download unter www.biologiezentrum.at

Über Adsorption in verdünnten Lösungen.

Von E. Klein.

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der deutschen Universität Prag.

Einleitung.

Die Adsorptionserscheinungen, an sich schon seit dem 18. Jahrhundert bekannt, sind in den letzten Jahrzehnten Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Forschungen gewesen, ohne daß es bis heute gelungen wäre, eine vollkommen stichhaltige Theorie für sie aufzustellen. Die ältere Literatur findet sich in Ostwalds Lehrbuch der allgemeinen Chemie[1]). Später war es vor allem Freundlich[2]), dessen Arbeiten sowohl nach der experimentellen als auch theoretischen Seite hin besonders ausgedehnt sind. Er gelangt, vom Gibbsschen Adsorptionsgesetz und einer Annahme über die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration ausgehend, zu dem bekannten Ausdrucke:

$$\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{p},$$

wo $\frac{x}{m}$ die Konzentration im Absorbens c die Konzentration des nicht adsorbierten Teiles nach Einstellung des Gleichgewichtes, β und $\frac{1}{p}$ Konstanten sind. Letztere liegt meistens zwischen 0·2 und 0·5 und ist keine rationale Zahl. Auf dieselbe Form läßt sich, gewisse Bedingungen vorausgesetzt, auch die Kroekersche Formel:

$$\lambda = \frac{v}{m} \cdot \ln \frac{a}{a - x}$$

bringen, wie Freundlich gezeigt hat, und zwar durch Reihenentwicklung und Vernachlässigung der höheren Glieder. In letzterer Formel bedeutet a die Gesamtmenge des gelösten Stoffes, v das Flüssigkeitsvolumen, x die adsorbierte Menge und m die Menge des Adsorbens. Es soll hier nicht unerwähnt bleiben, daß sich schon Freundlich selbst gewissen Einschränkungen und Vorbehalten bei der theoretischen Ableitung seiner Formel gegenüber

---

[1]) II, 3, S. 217, Leipzig 1906.
[2]) Ztschr. f. phys. Chem. 57, 385. Kapillarchemie, II. Auflage, Leipzig 1922.

download unter www.biologiezentrum.at

nicht verschließt. Der obigen zweikonstantigen Potenzformel (die vielfache Bezeichnung der Formel als „Exponentialformel" entspricht nicht dem mathematischen Sprachgebrauche und ist irreführend) analog gebaute Formeln wurden schon früher mehrfach verwendet, z. B. von Boedecker[3]), der indessen, abgesehen davon, daß er irrtümlich statt der Endkonzentration die Anfangskonzentration einsetzt, nur den speziellen Fall $p = 2$ betrachtet, N. O. Witt, C. G. Schmidt, F. W. Küster, G. von Georgiewicz, Walker u. a.[4]). Auch bei diesen Versuchen wurde meistens getrachtet, die Ergebnisse durch eine Formel mit ganzzahligem p darzustellen. Die angeführte Potenzformel hatte sich im Laufe der Zeit derart allgemein eingebürgert, daß man umgekehrt, bei Erscheinungen, die sich durch sie darstellen ließen, auf Adsorption schloß. Die Gleichung liefert, logarithmiert die analytische Form einer Geraden. Sie fordert, daß die Adsorption bei unbegrenzter Zunahme der Konzentration des nicht adsorbierten Teiles ebenfalls unbegrenzt sei, was jedoch später von vielen Forschern nicht angenommen wurde. Letztere nehmen an, daß der adsorbierte Stoff schichtenweise um die Oberfläche des Adsorbens gelagert sei, die adsorbierende Kraft jedoch sich nur auf eine beschränkte Zahl dieser Schichten erstrecken könne, so daß die Adsorption bei endlichen Konzentrationen aufhört. Diese maximal adsorbierbare Menge ist bekannt als der Sättigungswert. Von solchen Grundanschauungen geleitet, kommt G. C. Schmidt[5]) zu einer Gleichung der Adsorptionsisotherme von der Gestalt

$$C\left(\frac{a}{v}\right) = \ln \frac{S}{S - x} - Ax,$$

wo S den Sättigungswert, x die adsorbierte Menge, a die Gesamtmenge der gelösten Substanz, v das Volumen und A und C Konstanten bedeuten. Arrhenius[6]) stellt eine hauptsächlich für tiefere Temperaturen geltende Formel auf mit bloß einer Konstanten:

$$\log \frac{s}{s - x} - 0{\cdot}4343 \frac{x}{s} = \frac{1}{k} \cdot c,$$

wo s wieder den Sättigungswert, x die Konzentration im Adsorbens und c den Druck des adsorbierten Gases oder osmotischen Druck der Lösung vorstellen. In der letzten Zeit versuchten Polanyi[7]) und Eucken[8]) tiefer in das Wesen der Adsorption einzudringen, wobei sie elektrischen Wirkungen eine entscheidende Rolle zuweisen. Speziell bei der Adsorption aus konzentrierteren Lösungen muß, wie Williams[9]) betonte, der Umstand berück-

---

[3]) Zitiert bei van Bemmelen, Die Adsorption, Dresden 1910, S. 110.
[4]) Ostwald, Lehrbuch d. allg. Chemie, II. Auflage, II, 3, S. 217.
[5]) Ztschr. phys. Chem., 74, 689.
[6]) Meddel. f. k. Vet. Akad. Nobelinst. 2, 1911, Nr. 7.
[7]) Ztschr. f. Elektroch. 26, 370.
[8]) Ztschr. f. Elektroch. 28, 6.
[9]) Meddel. f. k. Vet. Akad. Nobelinst. 1913, Nr. 27.

sichtigt werden, daß neben dem gelösten Stoffe auch das Lösungsmittel adsorbiert wird und daß das Volumen der Lösung vor und nach der Adsorption streng genommen nicht mehr gleich gesetzt werden darf, was man bei verdünnten Lösungen praktisch außer acht lassen darf. Wichtig ist ferner das Auseinanderhalten von reiner Adsorption und sogenannter Sorption. Wie zahlreiche Versuche lehren, tritt bei reiner Adsorption das Gleichgewicht sehr rasch ein. Wo letzteres nicht beobachtet wird, muß man außer der reinen Adsorption noch eine langsame Diffusion des Adsorptives in das Innere des Adsorbens, die Bildung einer festen Lösung annehmen, vorausgesetzt, daß keine rein chemischen Einwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorptiv nachgewiesen werden können. Reine Adsorption und Diffusion in das Innere des Adsorbens werden zusammengenommen als Sorption bezeichnet.

Von experimentellen Arbeiten sind vor allem wieder diejenigen Freundlichs[10]) zu erwähnen, der bei seinen zahlreichen Versuchen eine allgemein befriedigende Übereinstimmung mit der Potenzformel findet. G. C. Schmidt[11]) hat seine Formel an der Adsorption von Essigsäure durch Tierkohle in sehr ausgedehntem Konzentrationsbereiche geprüft und findet die Formel als auch die tatsächliche Existenz des Grenzwertes bestätigt, allerdings ohne Berücksichtigung der Adsorption des Lösungsmittels in konzentrierteren Gebieten. Wichtig sind ferner die sorgfältigen Versuche Miß Homfrays[12]) und Titofs[13]) über Adsorption von Gasen an Tierkohle, an denen Arrhenius seine Formel prüft, desgleichen Polanyi seine theoretischen Erörterungen. Georgiewicz und Dietl[14]) untersuchten hauptsächlich das Verhalten von Wolle als Adsorbens in Säurelösungen und kommen zu dem Schlusse, daß hier Sorption vorliege.

Bei genauerer Durchsicht der experimentellen Arbeiten findet man häufig auffällig regelmäßig wiederkehrende, in der gleichen Richtung liegende Abweichungen, die wohl über die Grenzen der Versuchsfehler hinausgehen und auf welche teilweise schon früher in der Literatur hingewiesen wird. Es handelt sich hier hauptsächlich um die Freundlichschen Messungen. Man bemerkt bei den Kurven im logarithmischen Netze sehr oft eine sanfte konkave Krümmung gegen die Abszissenachse, und gerade dort, wo dies nicht ausgesprochen der Fall ist, wäre man geneigt, an Versuchsfehler zu glauben. Betrachtet man z. B. die Kurve der Essigsäure bei Freundlich, so findet man jedenfalls keine regelmäßige Krümmung. Gerade hier jedoch sind die Versuchsfehler groß, da die Essigsäure, mit Ausnahme der Ameisensäure, bei

---

[10]) loc. cit.
[11]) loc. cit.
[12]) Ztschr. phys. Chem. 74, 129.
[13]) Ztschr. phys. Chem. 74, 641.
[14]) Ztschr. phys. Chem. 87, 669, Kolloidchem. Beihefte 6, 127.

download unter www.biologiezentrum.at

der übrigens chemische Einwirkung mit dem Adsorbens stattfindet, die am schwächsten adsorbierte Fettsäure ist. Diese Fehler kommen natürlich vor allem in konzentrierteren Gebieten in Betracht. Die höheren, stärker adsorbierten Fettsäuren zeigen jedoch schon die auffällige konkave Krümmung. Zweck der vorliegenden Arbeit war es, über diese Verhältnisse, sowie überhaupt über die Verhältnisse in stark verdünnten Lösungen experimentell soweit als möglich Klarheit zu gewinnen und sie wurden deshalb mit größter Sorgfalt und Präzision ausgeführt. Möglichst verdünnte Lösungen wurden gewählt, weil hier die Adsorption des Lösungsmittels praktisch konstant bleibt, als Adsorbens wurde Tierkohle gewählt. Gemessen wurden 8 Fettsäuren von der Essigsäure bis zur Capronsäure samt Isomeren. Sie wurden hauptsächlich deshalb gewählt, weil über ihre Dissoziationsverhältnisse völlige Klarheit herrscht und sie sich für die Versuchsart, die hier zur Anwendung kam, der Bestimmung der Konzentration der Lösung aus dem elektrischen Leitvermögen, wohl am besten eignen.

Reinigung des Adsorbens.

Die bei den ersten Versuchen als Adsorbens verwendete Tierkohle stammte aus dem hiesigen pharmakologischen Institute. Zwecks ihrer Reinigung wurde sie zunächst einige Stunden lang mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht, mit destilliertem Wasser mehrmals abdekantiert und schließlich auf der Nutsche abgesaugt. Hierauf wurde ständig siedendes destilliertes Wasser durchgesaugt, um die Hauptmenge der in der Kohle noch vorhandenen Säure und der gebildeten Salze zu entfernen. Dann wurde die Kohle stets gleichzeitig in 4 Portionen in Jenaer Glaskolben von 2—3 Liter Inhalt mit destilliertem Wasser ausgekocht, abgesaugt und dieses Verfahren etwa 20 mal wiederholt, bis die Leitfähigkeit des abgesaugten Waschwassers auf die des Wassers vor Berührung mit der Kohle gesunken war und hierauf im Trockenschranke bei 200° getrocknet. Nach dem Trocknen wieder überprüft, zeigte sich, daß die Leitfähigkeit des abfließenden Waschwassers wieder bedeutend gestiegen war und zwar von $3{\cdot}8 \times 10^{-6}\,\Omega^{-1}$ auf $63 \times 10^{-6}\,\Omega^{-1}$. Dies kann wohl nur daraus erklärt werden, daß beim Trocknen eine Auflockerung der beim Waschen sich zu gröberen Teilchen zusammenballenden Kohle erfolgt war und die dort inkludierten Elektrolyte wieder an die Oberfläche traten. Die Reinigung mußte daher fortgesetzt werden, was jetzt allerdings schneller ging und nach 6—8 maligem Auswaschen war die Leitfähigkeit des abfließenden Waschwassers wieder auf $3{\cdot}8 \times 10^{-6}\,\Omega^{-1}$ gesunken, worauf die Kohle wieder getrocknet wurde, diesmal auf dem elektrischen Lichtbade. Dann wurde sie unter einer Glasglocke über Schwefelsäure aufbewahrt, um ihren Wassergehalt möglichst gering und gleichmäßig zu erhalten. Nach dem zweiten Trocknen mit destilliertem Wasser ausgekocht, zeigte letzteres

wohl wieder einen geringen Anstieg seiner Leitfähigkeit auf $5{\cdot}2 \times 10^{-6}\,\Omega^{-1}$, und zwar erteilten diese Leitfähigkeit 2 g Kohle 100 cm³ Wasser von der Leitfähigkeit $2{\cdot}0 \times 10^{-6}\,\Omega^{-1}$ — $2{\cdot}5 \times 10^{-6}\,\Omega^{-1}$. Die Dauer dieser Reinigung betrug $2\,^1/_2$ Monate, die dabei verbrauchte Wassermenge 300—400 Liter.

Prüfung und Reinigung der Adsorptive.

Die zu den Versuchen benützten Säuren waren die reinsten von Merk erhältlichen Präparate. Vor dem Gebrauche wurden sie zunächst auf ihre Reinheit geprüft und wo nötig, einer Reinigung unterzogen. Und zwar wurde allgemein zuerst eine bestimmte Menge Säure eingewogen und titriert und die eingewogene Menge mit der auf Grund der Titration berechneten Menge verglichen. Dann wurde die Dissoziationskonstante bestimmt, bei den Buttersäuren außerdem die kritische Lösungstemperatur. Es zeigten sich so von den 8 Säuren 5 als ohne weiteres verwendbar, nämlich die Essigsäure, Propionsäure, Iso Buttersäure, Capronsäure und Isocapronsäure. Die normale Buttersäure zeigte eine kritische Lösungstemperatur von —0.8 °, also um 1.5 ° höher als der Wert nach Timmermanns. Es wurde daher versucht, sie durch fraktioniertes Ausfrieren in einer Aceton-Kohlendioxydmischung zu reinigen. Fraktioniertes Destillieren erschien bei der geringen Differenz der Siedepunkte mancher homologen Fettsäuren weniger geeignet. Doch zeigte sich die kritische Lösungstemperatur nach dem Fraktionieren ziemlich unverändert. Die Säure wurde daher ohne weitergehende Reinigung verwendet. Bei den Valeriansäuren seigte bereits der Vergleich zwischen eingewogener und auf Grund der Titration berechneter Menge einen Unterschied von $^1/_2$ %. Die Dissoziationskonstanten zeigten einen ausgesprochenen Gang. Es wurden daher beide Säuren fraktionierter Destillation unterworfen und bei den Mittelfraktionen nochmals die Konstanten bestimmt. Der Gang erschien nun eingeengt und die Werte dem wirklichen Werte genähert, doch noch immer zu weit entfernt. Nun wurden beide Säuren im Scheidetrichter mit destilliertem Wasser ausgeschüttelt, um auf diese Weise etwaige in den Valeriansäuren befindliche wasserlösliche Substanzen zu entfernen. Dreimaliges Ausschütteln führte so tatsächlich zum Ziele, wie die Dissoziationskonstante zeigte. Zu den verschiedenen Dissoziationskonstanten ist zu bemerken, daß ihr Wert bei einigen der niederen Homologen in den verdünntesten Lösungen sinkt, was im übrigen allgemein beobachtet wurde. Siehe die Messungen Ostwalds[15]) und Frankes[16]). Diese Erscheinung ist wohl immer nur auf das verwendete Wasser zurückzuführen, dessen Leitfähigkeit von der Gesamtleitfähigkeit der Lösung stets ganz ab-

[15]) Ztschr. phys. Chem. 2, 170.
[16]) Ztschr. phys. Chem. 16, 463.

download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 1.

Säure	Eingewogene Menge Gramm	Auf Grund der Titration berechnete Menge Gramm
Propionsäure . .	0.4894	0.4884
Normale Buttersäure	0.4566	0.4562
Iso Buttersäure .	0.5112	0.5120
Normale Valeriansäure .	0.7468	0.7510
Iso Valeriansäure	0.7577	0.7612
Normale Capronsäure	0.8891	0.8869
Iso Capronsäure	0.9150	0.9130

Tabelle 2.

Säure	Kritische Lösungstemperatur
Normale Buttersäure	—0.8°
Iso Buttersäure	25.5°

Messungen der Dissoziationskonstanten.

Tabelle 3. Essigsäure

Normalität	K. 10^4
1/8	0.186
1/16	0.188
1/32	0.186
1/64	0.188
1/128	0.187
1/256	0.185
1/512	0.180
1/1024	0.178

Mittelwert 0.185

Mittelwert nach Ostwald: 0.184

Tabelle 4. Propionsäure

Normalität	K. 10^4
1/8	0.138
1/16	0.141
1/32	0.141
1/64	0.141
1/128	0.140
1/256	0.138
1/512	0.137
1/1024	0.136

Mittelwert 0.139

Mittelwert nach Ostwald: 0.137

Tabelle 5. Normale Buttersäure

Normalität	K. 10^4
1/8	0.154
1/16	0.157
1/32	0.158
1/64	0.158
1/128	0.158
1/256	0.156
1/512	0.154
1/1024	0.152

Mittelwert 0.155

Mittelwert nach Ostwald: 0.153

Tabelle 6. Iso-Buttersäure

Normalität	K. 10^4
1/8	0.144
1/16	0.147
1/32	0.148
1/64	0.148
1/128	0.147
1/256	0.144
1/512	0.142
1/1024	0.140

Mittelwert 0.145

Mittelwert nach Ostwald: 0.146

gezogen wurde. Das zuerst verwendete Wasser zeigte eine Leitfähigkeit von $2{\cdot}5 \times 10^{-6}$ — $2{\cdot}0 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$. Später gelang es durch besonders vorsichtiges Destillieren Wasser von der Leitfähigkeit $1{\cdot}9 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$ — $1{\cdot}5 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$ zu erhalten. Tatsächlich zeigen die Werte der Konstanten bei den höheren Homologen, wo das letztere Wasser verwendet wurde, zumindest eine bedeutende

Abschwächung dieser Erscheinung. Bei den Adsorptionsversuchen wurde dann stets Wasser verwendet, dessen Leitfähigkeit höchstens $2{\cdot}0 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$ betrug. Die gefundenen Werte der Dissoziationskonstanten wurden mit den nach den Messungen Ostwalds[15]) und besonders Frankes[16]) unter Zugrundelegung des neueren Wertes für die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions berechneten Werten verglichen und zeigten allgemein befriedigende Übereinstimmung. Die Mittelwerte wichen höchstens um $1-1\frac{1}{2}$ % voneinander ab, bloß bei der normalen Valeriansäure war der gefundene Wert um 4 % niedriger als der Frankes. Nach dem Gange der Konstanten zu schließen dürfte jedoch der von mir gefundene Wert der Wirklichkeit näherkommen.

Normale Valeriansäure. **Tabelle 7.**

Normalität	Ungereinigt K. 10^4	Nach fraktionierter Destillation K. 10^4	Nach 3maligem Ausschütteln mit Wasser K. 10^4
$^1/_{16}$	0.170	0.164	0.148
$^1/_{32}$	0.171	0.166	0.152
$^1/_{64}$	0.167	0.164	0.154
$^1/_{128}$	0.164	0.162	0.154
$^1/_{256}$	0.160	0.161	0.153
$^1/_{512}$	0.158	0.159	0.152
$^1/_{1024}$	0.152	0.154	0.149

Mittelwert: 0.152
Mittelwert nach Franke: 0.158

Iso-Valeriansäure. **Tabelle 8.**

Normalität	Ungereinigt K. 10^4	Nach 5maligem Ausschütteln mit Wasser K. 10^4
$^1/_{16}$	0.218	0.171
$^1/_{32}$	0.215	0.175
$^1/_{64}$	0.211	0.175
$^1/_{128}$	0.206	0.175
$^1/_{256}$	0.200	0.174
$^1/_{512}$	0.194	0.172
$^1/_{1024}$	0.186	0.170

Mittelwert: 0.173
Mittelwert nach Franke: 0.170

download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 9.

Normale Capronsäure

Normalität	K. 10^4
1/32	0.140
1/64	0.144
1/128	0.144
1/256	0.143
1/512	0.143
1/1024	0.140

Mittelwert: 0.142
Mittelwert nach Franke: 0.142

Tabelle 10.

Iso-Capronsäure.

Normalität	K. 10^4
1/32	0.147
1/64	0.149
1/128	0.150
1/256	0.150
1/512	0.147
1/1024	0.148

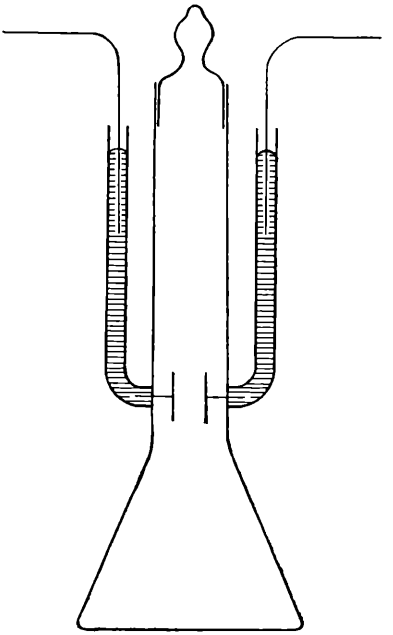
Mittelwert: 0.148
Mittelwert nach Franke: 0.148

Adsorptionsversuche.

1. Mit konstanter Kohlenmenge.

Die Messungen wurden, wie eingangs erwähnt, mittels Bestimmung der Leitfähigkeit ausgeführt. Diese Methode, bei einiger Übung einfach und handlich, dürfte, wenigstens in den verdünntesten Lösungen, die genaueste sein. Die nun folgenden Messungsreihen sind sämtlich mit je einer einzigen Kohlenmenge ausgeführt. Es hat dies den Vorteil, daß bei jeder Reihe nur eine einzige Einwage notwendig ist und man sich so von jenen Wägungsfehlern, die sich aus der Hygroskopizität der Kohle ergeben, freimacht, ferner den Vorteil der Kohlenersparnis, welch letzterer im Hinblick auf den langwierigen Reinigungsprozeß, der bei Messungen der Leitfähigkeit nicht zu umgehen ist, von Bedeutung war. Um eine einfache und für quantitative Zwecke geeignete experimentelle Vorrichtung zu finden, wurden zunächst einige Vorversuche über die Stärke der Adsorption, Absetzen der Kohle gemacht. Auf Grund der Ergebnisse dieser Vorversuche wurden 2 Gefäße aus Jenaer Glas von nebenstehender Form angefertigt. Die Gefäße waren, wie ersichtlich, derart konstruiert, daß in ihnen die Adsorption vonstatten ging und zugleich die Leitfähigkeit der Lösung nach dem Absetzen der Kohle gemessen werden konnte. Unten waren sie verbreitert, um ein rasches Absetzen der Kohle zu ermöglichen. Weiter oben waren Platinelektroden eingesetzt, deren Lage und Dimensionen derartige waren, daß die Kapazität der Adsorptionsgefäße (0.12 und 0.18) derjenigen der gewöhnlichen Leitfähigkeitsgefäße der Größenordnung nach glich. Es wurden stets 100 cm^3 hineinpipetiert, bei welchem Volum der Flüssigkeitsmeniskus einige Zentimeter oberhalb der Elektroden lag, nach obenhin genügend Raum freilassend, um kräftiges Schütteln des Gefäßinhaltes zu ermöglichen. Mittels zweier gegeneinander abgestimmter Pipetten von je 20 cm^3 zum Herausnehmen und Hineingeben von Lösung wurde das

Gesamtvolum der Lösung im Gefäße stets gleich erhalten. Begonnen wurde bei jeder Versuchsreihe damit, daß zu der im Gefäße befindlichen eingewogenen Kohlenmenge zunächst 100 cm³ reines Wasser zugesetzt wurde und nach dem Schütteln die von der Kohle dem Wasser erteilte Leitfähigkeit gemessen wurde. Dann wurde durch sukzessives Herausnehmen und Hineingeben von passend gewählten Lösungen in Gebiete von stets wachsender Konzentration übergegangen. Der Gesamtkonzentrationsbereich der vorgenommenen Messungen erstreckte sich etwa über den praktischen Gültigkeitsbereich der Dissoziationskonstante, also von ungefähr 0.0007—0.0008 bis 0.15 normal, bei den höheren Homologen entsprechend ihrer geringeren Löslichkeit bloß bis etwa 0.02 normal. Die Kohle wurde stets aus einem Wägegläschen mittels Differenzwägung eingewogen. Geschüttelt wurde stets 1—2 Minuten. Das Absetzen der Kohle dauerte 20—25 Minuten und von der überstehenden Flüssigkeit konnten dann, wenigstens bei den niederen Homologen, 20 cm³ Flüssigkeit frei von Kohleteilchen herauspipetiert werden. Nach der ersten Messung der Leitfähigkeit wurde zur Kontrolle bei den anfänglichen Versuchen stets noch einmal geschüttelt und gemessen. Die Leitfähigkeit blieb jedoch stets konstant und auch davon unbeeinflußt, ob vor dem völligen Absetzen mehr oder weniger Kohlenflocken im oberen Teile der Flüssigkeit schwebten, dann ausgenommen, wenn sich zufällig eine Brücke von Kohlenteilchen zwischen den Elektroden gebildet hatte. Die Temperatur betrug immer 25° C. Die Kapazität der Gefäße wurde vor und nach jeder Versuchsreihe kontrolliert, sie änderte sich infolge des Schüttelns manchmal ein wenig, doch höchstens um 3—4 ‰, meist blieb sie jedoch konstant. Von den zugesetzten Lösungen war die stärkste $^1/_4$—$^1/_2$ normal gestellt, die übrigen durch Teilung mittels 150 cm³ Pipetten stets auf die Hälfte der Konzentration der vorhergehenden gebracht. Sämtliche verwendeten Gefäße waren aus Jenaer Glas, um etwaigen störenden Einfluß der Löslichkeit des Glases zu vermeiden. Von der gemessenen Leitfähigkeit der Lösung wurde die von der Kohle dem Wasser er-



Adsorptionsgefäß.

teilte voll abgezogen, von der Erwägung ausgehend, das letztere wohl nur von Spuren Salzsäure herrühren konnte, da die gebildeten Salze jedenfalls schon viel früher beim Auswaschen entfernt worden waren. Die Ermittlung der Konzentration aus der gemessenen Leitfähigkeit erfolgte durch Berechnung nach der Formel $\frac{10^5 k^2}{K \cdot \lambda\infty} + \frac{10^2 k}{\lambda\infty}$ = Konzentration in 100 cm^3. Die bei den einzelnen Versuchsreihen eingewogene Kohlenmenge variierte mit der Stärke der Adsorption und bewegte sich zwischen 0.8 g bis 2.9 g. Die von diesen Kohlenmengen dem Wasser erteilte Leitfähigkeit variierte zwischen $4.8 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$ und $5.5 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$. Vor Beginn der eigentlichen Adsorptionsmessungen wurde noch die Einstellung des Gleichgewichtes von beiden Seiten an einer verdünnten und einer konzentrierteren Essigsäurelösung geprüft. Es wurden beide Male je 2 gleiche Kohlenmengen eingewogen. 100 cm^3 $\frac{x}{2}\left(\frac{y}{2}\right)$ normaler Säure zugesetzt, 1 Minute im Thermostaten geschüttelt, andererseits die entsprechenden gleichen Kohlenmengen zuerst mit 50 cm^3 x (y) normaler Säure versetzt 1 Minute geschüttelt, dann 50 cm^3 Wasser zugesetzt und abermals 1 Minute geschüttelt, dann die Leitfähigkeit gemessen.

Tabelle 11.

Eingewogene Kohlenmenge	Zugesetzte Flüssigkeit	Konzentration nach Adsorption
1.4228 g	100 cm^3 $\frac{x}{2}$ norm. Essigsäure	0.1049
1.4228 g	50 cm^3 x norm. Essigsäure + 50 cm^3 Wasser	0.1050
0.6991 g	100 cm^3 $\frac{y}{2}$ norm. Essigsäure	0.001392
0.6991 g	50 cm^3 y norm. Essigsäure + 50 cm^3 Wasser	0.001410

Die nun folgenden Tabellen geben die einzelnen Messungsreihen wieder. Im Nachstehenden ist stets unter c_K die Menge Adsorptiv in Molen in 1 g Kohle, unter c_F die Konzentration in Molen in 1000 cm^3 Flüssigkeit gemeint. Beide sind, um Dezimalstellen zu sparen, mit 10^3 multipliziert. In der dritten Kolumne stehen die

Tabelle 12.

	Essigsäure		Propionsäure		Normale Buttersäure		Iso Buttersäure	
	I. Reihe	II. Reihe	I. Reihe	II. Reihe	I. Reihe	II. Reihe	I. Reihe	II. Reihe
β	0.00450	0.00451	0.00675	0.00681	0.00938	0.00928	0.0105	0.00965
$\frac{1}{p}$	0.502	0.504	0.472	0.476	0.422	0.420	0.489	0.470

den einzelnen c_F Werten entsprechenden, mit c_F n. d. bezeichneten Werte des nicht dissoziierten Teiles des Adsorptivs. In der vierten Kolumne sind die zu einem gegebenen c_K unter Zugrundelegung der Potenzformel $\frac{x}{m} = \beta \cdot c_F^{\frac{1}{n}}$ bezeichneten Werte von c_F n. d. Die Ausgleichung und Berechnung der beiden Konstanten erfolgte der Genauigkeit halber mittels kleinster Fehlerquadrate.

Essigsäure I. Reihe. **Tabelle 13.**

Eingewogene Kohlenmenge: 1.7003 g.

$c_K \cdot 10^3$	$c_F \cdot 10^3$	c_F n. d. $\cdot 10^3$ gefunden	c_F n. d. 10^3 berechnet	Differenz in %
1.61	151.8	150.1	129.4	+ 16.0
1.19	73.8	72.6	70.2	+ 3.4
0.868	36.5	35.6	37.8	— 5.6
0.648	19.0	18.4	21.1	— 12.8
0.499	11.3	10.8	12.6	— 14.3
0.299	4.69	4.40	4.51	— 2.4
0.240	3.19	2.95	2.92	+ 1.0
0.167	1.63	1.46	1.42	+ 2.8
0.125	0.990	0.870	0.790	+ 10.0

Essigsäure II. Reihe. **Tabelle 14.**

Eingewogene Kohlenmenge: 1.9495 g.

$c_K \cdot 10^3$	$c_F \cdot 10^3$	c_F n. d. $\cdot 10^3$ gefunden	c_F n. d. $\cdot 10^3$ berechnet	Differenz in %
1.61	145.8	144.2	129.2	+ 11.6
1.19	67.5	66.3	70.8	— 6.4
0.793	31.4	30.7	31.8	— 3.5
0.536	14.3	13.8	14.6	— 5.5
0.356	6.64	6.29	6.47	— 2.8
0.242	3.24	3.00	3.03	— 1.0
0.175	1.79	1.62	1.58	+ 2.5
0.138	1.17	1.04	1.00	+ 4.0

Propionsäure I. Reihe. **Tabelle 15.**

Eingewogene Kohlenmenge: 2.0472 g.

$c_K \cdot 10^3$	$c_F \cdot 10^3$	$c_F \cdot 10^3$ nicht dissoziiert gefunden	berechnet $c_F \cdot 10^3$ nicht dissoziiert	Differenz in %
2.48	130.8	129.5	119.4	+ 8.5
1.73	57.6	56.7	55.6	+ 2.0
1.18	23.5	22.9	24.9	— 8.0
0.751	9.12	8.76	9.55	— 8.3
0.453	3.41	3.20	3.23	— 0.9
0.264	1.28	1.15	1.04	+ 10.6

download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 16. Propionsäure II. Reihe.

Eingewogene Kohlenmenge: 2.5522 g.

$c_K \cdot 10^3$	$c_F \cdot$	c_F n. d. $\cdot 10^3$ gefunden	c_F n. d. $\cdot 10^3$ berechnet	Differenz in %
2.66	150.0	148.5	138.3	+ 7.4
2.04	82.3	81.2	79.3	+ 2.4
1.69	51.6	50.8	53.1	— 4.3
1.11	20.3	19.7	22.2	— 11.3
0.687	7.68	7.36	8.05	— 8.6
0.408	2.87	2.67	2.70	— 1.1
0.230	1.15	1.03	0.876	+ 17.6

Tabelle 17. Normale Buttersäure I. Reihe.

Eingewogene Kohlenmenge: 2.0255 g.

$c_K \cdot 10^3$	$c_F \cdot$	c_F n. d. $\cdot 10^3$ gefunden	c_F n. d. $\cdot 10^3$ berechnet	Differenz in %
3.18	90.4	89.3	77.3	+ 15.5
2.74	61.8	60.8	54.4	+ 11.8
2.57	50.0	49.1	46.7	+ 5.1
2.33	37.5	36.7	37.0	— 0.8
1.99	24.2	23.5	25.5	— 7.8
1.82	19.0	18.5	20.6	— 10.2
1.59	13.7	13.3	15.0	— 11.3
1.31	8.80	8.43	9.48	— 11.1
0.995	4.98	4.72	4.94	— 4.5
0.719	2.45	2.26	2.29	— 1.3
0.614	1.79	1.62	1.58	+ 2.5
0.501	1.19	1.06	0.974	+ 8.8
0.388	0.673	0.579	0.532	+ 8.8

Tabelle 18. Normale Buttersäure II. Reihe.

Eingewogene Kohlenmenge: 2.4224 g.

$c_K \cdot 10^3$	$c_F \cdot 10^3$	c_F n. d. $\cdot 10^3$ gefunden	c_F n. d. $\cdot 10^3$ berechnet	Differenz in %
3.30	91.4	90.2	85.4	+ 5.6
2.90	63.3	62.4	62.8	— 0.6
2.33	33.9	33.1	37.3	— 11.3
1.97	22.1	21.5	24.9	— 13.7
1.48	11.3	10.8	12.6	— 14.3
1.19	7.09	6.75	7.54	— 10.5
0.850	3.54	3.31	3.36	— 1.5
0.666	2.17	1.99	1.88	+ 5.8
0.462	1.06	0.937	0.790	+ 18.6
0.355	0.662	0.569	0.422	+ 34.8

Iso-Buttersäure I. Reihe.

Tabelle 19.

Eingewogene Kohlenmenge: 2.8964 g.

$c_K \cdot 10^3$	$c_F \cdot 10^3$	c_F n. d. $\cdot 10^3$ gefunden	c_F n. d. $\cdot 10^3$ berechnet	Differenz in %
2.30	47.0	46.1	43.5	+ 6.0
1.61	21.2	20.7	20.8	— 0.5
1.16	10.9	10.5	10.6	— 0.9
0.920	6.73	6.41	6.62	— 3.2
0.628	3.21	2.99	3.07	— 2.6
0.472	1.85	1.69	1.70	— 0.6
0.298	0.806	0.707	0.665	+ 6.3

Iso-Buttersäure II. Reihe.

Tabelle 20.

Eingewogene Kohlenmenge: 1.6148 g.

$c_K \cdot 10^3$	$c_F \cdot 10^3$	c_F n. d. $\cdot 10^3$ gefunden	c_F n. d. $\cdot 10^3$ berechnet	Differenz in %
3.21	104.4	103.1	96.4	+ 6.9
2.80	76.4	75.2	71.9	+ 4.6
2.23	44.5	43.6	44.1	— 1.1
1.91	30.8	30.2	31.7	— 4.7
1.43	16.9	16.4	17.1	— 4.1
1.15	11.0	10.6	10.9	— 2.8
0.806	5.25	4.97	5.07	— 2.0
0.600	2.90	2.70	2.71	— 0.4
0.343	0.991	0.882	0.823	+ 7.2

Tabelle 21.

Normale Valeriansäure

I. Reihe.

Eingewogene Kohlenmenge: 2.1874 g.

$c_K \cdot 10^3$	$c_F \cdot 10^3$	c_F n. d. 10^3
4.10	50.5	49.6
3.83	39.1	38.3
3.44	28.4	27.7
2.95	17.5	17.0
2.31	8.35	7.99
1.92	5.21	4.92
1.49	2.82	2.61
1.00	1.22	1.09
0.744	0.731	0.632

Tabelle 22.

Normale Valeriansäure

II. Reihe.

Eingewogene Kohlenmenge: 1.2561 g.

$c_K \cdot 10^3$	$c_F \cdot 10^3$	c_F n. d. $\cdot 10^3$
4.28	53.9	53.0
3.96	41.1	40.3
3.47	27.4	26.8
2.79	13.4	13.0
2.33	8.08	7.73
1.72	3.73	3.49
0.933	0.957	0.845
0.715	0.609	0.519

download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 23.

Iso-Valeriansäure

I. Reihe.

Eingewogene Kohlenmenge: 1.5831 g.

c_K .	c_F .	c_F n. d. . 10^3
4.71	81.9	80.7
4.03	53.3	52.3
3.70	41.9	41.0
3.28	29.5	28.8
2.70	17.0	16.5
2.35	12.6	12.1
1.95	7.99	7.63
1.45	4.29	4.02
1.18	2.88	2.65
0.883	1.65	1.49

Tabelle 24.

Iso-Valeriansäure

II. Reihe.

Eingewogene Kohlenmenge: 1.9786 g.

c_K .	c_F .	c_F n. d. . 10^3
4.54	72.8	71.7
3.84	45.9	45.0
3.49	34.9	34.1
3.01	23.6	23.0
2.42	13.4	12.9
2.08	9.47	9.06
1.69	5.97	5.64
1.23	3.13	2.90
0.988	2.09	1.91
0.728	1.21	1.07

Tabelle 25.

Normale Capronsäure

I. Reihe.

Eingewogene Kohlenmenge: 1.2688 g.

c_K .	c_F .	c_F n. d. .
2.58	7.50	7.17
2.31	5.81	5.52
2.01	4.22	3.98
1.67	2.83	2.63
1.30	1.68	1.52
1.10	1.25	1.12
0.898	0.896	0.789

Tabelle 26.

Normale Capronsäure

II. Reihe.

Eingewogene Kohlenmenge: 1.0559 g.

c_K . 10^3	c_F .	c_F n. d. . 10^3
2.89	9.10	8.74
2.62	7.09	6.77
2.31	5.22	4.94
1.94	3.58	3.35
1.53	2.12	1.95
1.31	1.59	1.44
1.08	1.13	1.01
0.807	0.740	0.643

Tabelle 27.

Iso-Capronsäure

I. Reihe.

Eingewogene Kohlenmenge: 1.3008 g.

c_K . 10^3	c_F . 10^3	c_F n. d. .
3.10	5.67	5.37
2.80	4.21	3.96
2.45	3.03	2.81
2.08	2.01	1.84
1.68	1.25	1.12
1.25	0.689	5.92

Tabelle 28.

Iso-Capronsäure

II. Reihe.

Eingewogene Kohlenmenge: 0.7771 g.

c_K . 10^3	c_F .	c_F n. d. . 10^3
4.03	11.7	11.2
3.77	9.32	8.95
3.43	7.11	6.78
3.03	4.94	4.66
2.55	3.04	2.83
1.98	1.55	1.40
1.66	1.08	0.957
1.33	0.699	0.601

Kritik der Versuchsmethode.

Die Vorteile des Arbeitens mit konstanten Kohlenmengen sind bereits früher erwähnt worden. Die Mängel dieser Versuchsanordnung sind hauptsächlich folgende: Die Kohlenmengen, die angewendet werden können, sind natürlich begrenzt, da bei Mengen von mehr als 3 g das Absetzen schon sehr lange Zeit benötigte. Die daraus resultierenden möglichen Fehlerquellen — zu geringer Prozentsatz der adsorbierten Menge — kommen jedoch hier, wie ersichtlich, nur bei den 2 ersten Werten der Essigsäure, als der am schwächsten adsorbierten Säure in Betracht. Die 2. Reihe ist jedenfalls die verläßlichere. Die einzelnen Werte sind voneinander nicht unabhängig, da ein einmaliger Versuchsfehler sich durch die ganze Messungsreihe fortpflanzt, mit zunehmender Konzentration jedoch praktisch sehr rasch abnimmt. Dies war daher mitbestimmend, daß die Versuchsreihen stets im Gebiete der größten Verdünnungen begonnen wurden. Die von der Kohle dem reinen Wasser erteilte Leitfähigkeit betrug in den verdünntesten Lösungen einen schon ziemlich beträchtlichen Bruchteil des Gesamtleitvermögens, 10%—13%. Da diese Eigenleitfähigkeit des Wassers jedoch hauptsächlich wohl nur von Spuren Salzsäure herrühren konnte und daher von der Gesamtleitfähigkeit der Lösung ganz abgezogen wurde, so konnten aus diesem Umstande wohl auch keine besonders in Betracht kommenden Fehler resultieren. All die erwähnten Mängel werden daher das Gesamtbild der Resultate sicherlich kaum mehr beeinträchtigt haben, als sonstige unvermeidliche Versuchsfehler. Nur von einer Fehlerquelle sind die höheren Homologen stark beeinträchtigt. Infolge ihres starken Schäumens beim Schütteln setzte sich die Kohle nicht mehr vollständig ab und es konnte daher nicht verhindert werden, daß beim Herauspipetieren von Lösung wenigstens in den konzentrierteren Gebieten nicht unbeträchtliche Kohlenmengen mitgingen. Von diesem Fehler sind die Reihen der Propionsäure und Essigsäure ganz frei, die Buttersäuren nur ganz wenig beeinflußt. Der Gesamtverlust an Kohle betrug hier, wie nachträglich ermittelt wurde, weniger als 1% der eingewogenen Kohlenmenge. Die Werte der Valeriansäuren und Capronsäuren sind in den konzentrierteren Gebieten jedenfalls stark mit diesem Fehler behaftet. Aus diesem Grunde wurden die Reihen dieser Säuren auch nicht nach der Potenzformel ausgeglichen.

Versuche mit variierenden Kohlenmengen.

Hauptsächlich infolge der letzterwähnten Fehlerquelle wurden die ganzen Versuchsreihen wiederholt, diesmal mit variierenden Kohlenmengen. Da der Kohlenvorrat inzwischen aufgegangen war, so wurde wieder zur Reinigung der eben benützt gewesenen Kohle geschritten. Sie wurde wie früher mit Wasser ausgekocht und schon nach wenigen Tagen war das abfließende

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Waschwasser ganz rein. Da aber infolge der starken Adsorbierbarkeit der höheren Fettsäuren diese auf eine solche Weise nicht aus der Kohle zu entfernen waren, was sich aus dem der Kohle fort anhaftenden üblen Geruch ergab, so wurde mit Natriumbicarbonat neutralisiert und weiter ausgewaschen, bis das Waschwasser eine Leitfähigkeit von $3{\cdot}4 \cdot 10^{-6}\,\Omega^{-1}$ zeigte. Dann wurde auf dem Lichtbade getrocknet. Nach dem Trocknen war die Leitfähigkeit wieder auf $14{\cdot}5 \cdot 10^{-6}\,\Omega^{-1}$ gestiegen. Diese Kohle wurde nicht mehr verwendet, da die Menge durch die Verluste beim Reinigen schon sehr zusammengeschrumpft war und es mußten die folgenden Versuche mit einer anderen Kohlenart gemacht werden, und zwar mit Merkscher „carbo sanguinis pro analysi". Die Kohle wurde zunächst auf dieselbe Art gereinigt wie die erstere, mit dem Vorsatze, eine nach Möglichkeit noch vollkommenere Reinheit zu erzielen. Als das Leitvermögen des abfließenden Waschwassers schon gering war, wurde unter Nutzbarmachung der früher gewonnenen Erfahrungen nicht weiter gewaschen, sondern getrocknet, worauf wie erwartet, eine starke Erhöhung des Leitvermögens des Waschwassers erfolgte. Dann wurde wieder gewaschen und getrocknet und dieser Vorgang 8 mal wiederholt. Parallel mit der Messung des Leitvermögens wurde das Waschwasser auf die Chlorreaktion geprüft. Nach dem Trocknen genügte meist 2 maliges Waschen, um die Leitfähigkeit auf $3{\cdot}10^{-6}\,\Omega^{-1}$—$6{\cdot}10^{-6}\,\Omega^{-1}$ sinken zu lassen. Die Chlorreaktion, die beim ersten Auswaschen nach dem Trocknen stets positiv, wenn auch natürlich in stetig vermindertem Grade ausfiel, war nach dem zweiten Auswaschen meist verschwunden. Als sich die Leitfähigkeit praktisch nicht mehr änderte, wurde die Reinigung beendet. Die Kohle zeigte in kochendem Wasser noch eine minimale Spur von Chlor, in Wasser von Zimmertemperatur war die Chlorreaktion schon seit längerer Zeit ausgeblieben. Diese Reinigung dauerte abermals 2 Monate.

Tabelle 29.

Zahl der Trocknung	$kH_2O \cdot 10^6$ vor dem Trocknen	$kH_2O \cdot 10^6$ nach dem Trocknen
1.	12.2 Ω^{-1}	107 Ω^{-1}
2.	7.1	80
3.	7.9	18.6
4.	5.7	14.5
5.	4.8	13.1
6.	5.2	11.8
7.	4.8	6.4
8.	3.8	5.0
9.	2.7	5.1

Dann wurden verschiedene Kohlenmengen mit je 100 cm^3 Wasser versetzt und die von ihnen dem Wasser erteilte Leitfähigkeit gemessen. Bei den Adsorptionsversuchen wurde die

Leitfähigkeit des Wassers durch Interpolation aus den erhaltenen Werten ermittelt. Die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes wurde auch hier wieder an je einer konzentrierteren und ganz verdünnten Lösung von Essigsäure und Propionsäure geprüft. Die Versuche wurden in Erlenmeyer-Kolben aus Jenaer Glas von 200 cm³ Inhalt ausgeführt. Die Kolben hatten eingeschliffene Glasstopfen und trugen außerdem auf dem Halse einen Kautschukring mit darübergestülpter Glaskappe. Das Flüssigkeitsvolum betrug hier wieder stets 100 cm³, die Versuchstemperatur 25°. Die Herstellung der Lösungen geschah auf dieselbe Art wie bei den früheren Versuchen, die Leitfähigkeit wurde im gewöhnlichen Elektrodengefäße gemessen.

Tabelle 30.

Eingewogene Kohlenmenge	$k_{H_2O} \cdot 10^6$ nach dem Schütteln mit Kohle
3.570 g	$4.2\,\Omega^{-1}$
2.259 g	3.7
1.404 g	3.2
1.013 g	3.1
0.600 g	2.8
0.400 g	2.4
0.198 g	2.2

Tabelle 31.

Eingewogene Kohlenmenge	Zugesetzte Flüssigkeit	$c_F \cdot 10^3$ nach der Adsorption
2.2324 g	100 cm³ $\frac{x}{2}$ norm. Essigsäure	88.77
2.2324 g	50 cm³ x norm. Essigsäure + 50 cm³ Wasser	88.70
0.4386 g	100 cm³ $\frac{y}{2}$ norm. Essigsäure	1.304
0.4386 g	50 cm³ y norm. Essigsäure + 50 cm³ Wasser	1.317
1.7895 g	100 cm³ $\frac{z}{2}$ norm. Propionsäure	35.39
1.7895 g	50 cm³ z norm. Propionsäure + 50 cm³ Wasser	35.18
0.3106 g	100 cm³ $\frac{v}{2}$ norm. Propionsäure	0.477
0.3106 g	50 cm³ v norm. Propionsäure + 50 cm³ Wasser	0.470

Die folgenden Tabellen geben die Versuchsreihen nach der 2. Methode wieder. Die Bezeichnungen sind dieselben wie früher. Es folgen zunächst die wieder mittels kleinster Fehlerquadrate berechneten Konstanten der Potenzformel für die nachstehenden Versuchsreihen.

Tabelle 32.

	Essigsäure	Propionsäure	Normale Buttersäure	Iso-Buttersäure	Iso-Valeriansäure	Normale Capronsäure	Iso-Capron säure
β	0.00559	0.00635	0.00694	0.00758	0.00830	0.00677	0.00727
$\frac{1}{p}$	0.500	0.395	0.325	0.372	0.297	0.201	0.189

download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 33. Essigsäure.

Eingewogene Kohlenmenge	$c_K \cdot 10^3$	$c_F \cdot 10^3$	c_F n. d. $\cdot 10^3$ gefunden	c_F n. d. $\cdot 10^3$ berechnet	Differenz in %
5.7560 g	1.98	136.2	134.6	124.9	+ 7.7
3.1706 g	1.51	77.1	75.9	73.0	+ 4.0
2.2898 g	1.08	37.7	36.8	37.5	— 1.9
1.6976 g	0.772	18.2	17.6	19.0	— 7.0
1.2828 g	0.540	8.87	8.47	9.31	— 9.0
0.9338 g	0.363	4.43	4.14	4.20	— 1.4
0.7152 g	0.240	2.19	1.99	1.85	+ 7.6
0.5018 g	0.170	1.10	0.946	0.924	+ 2.4

Tabelle 34. Propionsäure.

Eingewogene Kohlenmenge	$c_K \cdot 10^3$	$c_F \cdot$	c_F n. d. $\cdot 10^3$ gefunden	c_F n. d. 10^3 berechnet	Differenz in %
3.7304 g	2.90	141.8	140.4	137.6	+ 2.0
2.1782 g	2.25	76.1	75.0	72.0	+ 4.2
1.6840 g	1.66	34.5	33.8	33.6	+ 0.9
1.2064 g	1.26	16.1	15.6	16.6	— 6.0
0.8850 g	0.929	7.41	7.09	7.71	— 8.0
0.7106 g	0.653	3.17	2.96	3.16	— 6.3
0.5618 g	0.447	1.40	1.26	1.21	+ 4.0
0.4765 g	0.295	0.548	0.466	0.423	+ 10.0

Tabelle 35. Normale Buttersäure.

Eingewogene Kohlenmenge	$c_K \cdot 10^3$	$c_F \cdot 10^3$	c_F n. d. $\cdot 10^3$ gefunden	c_F n. d. 10^3 berechnet	Differenz in %
3.5844 g	3.36	129.5	128.1	107.2	+ 19.5
2.2020 g	2.79	63.5	62.5	60.7	+ 3.0
1.5854 g	2.22	27.3	26.7	29.9	— 10.7
1.1980 g	1.70	10.9	10.5	13.1	— 19.8
0.9452 g	1.20	4.25	4.00	4.56	— 12.3
0.6064 g	0.919	2.24	2.05	1.98	— 3.5
0.3644 g	0.738	1.22	1.08	1.01	+ 6.9
0.2036 g	0.610	0.712	0.612	0.561	+ 9.1

Tabelle 36. Iso-Buttersäure.

Eingewogene Kohlenmenge	$c_K \cdot 10^3$	c_F	c_F n. d. $\cdot 10^3$ gefunden	c_F n. d. $\cdot 10^3$ berechnet	Differenz in %
4.6558 g	3.12	104.8	103.5	92.1	+ 12.4
2.5428 g	2.62	58.4	57.4	57.7	— 0.5
1.7676 g	2.00	27.1	26.5	27.9	— 5.0
1.2344 g	1.50	12.7	12.3	12.9	— 4.7
0.9746 g	1.07	5.24	4.96	5.15	— 3.7
0.7540 g	0.756	2.11	1.94	2.04	— 4.9
0.5676 g	0.532	0.888	0.777	0.792	— 1.9
0.3864 g	0.391	0.442	0.371	0.347	+ 6.9

Iso-Valeriansäure. **Tabelle 37.**

Eingewogene Kohlenmenge	c_K	c_F	c_F n. d. 10^3 gefunden	c_F n. d. 10^3 berechnet	Differenz in %
3.8366 g	3.68	88.6	87.3	64.8	+ 34.7
2.1808 g	3.40	52.5	51.5	49.6	+ 3.8
1.4092 g	2.75	23.8	23.1	24.2	— 4.5
1.0104 g	2.17	9.38	8.98	10.8	— 16.9
0.6966 g	1.65	4.13	3.87	4.35	— 11.0
0.4392 g	1.30	2.11	1.95	1.94	+ 0.5
0.2180 g	1.12	1.46	1.30	1.19	+ 9.2
0.1354 g	0.903	0.730	0.621	0.71	+ 8.8

Normale Capronsäure. **Tabelle 38.**

Eingewogene Kohlenmenge	$c_K \cdot 10^3$	$c_F \cdot 10^3$	c_F n. d. 10^3 gefunden	c_F n. d. $\cdot 10^3$ berechnet	Differenz in %
1.0942 g	2.86	14.9	14.5	13.8	+ 5.1
0.7522 g	2.73	10.7	10.3	10.9	— 5.5
0.4930 g	2.26	4.51	4.25	4.26	— 0.2
0.2820 g	1.98	2.25	2.07	2.19	— 5.5
0.1500 g	1.76	1.26	1.13	1.28	— 11.7
0.0846 g	1.50	0.683	0.587	0.558	+ 5.2

Iso-Capronsäure. **Tabelle 39.**

Eingewogene Kohlenmenge	$c_K \cdot 10^3$	$c_F \cdot 10^3$	c_F n. d. 10^3 gefunden	c_F n. d. 10^3 berechnet	Differenz in %
0.4946 g	3.80	35.2	34.5	32.5	+ 6.2
0.2910 g	3.48	21.1	20.6	20.2	+ 2.0
0.1796 g	2.99	10.3	9.88	9.01	+ 9.6
0.1204 g	2.65	4.63	4.36	4.78	— 8.8
0.0766 g	2.28	2.16	1.99	2.15	— 7.4
0.0466 g	1.89	1.07	0.951	0.809	+ 17.6

Die normale Valeriansäure konnte nicht gemessen werden, da infolge der Kostbarkeit dieses Präparates nur wenig zur Verfügung stand und davon noch bei der Reinigung Verluste eintraten. Es wurde stets so viel Kohle eingewogen, daß ein bedeutender Prozentsatz, mindestens 30—40 %, des Adsorptivs adsorbiert war. Etwaigen Fehlerquellen, die sich aus der Hygroskopizität der Kohle hätten ergeben können, wurde durch möglichst rasches Einwägen zu begegnen getrachtet. Wenn ab und zu ein Wert beträchtlich abzuweichen scheint, ist die Ursache wohl anderswo, als bei den früher erwähnten Fehlerquellen. So z. B. dürfte der oberste Punkt der Valeriansäuren herausfallen, weil

download unter www.biologiezentrum.at

er in einem schon etwas zu konzentrierten Gebiete liegt und die Dissoziationskonstante hier praktisch schon nicht mehr streng gelten wird, bei den Capronsäuren dürfte die Geringfügigkeit der eingewogenen Kohlenmengen ab und zu kleinere Abweichungen bedingt haben.

Zum Schlusse wurde noch die Adsorption aus benzolischer Lösung untersucht. Die gereinigte Kohle wurde, um sie von ihrem Wassergehalte vollständig zu befreien, zunächst zweimal mit absolutem Alkohol, dann zweimal mit Benzol auf dem Rückflußkühler ausgekocht. Die Hauptmenge des noch in der Kohle vorhandenen Benzols wurde durch 2 tägiges Stehenlassen im evakuierten Exsikkator über Paraffin, bei zweimaligem Ersatz des letzteren entfernt. Dann wurde im Trockenschranke bei 120° unter vorgeschaltetem Chlorkalziumrohre getrocknet. Die Messung der Konzentration erfolgte durch Titration mit $^1/_{50}$ bzw. $^1/_3$ norm. Barytlauge. Titriert wurde im Erlenmeyer-Kolben mit eingeriebenen Glasstopfen, um den Einfluß der Kohlensäure der Luft möglichst auszuschalten. Verwendet wurde thiophenfreies Benzol von de Haën, Adsorptiv war Essigsäure. Zunächst wurde eine Reihe mit ungefähr gleichen Kohlenmengen und gleich starken Säuren ausgeführt, wie die bei der wässerigen Lösung verwendeten. Es zeigte sich, daß die Adsorption in benzolischer Lösung etwa 8 mal schwächer war, als die in wässeriger Lösung. Wie eine parallel ausgeführte Messungsreihe zeigte, adsorbierte nun aber die auf vorstehende Art mit Benzol behandelt gewesene Kohle auch aus wässeriger Lösung einen etwa gleich starken Prozentsatz wie aus der benzolischen. Es muß daher wohl angenommen werden, daß die Essigsäure vom Benzol verdrängt wird. Als quantitatives Ergebnis können diese Messungen nicht benützt werden, da bei dem geringen Prozentsatz der adsorbierten Menge die Fehlerquellen zu groß waren. Es wurde daher eine Versuchsreihe mit konstanter, großer Kohlenmenge ausgeführt. Die Kohle setzte sich in der benzolischen Lösung sehr rasch ab und die überstehende Flüssigkeit konnte ganz klar herauspipetiert werden.

Tabelle 40.

Essigsäure in Benzol.

Eingewogene Kohlenmenge: 22.591 g.

c_K	$c_F \cdot 10^3$
200.9	0.258
129.2	0.216
81.9	0.173
55.0	0.146
11.9	0.0734
0.323	0.0422

Ergebnisse.

Aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial ist zunächst ersichtlich, daß die Adsorption in hohem Grade vom Adsorbens abhängt, wie schon mehrfach beobachtet wurde[18]). Schon bei zwei ziemlich gleich gereinigten Sorten von Tierkohle ist dies der Fall, wie die Kurven im logarithmischen Netze besonders deutlich zeigen. Die einen verlaufen innerhalb des gemessenen Konzentrationsbereiches nahezu parallel, demgemäß zeigen die Konstanten $\frac{1}{p}$ nur ein geringes Sinken mit dem Aufstieg in der homologen Reihe, die anderen rücken gegen das konzentriertere Gebiet hin immer mehr zusammen, die Konstanten $\frac{1}{p}$ zeigen also einen stärkeren Abfall. Die Konstanten β hingegen zeigen im ersteren Falle einen stärkeren, im zweiten Falle einen geringeren Anstieg. Stets ist jedoch die sanfte, in den vorliegenden Fällen konvexe Krümmung gegen die Abszissenachse ersichtlich. Die Abweichungen von der Potenzformel zeigen sich bei allen Messungsreihen gleichmäßig nach derselben Richtung verteilt. Die mittels kleinster Fehlerquadrate berechneten Konstanten β und $\frac{1}{p}$ stimmen bei den nach der ersten Methode gemessenen Doppelreihen der Essigsäure, Propionsäure und normalen Buttersäure untereinander innerhalb 1 %. Bei der Iso-Buttersäure ist der Unterschied bedeutend größer, wie zu erwarten war, da der Konzentrationsbereich der vorgenommenen Messungen bei den ersteren Doppelreihen paarweise nahezu gleich war, bei der Iso-Buttersäure aber um das Doppelte variierte. Diese Umstände scheinen, wenn auch nicht mit zwingender Notwendigkeit, auf die Existenz eines — in Molen gemessen für alle Homologen möglicherweise gleich großen — Sättigungswertes hinzudeuten. Dieser wäre darnach bei der ersten Kohlenart erst bei höheren Konzentrationen, bei der zweiten schon bei geringen zu erwarten. Bei den Kurven im logarithmischen Netze fungiert als Abszisse stets der Logarithmus des nicht dissoziierten Teiles des Adsorptivs in der Lösung, wodurch deren Krümmung natürlich verflacht wird. Das Vorhandensein einer Krümmung überhaupt ließe auf Sorption schließen, wo also in den verdünntesten Lösungen praktisch nur mehr Bildung einer festen Lösung zuträfe. Allerdings erreicht der Neigungswinkel gegen die Abszissenachse im logarithmischen Netze in keinem Falle 45°, auch mit Einbeziehung des dissoziierten Teiles nicht, wie es bei Gültigkeit des Verteilungssatzes und gleicher Molekulargröße in beiden Phasen zu erwarten wäre.

---

[18]) Ruff, Mugdan, Hohlfeld, Feige, Kolloidzeitschrift XXXII, 225, Wiechowski, Therapie der Gegenwart, April 1922.

Von Einzelheiten hervorzuheben wäre, daß die Traubesche Regel, betreffend die Zunahme der Adsorption mit dem Anstieg in homologen Reihen durchweg bestätigt gefunden wurde. Ein vermuteter strenger Zusammenhang der Adsorption mit der Löslichkeit wurde jedoch, soweit nicht durch die Traubesche Regel selbst schon gegeben, nicht gefunden. Verglichen dazu normale und Iso-Buttersäure. Bemerkenswert ist das Verhalten der isomeren Säuren. Im verdünnten Gebiete weisen sie inbezug auf ihre Adsorbierbarkeit der Normalform gegenüber beträchtliche Unterschiede auf, im Gebiete höherer Konzentration rücken die Kurven einander ganz nahe. Möglicherweise schneiden sie sich bei noch höherer Konzentration. Während bei den Buttersäuren und Valeriansäuren das Isomer schwächer adsorbiert wird als die Normalform, ist bei den Capronsäuren das Umgekehrte der Fall.

Schließlich wurde noch die Arrheniussche Formel auf ihre Gültigkeit zu prüfen versucht. Der Grenzwert wurde stets aus je zwei gemessenen Punkten durch Näherungsverfahren errechnet. Doch wurde er regelmäßig immer höher gefunden, je höher die den beiden Punkten zugehörige Konzentration war. Die Formel versagt demnach bei den vorliegenden Versuchen. Insgesamt kann also die gewöhnliche Adsorptionsisotherme jedenfalls als eine brauchbare Näherungsformel angesehen werden, ohne jedoch dem Verlaufe der Adsorption in verdünnten Lösungen völlig zu genügen.

Vorliegende Arbeit wurde mit Hilfe eines Beitrages seitens der „Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen“ vollendet, wofür ich der genannten Gesellschaft meinen Dank ausspreche.

Klein: Adsorptionskurven.

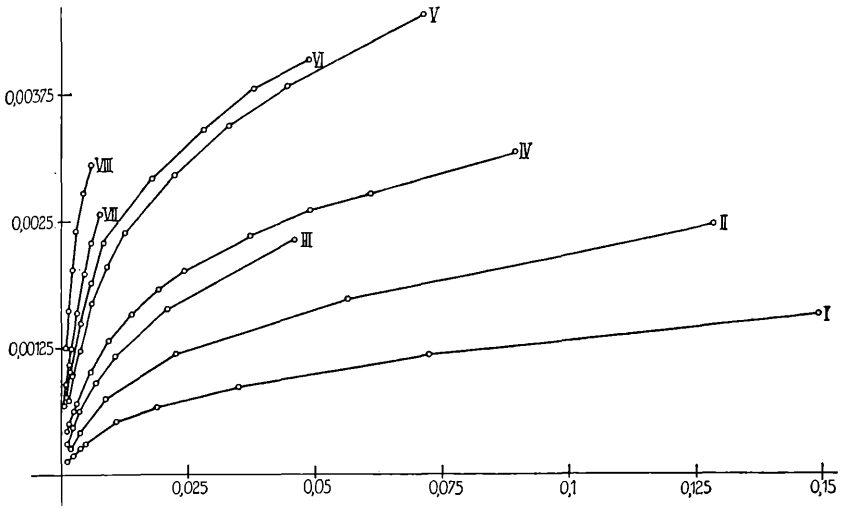


Fig. 1. Adsorptionskurven I. Methode I. Reihe. Auf der Abszisse die Konzentration des nichtdissozierten Bestandteiles in Molen pro Liter, auf der Ordinate die adsorbierte Menge in Molen pro 1 gr Kohle. I. Essigsäure, II. Propionsäure, III. Isobuttersäure, IV. Normale Buttersäure, V. Isovaleriansäure, VI. Normale Valeriansäure, VII. Normale Capronsäure, VIII. Isocapronsäure.

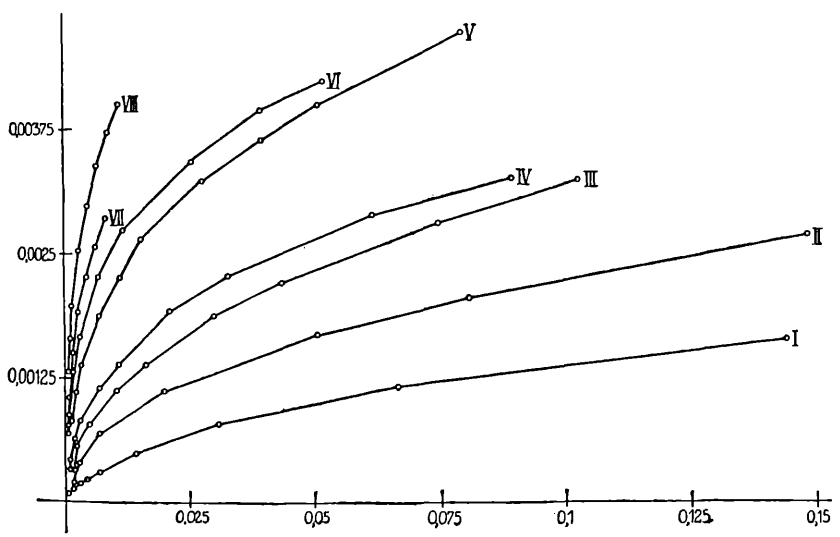


Fig. 2. Adsorptionskurven I. Methode II. Reihe. Verteilung der Abszissen- und Ordinatenwerte wie in Fig. 1, die Reihenfolge der mit römischen Ziffern bezeichneten Säuren ebenfalls wie in Fig. 1.

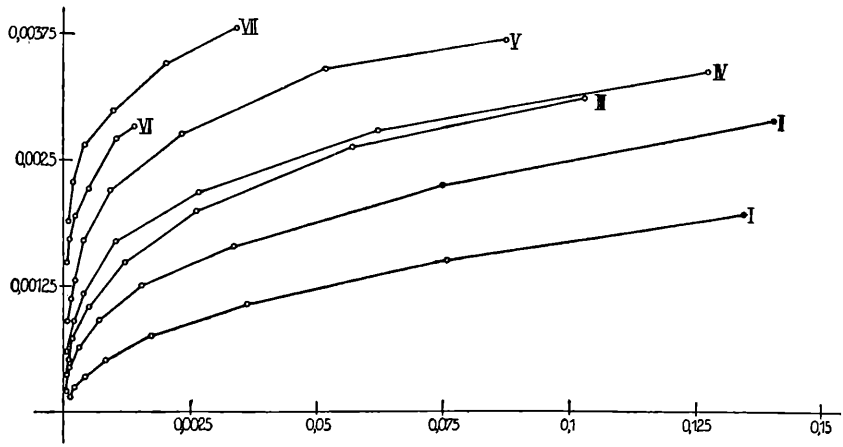


Fig. 3. Adsorptionskurven II. Methode. Abszissen- und Ordinatenwerte wie früher, Säuren wie in Fig. 1 mit Ausnahme von normaler Valeriansäure.

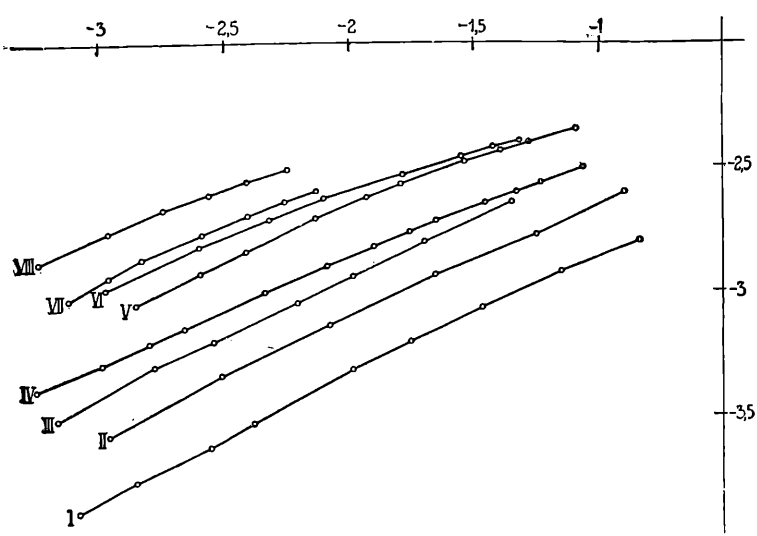


Fig. 4. Adsorptionskurven im logarithmischen Netz der Versuche I. Methode I. Reihe. Auf der Abszisse der Logarithmus der Konzentration des nichtdissozierten Teiles in Molen pro Liter, auf der Ordinate der Logarithmus der adsorbierten Menge in Molen pro 1 gr Kohle. Die Reihenfolge der römischen Ziffern für die verwendeten Säuren wie in Fig. 1.

Klein: Adsorptionskurven.

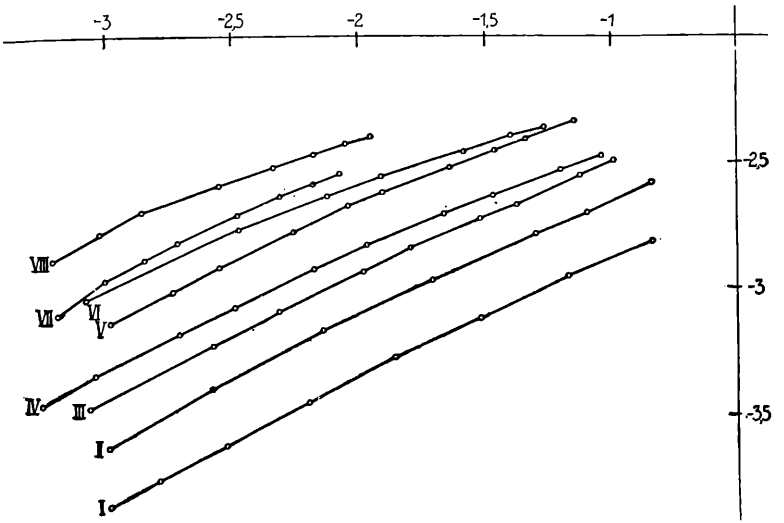


Fig. 5. Adsorptionskurven im logarithmischen Netze der Versuche I. Methode II. Reihe. Abszissen- und Ordinatenwerte wie in Fig. 4, die Reihenfolge der verwendeten Säuren wie in Fig. 1.

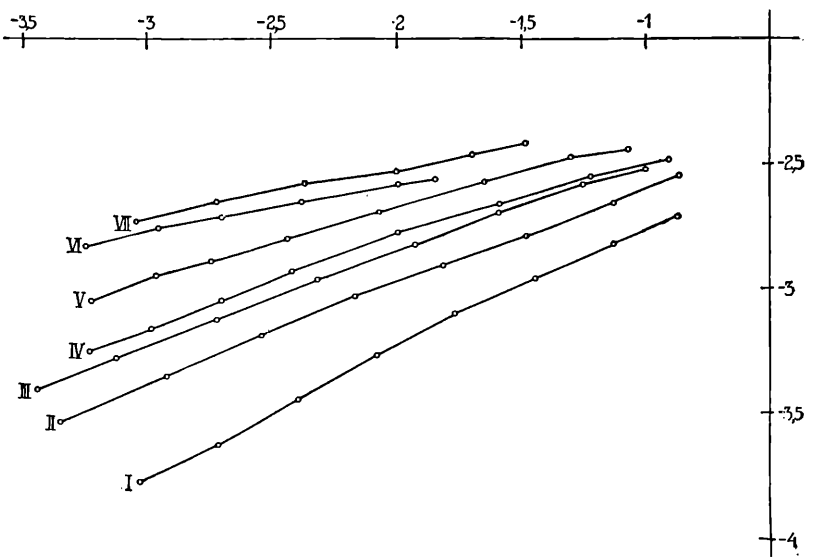


Fig. 6. Adsorptionskurven im logarithmischen Netze von Versuchen der II. Methode. Abszissen- und Ordinatenwerte wie in Fig. 4, Reihenfolge der Säuren wie früher mit Ausnahme von normaler Valeriansäure.

download unter www.biologiezentrum.at

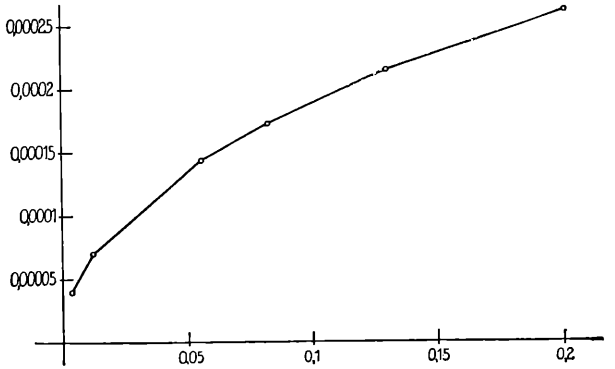


Fig. 7. Adsorptionskurve der Essigsäure in Benzol. Auf der Abszisse die Konzentration in Molen pro Liter, auf der Ordinate der Inhalt in Molen pro 1 gr Kohle.

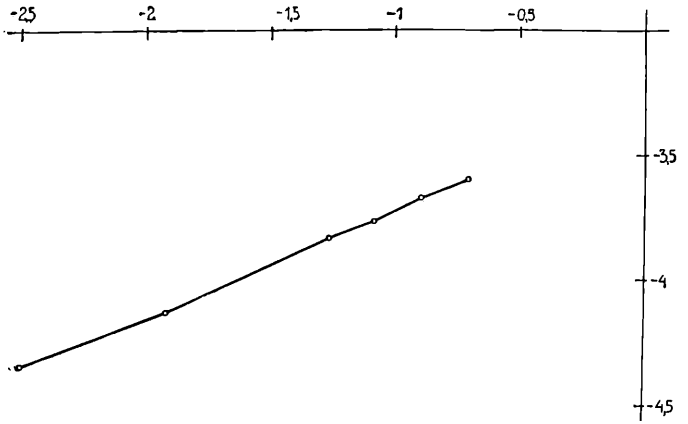


Fig. 8. Adsorptionskurve im logarithmischen Netze der Essigsäure in Benzol. Auf der Abszisse der Logarithmus der Konzentration in Molen pro Liter, auf der Ordinate der Logarithmus der Menge in Molen pro 1 gr Kohle.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Lotos - Zeitschrift fuer Naturwissenschaften

Jahr/Year: 1923

Band/Volume: 71

Autor(en)/Author(s): Klein E.

Artikel/Article: Über Adsorption in verdünnten Lösungen 275-300