georgievics.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe der
deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. November 1911.)

Um die Beziehungen aufzufinden, welche zwischen der Adsorbierbarkeit von Säuren und ihren anderen Eigenschaften jedenfalls bestehen, mußte zunächst das in der ersten Mitteilung¹ enthaltene Versuchsmaterial etwas vergrößert werden; es wurden noch Bromwasserstoffsäure, Malonsäure, Propionsäure und Buttersäure auf ihre Adsorbierbarkeit durch Wolle untersucht.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß das Verhältnis der Adsorbierbarkeit der Säuren nicht immer konstant ist, so durfte die Entscheidung bezüglich der Adsorbierbarkeit einer Säure gegenüber einer anderen nicht mehr auf Grund von zwei oder drei Versuchen getroffen werden; es mußten mehr Versuche, die sich über ein größeres Konzentrationsgebiet erstrecken, gemacht werden. Dies ist namentlich bei solchen Säuren geboten, deren Adsorbierbarkeit wenig verschieden ist, wie z. B. bei Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure. Die schon früher für Salpetersäure gemachten Angaben sind daher durch weitere Versuche ergänzt worden.

¹ Monatshefte für Chemie, 1911, p. 655.

Im übrigen wurde geradeso wie früher gearbeitet, d. h. es wurden die Versuche mit 5 g Wolle und 250 cm³ Lösung bei Zimmertemperatur ausgeführt. Die analytischen Bestimmungen geschahen mit zehntelnormaler Lauge und Phenolphthalein. Die übrigen Details sind in den folgenden Tabellen enthalten.

Verteilung von Salpetersäure zwischen Wasser und Wolle.

Tabelle I.

Nr. des Versuches	Salpetersäure				$\sqrt[9]{\frac{C_{\text{Flotte}}}{C_{\text{Faser}}}}$
	an- gewendet	in Flotte geblieben	aufgenommen		
			in Gramm	in Prozent	
1	0·0864	0·0217	0·0648	75	10·2
2	0·4271	0·2331	0·194	45·4	4·4
3	0·8546	0·6246	0·23	26·9	4·13
4	1·7293	1·4832	0·2461	14·2	4·24
5	3·4586	3·1847	0·2739	7·9	4·14
6	5·1879	4·8633	0·3246	6·3	3·6

Verteilung von Bromwasserstoffsäure zwischen Wasser und Wolle.

Tabelle II.

Nr. des Versuches	HBr				$\sqrt[6]{\frac{C_{\text{Flotte}}}{C_{\text{Faser}}}}$
	an- gewendet	in Flotte geblieben	aufgenommen		
			in Gramm	in Prozent	
1	0·111	0·0306	0·0804	72·4	
2	0·5485	0·3135	0·235	42·8	3·57
3	1·0975	0·819	0·2785	25·4	3·5
4	2·2208	1·9095	0·3113	14	3·54
5	4·4416	4·1127	0·3289	7·4	3·68
6	6·6624	6·2685	0·3939	6	3·36

Tabelle III.

	Aufgenommen in Prozent		
	HNO ₃	HBr	HCl
Nr. 1.....	75	72·4	63
» 2.....	45·4	42·8	40·6
» 3.....	26·9	25·4	25
» 4.....	14·2	14	13·6
» 5.....	7·9	7·4	8
» 6.....	6·3	6	5·8

Verteilung von Propionsäure zwischen Wasser und Wolle.

Tabelle IV.

Nr. des Versuches	C ₃ H ₆ O ₂				$\frac{1.59\sqrt{C_{\text{Flotte}}}}{C_{\text{Faser}}}$
	an- gewendet	in Flotte geblieben	aufgenommen		
			in Gramm	in Prozent	
1	0.05	0.04223	0.00777	15	17.6
2	0.1	0.0863	0.01368	13.7	16
3	0.2471	0.2246	0.0225	9.1	17
4	0.4942	0.4543	0.0399	8	15.3
5	0.9885	0.9293	0.0592	6	11
6	2	1.8998	0.1	5	15

Verteilung von Buttersäure zwischen Wasser und Wolle.

Tabelle V.

Nr. des Versuches	C ₄ H ₈ O ₂				$\frac{1 \cdot 48 \sqrt{C_{\text{Flotte}}}}{C_{\text{Faser}}}$
	an- gewendet	in Flotte geblieben	aufgenommen		
			in Gramm	in Prozent	
1	0·0594	0·0481	0·01128	19	11·4
2	0·1189	0·0992	0·0197	16·5	11
3	0·2939	0·2608	0·0331	11·3	12·2
4	0·5877	0·5346	0·0531	9	12·3
5	1·1755	1·0802	0·0953	8·1	11
6	2·378	2·222	0·156	6·56	11

Aufnahme von Malonsäure im Vergleiche zu Oxalsäure und Schwefelsäure.

Tabelle VI.

Nr. des Ver- suches	Malonsäure			Oxalsäure		Schwefelsäure	
	an- gewendet Gramm	aufgenommen		an- gewendet Gramm	aufge- nommen Prozent	an- gewendet Gramm	aufge- nommen Prozent
		Gramm	Proz.				
1	0·5778	0·187	32·4	0·5	37·9	0·5445	32·8
2	1·1556	0·2369	20·5	1	24·6	1·0889	21·5
3	2·3112	0·3174	13·7	2	14·8	2·1779	14

Aus diesen Tabellen ergibt sich, daß Bromwasserstoffsäure stärker als Salzsäure, Salpetersäure stärker als Bromwasserstoffsäure, Propionsäure schwächer als Buttersäure, aber stärker als Essigsäure adsorbiert wird.¹ Malonsäure wird etwas schwächer als Schwefelsäure aufgenommen; doch müssen diese Versuche, ebenso wie die früher angeführten für Ameisensäure und Adipinsäure noch ergänzt werden.

Dies führt, zusammen mit den früher erhaltenen Resultaten zu folgender »Adsorptionsreihe«:

Salpetersäure, Bromwasserstoffsäure, Salzsäure, Oxalsäure, Schwefelsäure, Malonsäure, Ameisensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure.

Es wird also Salpetersäure am stärksten, Essigsäure in geringstem Maße von Wolle aufgenommen.

Schon in der ersten Mitteilung konnte gesagt werden, daß zwischen der Stärke der Säuren und ihrer Adsorbierbarkeit keine Proportionalität besteht, da konstatiert worden war, daß Salpetersäure stärker als Salzsäure, Oxalsäure stärker als Schwefelsäure adsorbiert wird und die doch recht verschieden

¹ Die weitere Verwertung des in den obigen Tabellen enthaltenen Materials wird in der nächsten Mitteilung erfolgen.

starken Säuren von analoger Konstitution: Bernsteinsäure und Adipinsäure eine etwa gleich große Adsorbierbarkeit besitzen. Aus der obigen vervollständigten Adsorptionsreihe ist weiters ersichtlich, daß bei den ungefähr gleich starken Säuren: Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure die Aufnahme durch Wolle mit steigendem Molekulargewicht zunimmt, während bei den zweibasischen Fettsäuren mehr ihre Stärke für die Größe der Adsorbierbarkeit maßgebend zu sein scheint. Bei Bernsteinsäure und Adipinsäure scheint wieder das Molekulargewicht von größerem Einflusse zu sein.

Es kann aber doch nicht übersehen werden, daß im großen und ganzen starke Säuren stärker als schwache Säuren adsorbiert werden und es wäre daher immerhin möglich, daß der Dissoziationsgrad einer Säurelösung die Größe der Adsorption beeinflußt und nur durch den gleichzeitigen Einfluß anderer Faktoren diese Wirkung verdeckt wird. Nachweisbar ist dieselbe aber nicht, wie aus dem folgenden zu sehen ist.

Wenn man für die in den Tabellen I, II, III, V, VI der ersten Mitteilung angeführten Säurelösungen, welche für die Adsorptionsversuche verwendet worden sind, den Dissoziationsgrad und daraus die vor der Adsorption vorhanden gewesenen Mengen von dissoziierter und nicht dissoziierter Säure berechnet und diese Zahlen mit jenen Säuremengen vergleicht, welche (die gleiche Menge) Wolle aus den betreffenden Lösungen aufgenommen hatte, so zeigt sich, daß zwischen diesen Werten keinerlei Beziehungen bestehen.

Man erkennt weiter, daß der Unterschied der adsorbierten Säuremengen immer viel geringer ist als der Unterschied zwischen der Stärke der betreffenden Säuren. Es sei hierfür nur ein Beispiel angeführt, und zwar ein solches, welches zwei Säuren von gleicher Konstitution betrifft: Oxalsäure ist etwa zehnmal so stark wie Bernsteinsäure; die Adsorbierbarkeit der beiden Säuren verhält sich aber etwa wie 3 : 1.

Wenn weiters die Wasserstoffionkonzentration einer Säurelösung maßgebend für die Größe der Adsorption wäre, dann müßte aus isohydrischen Lösungen — unter sonst gleichen Umständen — wenigstens annähernd gleich viel Säure adsorbiert werden. Auch das ist nicht der Fall, wie aus der folgenden

Tabelle ersehen werden kann, in welcher die in einer Horizontalreihe angeführten Lösungen von Salzsäure und Schwefelsäure die gleiche Wasserstoffionkonzentration besitzen.¹

Adsorption aus isohydrischen Lösungen.

Tabelle VII.

Nr. des Ver- suches	Menge		Salzsäure		Schwefelsäure	
	der Wolle	der Flotte	an- gewendet	adsorbiert in Prozent	an- gewendet	adsorbiert in Prozent
1	5 g	250 cm ³	0·05 g	62	0·082 g	84
2	»	»	0·1	56	0·176	70
3	»	»	0·25	39	0·488	36
4	»	»	0·5	24	1·090	21

Wie man aus der Tabelle ersieht, werden aus isohydrischen Lösungen von Salzsäure und Schwefelsäure sehr verschiedene Mengen von Säure aufgenommen, die nur von der Gesamtsäurekonzentration der angewendeten Lösungen abhängig sind.

Um auch den Einfluß der Verschiedenheit des Anions auszuschalten, wurden endlich noch Versuche mit Lösungen ein und derselben Säure von gleicher Konzentration, aber verschiedenem Dissoziationsgrad gemacht: Es wurden gleich starke Lösungen von Salzsäure mit und ohne Zusatz von Chlornatrium mit Wolle zusammengebracht und bestimmt, wie viel Säure in jedem einzelnen Falle durch Adsorption aus den Lösungen verschwindet. Um den Dissoziationsgrad der Säurelösung möglichst stark zu verändern, wurden recht erhebliche Mengen von Chlornatrium angewendet. Dies bedingte eine andere Arbeitsweise in analytischer Beziehung; es mußte die zu den Titrationen verwendete Lauge statt auf reine Salzsäure auf eine solche eingestellt werden, welche ebensoviel Chlornatrium enthielt wie jene Lösungen, die zu den Adsorptions-

¹ Die Berechnung dieser Werte ist von meinem Assistenten, Herrn Dr. Fischl, ausgeführt worden.

versuchen angewendet wurden. Auch war die durch den Salzzusatz bedingte Volumvermehrung zu berücksichtigen. Bei dieser Arbeitsweise und bei Anwendung von gleichen Mengen von Methylorange als Indikator können solche Bestimmungen mit befriedigender Genauigkeit ausgeführt werden. Die übrigen Details sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle VIII.

Nr. des Ver- suches	Menge		Angewendet		Gramm HCl	
	der Wolle	der Flotte	Gramm HCl	Gramm NaCl	in Flotte geblieben	adsorbiert
1	5 g	250 cm^3	0·4942	0	0·3702	0·124
2	»	260	0·4942	33	0·3522	0·142
3	»	276	0·4942	76	0·3513	0·1429

Die Versuche haben also ergeben, daß aus einer Lösung von rund 0·5 g HCl pro 250 cm^3 weniger Säure als aus einer gleich starken Salzsäurelösung, welche auch noch 33 g NaCl enthält, adsorbiert wird und daß bei Verdoppelung der angegebenen Chlornatriumkonzentration keine weitere Änderung in der Adsorption der Säure eintritt.

Bei geringem Salzzusatz findet keine Änderung der Adsorption statt, wie ein Versuch mit Schwefelsäure und Natriumsulfat gezeigt hat:

Tabelle IX.

Nr. des Ver- suches	Menge		Angewendet		Adsorbiert Gramm H_2SO_4
	der Wolle	der Flotte	H_2SO_4 in Gramm	Na_2SO_4 in Gramm	
1	5 g	250 cm^3	0·5	0	0·1785
2	»	»	0·5	1	dieselbe Menge

Wenn man nun auch nichts Sicheres über die Änderung sagen kann, welche der Dissoziationsgrad der obigen Säurelösungen durch den Zusatz von Neutralsalz erlitten hat, so sprechen doch auch diese Versuche für die Richtigkeit des Satzes, daß der Dissoziationsgrad einer Säurelösung keinen nachweisbaren Einfluß auf die Adsorption ausübt.

Eine teilweise Erklärung für die Tatsache, daß doch im allgemeinen sehr starke Säuren stärker als schwache Säuren adsorbiert werden, kann man in den Beziehungen finden, die zwischen Leitfähigkeit und innerer Reibung bestehen. Nach R. Reyher¹ entspricht nämlich eine große Leitfähigkeit einer schwachen inneren Reibung und umgekehrt. Zwischen innerer Reibung und Adsorption besteht aber sicher ein bestimmter Zusammenhang, wie am Schlusse dieser Abhandlung gezeigt werden wird.

Erwähnt sei hier noch, daß die Adsorption von Salzsäure aus salzhaltigen Lösungen viel langsamer als bei Anwendung von reinen Säurelösungen vor sich geht. So war bei den Versuchen Nr. 2 und 3 in Tabelle VIII nach 6 Stunden erst die Hälfte der schließlich adsorbierten Säuremenge von der Woile aufgenommen worden.

Was die Beziehungen zwischen anderen Eigenschaften der Säuren, beziehungsweise ihrer wässerigen Lösungen und ihrer Adsorbierbarkeit anbelangt, so ist man bisher über Vermutungen nicht hinausgekommen. Derartige Beziehungen sind ja überhaupt, also auch bei anderen Stoffen nur bezüglich der Kompressibilität nachgewiesen worden (siehe weiter unten), wenn man auch mit vollem Rechte sagen konnte, daß die Adsorbierbarkeit einer Substanz von den Eigenschaften der Lösung, in welcher sie zur Adsorption angewendet wird, in hohem Maße abhängig sein muß. Da nun viele Eigenschaften der Lösungen, wenn nicht alle, in einem Zusammenhange miteinander stehen, so konnte erwartet werden, daß auch die Adsorption einer Säure aus einer wässerigen Lösung mit mehreren Eigenschaften derselben in Beziehung stehen müsse.

¹ Zeitschrift für physik. Chemie, 2 (1888), 744.

Mit Hilfe des in der Literatur vorgefundenen Tatsachenmaterials war es nun tatsächlich möglich, eine Reihe solcher Beziehungen aufzudecken.

Oberflächenspannung und Adsorption.

Daß zwischen Adsorption und Oberflächenspannung eine Beziehung bestehen müsse, ist zuerst von Willard Gibbs¹ und unabhängig von diesem von G. Quincke² ausgesprochen worden. Das sogenannte »Gibbs'sche Theorem« besagt, daß gelöste Stoffe, welche die Oberflächenspannung des Lösungsmittels gegenüber einer anderen Phase - z. B. einem festen Körper - erniedrigen, die Tendenz haben, sich in der Grenzschichte zu konzentrieren. Daraus kann man folgern, daß solche Stoffe adsorbiert werden, und zwar um so stärker, je stärker die durch dieselben bewirkte Oberflächenspannungserniedrigung ist. Dieses Theorem ist in neuerer Zeit von H. Freundlich in sehr konsequenter Weise für das Verständnis der Adsorptionserscheinungen verwertet worden; eine Bestätigung durch das Experiment hat es aber bisher nicht erfahren.

Die in dieser Absicht von Lewis³ ausgeführten Untersuchungen haben starke Abweichungen zwischen den beobachteten und den berechneten Werten für die Adsorption ergeben.

Für den Fall der »Adsorption in Lösung« ist das Gibbs'sche Theorem nicht direkt anwendbar, weil es zurzeit unmöglich ist, die hierbei in Betracht kommende Größe, nämlich die zwischen Adsorbens und Lösung bestehende Oberflächenspannung zu messen. Man hat nun auch gedacht, daß zwischen Adsorption und der Oberflächenspannung der zur Anwendung kommenden Lösung gegen Luft eine solche Beziehung bestehen könnte, wie sie im Gibbs'schen Theorem zum Ausdrucke gebracht erscheint. Aber auch hier ist man zu sehr widersprechenden

¹ Thermodynamische Studien, übersetzt von Wilh. Ostwald, Leipzig 1892; siehe auch Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, p. 428.

² Wiedemann's Ann. der Physik und Chemie, 1877, p. 145.

³ Zeitschrift für Kolloidchemie, III, p. 93; Zeitschrift für physik. Chemie, 75 (1910), 129.

Resultaten gekommen. So haben P. Rona und L. Michaelis¹ gefunden, daß Traubenzucker und Rohrzucker durch Kohle gut adsorbiert werden, obgleich sie die Oberflächenspannung des Lösungsmittels gegen Luft nicht erniedrigen. Und auch J. Traube² konnte aus seinen eingehenden Studien über den »Haftdruck« und anderen Eigenschaften von Lösungen nur folgern, daß »im großen und ganzen Haftdruck (= Oberflächenspannungserniedrigung) und Adsorption parallel gehen«. Dieser Parallelismus besteht aber bei Annahme seiner »Adsorptionskoeffizienten« nur bei Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure.

Betrachtet man aber seine auf p. 891 befindliche Tabelle für die molekularen Haftdrucke, welche nach Traube identisch sind mit den molekularen Oberflächenspannungserniedrigungen, dann findet man einen, bis auf Ameisensäure, vollkommenen Parallelismus mit der Adsorbierbarkeit von Säuren durch Wolle, welche in der früher gegebenen Adsorptionsreihe zum Ausdrucke gebracht worden ist:

Oberflächenspannungserniedrigung (Haftdruck) nach Traube für die Mineralsäuren:



Adsorptionsreihe dieser Säuren:



Oberflächenspannungserniedrigung nach Traube für die einbasischen Fettsäuren:

Buttersäure > Propionsäure > Essigsäure > Ameisensäure;

Adsorptionsreihe dieser Säuren:

Ameisensäure > Buttersäure > Propionsäure > Essigsäure.

Es muß also tatsächlich zwischen der Oberflächenspannung einer Lösung und der Adsorbierbarkeit der gelösten Substanz

¹ Chem. Zentralbl., 1909, I, p. 1376.

² Verhandlungen der Deutschen physik. Gesellschaft 1908, p. 880.

die schon erwähnte Beziehung bestehen, daß nämlich die Adsorbierbarkeit einer Substanz um so größer ist, je mehr sie die Oberflächenspannung des Lösungsmittels gegen Luft erniedrigt.¹

Das abweichende Verhalten der Ameisensäure wird weiter unten besprochen werden.

Auch die schon mehrfach² konstatierte Tatsache, daß bei gleichzeitiger Einwirkung zweier Substanzen auf ein Adsorbens, die schwächer adsorbierbare von der anderen gewissermaßen verdrängt wird, steht mit der Fähigkeit dieser Substanzen, die Oberflächenspannung des betreffenden Lösungsmittels zu erniedrigen, in engem Zusammenhange. Es folgt dies unmittelbar aus den Ergebnissen der von Quincke³ ausgeführten Untersuchungen über die Ausbreitung von Flüssigkeiten auf festen Körpern. Quincke sagt hierüber folgendes: »Flüssigkeiten, die in jedem Verhältnis miteinander mischbar sind, lassen sich in bezug auf jeden bestimmten festen Körper in eine bestimmte Reihenfolge bringen, geordnet nach der Größe der Kapillaritätskonstanten oder Oberflächenspannungen der gemeinschaftlichen Grenze von dem festen Körper und der betreffenden Flüssigkeit. Jede Flüssigkeit wird von einer in dieser Reihe tiefer stehenden verdrängt. Die Reihenfolge ändert sich aber mit der Natur des festen Körpers«. —

In scheinbarem Widerspruche zu der oben gegebenen Schlußfolgerung, betreffend die Beziehung zwischen Adsorption und Oberflächenspannung steht die Tatsache, daß einbasische Fettsäuren trotz ihrer Fähigkeit, die Oberflächenspannung von Wasser stark zu erniedrigen, im allgemeinen viel schwächer als Mineralsäuren adsorbiert werden, welche ihrerseits die Oberflächenspannung von Wasser nur wenig herabsetzen.

¹ Daß bei dieser Schlußfolgerung die Anwendung des Wortes »Adsorbierbarkeit« nicht ganz korrekt ist, wird weiter unten besprochen werden.

² Siehe die erste Mitteilung, p. 672. Die dort auf p. 674 gemachte Angabe, daß bei Anwendung von sehr geringen Säurekonzentrationen die Aufnahme von Schwefelsäure durch Salzsäure befördert, statt gehemmt wird, erscheint mir recht auffallend und wird daher noch kontrolliert werden müssen.

³ L. c., p. 174.

Solchen Widersprüchen, die es bisher unmöglich gemacht hatten, einen Zusammenhang zwischen Oberflächenspannungs-erniedrigung und Adsorption zu finden, wird man jedenfalls auch bei dem Studium der Abhängigkeit der Adsorption von anderen Eigenschaften der adsorbierbaren Substanzen, beziehungsweise ihrer Lösungen begegnen. Denn bei der Adsorption werden eben mehrere Eigenschaften der angewendeten Substanzen und ihrer Lösungen zur Geltung kommen, und es ist denkbar, daß die Wirkung einer die Adsorption befördernden Eigenschaft durch die entgegengesetzte Wirkung einer anderen gehemmt oder vielleicht ganz aufgehoben wird. Solche Beziehungen werden daher noch am ehesten dann gefunden werden können, wenn man, wie es in der vorliegenden Untersuchung geschehen ist, zunächst nur solche Substanzen in Betracht zieht, welche miteinander viel Ähnlichkeit haben. Und selbst hier, bei der Gruppe der Säuren, hat es sich gezeigt, daß Mineralsäuren mit den Fettsäuren nicht ohne weiteres verglichen werden dürfen.

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.

Es kommt hier aber noch ein sehr wichtiger Umstand in Betracht, welcher bisher keine Berücksichtigung finden konnte, weil man die Adsorption als einen einheitlichen Vorgang aufgefaßt hatte. Nachdem sie aber jetzt als ein dualistischer Vorgang erkannt ist,¹ wird man zu berücksichtigen haben, daß die Zahlen, welche die Menge der von einem Adsorbens aufgenommenen Substanz angeben, aus zwei (heute noch nicht bestimmbar) Faktoren bestehen, von welchen der eine dem vom Adsorbens gelösten, der andere dem adsorbierten Anteil entspricht. Wenn demnach zwei Substanzen von ein und demselben Adsorbens in gleich großen Mengen aufgenommen werden, so kann man jetzt nicht mehr sagen, daß sie auch eine gleich große Adsorbierbarkeit besitzen. Möglicherweise ist nur die eine dieser Substanzen stark «adsorbiert» worden, die

¹ Siehe die zweite Mitteilung, Monatshefte für Chemie (1911).

zweite aber hauptsächlich in Form einer starren Lösung im Adsorbens enthalten. Da aber Lösung und Adsorption, trotz aller Ähnlichkeit, doch zwei verschiedene Vorgänge sind, so werden sie auch wahrscheinlich von den Eigenschaften der in Betracht kommenden Stoffe in verschiedener Weise beeinflusst werden.

Von diesem neuen Gesichtspunkt aus wird es vielleicht möglich sein, einen tieferen Einblick in den Zusammenhang, der zwischen Adsorbierbarkeit und anderen Eigenschaften der Stoffe besteht, zu gewinnen, während man heute eigentlich nur von Beziehungen dieser Eigenschaften zu der Aufnahmefähigkeit eines Adsorbens für den betreffenden Stoff sprechen kann.

Der Kürze halber wird im folgenden zur Bezeichnung des ganzen Vorganges, der sich aus »Adsorption« und »Lösung« zusammensetzt, das Wort »Sorption«, entsprechend einem von Mc. Bain¹ gemachten Vorschlag, gebraucht werden.

Man wird also auch an Stelle des bei Besprechung des Einflusses der Oberflächenspannung gebrauchten Ausdruckes »Adsorbierbarkeit« das Wort »Sorbierbarkeit« zu setzen haben.

Adsorption und Kompressibilität.

Daß zwischen Adsorption und Kompressibilität eine Beziehung bestehen muß, ist an und für sich recht wahrscheinlich, da ja die Adsorption als eine Verdichtung einer Substanz auf der Oberfläche des als Adsorbens wirkenden Körpers aufgefaßt wird. Es ist auch schon bekannt, daß Gase um so stärker adsorbiert — korrekter gesagt »sorbiert« — werden, je leichter sie zu verdichten sind,² und von Arrhenius³ ist erst kürzlich aus dem von Amagat ermittelten Verhalten von Äther, Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei der Kompression der Schluß gezogen worden, daß dieselbe Differentialgleichung, durch welche man den Verlauf von Adsorptionen darstellen kann, auch für

¹ Zeitschrift für physik. Chemie, 68, p. 471.

² H. Freundlich, Kapillarchemie, p. 96.

³ Das Hauptgesetz der Adsorptionserscheinungen, p. 33. Meddelanden fran K. Vetenskaps Akad. Nobelinstitut, Bd. 2, Nr. 7, 1911.

die Erscheinungen bei der Kompression von Flüssigkeiten Geltung hat.

Endlich haben schon vor längerer Zeit W. C. Röntgen und J. Schneider¹ bewiesen, daß auch zwischen der Oberflächenspannung von Lösungen und deren Kompressibilität eine nahe Beziehung besteht. Sie bestimmten die relativen Werte der scheinbaren Kompression und finden, daß »innerhalb jeder Gruppe, der Flüssigkeit mit der kleineren molekularen Kompressibilität, die größere Oberflächenspannung zukommt«.

Nachdem nun früher das Bestehen einer Beziehung zwischen Oberflächenspannungserniedrigung und Sorbierbarkeit nachgewiesen worden ist, so konnte man erwarten, daß eine solche auch zwischen der letzteren und der Kompressibilität vorhanden sei. Demnach müßte also eine größere Kompressibilität einer Lösung auch eine stärkere Aufnahme des gelösten Stoffes durch ein Adsorbens zur Folge haben und umgekehrt. Tatsächlich ergibt die Anordnung der Anionen von Alkalisalzen und Säuren in bezug auf Kompressibilität nach Röntgen und Schneider (l. c.) die Reihe:



welche mit der früher angeführten »Adsorptionsreihe« (korrekter gesagt: Sorptionsreihe) für die Aufnahme von Mineralsäuren durch Wolle vollkommen übereinstimmt.

Damit ist auch für eine »Sorption in Lösung« der experimentelle Nachweis erbracht, daß zwischen der Aufnahme des gelösten Stoffes und der Kompressibilität der Lösung die erwähnte Beziehung besteht und man kann kaum daran zweifeln, daß auch zwischen Kompressibilität und Adsorption ein solcher Zusammenhang existiert.

Man wird aber zu berücksichtigen haben, daß bei der Adsorption auch noch die Natur des Adsorbens mit ins Spiel kommt,² die hierbei, entgegen der von H. Freundlich ver-

¹ Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie, 29 (1886), p. 165.

² Siehe diesbezüglich van Bemmelen, »Die Adsorption«, Gesammelte Abhandlungen, p. 423, 407, 103, 104; J. Traube, l. c. p. 884; M. W. Travers, Zeitschrift für physik. Chemie, 61 (1908), p. 241; Georgievics, Monatshefte für Chemie (1911), p. 669.

tretenen Ansicht, von einer Bedeutung ist, die heute noch nicht abgeschätzt werden kann.

Sorption und innere Reibung.

Nach R. Reyher¹ bedingen starke Mineralsäuren eine sehr schwache, einbasische Fettsäuren dagegen eine starke innere Reibung. Da nun zufolge der früher mitgeteilten Versuche² die starken Mineralsäuren stark, die einbasischen Fettsäuren 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 auch innerhalb der Gruppe der (untersuchten) Mineralsäuren volle Gültigkeit, denn die von Reyher für die Zunahme der inneren Reibung von Salzlösungen angegebene Anionenreihe (l. c.):



stimmt, wie man sieht, mit der Sorptionsreihe der Säuren (in bezug auf Wolle) vollkommen überein.

Überraschenderweise führt aber der Vergleich der von Reyher für die Anordnung der einbasischen Fettsäuren nach ihrer inneren Reibung gegebenen Reihe:

Buttersäure > Propionsäure > Essigsäure > Ameisensäure
mit der Sorptionsreihe:

Ameisensäure > Buttersäure > Propionsäure > Essigsäure,
wenn man Ameisensäure beiseite läßt, zu einer gerade entgegengesetzten Schlußfolgerung!

Es könnte nun sein, daß »Adsorption« und »Lösung« von der inneren Reibung in entgegengesetztem Sinne beeinflusst

¹ Zeitschrift für physik. Chemie, 2 (1888), p. 744.

² I. Mitteilung, l. c.

³ Die Daten für SO_4' sind einer Arbeit von J. Wagner, Zeitschrift für physik. Chemie, 5 (1890), p. 31, entnommen

werden, in welchem Falle das Verhältnis zwischen Adsorbierbarkeit und Löslichkeit (in der Wolle) bei Fettsäuren ein anderes als bei Mineralsäure 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 Ausnahmstellung ein. Eine Erklärung hierfür kann weder in der inneren Reibung noch der Oberflächenspannung ihrer Lösungen gefunden werden. Denn diese zwei Eigenschaften stufen sich bei den einbasischen Fettsäuren ganz regelmäßig ab; sowohl die innere Reibung wie auch die Oberflächenspannungserniedrigung wird bei diesen Säuren mit abnehmendem Molekulargewicht allmählich kleiner, ohne daß bei Ameisensäure ein Sprung bemerkbar wäre. Sie müßte demnach, wenn die Sorbierbarkeit nur von der inneren Reibung und der Oberflächenspannungserniedrigung abhängig wäre, schwächer als Essigsäure sorbiert werden. Tatsächlich ist aber ihre Sorbierbarkeit auffallend größer als die der anderen einbasischen Fettsäuren.

Man ersieht hieraus recht deutlich, daß weder innere Reibung noch Oberflächenspannungserniedrigung einen ausschlaggebenden Einfluß auf den Vorgang der Sorption ausüben.

Die relative Sorbierbarkeit der Ameisensäure entspricht aber gut der Stellung, welche sie in bezug auf ihre Stärke als Säure einnimmt, so daß man trotz der in den ersten Blättern dieser Abhandlung mitgeteilten Versuche immer wieder zu der Vermutung gedrängt wird, daß die Stärke einer Säure doch von Bedeutung für ihre Sorbierbarkeit sein müsse.

Sorbierbarkeit und Beeinflussung der Löslichkeit, Gelbildung und Quellung.

Nach G. Geffken¹ erniedrigen Nitrate die Löslichkeit am wenigsten, dann folgen der Reihe nach J' , Br' , Cl' , SO_4' . Wir haben also wieder dieselbe Aufeinanderfolge der Anionen, wie

¹ Zeitschrift für physik. Chemie, 49 (1904), p. 284.

in der Sorptionsreihe der Säuren für Wolle. Je geringer demnach die Löslichkeitserniedrigung, um so größer die Sorption.

Eine ganz ähnliche Reihe der Anionen von Salzen haben Hofmeister und Pauli¹ für kolloide Lösungen aufgestellt.

Auch die Beeinflussung der Gelbildung und Quellung (bei Gelatine) kann man mit der Sorbierbarkeit in Zusammenhang bringen. Ordnet man die Anionen nach ihrer Fähigkeit, die Quellung einerseits, die Gelbildung andererseits zu befördern, so erhält man folgende Reihen:²

Beförderung der Quellung: $\text{NO}_3' > \text{Cl}' > \text{SO}_4'$;

Beförderung der Gelbildung: $\text{NO}_3' < \text{Cl}' < \text{SO}_4'$.

Auch diese entsprechen, wie man sieht, der Sorptionsreihe.

Je mehr demnach eine Säure die Quellung begünstigt, um so mehr wird sie von Wolle sorbiert. Für die Gelbildung gilt das Umgekehrte.

Sorption und Plasmolyse und Beeinflussung der Nerven- und Muskelerregbarkeit.

Die weitgehende Bedeutung, welche die Konstatierung von Beziehungen zwischen Sorption und anderen Eigenschaften besitzt, ergibt sich aus dem Umstande, daß auch die Ordnung der Anionen in bezug auf die »isotonischen Koeffizienten« einerseits, die Beeinflussung der Nerven- und Muskelerregbarkeit andererseits Reihen ergibt, welche mit der Sorptionsreihe der Säuren übereinstimmt. Für die durch plasmolytische Versuche ermittelten isotonischen Koeffizienten (für Alkalisalze) ergibt sich nach De Vries³ die Anionenreihe:

$$\text{NO}_3' < \text{Cl}' < \text{SO}_4';$$

nach Höber⁴ gilt für die Erhaltung der Nervenirregbarkeit die Reihe:

$$\text{Br}' < \text{Cl}' < \text{SO}_4'$$

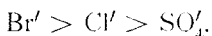
¹ Höber, Physikalische Chemie der Zelle, II. Aufl., p. 241.

² Ibid., p. 255.

³ Zeitschrift für physik. Chemie, 3 (1889), p. 109.

⁴ L. c., p. 277.

und für die Möglichkeit der Muskeleerregbarkeit die Reihe:



Wenn man diese Übereinstimmung nicht als eine zufällige betrachten will, so wäre hiermit ein experimenteller Nachweis des Zusammenhanges zwischen Sorbierbarkeit und den genannten physiologischen Wirkungen erbracht.

Es haben sich also eine Reihe von Beziehungen zwischen Sorption und einer Anzahl von Eigenschaften der Säuren beziehungsweise ihrer wässerigen Lösungen ergeben und es wird hoffentlich bald möglich sein, auch den Einfluß, welchen diese Eigenschaften auf die Adsorption selbst ausüben, zu erkennen.

An die geehrten Fachgenossen sei die Bitte gerichtet, mir dieses Arbeitsgebiet für eine Zeit überlassen zu wollen.

Meinem Assistenten, Herrn Dr. Siegfried Fischl, danke ich auch an dieser Stelle für die Hilfe, die er mir bei den vielen Rechnungen, die zu machen waren, geleistet hat.