

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Zur Theorie der Gerbung

Adler, Josef

1908

II. Versuche

[urn:nbn:de:bsz:31-274365](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-274365)

II. Versuche.

Die ausführlichsten Versuche wurden mit Phenol angestellt, das einerseits einen genügend im Wasser löslichen Stoff darstellt und auch sonst die Eigenschaften besass, die es zur Anwendung brauchbar machten, anderseits eine gewisse Verwandtschaft zu den eigentlichen Gerbstoffen besitzt. Zuerst wurde untersucht, ob es sich bei der Aufnahme des Phenols durch Hautpulver wirklich um ein reversibles Gleichgewicht handle. Zu diesem Zwecke wurden einige Kolben, welche mit der gleichen Menge Hautpulver und Lösung beschickt waren, nach verschiedenen Zeiten aus dem Thermostaten herausgenommen und die Konzentration der Lösung bestimmt. Es hat sich gezeigt, dass überall bei den angewandten Stoffen das Gleichgewicht nach 4 Stunden praktisch erreicht war, und diese Zeit wurde im grossen und ganzen, wo nichts anderes angegeben ist, als Einwirkungsdauer gewählt.

Es wurde auch ein anderer Versuch nach dem Beispiel Freundlich's angestellt, um die Existenz eines beweglichen Gleichgewichts festzustellen. Der Versuch wurde so ausgeführt, dass zwei Lösungen von den relativen Konzentrationen 1 und 2 (an Phenol in Wasser gelöst) und vom Volum 1 und $\frac{1}{2}$ auf das Hautpulver einwirkten; nach einer bestimmten Zeit wurde zur Lösung 2 so viel Wasser zugegeben, dass sie auf das Volum und die Konzentration 1 gebracht wurde; nach einigen Stunden wurden beide Lösungen zum Vergleich analysiert. Es hat sich gezeigt, dass die Lösungen praktisch dieselbe Konzentration aufwiesen.

Phenol.

Versuch I. Nullversuch.

Jod wird von der aufgelösten Hautsubstanz weder in neutraler noch in saurer oder alkalischer Lösung in merklicher Menge verbraucht.

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 57, S. 388 (1906).

Versuch II.

50ccm des Filtrats wurden mit NaOH versetzt, auf 150ccm aufgefüllt, 10ccm davon wurden mit 60ccm $\frac{N}{10}$ Jod versetzt, angesäuert, auf 250ccm aufgefüllt. 100ccm des neuen Filtrates wurden mit $\frac{N}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert.

Art der Lösung	Zurücktitriert ccm $\frac{N}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		Mittel	mit NF multipl.	Zuges. Jod in ccm $\frac{N}{10}$	Verbr. ccm Jod $\frac{N}{10}$
Urspr. Lösung	3,75	3,80	3,77	3,76	60,0	50,6
Gewöhnl. Adsorp.	6,44	6,46	6,45	6,44	„	43,9
Fragliche „	6,53	6,55	6,54	6,53	„	43,7

Wie aus dem Versuche ersichtlich, liegt ein wirkliches Gleichgewicht vor. Die Reaktion ist offenbar eine reversible. Weiterhin wurden Versuche zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit angestellt.

Versuch III. konz. ungefähr $\frac{N}{2}$ Reaktionsgeschwindigkeitsversuch.

50ccm des Filtrates mit NaOH versetzt, auf 250ccm aufgefüllt, 10ccm davon mit 75ccm $\frac{N}{10}$ Jod versetzt, angesäuert, auf 250ccm aufgefüllt, 100ccm mit $\frac{N}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zurücktitriert.

Zeiten	Zurücktitriert ccm $\frac{N}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		Mittel	mit NF 0,998 multipl.	Zuges. Jod in ccm $\frac{N}{10}$	Verbr. ccm Jod $\frac{N}{10}$
Urspr. Lösung	6,25	6,27	6,26	6,25	75,15	59,5
Nach 5 Min.	11,83	11,88	11,85	11,83	„	45,6
„ 30 „	12,0	12,10	12,05	12,03	„	45,1
„ 1 Stunde	12,25	12,2	12,23	12,2	„	44,65
„ 4 „	12,47	12,5	12,48	12,45	„	44,0
„ 12 „	12,45	12,4	12,43	12,4	„	44,15
„ 48 „	12,41	12,43	12,42	12,4	„	44,15

Wie aus der obigen Tabelle hervorgeht, ist das Gleichgewicht bei der Konz. $\frac{N}{2}$ schon nach 4 Stunden erreicht.

Versuch IV. Konz. ungefähr $\frac{N}{4}$ Reaktionsgeschwindigkeitsversuch.

50 ccm des Filtrates mit NaOH versetzt, auf 150 ccm aufgefüllt, 10 ccm davon mit 60 ccm Jod versetzt, angesäuert auf 250 ccm aufgefüllt, 100 ccm mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert.

Zeiten	Zurücktitriert ccm $\frac{N}{10}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		Mittel	mit NF multipl.	Zuges. Jod in ccm $\frac{N}{10}$	Verbr. ccm Jod $\frac{N}{10}$
Urspr. Lösung	4,15	4,05	4,1	4,09	60,12	49,9
Nach 5 Min.	6,6	6,63	6,61	6,6	"	43,6
" 30 "	6,67	6,63	6,65	6,64	"	43,5
" 1 Stunde	6,62	6,63	6,62	6,61	"	43,6
" 4 "	6,60	6,70	6,65	6,64	"	43,5
" 12 "	6,4	6,5	6,45	6,44	59,65	43,55
" 48 "	6,45	6,45	6,45	6,44	59,65	43,55

Wie die Tabelle zeigt, ist das Gleichgewicht hier praktisch schon nach einer halben Stunde eingetreten.

Versuch V. Konz. ungefähr $\frac{N}{10}$ Reaktionsgeschwindigkeitsversuch.

40 ccm des Filtrats mit NaOH versetzt, auf 50 ccm aufgefüllt, 10 ccm davon mit 60 ccm $\frac{N}{10}$ Jod versetzt, angesäuert, auf 250 ccm aufgefüllt, 100 ccm mit $\frac{N}{10}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zurücktitriert.

Zeiten	Zurücktitriert ccm $\frac{N}{10}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		Mittel	mit NF multipl.	Zuges. Jod in ccm $\frac{N}{10}$	Verbr. ccm Jod $\frac{N}{10}$
Urspr. Lösung	4,45	4,4	4,42	4,41	59,65	48,6
Nach 5 Min.	6,2	6,2	6,2	6,19	"	44,2
" 30 "	6,2	6,2	6,2	6,19	"	44,2
" 1 Stunde	6,18	6,2	6,19	6,18	"	44,2
" 4 "	6,23	6,25	6,24	6,23	"	44,1
" 12 "	6,2	6,27	6,24	6,23	"	44,1
" 48 "	6,25	6,25	6,25	6,24	"	44,05

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist hier das Gleichgewicht praktisch schon nach 5 Minuten eingetreten.

Versuch VI. Reaktionsgeschwindigkeitsversuch
bei 0,5°.

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei 25° war für eine Messung viel zu gross. Um die Reaktion langsamer leiten zu können, wurden die folgenden Versuche bei 0,5° ausgeführt. Wie die Tabelle zeigt, verläuft auch hier die Reaktion so schnell, dass ca. 95% des Phenols in den ersten 10 Minuten in Reaktion getreten ist, also auch hier musste eine Messung ausbleiben.

Analysenbedingungen wie bei Versuch III.

Zeiten	Zurücktitriert ccm $\frac{N}{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		Mittel	mit NF multipl.	Zuges. Jod in ccm $\frac{N}{10}$	Verbr. ccm Jod $\frac{N}{10}$
Urspr. Lösung	6,1	6,1	6,1	6,08	75,0	58,8
Nach 10 Min.	12,35	12,25	12,3	12,25	"	44,4
" 30 "	12,45	12,35	12,4	12,35	"	44,15
" 1 Stunde	12,6	12,6	12,6	12,55	"	43,6
" 2 "	12,5	12,65	12,6	12,55	"	43,6
" 4 "	12,5	12,65	12,6	12,55	"	43,6
" 14 "	12,6	12,55	12,6	12,55	"	43,6
" 72 "	12,6	12,6	12,6	12,55	"	43,6

Diese Versuche ergeben, dass die Reaktion zu schnell verläuft, um noch mit einiger Genauigkeit messbar zu sein. Andererseits ist offenbar das Gleichgewicht nach 4 Stunden längst erreicht, sodass man sich bei weiteren Versuchen auf diese Zeit beschränken konnte. Die nächsten Versuchsreihen sollten nun zeigen, welche Beziehung zwischen Gleichgewicht und Konzentration besteht und welchen Einfluss zugesetzte Stoffe auf das Gleichgewicht nehmen.

In der Ueberschrift bezieht sich die „Konzentration“ auf den untersuchten Stoff, die Angabe für den „Zusatz“ auf die Menge des zugesetzten Salzes. Es muss noch erwähnt werden, dass die Phenollösung u. a. nicht genau zehntel-, viertel- u. s. w. normal waren, da die Herstellung solcher Lösungen nicht ganz einfach ist, dagegen verhalten sich die relativen Stärken genau nach der Konzentration wie in der Tabelle angegeben ist. Die „Konzentration der Lösung in Mol.“ ist auf 100ccm berechnet.

Versuch VII. Konz. $\frac{N}{2}$. Zusatz $\frac{N}{10}$. Analysenbedingungen
wie bei Versuch III.

Art der Lösung	Angew. Jod in cem $\frac{N}{10}$	Zurücktitriert cem $\frac{N}{10}$ Na ₂ S ₂ O ₃		Mittel	Verbr. Jod in cem $\frac{N}{10}$	Konz. d. L. in Mol.	Ad- sorb. in Mol.	Ab- nahme in %
Urspr. Lös.	74,55	6,1	6,05	6,07	59,44	0,049	—	—
Ohne Salz	"	12,0	12,07	12,03	44,60	0,037	0,012	25,0
HCl Lös.	"	11,2	11,12	11,16	46,76	0,039	0,010	21,3
KOH "	"	10,5	10,5	10,5	48,40	0,040	0,009	18,6
NaCl "	"	12,7	12,7	12,7	42,92	0,036	0,013	27,8
KCl "	"	12,7	12,6	12,65	43,06	0,036	0,013	27,6
NH ₄ Cl "	"	11,7	11,7	11,7	45,42	0,038	0,011	23,6
Na ₂ SO ₄ "	"	12,7	12,7	12,7	42,93	0,036	0,013	27,8
NaOOC-CH ₃ - Lös.	"	12,75	12,7	12,72	42,88	0,036	0,013	27,9
Urspr. Lös. für die Vers. mit Ba u. CaSalz.	75,00	6,25	6,28	6,26	59,34	0,049	—	—
BaCl ₂ Lös.	"	12,47	12,44	12,46	43,97	0,037	0,012	26,0
CaCl ₂ "	"	12,4	12,4	12,4	44,12	0,037	0,012	25,8

Versuch VIII. Konz. $\frac{N}{4}$. Zusatz $\frac{N}{10}$. Analysenbedingungen
wie bei Versuch IV.

Art der Lösung	Angew. Jod in cem $\frac{N}{10}$	Zurücktitriert cem $\frac{N}{10}$ Na ₂ S ₂ O ₃		Mittel	Verbr. Jod in cem $\frac{N}{10}$	Konz. d. L. in Mol.	Ad- sorb. in Mol.	Ab- nahme in %
Urspr. Lös.	59,67	3,8	3,83	3,81	50,2	0,0251	—	—
Ohne Salz	"	6,5	6,5	6,5	43,49	0,0217	0,0034	13,4
HCl Lös.	"	6,22	6,23	6,22	44,05	0,0220	0,0031	10,2
KOH "	"	5,1	5,15	5,12	46,93	0,0235	0,0016	6,5
NaCl "	59,76	6,75	6,85	6,8	42,75	0,0214	0,0037	14,8
KCl "	"	6,7	6,73	6,71	42,97	0,0215	0,0036	14,4
NH ₄ Cl "	"	6,2	6,2	6,2	44,24	0,0221	0,0030	11,9
Na ₂ SO ₄ "	"	6,75	6,75	6,75	42,88	0,0214	0,0037	14,6
NaOOC-CH ₃ - Lös.	"	6,8	6,8	6,8	42,75	0,0214	0,0037	14,8
Urspr. Lös. für die Vers. mit Ba u. CaSalz.	60,00	4,05	4,05	4,05	49,93	0,0251	—	—
BaCl ₂ Lös.	"	6,85	6,8	6,82	43,03	0,0215	0,0036	13,8
CaCl ₂ "	"	6,9	6,85	6,87	42,91	0,0215	0,0036	14,05

Versuch IX. Konz. $\frac{N}{10}$ Zusatz $\frac{N}{10}$ Analysenbedingungen
wie bei Versuch V.

Art der Lösung	Angew. Jod in $\frac{N}{10}$ ccm	Zurücktitriert $\frac{N}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ccm		Mittel	Verbr. Jod in $\frac{N}{10}$ ccm	Konz. d. L. in Mol.	Ad- sorb. in Mol.	Abn. in %
Urspr. Lös.	59,76	4,6	4,6	4,6	48,31	0,0101	—	—
Ohne Salz	"	6,3	6,3	6,3	44,07	0,0092	0,0009	8,8
HCl Lös.	"	5,5	5,5	5,5	46,06	0,0096	0,0005	4,7
KOH "	"	4,7	4,75	4,72	47,96	0,0100	0,0001	0,7
NaCl "	"	6,4	6,35	6,37	43,90	0,0092	0,0009	9,1
KCl "	"	6,45	6,35	6,4	43,76	0,0091	0,0010	9,3
NH ₄ Cl "	"	5,8	5,8	5,8	45,32	0,0094	0,0007	6,6
Na ₂ SO ₄ "	"	6,35	6,35	6,35	43,95	0,0092	0,0009	9,0
NaOOC-CH ₃ - Lös.	"	6,2	6,2	6,2	44,07	0,0092	0,0009	8,8
Urspr. Lös. für die Vers. mit Ba u. CaSalz.	60,00	4,8	4,8	4,8	48,05	0,0101	—	—
BaCl ₂ Lös.	"	6,4	6,5	6,45	43,94	0,0092	0,0009	8,5
CaCl ₂ "	"	6,5	6,5	6,5	43,82	0,0091	0,0010	9,4

Berechnet man, wie das auch späterhin immer geschehen soll, aus den Ergebnissen der stärksten und der schwächsten Konzentration r und k nach der Formel auf Seite 16 und verwendet diese Werte zur Berechnung von c_b für die mittlere Konzentration (also $\frac{N}{4}$), so ergeben sich die Werte:

In neutraler wässriger Lösung:

	r	k	c_b ber.	c_b gef.
Phenol-Hautpulver	0,537	$398,10^{-3}$	0,0044	0,0034

Zum Vergleich wurde auch ein Versuch angestellt, wo an Stelle von Hautpulver Kohle verwendet wurde mit folgendem Ergebnis:

Versuch X. Phenol-Kohle.

Analysenbedingungen wie früher bei entspr. Konzentrationen.

Konz. der Lös.		Angew. Jod in $\frac{N}{10}$ ccm	Zurücktitriert $\frac{N}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ccm		Mittel	Verbr. Jod $\frac{N}{10}$ ccm	Konz. d. L. in Mol.	Adsorb. in Mol.	Abn. in %
N	U. Lös.	75,15	6,25	6,27	6,26	59,53	0,0496	—	—
$\frac{2}{2}$	Nach d. Ads.	"	15,5	15,55	15,52	36,43	0,0304	0,0192	38,8
N	U. Lös.	60,12	4,15	4,05	4,1	49,9	0,0249	—	—
$\frac{4}{4}$	Nach d. Ads.	"	15,95	15,85	15,9	20,45	0,0103	0,0146	58,5
N	U. Lös.	59,65	4,45	4,4	4,42	48,63	0,01015	—	—
$\frac{10}{10}$	Nach d. Ads.	"	21,7	21,75	21,72	5,46	0,00115	0,0090	88,8

Berechnet man wie früher, so folgt für

	r	k	c_b berech.	c_b gef.
Phenol-Kohle	4,11	$347 \cdot 10^3$	0,0148	0,0146

Der Vergleich zwischen den Werten zeigt zunächst, dass r für Hautpulver sich nicht innerhalb der Grenzen befindet, die Freundlich als Regel angibt, wohl aber ist das der Fall bei den Versuchen mit Kohle. Die Werte von k unterscheiden sich der Grössenordnung nach um 10%. Ferner stimmt c_b berechnet mit dem gefundenen Werte bei dem Versuch mit Kohle völlig überein, während der Unterschied bei dem Versuch mit Hautpulver etwa 25% beträgt. Ueberblickt man die Resultate, die mit Zusätzen erreicht wurden, so ergibt sich stets eine Abnahme der adsorbierten Menge und zwar von etwa 4% (absolut berechnet) bei Gegenwart von Salzsäure. Noch kleiner ist die Adsorption bei Gegenwart von Kalilauge, und zwar etwa um 7% (absolut), dagegen tritt durchwegs eine Steigerung ein bei Gegenwart von NaCl und KCl, sowie von Na_2SO_4 und CH_3COONa ; dasselbe ist der Fall bei BaCl_2 CaCl_2 in stärkeren Konzentrationen. Der Unterschied der Beeinflussung der Adsorption gegenüber NCl und KOH liegt aber darin, dass jene sich stets auf dieselbe Zahl von Prozenten bezieht, unabhängig von der Konzentration, während hier die prozentuelle Abnahme umso grösser ist (bei konstantem Gehalt des zugesetzten Stoffes), je grösser die Konzentration an Phenol ist. Ammoniumchlorid steht seinem Verhalten nach, wie auch verständlich, zwischen KOH und den Salzen. Zu einer eingehenden Diskussion reicht dieses vorhandene Material nicht aus, es zeigt nur, welcher grosser Einfluss dem Zusatz auf die Adsorption zukommt, was ja auch zu erwarten war¹⁾.

Weiter wurde noch eine Versuchsreihe mit variablen Hautpulvermengen bei konstanter Konzentration der Lösung angestellt.

1) Vergl. die eben erschienene Abhandlung R. Höbers „Zur Kenntnis der Neutralsalzwirkung“, Hofm. Beitr. zur chem. Physiologie und Pathologie Bd. II, S. 35 (1908).

Versuch XI. Variable Hauptpulvermengen.

Analysenbedingungen wie bei Versuch IV. Konzentration der Lösung ungefähr $\frac{N}{4}$.

Menge des Hauptpulvers	Angew. Jod in $\frac{N}{10}$ ccm	Zurücktitriert $\frac{N}{10}$ $Na_2S_2O_3$		Mittel	Verbr. Jod in $\frac{N}{10}$ ccm	Konz. d. L. in Mol.	Adsorb. in Mol.	Abn. in %
Urspr. Lös.	60,00	4,05	4,05	4,05	49,97	0,0250	—	—
Mit 1 gr H.	„	5,1	5,05	5,07	47,38	0,0237	0,0013	5,2
„ 2 „ „	„	5,3	5,3	5,3	46,81	0,0234	0,0016	6,3
„ 3 „ „	„	5,75	5,73	5,74	45,72	0,0229	0,0021	8,5
„ 4 „ „	„	6,23	6,25	6,24	44,47	0,0222	0,0028	11,0
„ 5 „ „	„	6,60	6,57	6,58	43,72	0,0219	0,0031	12,5

Berechnet man nach der Formel von Freundlich mit Hilfe der konstanten r und k , die sich oben ergeben haben, die Werte für c_b , ohne eine Korrektur für das Volumen des Hauptpulvers einzuführen, so erhält man:

	bei 1gr	bei 2gr	bei 3gr	bei 4gr	bei 5gr
c_b gefunden:	0,0237	0,0234	0,0229	0,0222	0,0219
c_b berechnet:	0,0226	0,0205	0,0191	0,0191	0,0179

Die Formel ist also ohne weiteres auf diesen Fall nicht anwendbar.

Daraufhin wurde eine Anzahl von Versuchen mit anderen Phenolen angestellt und zwar ohne weitere Zusätze.

Brenzkatechin.

Versuch XII. Nullversuch.

Wägeglas, Filter, Niederschlag	34,1670 gr
Wägeglas allein	34,1434 gr
Niederschlag	0,0236 gr

Bei 50 ccm wird also 0,0236 gr von Nicht-Brenzkatechin mitgefällt, bei 25 ccm 0,0188 gr.

Versuch XIII.

Der Versuch wurde in zwei Parallelreihen ausgeführt. Zur Analyse wurden verwendet bei $\frac{N}{2}$ und $\frac{N}{4}$ je 25 ccm, bei $\frac{N}{10}$ 50 ccm Lösung.

Konz. d. Lös.		Urspr. Lösung	I. Reihe	II. Reihe	Mittel Null- wert abgezog.	Konz. d. L. in Mol.	Adsorb. in Mol.	Abn. in %
$\frac{N}{2}$	Glas u. Sub.	48,3280	34,5644	37,6454	3,3313	0,0423	0,00809	16,0
	Tara	44,3592	31,2234	34,3006				
	Niederschlag	3,9688	3,3414	3,3448				
$\frac{N}{4}$	Glas u. Sub.	47,6110	35,9652	34,0552	1,6884	0,0214	0,00358	14,3
	Tara	45,6406	34,2689	32,3510				
	Niederschlag	1,9704	1,6963	1,7042				
$\frac{N}{10}$	Glas u. Sub.	51,0668	36,4320	34,0325	1,3608	0,00864	0,00131	13,6
	Tara	49,4990	35,0454	32,6502				
	Niederschlag	1,5678	1,3866	1,3823				

Versuch XIV. Brenzkatechin-Kohle.

Konz. d. Lös.		Urspr. Lösung	Nach der Ad- sorption	Konz. der Lös. in Mol.	Adsorb. in Mol.	Abn. in %
$\frac{N}{2}$	Glas u. Subst.	48,3280	47,3846	0,0350	0,0154	30,6
	Tara	44,3592	44,6302			
	Niederschlag	3,9688	2,7544			
$\frac{N}{4}$	Glas u. Subst.	47,6110	46,3654	0,0121	0,0129	51,8
	Tara	45,6406	45,4150			
	Niederschlag	1,9704	0,9504			
$\frac{N}{10}$	Glas u. Subst.	51,0668	42,3212	0,00212	0,00783	78,7
	Tara	49,4990	41,9876			
	Niederschlag	1,5678	0,3336			

Der Charakter der Adsorptionskurve ist derselbe wie Phenol-Kohle, sogar die Werte liegen nicht weit voneinander,

er ist aber völlig verschieden von dem der Kurve Phenol-Hauptpulver resp. Brenzkatechin-Hauptpulver.

	r	k	c _b ber.	c _b gef.
Brenzkatechin-Hauptpulver	0,871	2,805	0,00371	0,00358
Brenzkatechin-Kohle	4,14	111,10 ⁴	0,0120	0,0129

Resorcin.

Versuch XV. Nullversuch.

20 ccm des Auszuges mit 10 ccm Bromlösung (44,9 $\frac{N}{10}$) versetzt. Zurücktitiert 44,9 $Na_2S_2O_3 \frac{N}{10}$.

Die aufgelöste Hautsubstanz verbraucht keine messbare Menge Brom.

Versuch XVI.

10 ccm Bromlösung entsprechen 44,9 ccm $N_2S_2O_3 \frac{N}{10}$.

Konz. d. Lös.	An-gew. ccm z. Anal	An-gew. ccm Broml.	Zurücktitiert $Na_2S_2O_3$ ccm	$\frac{N}{10}$	Mittel	Verbr. Br. auf $\frac{N}{10}$ ber.	Konz. d. L. in Mol.	Adsorb. in Mol.	Abn. in %
U. L.	5	35	24,3	24,3	24,3	132,9	0,0442	—	—
$\frac{N}{2}$	5	30	23,1	22,9	23,0	111,7	0,0372	0,0070	15,9
$\frac{N}{4}$	10	30	22,4	22,2	22,3	112,4	0,0187	0,0034	15,3
$\frac{N}{10}$	20	30	38,8	38,6	38,7	96,0	0,0080	0,00107	9,7

	r	k	c _b ber.	c _b gef.
Resorcin-Hauptpulver	0,818	2,16	0,0031	0,0034

Pyrogallol.

Versuch XVII. Nullversuch.

25 ccm des wässrigen Auszuges vom Hauptpulver verbrauchen im Mittel 0,15 $KMnO_4$, da bei weiteren Versuchen mit einer 15fach verdünnten Lösung gearbeitet wurde, ist der Wert zu vernachlässigen.

Versuch XVIII.

Konz. d. Lös.	ccm auf 150 ccm aufgel.	Zur Titr. ver- wendet	Verbraucht ccm KMnO_4		Konz. d. L. in Mol.	Adsorb. in Mol.	Abn. in %
Urspr. Lös.	10	10	2,98	3,01	0,050	—	—
$\frac{N}{2}$	10	10	2,5	2,53	0,042	0,008	16
$\frac{N}{4}$	20	10	2,52	2,51	0,021	0,004	16
$\frac{N}{10}$	50	10	2,53	2,51	0,0084	0,0016	16

Wie auch die Resultate absolut sein mögen, hier, wo überall dieselbe Menge Pyrogallol zur Analyse verbraucht wurde, müssen sie annähernd richtige Werte geben¹⁾.

	r	k	c_b ber.	c_b gef.
Pyrogallol-Hautpulver	1,0	5,25	0,0040	0,0040

Gibt man die Ergebnisse bei den Phenolen in einer Kurve wieder, die durch Auftragen von $\lg c_b$ auf der Ordinate, von $\lg c_b$ auf der Abscisse erhalten wird, so ergibt sich das folgende Bild²⁾, (s. S. 37).

Weiterhin mögen Versuche mit Harnstoff angeführt werden.

Harnstoff.

Versuch XIX. Nullversuch.

Zur Analyse wurden 10ccm des Filtrates verwendet. Die vorgelegte Säuremenge 50ccm $\frac{N}{10}$ Schwefelsäure.

1) Auffällig ist bei der Einwirkung von Pyrogallol auf Hautpulver, im Verhältnis zur Einwirkung der anderen Phenole, die konstante prozentuelle Abnahme an Pyrogallol; obwohl also der Verbrauch an Pyrogallol absolut beim Steigen der Konzentration steigt, ist die Adsorptionskurve senkrecht auf die Prozentabnahmeachse.

2) Ostwald, Lehrbuch, Bd. 2, II. Teil, S. 232.

Versuch XX. Lösung ungefähr 2 N; Zusatz $\frac{N}{10}$. Zur Analyse 10 ccm verwendet.

Art der Lösung	Verbraucht $\frac{N}{10}$ H ₂ SO ₄ ccm		Mittel	Nullwert abgezog.	Adsorb. in %	Konz. d. L. in Mol.	Abnahme in Mol.
Urspr. Lösung	396,3	397,3	396,8	—	—	0,1984	—
Neutral "	391,8	390,1	391,0	389,4	1,9	0,1947	0,0037
K ₂ SO ₄ "	391,0	390,8	390,9	389,3	1,9	0,1947	0,0037
HCl "	390,3	390,4	390,35	388,35	2,1	0,1942	0,0042
NaOH "	394,3	394,6	394,45	389,45	1,9	0,1947	0,0037

Die Tabelle XX ergibt einmal, dass eine Adsorption eintritt, und weiterhin, dass sie durch den Zusatz von K₂SO₄ und NaOH nicht beeinflusst, dagegen durch den von HCl gesteigert wird.

Zur Orientierung, ob man die gewöhnliche Adsorptionsgleichung anwenden könne, wurden noch folgende Versuche angestellt, die in neutraler Lösung ohne Salz-Zusatz ausgeführt wurden:

Versuch XXI.

Art der Lösung	Verw. ccm	Verbr. $\frac{N}{10}$ Schwefels.	Nullwert abgezog.	Adsorb. in %	Konz. d. L. in Mol.	Abnahme in Mol.
Urspr. Lösung	5	402,0	—	—	0,402	—
4 N "	5	392,1	391,7	2,5	0,3917	0,0103
Kontrollversuch	5	393,0	392,6	2,3	0,3920	0,0106
$\frac{N}{1}$ Lösung	10	196,3	194,7	3,1	0,0973	0,0032
$\frac{N}{2}$ "	20	196,7	193,5	3,7	0,0484	0,0018

Bis zum Gehalt 2 N stellt die Prozentabnahmekurve nahezu eine Gerade dar, die sich dann plötzlich umwendet. Zur Kontrolle wurde der Versuch wiederholt mit demselben Ergebnis.

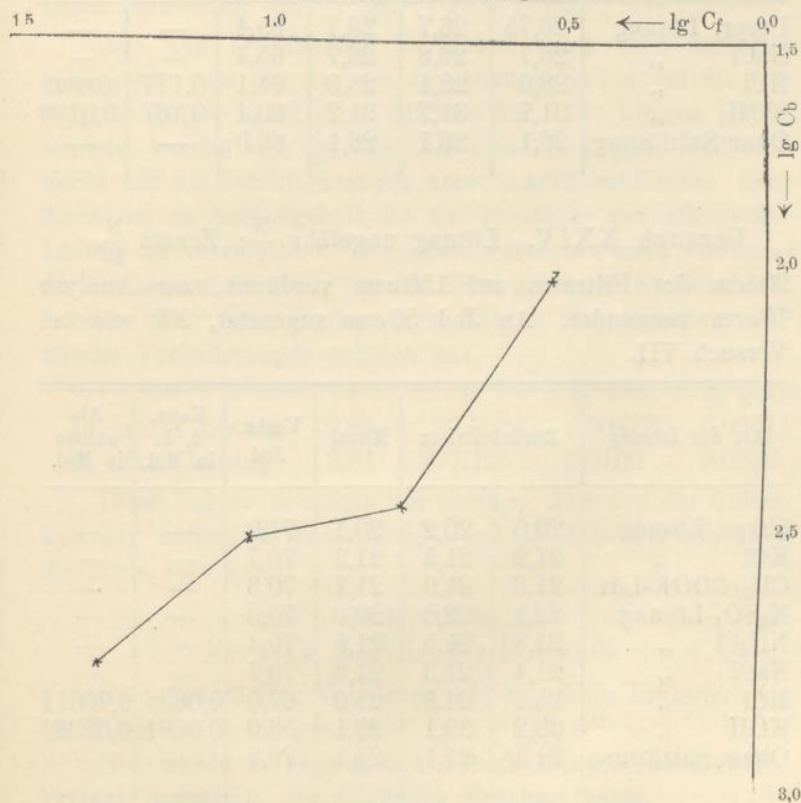
Verfährt man wie sonst und berechnet aus zwei Konzentrationen die Werte von r und k und mit Hilfe dieser Werte die c_b , also einmal aus den Werten 4 N und $\frac{N}{1}$ die

für $2N$, das andere Mal aus $\frac{N}{2}$ und $2N$ den für N , so bekommt man für jeden Fall ganz verschiedene Werte:

	r	k	c_b ber.	c_b gef.
für $2N$	1,18	85,7	0,0057	0,0037
für $\frac{N}{1}$	1,93	9640	0,0026	0,0032

Die Uebereinstimmung mit dem gefundenen Werte ist, besonders im ersten Falle äusserst schlecht. Die Ursache dieser Erscheinung könnte darin liegen, dass die Adsorptionsformel nur für verdünnte Lösungen gültig ist, bei konzentrierten Lösungen, machen sich wohl noch andere Kräfte geltend, die der Oberflächenspannung entgegenwirken. Dasselbe deutet auch die Kurve an.

Kurve für Harnstoff-Hautpulver:



Aceton.

Versuch XXII. Nullversuch.

Jod wird von der aufgelösten Hautsubstanz weder in neutraler noch in saurer oder alkalischer Lösung in merklicher Menge verbraucht.

Versuch XXIII. Lösung ungefähr 2N; Zusatz $\frac{N}{10}$
15ccm des Filtrates auf 250ccm aufgelöst; 10ccm zur Analyse verwendet. An Jod 50ccm zugesetzt, NF für Jod 0,1835 für Thiosulfat NF 0,099.

Art der Lösung	Zurücktitriert		Mittel	Verbr. Jod	Konz. d. L. in Mol.	Abnahme in Mol.
Urspr. Lösung	26,75	26,7	26,7	65,4	—	—
NaCl „	26,7	26,8	26,7	65,4	—	—
HCl „	28,0	28,1	28,0	64,1	0,177	0,00361
KOH „	31,7	31,7	31,7	60,4	0,167	0,0139
Ohne Salzlösung	26,1	26,1	26,1	66,0	—	—

Versuch XXIV. Lösung ungefähr $\frac{N}{1}$; Zusatz $\frac{N}{10}$
20ccm des Filtrates auf 150ccm verdünnt, zur Analyse 10ccm verwendet. An Jod 50ccm zugesetzt, NF wie bei Versuch VII.

Art der Lösung	Zurücktitriert		Mittel	Verbr. Jod	Konz. d. L. in Mol.	Abnahme in Mol.
Urspr. Lösung	20,0	20,2	20,1	71,9	—	—
KCl „	21,2	21,5	21,3	70,7	—	—
CH ₃ ·COOK-Lös.	21,6	21,9	21,7	70,3	—	—
K ₂ SO ₄ -Lösung	22,1	22,0	22,0	70,0	—	—
NH ₄ Cl „	21,8	21,5	21,6	70,4	—	—
NaCl „	21,4	21,3	21,3	70,7	—	—
HCl „	25,1	24,9	25,0	67,0	0,0836	0,00611
KOH „	39,2	39,1	39,1	53,0	0,0661	0,0236
Ohne Salzlösung	21,1	21,1	21,1	70,9	—	—

Versuch XXV. Lösung ungefähr $\frac{N}{2}$; Zusatz $\frac{N}{10}$.

20ccm des Filtrates auf 100ccm verdünnt. Zur Analyse 10ccm verwendet. An Jod zugesetzt 50ccm. NF wie bei Versuch VII.

Art der Lösung	Zurücktitriert		Mittel	Verbr. Jod	Konz. d. L. in Mol.	Ab- nahme in Mol.
Urspr. Lösung	22,1	22,2	22,1	68,9	—	—
KCl	23,25	23,3	23,3	67,7	—	—
NaOOC·CH-Lös.	23,1	23,2	23,1	67,9	—	—
Na ₂ SO ₄ -Lösung	23,3	23,1	23,2	67,8	—	—
NH ₄ Cl	23,2	23,3	23,2	67,8	—	—
NaCl	23,7	23,6	23,6	67,4	—	—
HCl	32,4	32,4	32,4	59,7	0,0397	0,00612
KOH	35,6	35,6	35,6	56,6	0,0377	0,00819
Ohne Salzlösung	23,1	22,9	23,0	68,0	—	—

Aus den angeführten Versuchen kann man zunächst schliessen, dass die Art des zugesetzten Salzes auf die Adsorption keinen merklichen Einfluss hat. Die kleinen Unterschiede, welche sich bei den Salzversuchen zeigen, sind vielleicht auf die Flüchtigkeit des Acetons zurückzuführen. Eine Abnahme an Acetongehalt ist nur in saurer und alkalischer Lösung zu verzeichnen. Bei diesen Versuchen kann vielleicht der Gedanke nicht völlig von der Hand gewiesen werden, dass Aceton unter dem Einfluss von Säuren und Alkalien chemische Veränderungen erlitten hat.

	r	k	c _b ber.	c _b gef.
In saurer Lösung	2,85	195.10 ⁻⁸	0,00472	0,00611
In alkal. Lösung	2,81	277.10 ²	0,0100	0,0236

Diese Zahlen beweisen zur Genüge, dass von der Gültigkeit der einfachen Adsorptionsformel in diesem Falle nicht die Rede sein kann.

Zuckerarten.

Versuch XXVI. Nullversuch.

Bei wiederholten Versuchen hat sich eine Linksdrehung im Mittel um 0,08° gezeigt.

Hier wurde anfangs auch ein Reaktionsgeschwindigkeitsversuch angestellt, der folgendes Ergebnis hatte.

Versuch XXVII. Reaktionsgeschwindigkeitsversuch.

Urspr. Lösung Drehung $4,54^{\circ}$.

Drehung nach 22 Stunden $4,47^{\circ}$.

Wenn man zu der abgelesenen Zahl die im Nullversuch gefundene $0,08^{\circ}$ addiert, bekommt man $4,55$, was dem Winkel der ursprünglichen Lösung gleich ist. Es hat also in diesem Falle keine Adsorption stattgefunden.

Versuch XXVIII.

Es wurde weiter untersucht, wie sich die vier Zuckerarten Saccharose, Maltose, Dextrose und Lävulose gegen das Hautpulver bei verschiedener Menge des letzteren verhalten.

Zuckerarten	Urspr. Drehung	mit 1 gr Haut	mit 3 gr Haut	mit 5 gr Haut	+ $0,08^{\circ}$
Saccharose	$4,56^{\circ}$	—	—	$4,55^{\circ}$	$4,63^{\circ}$
Maltose	$9,21^{\circ}$	—	—	$9,16^{\circ}$	$9,24^{\circ}$
Dextrose	$1,83^{\circ}$	—	—	$1,77^{\circ}$	$1,85^{\circ}$
Lävulose	$-3,22^{\circ}$	—	—	$-3,38^{\circ}$	$-3,30^{\circ}$

Die Werte bei 1 gr und 3 gr wurden nicht mehr bestimmt, da sich gezeigt hat, dass der Drehungswinkel nicht nur nicht abnimmt, sondern sogar, wie die letzte Reihe der vorigen Tabelle zeigt, anwächst. Es scheint also, dass das Wasser von der Haut aufgesaugt wurde und dadurch der Zuckergehalt der Lösung stieg.

Versuch XXIX.

Um diese Annahme zu prüfen, wurde ein Versuch mit einer stark konzentrierten Dextroselösung angestellt. Die Lösung war ungefähr 18prozentig.

Urspr. Lösung $18,19^{\circ}$.

Drehung nach 5 Stunden $18,64^{\circ}$ (+ $0,08^{\circ}$ = $18,72^{\circ}$).

Hier wurde also ein Fall negativer Adsorption gefunden.

Versuch XXX.

Obwohl schon im Versuch II gefunden wurde, dass das Hautpulver den Zucker in neutraler wässriger Lösung nicht

adsorbiert, wurde noch versucht, ob bei Gegenwart von H^+ , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Cl^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} und OH^- -Ionen keine Adsorption stattfindet.

Lösung $\frac{N}{4}$; Zusatz $\frac{N}{10}$

Art der Lösung	Ab- gelesener Wert	+ 0,08 °
Urspr. Lösung	4,85 °	—
HCl	4,79 °	4,87 °
NH_4Cl	4,78 °	4,86 °
$NH_4OOC \cdot CH_3$ Lös.	4,79 °	4,87 °
$(NH_4)_2SO_4$	4,77 °	4,85 °
$NaOOC \cdot CH_3$	4,78 °	4,86 °
$KOOC \cdot CH_3$	4,79 °	4,87 °
NaOH	trüb, nicht möglich zu polarisieren.	

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, hat die Gegenwart von Salzen in der Zuckerlösung keinen Einfluss auf die Adsorption, und die Untersuchung mit Zuckerarten wurde mit dem Resultat abgeschlossen, dass Zucker von der Haut nicht adsorbiert wird¹⁾.

1) Es wurde untersucht, wie Gelatine sich an Stelle von Hautpulver verhält. Von zwei Zuckerarten, Rohrzucker und Dextrose, wurden 50%, 40% und 30%ige Lösungen je 100ccm auf 5,00gr Gelatine einwirken gelassen. Die Lösungen waren zur Verhütung der Fäulnis mit etwas Toluol versetzt und wurden acht Tage im Eisschrank stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurden die Lösungen rasch abfiltriert und verdünnt (der Genauigkeit der Polarisation halber) und polarisiert. Indessen zeigte sich, wie aus den Zahlen hervorgeht, auch bei den höchsten Konzentrationen kein merklicher Zuwachs des Drehungswinkels. Es wurden daher die vier weiteren Lösungen nicht mehr polarisiert.

	Rohrzucker	Dextrose
Ursprüngl. Lösung	5,29 °	6,64 °
Nach der Einw.	5,30 °	6,65 °

Dazu kommt noch die durch Auflösung von Gelatine in Wasser stammende Linksdrehung $= \frac{0,18}{10} = 0,02^\circ$. Die Abweichungen liegen also innerhalb der Versuchsfehler. Möglicherweise stammt der Unterschied im Verhalten des Hautpulvers und der Gelatine daher, dass das Hautpulver leicht chromiert ist. Es kann sich hierbei um die Bildung einer semipermeablen Membran handeln, die zwar für Wasser, aber nicht für Zucker durchlässig wäre.

Die Versuche von Freundlich sind zum grossen Teil an Säuren ausgeführt worden. Teils zum Vergleich, teils weil es sich so leicht ein grösseres Versuchsmaterial schaffen lässt, wurde auch in unserem Falle eine grössere Anzahl von Säuren zur Untersuchung herbeigezogen. Die folgenden Tabellen enthalten das Ergebnis.

Säuren.

Versuch XXXI. Konz. ungefähr $\frac{N}{10}$

Zur Analyse 10ccm verwendet. Faktor für KOH 0,485 N.

Art der Säure	10 ccm verbr. KOH	Zurücktitr. nach der Ad- sorp.ccmKOH		Abn. in $\frac{N}{20}$ KOH	Konz. der Lös. in Aequ.	Adsorb. in Aequ.	Abn. in %
Salzsäure	20,0	13,8	13,75	6,2	0,00669	0,00301	31,0
Salpetersäure	20,0	14,0	14,02	6,0	0,00679	0,00291	30,0
Schwefelsäure	20,0	12,1	12,2	7,8	0,00592	0,00378	39,2
Trichloressigs.	20,0	13,4	13,5	6,5	0,00655	0,00315	32,9
Oxalsäure	20,0	8,4	8,4	11,6	0,00407	0,00563	57,7
Ameisensäure	20,0	15,3	15,3	4,7	0,00742	0,00228	23,7
Milchsäure	19,8	15,55	15,6	4,2	0,00757	0,00206	20,9
Essigsäure	19,8	17,4	17,47	2,4	0,00844	0,00119	12,5
Buttersäure	20,4	17,75	17,75	2,7	0,00858	0,00133	13,2
Citronensäure	20,2	9,3	9,3	10,9	0,00451	0,00529	54,0

Versuch XXXII. Konz. ungefähr $\frac{N}{20}$

Zur Analyse 10ccm verwendet. NF für KOH wie oben.

Art der Säure	10 ccm verbr. KOH	Zurücktitr. nach der Ad- sorp.ccmKOH		Abn. in $\frac{N}{20}$ KOH	Konz. der Lös. in Aequ.	Adsorb. in Aequ.	Abn. in %
Salzsäure	10,0	3,7	3,8	6,2	0,00184	0,00301	61,2
Salpetersäure	10,0	4,15	4,13	5,9	0,00194	0,00291	59,2
Schwefelsäure	10,0	3,05	3,05	6,9	0,00154	0,00331	67,4
Trichloressigs.	10,0	3,6	3,6	6,4	0,00171	0,00314	63,3
Oxalsäure	10,0	2,2	2,17	7,8	0,00107	0,00278	77,6
Ameisensäure	10,0	6,5	6,55	3,5	0,00315	0,00170	34,7
Milchsäure	9,9	6,8	6,85	3,0	0,00330	0,00152	31,2
Essigsäure	9,9	8,3	8,3	1,6	0,00403	0,00079	16,7
Buttersäure	10,2	8,4	8,4	1,8	0,00407	0,00088	18,4
Citronensäure	10,1	3,15	3,15	6,9	0,00155	0,00335	67,3

Versuch XXXIII. Konz. ungefähr $\frac{N}{40}$
Zur Analyse 20 ccm verwendet. NF für KOH wie früher.

Art der Säure	20 ccm verbr. KOH	Zurücktitr. nach der Ad- sorp. ccm KOH		Abn. in ccm $\frac{N}{20}$ KOH	Konz. der Lös. in Aequ.	Adsorb. in Aequ.	Abn. in %
Salzsäure	10,0	1,4	1,4	8,6	0,000339	0,00207	85,7
Salpetersäure	10,0	1,57	1,54	8,4	0,000388	0,00204	83,7
Schwefelsäure	10,0	0,94	0,9	9,1	0,000218	0,00221	90,0
Trichloressigs.	10,0	1,35	1,35	8,6	0,000339	0,00208	85,7
Oxalsäure	10,0	1,15	1,22	8,8	0,000291	0,00213	86,5
Ameisensäure	10,0	4,85	4,8	5,2	0,00116	0,00126	51,0
Milchsäure	9,9	5,1	5,13	4,8	0,00123	0,00118	47,9
Essig „	9,9	7,3	7,3	2,6	0,00177	0,00064	27,1
Butter „	10,2	7,4	7,4	2,8	0,00179	0,00069	28,6
Citronensäure	10,1	1,8	1,85	8,3	0,000410	0,00201	81,6

Berechnet man, wie das bisher stets geschehen ist für die mittlere der angewandten Konzentrationen aus der stärksten und schwächsten, nach der Feststellung von r und k , c_b so erhält man folgende Zahlen:

Art der Säure	r	k	c_b ber.	c_b gef.
Salzsäure	8,04	$124 \cdot 10^{16}$	0,00257	0,00301
Salpetersäure	8,07	$198 \cdot 10^{16}$	0,00242	0,00291
Schwefelsäure	6,17	$527 \cdot 10^{10}$	0,00304	0,00331
Trichloressigsäure	7,14	$479 \cdot 10^{13}$	0,00261	0,00314
Oxalsäure	2,71	$507 \cdot 10^1$	0,00343	0,00278
Ameisensäure	3,12	$130 \cdot 10^4$	0,00173	0,00170
Milchsäure	3,26	$432 \cdot 10^4$	0,00160	0,00152
Essigsäure	2,51	$184 \cdot 10^3$	0,000881	0,00079
Buttersäure	2,39	$641 \cdot 10^2$	0,00097	0,00088
Citronensäure	2,48	$200 \cdot 10^1$	0,00343	0,00355

Die Uebereinstimmung ist ziemlich schlecht bei den starken Mineralsäuren, ferner bei Oxalsäure und Trichloressigsäure, von denen man weiss, dass sie mit Eiweiss reagieren (Niederschläge bilden), dagegen ist sie erträglich bei den schwachen organischen Säuren. Die Werte für r liegen in diesen Fällen auch innerhalb der von Freundlich genannten Grenzen. Die Werte von k scheinen mit Aus-

nahme der Oxalsäure in einer gewissen Beziehung zur Stärke der Säuren zu stehen.

Colloidale Lösungen.

Die hier beschriebenen Versuche dienen nur einer orientierenden Schätzung, da sich genaue Bestimmungen meist als undurchführbar erweisen; nur bei Eiweiss und Glykogen wurden Analysen durchgeführt.

Versuch XXXIV. Colloidales Gold.

5gr Hauptpulver adsorbieren das Gold aus 100 ccm Lösung, ohne zu schütteln, schon nach kurzer Zeit quantitativ (Beurteilung nach der Farbe).

Versuch XXXV. Colloidales Arsensulfid.

5gr Hauptpulver adsorbieren aus 100 ccm frisch dargestellter colloidaler Arsensulfidlösung, beim Stehenlassen ca. 12 Stunden, unter einmaligem Umschütteln, das Arsensulfid bis 99% (Bestimmung kolorimetrisch).

Versuch XXXVI. Colloidales Berlinerblau.

I. 5gr Hauptpulver adsorbieren aus 100 ccm einer einprozentigen Lösung nach 12stündigem Stehen das Berlinerblau quantitativ.

II. 0,1gr Hauptpulver adsorbieren aus 20 ccm derselben Lösung bei derselben Einwirkungsdauer ca. 85% des Berlinerblau (Bestimmung kolorimetrisch).

Versuch XXXVII. Eiweiss.

Zur Analyse wurden immer 10 ccm der Lösung verwendet.

	Urspr. Lös.	Neutr. Lös.	Schwach saure Lösung	Schwach alkalische Lösung
Glas u. Subst.	31,2374	35,5390	18,2024	20,0464
Tara	31,1153	35,4084	18,0776	19,9150
Eiweiss	0,1221	0,1306	0,1248	0,1314
Differenz		+ 0,0085	+ 0,0027	+ 0,0093

Wie aus obiger Tabelle ersichtlich, findet nicht nur keine Adsorption von Eiweiss statt, sondern umgekehrt, die Konzentration an Eiweiss nimmt zu, d. h. das trockene Hautpulver entzieht der Eiweisslösung Wasser, also der zweite Fall von negativer Adsorption. Der Vorgang ist stärker und fast gleich in neutraler und alkalischer Lösung, schwächer dagegen in saurer Lösung.

Versuch XXXVIII. Glykogen.

Die Lösung war 1prozentig. 15 ccm wurden invertiert, auf 25 ccm aufgefüllt, die Lösung polarisiert. Der 0°-Punkt 0,07° ist in der Tabelle berücksichtigt. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus je 5 Ablesungen.

Urspr. Lös.	Sauere Lös.	Neutrale Lös.	Alkalische Lös.
0,28°	0,31°	0,29°	0,28°

Die Unterschiede liegen alle innerhalb der Versuchsfehlergrenzen und es scheint keine Adsorption stattgefunden zu haben.

Den Colloiden stehen die Farbstoffe nahe und so sind auch einige Versuche nach dieser Richtung gemacht worden, deren Resultat die folgende Tabelle enthält:

Versuch XXXIX. Farbstoffe.

Die Lösungen von Krystallviolett und Patentblau V waren 1prozentig, die von Neufuchsin eine gesättigte, da eine 1prozentige der geringeren Löslichkeit dieses Farbstoffes halber nicht erreicht werden konnte. (Siehe die Tabelle auf S. 48.)

Die Bestimmung im nachstehenden Versuch war kolorimetrisch, erreicht aber auf keinen Fall einen erheblichen Genauigkeitsgrad¹⁾.

1) Die Uebereinstimmung bei diesen Versuchen zwischen Rechnung und experimentellem Ergebnis ist so mangelhaft, dass es zur Kontrolle weiterer Versuchsreihen bedarf; dagegen geht qualitativ die Aufnahme der Farbstoffe mit Sicherheit hervor.

Farbstoff	Verd. für die Bestimm.	Höhe der Schicht der unters. Lösung		Anfängl. relative Konzentr.	Relative Konz. n. d. Ad- sorption	Relative Ab- nahme	Ab- nahme in %
Neufuchsin	1	—	—	Urspr. L.	—	—	—
	10000	—	—	Urspr. L.	—	—	—
	1	95	95	1	50	50	50
	5000	—	—	—	—	—	—
	1	90	67	0,5	21	29	58
	1560	—	—	—	—	—	—
	1	90	57	0,25	16	9	35
Patent- blau V	1	—	—	Urspr. L.	—	—	—
	20000	—	—	Urspr. L.	—	—	—
	1	94	95	1	50	50	50
	10000	—	—	—	—	—	—
	1	80	65	0,5	21	29	58
	3333	—	—	—	—	—	—
	1	90	100	0,25	9	16	64
Krystall violett	1	—	—	Urspr. L.	—	—	—
	25000	—	—	Urspr. L.	—	—	—
	1	90	58	1	78	22	22
	12500	—	—	—	—	—	—
	1	72	83	0,5	29	21	42
	8325	—	—	—	—	—	—
	1	71	97	0,25	14,5	10,5	42

	r	k	c _b ber.	c _b gef.
Neufuchsin-Hautpulver	0,66	3,77	13,6	29 !
Patentblau-Hautpulver	1,5	0,142	28,1	29
Krystallviolett-Hautpulver	2,28	0,068	14,3	21

Man sieht: Adsorption ist durchwegs eingetreten, die Uebereinstimmung zwischen c_b „berechnet“ und „gefunden“ ist aber äusserst schlecht, mit Ausnahme des Versuchs mit Patentblau, das im Gegensatz zu den zwei anderen einen saueren Farbstoff vorstellt.

Zum Schluss seien noch Versuche mit solchen Stoffen angeführt, die einen Niederschlag mit der Haut geben, und zwar mit Schwermetallen und mit Formaldehyd.

Schwermetallsalze.

Die relativen Konzentrationen sind durch Verdünnung der ursprünglichen Lösung auf das zwei- resp. fünffache entstanden.

Versuch XL. Silbernitrat.

Relative Konz.	Angew. ccm zur Analyse	Angew. ccm NaCl	Zurücktitriert ccm AgNO ₃	N ₁₀	Verbr. NaCl ₁₀	Konz. d. L. in Aequ.	Adsorb. in Aequ.	Abn. in %
Urspr. L.	10	60,0	10,7	10,75	49,40	0,0493	—	—
1	10	50,0	3,75	3,75	46,35	0,0463	0,00305	6,2
0,5	20	50,0	4,5	4,45	45,6	0,0228	0,00154	7,7
0,2	20	25,0	7,5	7,5	17,55	0,00875	0,00112	11,1

	r	k	c _b ber.	c _b gef.
Silbernitrat-Hautpulver	1,63	58,3	0,00198	0,00154

Versuch XLI. Kupfersulfat.

Relative Konz.	Angew. ccm zur Elektrolyse	Gew. der Kathode Cu	Gew. des Kupfers	Abn. in gr Cu	Konz. d. L. in Aequ.	Adsorb. in Aequ.	Abn. in %
Urspr. L.	25,0	13,5662	0,3910	—	0,0496	—	—
"	25,0	13,5666	0,3914	—	0,0496	—	—
1	50,0	13,9162	0,7410	0,0414	0,0466	0,00260	5,3
0,5	50,0	13,5232	0,3480	0,0432	0,0219	0,00272	11,0
0,2	50,0	13,2982	0,1230	0,0334	0,00774	0,00210	21,4

	r	k	c _b ber.	c _b gef.
Kupfersulfat-Hautpulver	8,55	589.10 ¹⁸	0,00238	0,00272

Versuch XLII. Aluminiumsulfat.

Relative Konz.	Angew. ccm zur Analyse	Gew. des Al ₂ O ₃ — Tara	Gew. des Al ₂ O ₃	Abn. in gr Al ₂ O ₃	Konz. d. L. in Aequ.	Adsorb. in Aequ.	Abn. in %
Urspr. L.	25,0	20,7018	0,1204	—	0,02838	—	—
"	25,0	23,0800	0,1218	—	0,0283	—	—
1	50,0	23,1594	0,2012	0,0410	0,0236	0,00483	16,9
0,5	50,0	20,6808	0,0914	0,0297	0,0107	0,00348	24,5
0,2	50,0	22,9776	0,0256	0,0232	0,00300	0,00272	47,9

	r	k	c _b ber.	c _b gef.
Aluminiumsulfat-Hauptpulv.	3,58	457.10 ⁴	0,00388	0,00348

Versuch XLIII. Chromisulfat.

Relative Konz.	Angew. cem zur Analys.	Gew. des Cr ₂ O ₃ — Tara	Gew. des Cr ₂ O ₃	Abn. in gr Cr ₂ O ₃	Konz. d. L. in Aequ.	Adsorb. in Aequ.	Abn. in %
Urspr.L.	50,0	21,0556	0,4664	—	0,0368	—	—
"	50,0	23,4184	0,4660	—	0,0368	—	—
1	50,0	23,3112	0,3588	0,1074	0,0284	0,00846	23,0
0,5	50,0	20,7296	0,1404	0,0927	0,0111	0,00732	39,9
0,2	50,0	20,6222	0,0330	0,0602	0,00261	0,00474	64,6

	r	k	c _b ber.	c _b gef.
Chromisulfat-Hauptpulver	4,12	985.10 ⁴	0,00673	0,00732

Versuch XLIV. Ferrisulfat.

Relative Konz.	Angew. cem zur Analys.	Gew. des Fe ₂ O ₃ — Tara	Gew. des Fe ₂ O ₃	Abn. in gr Fe ₂ O ₃	Konz. d. L. in Aequ.	Adsorb. in Aequ.	Abn. in %
Urspr.L.	25,0	8,0592	0,3364	—	0,0506	—	—
"	25,0	7,9258	0,3358	—	0,0506	—	—
1	50,0	8,3592	0,6372	0,0350	0,0480	0,00263	5,2
0,5	50,0	7,8682	0,2790	0,0571	0,0209	0,00429	11,0
0,2	50,0	7,7878	0,0654	0,0690	0,00492	0,00516	51,3

	r	k	c _b ber.	c _b gef.
Ferrisulfat-Hauptpulver ¹⁾	—3,37	966.10 ¹¹	0,00429	0,00337

Wie zu erwarten, ist Uebereinstimmung zwischen „c_b berechnet“ und „c_b gefunden“ durchwegs nicht vorhanden. Von Interesse ist auch das negative Vorzeichen von r im Versuch XLIV.

Formaldehyd.

Versuch XLV. Nullversuch.

Alkalische NaHSO₃-Lösung wird von der aufgelösten Hautsubstanz nicht in merklicher Menge verbraucht.

1) Es ist möglich, dass in diesem Falle der Chromgehalt des Hauptpulvers einen Einfluss auf die Adsorptionskurve nimmt, welche hier ganz abnorm wird, was mit unchromiertem Hauptpulver zu kontrollieren wäre.

Versuch XLVI.

Faktor für NaHSO_3 0,756 gegen die von Kleber angegebene Zahl.

Konz. d. Lös.	Angew. ccm zur Analys.	Verbraucht ccm NaHSO_3 Lös.		Mittel	Konz. d. L. in Mol.	Adsorb. in Mol.	Abn. in %
Urspr. Lös.	5	17,85	17,95	17,9	0,451	—	—
5 N „	5	17,6	17,55	17,6	0,441	0,01	2
N „	10	6,95	7,05	7,0	0,0882	0,002	2
1 „	10	6,95	7,02	7,0	0,0882	0,002	2
Parallelv. N „	20	6,95	6,96	6,95	0,0441	0,001	3
2 Lös.	20	3,47	3,45	3,5	0,02205	0,0005	2
N „	20						
4 „							
		r	k		c_b ber.	c_b gef.	
Formaldehyd-Hautpulver		1,0	44,1		0,001	0,001	

Der Versuch kann blos zur Orientierung dienen, immerhin ist nicht ohne Interesse, dass r hier wie bei Pyrogallol gleich 1 ist.

Fasst man die Resultate der Versuche zusammen, die sich auf den theoretisch einfachen Fall eines reversiblen Gleichgewichtes ohne Niederschlagsbildung beziehen, so folgt:

	r	k	c_b ber.	c_b gef.	Differ. in %
Phenol	0,54	0,398	0,0044	0,0034	+ 29,4
Brenzkatechin	0,87	2,805	0,0037	0,0036	+ 2,8
Resorcin	0,82	2,16	0,0031	0,0034	— 8,8
Pyrogallol	1,0	5,25	0,0040	0,0040	0,0
Harnstoff	(1,18	85,7	0,0057	0,0937)	Aus oben erwähnten Gründen nicht in Rechnung mit-hineingezogen.
	1,93	9640	0,0026	0,0032	— 18,8
Ameisensäure	3,12	130.10 ⁴	0,0017	0,0017	0,0
Milchsäure	3,26	432.10 ⁴	0,0016	0,0015	+ 6,7
Essigsäure	3,51	184.10 ³	0,00088	0,00079	+ 11,4
Buttersäure	2,39	641.10 ²	0,00097	0,00088	+ 12,5
Citronensäure	2,48	210.10 ¹	0,0034	0,0035	— 2,9

Der Fehler beträgt aber in Prozent im Durchschnitt + 3,2%. Die Ursachen dafür sind in der Einleitung genannt worden.

Anhang.

Versuche über die Adsorption von Zuckerarten durch Blutkohle.

Zur Ausführung der folgenden Versuche hat die reinste Blutkohle von Merck („mit Säure gereinigt“) gedient, ohne dass irgend welche Reinigung oder Wasserentziehung derselben vorgenommen wurde. Man achtete nur stets darauf, dass dasselbe Ausgangsmaterial zur Anwendung kam, was sich durch Verteilung desselben in gut verschlossene Flaschen, die erst vor einer Versuchsreihe geöffnet wurden, durchführen liess. Die Wägungen für je eine Versuchsreihe wurden mit einem Male ausgeführt. Die Zuckerarten, ausser Saccharose, waren Merck's Präparate auch ohne spezielle Reinigung, nur wurde die Lösung, wenn sie gefärbt war, wodurch die Polarisierung gestört wird, im vornhinein mit etwas Blutkohle entfärbt.

Bei der Filtration wurden wiederum keine speziellen Massnahmen vorgenommen, da von den zwei in Betracht kommenden Fehlerquellen: Temperaturveränderung und Adsorption durch Filter, der erste eine nicht bemerkenswerte Rolle spielt; um auch den zweiten zu bestimmen, wurde ein Versuch vorgenommen:

75 ccm einer polarisierten $\frac{N}{10}$ Rohrzuckerlösung wurden durch 10 Filter durchgelassen; bei nachheriger Polarisierung zeigte diese Lösung keine Abnahme des Drehungswinkels. Diese Adsorption liegt also unterhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler.

Ein weiterer Versuch wurde angestellt, um zu bestimmen, ob die Kohle nicht vielleicht katalytisch Oxydation hervorruft. Dazu wurde durch einen Kolben sofort nach dem Hineinbringen der zu untersuchenden Substanzen ein H_2 -Strom 4 Stunden, also die ganze Versuchszeit lang, hindurchgelassen und die Abnahme des Drehungswinkels mit der einer zweiten Lösung ohne H_2 -Strom verglichen. Die Drehung war identisch (innerhalb der Versuchsfehler).

Die ersten Versuche galten der Reaktionsgeschwindigkeit.

Versuch I. Reaktionsgeschwindigkeit.

	5 gr Zucker in 100 ccm Lösung mit 1 gr Kohle	5 gr Zucker in 100 ccm Lösung mit 5 gr Kohle	17,1 gr Zucker in 100 ccm Lösung mit 5 gr Kohle
Urspr. Drehung	6,61°	6,57°	22,90°
Drehung n. 30 Min.	6,29°	4,98°	20,94°
„ „ 1 Std.	6,28°	4,94°	20,95°
„ „ 3 „	6,28°	4,92°	20,88°
„ „ 30 „	6,26° (52 St.)	4,92°	20,89°
„ „ 4 „	6,31°	—	—
b. H ₂ -Strom			

Das Gleichgewicht ist also nach 3 Stunden eingetreten; die weiteren Messungen sind daher nach 4-stündiger Einwirkungsdauer vorgenommen worden.

Versuch II. Konzentration ungefähr $\frac{N}{2}$.

Zuckerart	Urspr. Drehung	Drehung nach d. Adsorp.	Abn. des Drehgs.- winkels	Norm. absolut d. urspr. Lösung	gr in 100 ccm urspr. L.	Ad- sorb. in gr	Adsorb. Menge in %
Saccharose	23,23°	21,16°	2,07°	0,511	17,48	1,556	8,91
Maltose	46,56°	42,05°	4,51°	0,497	17,89	1,735	9,69
Dextrose	9,54°	7,50°	2,04°	0,504	9,072	1,941	21,38
Laevulose	16,40°	14,44°	1,96°	0,502	9,037	1,075	11,94
Lactose	18,69°	16,94°	1,75°	0,493	17,77	1,663	9,36
d.Galactose	18,02°	11,53°	6,49°	0,613	11,04	3,974	36,01

Versuch III. Konzentration ungefähr $\frac{N}{4}$.

Zuckerart	Urspr. Drehung	Drehung nach d. Adsorp.	Abn. d. Drehgs.- winkels	Norm. absolut d. urspr. Lösung	gr in 100 ccm urspr. L.	Ad- sorb. in gr	Adsorb. Menge in %
Saccharose	11,61°	9,70°	1,91°	0,255	8,74	1,438	16,5
Maltose	23,28°	19,21°	4,07°	0,248	8,945	1,566	17,5
Dextrose	4,63°	3,24°	1,39°	0,244	4,403	1,320	30,0
Laevulose	8,20°	6,91°	1,29°	0,251	4,518	0,709	15,7
Lactose	9,34°	7,79°	1,55°	0,247	8,885	1,475	16,6
d.Galactose	9,01°	5,31°	3,70°	0,306	5,520	2,263	41,1

Versuch IV. Konzentration ungefähr $\frac{N}{10}$.

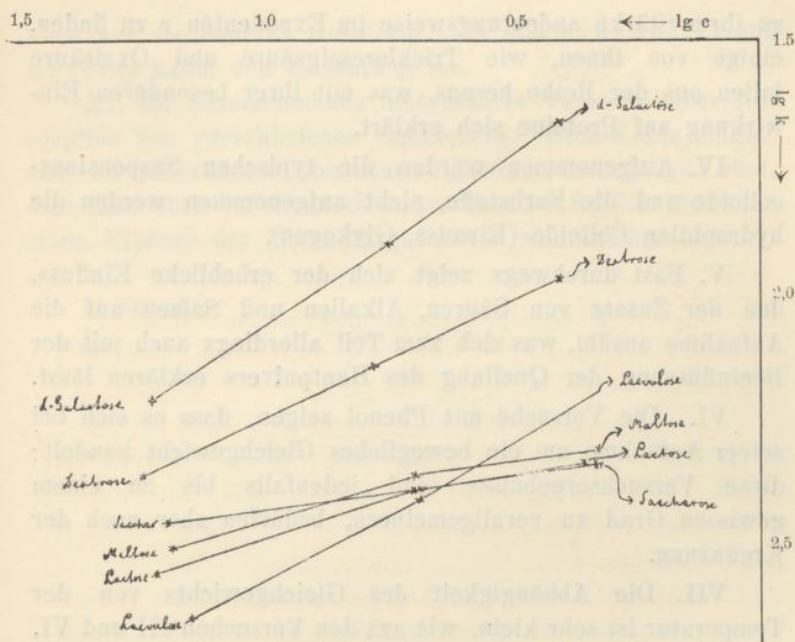
Zuckerart	Urspr. Drehung	Drehung nach d. Adsorp.	Abn. d. Drehgs.-winkels	Norm. absolut d. urspr. Lösung	gr. in 100 cem urspr. L.	Ad-sorb. in gr	Adsorb. Menge in ‰
Raffinose	12,41°	8,73°	3,68°	—	—	—	29,4
Saccharose	4,58°	2,98°	1,60°	0,101	3,447	1,204	34,9
Maltose	9,32°	5,85°	3,47°	0,099	3,581	1,132	37,2
Dextrose	1,96°	1,13°	0,83°	0,103	1,864	0,788	42,4
Laevulose	3,18°	2,44°	0,74°	0,097	1,752	0,408	23,3
Lactose	3,74°	2,39°	1,35°	0,099	3,554	1,281	36,1
d. Galactose	3,60°	1,81°	1,79°	0,123	2,210	1,098	40,7

Die oberen Versuchsreihen zeigen eine Variation in der Konzentration der Lösungen. Es wurde noch eine Versuchsreihe mit einer Konzentration $\frac{N}{4}$ und einer Kohlenmenge 3,00 gr ausgeführt.

Versuch V. Konzentration ungefähr $\frac{N}{4}$
Kohlenmenge 3 gr.

Zuckerart	Urspr. Drehung	Drehung nach d. Adsorp.	Abn. d. Drehgs.-winkels	Norm. absolut d. urspr. Lösung	gr in 100cem urspr. L.	Ad-sorb. in gr	Adsorb. Menge in ‰
Saccharose	11,24°	10,15°	1,09°	0,246	8,403	0,815	9,7
Maltose	22,45°	19,99°	2,46°	0,238	8,569	0,939	10,5
Dextrose	4,63°	3,61°	1,02°	0,243	4,379	0,964	22,0
Laevulose	8,00°	7,06°	0,94°	0,243	4,381	0,515	11,8

Die folgenden Kurven sind entstanden, indem man auf der Ordinate die Werte für lga auf der Abszisse die für lgc aufgetragen hat. Es zeigt sich ohne Zweifel eine Aehnlichkeit zwischen den Monosen untereinander und Biosen untereinander. Andererseits lassen aber auch diese in der Konstitution so ähnliche Stoffe keinen Zweifel darüber, dass das konstitutive Moment den wesentlichen Einfluss auf die Adsorption nimmt, ein Ergebnis, das jedenfalls auch für die Gerberei von grosser Bedeutung ist.



III. Schluss: Experimentelle Ergebnisse.

Aus den Versuchen folgt:

I. Die Aufnahme des gelösten Stoffes durch Hautpulver wurde beobachtet bei: Harnstoff, Phenolen, Formaldehyd, Säuren, Salzen, Suspensionscolloiden: Gold, Arsensulfid, Berlinerblau und Farbstoffen.

II. Negative Adsorption, d. h. eine Konzentrationserhöhung durch Zusatz von Hautpulver wurde beobachtet in zwei Fällen: Zucker, Eiweiss.

III. Die chemische Natur der gelösten Stoffe spielt bei ihrer Aufnahme eine sehr erhebliche Rolle, und zwar sowohl absolut wie relativ, d. h. also auch für den Verlauf der Aufnahmekurve. Bei den Phenolen steigt z. B. absolut in verdünnter Lösung die Menge des Aufgenommenen mit der Anzahl der Hydroxylgruppen, bei höherer Konzentration ist es dagegen umgekehrt. Bei den Säuren ist eine Beziehung