

BEMERKUNGEN UEBER DIE ZUSTANDSGLEICHUNGEN DER ADSORBIERTEN PHASEN. II.

Von Bun-ichi TAMAMUSHI.

Eingegangen am 26. April 1928. Ausgegeben am 28. Juni 1928.

Die Zustandsgleichung der adsorbierten Phase

ist von Rideal¹² für Lösungen gesättigter homologer Fettsäuren eingehend untersucht worden, wobei P_s der Grenzflächen-Druck, A die molare Oberfläche des Adsorbens, β eine Flächenkorrektur und $1/i$ die laterale Kohäsion der adsorbierten Moleküle bedeutet. Die Notwendigkeit, die Anziehungs-kraft zwischen adsorbierten Molekülen zu berücksichtigen wurde auch von Frumkin,¹³ insbesondere für höhere Säuren betont. Denn das mechanische Verhalten der dünnen Schichten dieser Säuren, dass sie nämlich eine typische Kondensations-Erscheinung bilden, kann so verstanden werden, dass im Vordergrund der Erscheinung diese Anziehungskraft voraussetzt wird. Im folgenden sollen die Bemerkungen über die Zustandsgleichungen, und zwar besonders über den Koeffizienten i , die ich in meinem vorigen Bericht¹⁴ gemacht habe, ergänzt werden. Da unsere Kenntnis von der Struktur der adsorbierten Schichten noch nicht hinreicht, sind die folgenden Darlegungen nur erst annähernd durchgeführt worden.

Die elektrostatische Deutung der van der Waalschen Kraft der Gasmoleküle verdanken wir den Arbeiten von Debye,⁽⁴⁾ Keesom,⁽⁵⁾ sowie von Falkenhagen,⁽⁶⁾ wobei solche Moleküle in Frage kommen, die im Zeitmittel alle mögliche gegenseitige Orientierungen annehmen können. Im Falle der dünnen Schichten der gesättigten Fettsäuren dagegen, besonders im Geltungsbereich der Ridealschen Gleichung, handelt es sich um Moleküle, die der Grenzfläche in bestimmter Orientierung angelagert sind. Dabei werden nach der Langmuir-Adamsschen Vorstellung parallel gerichtete Moleküle sowie unimolekuläre Charakter der Schichten angenommen. Aber über die gegenseitige Orientierung der Dipole, die in diesen Kettenmolekülen sowohl starr wie induziert vorhanden sein könnten, wissen wir fast gar nichts Bestimmtes. Höchstens könnte nach den Frumkinschen Versuchen⁽⁷⁾

(1) Rideal und Schonfield, *Proc. Roy. Soc., A*, **109** (1925). 57; **110** (1926), 167.

(2) A. Frumkin, *Z. physik. Chem.*, **116** (1925), 466.

(3) B. Tamamushi, diese Zeitschr., 2 (1927), 299.

(4) P. Debye, *Physik. Z.*, **21** (1920), 1801.

(5) W. H. Keesom, *Physik. Z.*, **22** (1921), 129; **23** (1922), 225.

(6) H. Falkenhagen, *Physik. Z.*, 23 (1922), 87.

(7) A. Frumkin, *Z. physik. Chem.*, **111** (1924), 206.

vermutet werden, dass auch die Dipolachsen parallel zu einander gerichtet sind, denn die Grenzfläche sich positiv laden lässt. Im Grunde haben ja doch die Dipole die Neigung, sich im Zustande des minimalen Potentials zu orientieren, obwohl die thermische Bewegung stets hemmend wirkt. Und solange der Abstand beider Dipolzentren noch verhältnismässig grösser bleibt als die Dipollänge, dürften wir erwarten, dass zwischen ihnen eine Anziehungs kraft besteht. Diese potentielle Energie lässt sich folgendermassen ausdrücken⁽¹²⁾

$$U = -\frac{\mu^2}{r^3} f(\xi_d, \varepsilon_0), \dots \quad (2)$$

wobei μ das Dipolmoment des starren Dipols, r den Abstand beider Dipolzentren und $f(\xi_a, \varepsilon_0)$ eine Funktion, die die Abhangigkeit von Polarisation sowie von Temperatur darstellt.

Der Polarisations-Effekt, der im Dielektrikum eigentlich vorhanden sein müsste, sei hier Einfachheits halber vernachlässigt. Über den Temperatur-Effekt sei nur bemerkt, dass die mittlere Energie nach dem Maxwell-Boltzmannschen Prinzip zu bestimmen ist, nämlich

$$U = \frac{\int U \cdot e^{-\frac{U}{kT}} d\Omega}{\int e^{-\frac{U}{kT}} d\Omega}, \quad \dots \dots \dots (3)$$

wo ϱ den räumlichen Winkel, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur bedeutet. Diese Energie ist diejenige, die wir schon oben in der Zustandsgleichung neben der kinetischen berücksichtigen mussten.

Massgebend ist der Koeffizient μ^2/r^3 , der sich mit i in Gleichung (1) folgendermassen verknüpfen wird.

(1) Diese Energie ist die augenblickliche gegenseitige Energie, die bei der Zeitmittelbildung nicht wegfällt. Die mittlere Energie der starren Dipole im Gaszustand, die alle möglichen Orientierungen annehmen können, beträgt dagegen, $\bar{U} = -\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{r^6} - \frac{1}{kT} - \frac{385}{225} \frac{\mu^6}{r^{12}}$ $\left(\frac{1}{kT}\right)^2$ Eine analoge Formel ist von Lorenz-Lande und E. Jacket, vor kurzem von O. Blüh für die Adsorptionsenergie gegeben worden. Bei ihnen wird aber der Dipol von seinem eigenen Spiegelbild angezogen, hier dagegen der Effekt des benachbarten Dipols betrachtet. Zum Unterschied habe ich deshalb die Richtungslinie statt mit \hbar mit r bezeichnet. Die Spiegelbild-Energie der Lorenz-Landeschen Auffassung würde in unserem Fall, wo es sich um parallel gerichtete kettenartige Moleküle an der Wasser-Luft-Grenzfläche handelt, verhältnismässig unbedeutend sein. In welchem Verhältnis allgemein die Attraktion von Adsorbentien und die Kohäsion der adsorbierten Moleküle zu einander stehen, wird noch in einem anderen Bericht behandelt. Verg. Lorenz und Lande, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 125 (1922), 47; E. Jacket, *Fortschr. Physik. u. physik. Chem.*, 18 (1925); O. Blüh, *Z. Physik.* 43 (1927), 575.

$$1-i = \frac{\mu^2/r^3}{kT}, \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

worin k die Boltzmannsche Konstante bedeutet. Nun ist $1 - i$ oder γ , das das Verhältnis zwischen elektrostatischer und kinetischer Energie darstellt, nach der Ridealschen Berechnung für verschiedene Fettsäuren bekannt. Da die Versuchstemperatur 18–20°C. war, sei kT einfach gleich 4×10^{-14} c.g.s. gesetzt. Falls uns der Abstand r bekannt ist, lässt sich also μ berechnen. Bei paralleler Orientierung der Moleküle könnte man r dadurch annähernd abschätzen, dass man es gleich $\sqrt{\frac{A}{N}}$ setzt, wobei A aus P_s und $P_s A/RT$ zu berechnen oder eventuell direkt messbar ist, und N die Avogadrosche Konstante. Die Ergebnisse zeigt folgende Tabelle:

TABLE.

Substanz	Buttersäure	Valeriansäure	Capronsäure
Chem. Formel	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
<i>i</i>	0.73	0.63	0.43
$\eta = 1 - i$	0.27	0.37	0.57
P_s dyne/cm.	$10.6 \sim 31.4$	$11.0 \sim 33.6$	$9.2 \sim 34.3$
$r = \sqrt{A/N}$	6.5×10^{-8}	6.0×10^{-8}	5.6×10^{-8}
μ elektrost. Einheit	17×10^{-19}	18×10^{-19}	20×10^{-19}
Substanz	Caprylsäure	Caprinsäure	Laurinsäure
Chem. Formel	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
<i>i</i>	0.46	0.35	0.23
$\eta = 1 - i$	0.54	0.65	0.77
P_s dyne/cm.	$11.0 \sim 27.0$	$14.9 \sim 24.7$	$10.2 \sim 19.8$
$r = \sqrt{A/N}$	5.5×10^{-8}	5.5×10^{-8}	5.5×10^{-8}
μ elektrost. Einheit	19×10^{-19}	21×10^{-19}	22×10^{-19}

Hierzu sei bemerkt, dass r aus den Werten von P_s und $P_s A/RT$ berechnet wurde, und zwar als Mittelwert im Bereich von P_s , $10 \sim 35 \text{ dyne/cm.}$ bei den ersten drei niedrigen Körpern, und im Bereich von P_s , $10 \sim 27 \text{ dyne/cm.}$ bei den höheren Körpern. Die Gleichung (1) ist von $P_s = 10 \text{ dyne/cm.}$ ab für jeden Körper gültig und in den oben ausgewählten Temperaturen und Bereichen von P_s könnten sich die Schichten noch nicht in kondensiertem Zustand

befinden, sondern müssten gasförmig oder expandiert sein. Unter diesen Umständen ist es nicht unwahrscheinlich, dass der Molekularabstand durchschnittlich umso kleiner wird, je grösser die Molekularlänge bzw. die Kohäsion ist. Es ergibt sich daraus für das Dipolmoment fast ein konstanter Wert (20×10^{-19}), der von dem Molekülargewicht unabhängig zu sein scheint. Diese Schlussfolgerung wäre plausibel, da wir die polare Eigenschaft dieser Kettenmoleküle, unabhängig ihrer Molekularlänge, hauptsächlich der aktiven Gruppe—COOH zuschreiben könnten. Müssten wir dabei den Temperatur- und Polarisations-Effekt berücksichtigen, so wäre der gesamte Einfluss nicht gross.⁽¹⁾ Aber bei dieser nur annähernd durchgeführten Berechnung, können wir natürlich nicht erwarten, damit das richtige Dipolmoment zu ermitteln.

Sollte einmal der Fall eintreten, dass die Moleküle an der Grenzfläche fest zusammen gedrängt sind („close packing“), dann würde die ganze Sachlage wohl eine andere sein. Die Kohäsion könnte dann wesentlich von verschiedenen Teilen des Moleküls abhängig werden, und der Wert des Dipolmoments wäre mit $30\sim90 \times 10^{-19}$ vergleichbar, die Born für flüssige Kristalle berechnet hat.⁽²⁾

Das besondere Interesse, das die Ridealsche Untersuchung für uns bietet, dürfte darin liegen, dass die isothermischen $P_s A/RT$, P_s —Kurven der homologen Fettsäuren den Pv/RT , P —Kurven eines gases (z. B. CO_2) bei verschiedenen Temperaturen ganz analog laufen. Es zeigt sich nämlich, dass sich der Zustand dieser dünnen Schichten mit der Zunahme des Molekülargewichts des adsorbierten Körpers vom gasförmigen zum expandierten sowie kondensierten Zustand verschiebt. Nach den Versuchen Adams⁽³⁾ ist uns auch bekannt, dass die P_s , A —Kurven irgendeiner höheren Säure und anderer Substanzen (z. B. Myristinsäure) bei verschiedenen Temperaturen der Schar der bekannten P , v —Kurven einer einheitlichen Substanz im kritischen Gebiete weit analog verlaufen. Nähere Untersuchungen in dieser Richtung wären erwünscht, um damit die Theorie des Zustands der dünnen Schichten genauer zu entwickeln.

Im folgenden seien mir noch kurze Bemerkungen über die Flächenkorrektur β gestattet. Die Ridealsche Gleichung erklärt den Zustand dünner Schichten, soweit der Grenzflächendruck genügend gross bleibt. Der Wert von β (pro. Molekül), der für jede der homologen gesättigten Fettsäuren recht konstant $24\sim25 \times 10^{-10} \text{ cm.}^2$ erreicht wurde, entspricht freilich der minimalen Fläche, die die Gruppe— CH_3 bei dichter Lagerung anzunehmen

(1) Verg. E. Jacket, loc. cit.

(2) M. Born, *Ann. Physik*, [4], 55 (1918), 1771.

(3) N. K. Adams, *Proc. Roy. Soc.*, [A], 101 (1922), 452 & 516; 103 (1923), 687.

und den Ergebnissen der Röntgenographischen Untersuchungen wohl vergleichbar ist. In gasförmigem oder expandiertem Zustand müsste, auch wenn die Moleküle sich dabei in paralleler Orientierung befinden könnten, der Wirkungsquerschnitt des Moleküls grösser sein als $25 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, und zwar würde bei löslichen Molekülen, die in verdünntem Zustand leicht einen Gas-Film bilden können, das Flächenbedürfnis des Moleküls in der Grenzfläche nicht ganz eindeutig sein, weil ja dann die Wahrscheinlichkeit, dass die Moleküle aus ihrer bestimmten Orientierung herausfallen, zunimmt und sie sich eventuell flach an die Oberfläche legen können.⁽¹⁾ Diesem Zustand würde der etwas grössere Wert von β entsprechen, den Langmuir sowie Volmer aus der Szyszkowskischen Konstante B berechnet haben. Die mittleren Werte von A/N , die oben benutzt wurden, sind ebenfalls mit den Langmuir-Volmerschen Ergebnissen vergleichbar. Die Volmersche Gleichung $P_s(A-\beta) = RT^2$ ⁽²⁾ hat also bei leicht löslichen Substanzen Giltigkeit, soweit die Dichte nicht zu gross ist (wir können dabei die Druckkorrektur vernachlässigen), wie Volmer selbst bemerkt hat. Aber die Forderung, dass β in der Volmerschen Gleichung das Zweifache der wirklichen Molekulfläche sein müsste, könnte keine wesentliche Bedeutung haben, soweit nichtkugelige Moleküle in Frage kommen.

März 1928.

Berlin, Deutschland.

(1) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 39 (1917), 1848.

(2) M. Volmer, *Z. physik. Chem.*, 115 (1925), 253.