

DIE ZWEIDIMENSIONALE ZUSTANDSGLEICHUNG UND DER BAU VON GRENZFLÄCHENSCHICHTEN.

Von **Bunichi TAMAMUSHI.**

Eingegangen am 14. Juli, 1934. Ausgegeben am 28. September, 1934.

Einleitung.

Die adsorbierte Schicht, die sich an der Grenzfläche fest-gasförmig oder flüssig-gasförmig bildet, wird aus jetzt vielfach erkannten Gründen, von denen der Begriff von der lateralen Beweglichkeit der adsorbierten Mole-

küle und ihre experimentelle Bestätigung besonders genannt werden sollen,⁽¹⁾ als eine spezielle zweidimensionale Phase betrachtet. Diese Betrachtung gewährt uns viele Erleichterungen für die Theorie und die Systematik der Adsorptionserscheinungen, indem wir mittels der Zustandsgleichung der adsorbierten Schicht manche empirisch bekannte Beziehungen ableiten können, und dadurch können wir ihre theoretische Deutung gewinnen. Der erste Teil dieser Abhandlung behandelt die Theorie und die Systematik der adsorbierten Schicht, und zwar wird er folgendermassen eingeteilt: 1) Die Zustandsgleichung der adsorbierten Schicht, 2) Adsorptionsgleichungen, 3) Vergleich der theoretischen Beziehungen mit empirischen Daten, 4) Über die Natur der lateralen Zwischenmolekularkräfte, 5) Zur Deutung der Traubeschen Regel.

Die Betrachtungen über die adsorbierte Schicht könnten mit einigen besonderen Berücksichtigungen auch auf die Oberflächenschicht reiner Flüssigkeiten übertragen werden. Stellt man also für die Oberflächenschicht reiner Flüssigkeiten die zweidimensionale Zustandsgleichung auf, so gelangt man zu einer Theorie der Oberflächenspannung überhaupt und zu einer Theorie der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung. Der zweite Teil dieser Abhandlung befasst sich mit der Theorie der Oberflächenschicht reiner Flüssigkeiten und zwar wird er eingeteilt wie folgt: 1) Die Zustandsgleichung der Oberflächenschicht reiner Flüssigkeiten, 2) Theorie der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung, 3) Über das abnorme Verhalten der anisotropen Flüssigkeiten.

In allen Fällen ist die Rolle der lateralen Zwischenmolekularkräfte in Grenzflächenschichten die Hauptfrage, die in dieser Abhandlung in bezug auf den Bau der Schichten besonders in Betracht gezogen wird. Auch über die Natur der Zwischenmolekularkräfte wird in dieser Abhandlung einiges berichtet.

Teil I. Die adsorbierte Schicht.

1. Die Zustandsgleichung der adsorbierten Schicht.

Die Zustandsgleichung der adsorbierten Schicht wird mittels der Virial-Methode, die von Milne und Fowler für Gase in einer allgemeinen Form angegeben worden ist, folgenderweise hergeleitet⁽²⁾.

Betrachtet man ein Molekül von der Masse m und von der Flächenkoordinaten x, y , das sich unter der Einwirkung einer äusseren Kraft X, Y

(1) Estermann, *Z. Physik*, **33** (1925), 320. Volmer u. Adhikari, *Z. physik. Chem.*, **119** (1926), 46. Cockroft, *Proc. Roy. Soc. London*, A, **119** (1928), 293.

(2) Milne, *Phil. Mag.* (6), **50** (1925), 409; Fowler, „Statistical Mechanics,“ Cambridge (1929), S. 211. Vgl. auch Bradley, *Chemical Reviews*, **9** (1931), 47.

und gleichzeitig gegen eine Reibungskraft $-\kappa(\dot{x}, \dot{y})$ bewegt, so hat man für das Molekül folgende Bewegungsgleichung:

$$m\ddot{x} = X - \kappa\dot{x},$$

und noch eine analoge Gleichung. Multipliziert man die Gleichung mit $\frac{1}{2}x$, so ergibt sich:

$$\frac{1}{4} \frac{d^2}{dt^2} (mx^2) + \frac{1}{4} \frac{d}{dt} (\kappa x^2) - \frac{1}{2} m\dot{x}^2 = \frac{1}{2} Xx.$$

Addiert man zwei analoge Beziehungen, so bekommt man:

$$\frac{1}{4} \frac{d^2}{dt^2} (mr^2) + \frac{1}{4} \frac{d}{dt} (\kappa r^2) = \frac{1}{2} mv^2 + \frac{1}{2} (Xx + Yy),$$

wobei gesetzt sind:

$$x^2 + y^2 = r^2 \quad \text{und} \quad \dot{x}^2 + \dot{y}^2 = v^2.$$

Summiert man diese Gleichung über alle Moleküle in der gegebenen Fläche Ω und integriert sie dann über eine lange Zeit τ , so ergibt sich:

$$\frac{1}{\tau} \left[\frac{1}{4} \frac{d}{dt} (\sum mr^2) + \frac{1}{4} \sum \kappa r^2 \right]_0^\tau = \frac{1}{2} \overline{mv^2} + \frac{1}{2} \overline{Xx + Yy},$$

wobei — einen Mittelwert von Zeit null bis Zeit τ bedeutet. Wenn das gegebene Materialsystem sich in einem stationären Zustande befindet, so wird der Wert des Ausdruckes [] sowohl für Zeit null als auch für Zeit τ gleich sein und infolgedessen ergibt sich:

$$\frac{1}{2} \overline{mv^2} = -\frac{1}{2} \overline{Xx + Yy}. \quad (1)$$

Dies ist die zweidimensionale Virialgleichung von Clausius.

Für den Fall von der adsorbierten Schicht soll diese Virialgleichung noch folgendermassen erläutert werden. In der Fläche Ω befinden sich insgesamt N Moleküle⁽³⁾, deren thermische Bewegung auf die Grenzlinie der Schicht einen Flächendruck H (Dyn/cm.) bewirken. Das Virial besteht in diesem Fall aus den Druckkräften, die die Grenzlinie hindurch wirken, und den Zwischenmolekularkräften. Bezeichnet man mit dl ein Linienelement

(3) Mit N bezeichnen wir unten die Loschmidtsche Zahl.

und mit p, q die Richtungscosinus von der Senkrechten auf das Linienelement, so werden die Druckkomponente $-p\pi dl$, $-q\pi dl$, die sich an dem Virial :

$$\frac{1}{2}\pi \int (px + qy) dl$$

beteiligen. Dies wird nach dem Greenschen Theorem gleich :

$$\frac{1}{2}\pi \iint \left(\frac{dx}{dx} + \frac{dy}{dy} \right) d\Omega = \pi \Omega . \quad (2)$$

Man nimmt nun zwischen den Molekülen eine Kraft von der Form $-\frac{\partial E}{\partial r}$ an. Betrachtet man zwei benachbarte Moleküle von den Flächenkoordinaten (x, y) und (x', y') , die sich unter der Einwirkung der Zwischenmolekularkräfte befinden, deren Kraftkomponente (X, Y) und (X', Y') sind, so ergeben sich :

$$X = -\frac{\partial E}{\partial r} \frac{x-x'}{r}, \quad X' = -\frac{\partial E}{\partial r} \frac{x'-x}{r}.$$

Daraus folgt :

$$xX + x'X' = -\frac{\partial E}{\partial r} \frac{(x-x')^2}{r}.$$

Die Molekularkräfte zwischen dem in Betracht kommenden Molekülpaare beteiligen sich demnach an dem Virial :

$$\frac{1}{2} r \frac{\partial E}{\partial r}.$$

Dies wird, indem man es über alle Paare der Moleküle summiert :

$$\frac{1}{2} \sum r \frac{\partial E}{\partial r}. \quad (3)$$

Kombiniert man die Beziehungen (2) und (3) mit (1), so erhält man :

$$\pi \Omega = \frac{1}{2} \sum mv^2 - \frac{1}{2} \sum r \frac{\partial E}{\partial r}, \quad (4)$$

was eine allgemeine zweidimensionale Zustandsgleichung darstellt.

Verwendet man hierfür den Energie-Gleichverteilungssatz :

$$\frac{1}{2} \sum mv^2 = NkT,$$

wobei k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur ist, und gibt der mittleren Zahl der Paare der Moleküle, deren Kraftzentren zwischen r und $r+dr$ sind:

$$\frac{1}{2} N^2 e^{-\frac{E}{kT}} \frac{2\pi r \cdot dr}{\Omega},$$

so wird die Gleichung (4) folgendermassen ausgedrückt:

$$P\Omega = NkT - \frac{1}{4} \frac{N^2}{\Omega} 2\pi \int_0^\infty r^2 \frac{\partial E}{\partial r} e^{-\frac{E}{kT}} dr. \quad (5)$$

Durch Integration folgt:

$$P\Omega = NkT - \frac{N^2 \pi kT}{\Omega} \int_0^\infty r (e^{-\frac{E}{kT}} - 1) dr, \quad (6)$$

wobei angenommen ist:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} r^2 (e^{-\frac{E}{kT}} - 1) = 0.$$

Setzt man in die letzte Gleichung

$$N\pi \int_0^\infty r (1 - e^{-\frac{E}{kT}}) dr = B \quad (7)$$

ein, so wird:

$$P\Omega = NkT + \frac{NkTB}{\Omega}, \quad (8)$$

wo B den zweiten Virialkoeffizient bedeutet. Dies wird noch einfacher ausgedrückt:

$$P(\Omega - B) = NkT, \quad (9)$$

denn annähernd gesetzt wird:

$$P = \frac{NkT}{\Omega}.$$

Nimmt man an, dass sich die Moleküle wie harte Kugeln verhalten und dass sie nur bis zu einem bestimmten Grenzabstand (r_0) aneinander herankommen können, so wird der zweite Virialkoeffizient ausgedrückt:

$$B = B_0 + N\pi \int_{r_0}^{\infty} r(1 - e^{-\frac{E}{kT}}) dr, \quad (10)$$

wobei B_0 den Grenzwert des Flächenbedarfs (pro N Moleküle) bedeutet. Setzt man hierfür weiter ein :

$$A = N^2 \pi k T \int_{r_0}^{\infty} r(e^{-\frac{E}{kT}} - 1) dr, \quad (11)$$

so wird Gleichung (9) :

$$\left(\Pi + \frac{A}{\Omega^2}\right)(\Omega - B_0) = NkT, \quad (12)$$

was die zweidimensionale van der Waalssche Gleichung darstellt.

Zweckmässiger schreibt man diese Gleichung in der Form :

$$\Pi(\Omega - B_0) = iNkT, \quad (13)$$

wobei gesetzt ist :

$$i = 1 - \frac{A}{NkT\Omega} = 1 - \frac{N\pi}{\Omega} \int_{r_0}^{\infty} r(e^{-\frac{E}{kT}} - 1) dr, \quad (14)$$

oder in der Form :

$$\Pi\Omega = jNkT, \quad (15)$$

wobei gesetzt ist :

$$j = 1 - \frac{A}{NkT\Omega} + \frac{B_0}{\Omega}. \quad (16)$$

Die Gleichungen (9), (13), (15) sind diejenigen, die ich im folgenden mannigfaltig verwenden möchte.

2. Adsorptionsgleichungen.

Wenn man einmal für die adsorbierte Schicht die Zustandsgleichung aufstellt, so werden die bekannten Adsorptionsgleichungen von Langmuir, Schmidt, Freundlich und damit zusammenhängende Beziehungen hergeleitet, indem man dabei die Gibbssche Gleichung mitberücksichtigt; derartige Herleitung habe ich schon in meinen vorhergehenden Arbeiten angegeben⁽⁴⁾. Hier soll eher eine anderweitige thermodynamische Herleitung, die von Hückel⁽⁵⁾ vertreten worden ist, wiedergegeben werden und zwar in bezug

(4) Tamamushi, Dieses Bulletin, **1** (1926), 185 ; 257 ; **8** (1933), 120.

(5) Hückel, „ Adsorption und Kapillarkondensation, “ Leipzig (1928), S. 188.

auf die Langmuirsche und Freundlichsche Isotherme, damit man ihre theoretischen Zusammenhänge einsehen kann.

Man stellt nun zwischen Gas- oder Lösungsphase und adsorbierte Phase ein thermodynamisches Gleichgewicht vor. Das ganze Materialsystem wird charakterisiert durch :

$$\phi(n, V, \Omega, T) = 0 ,$$

wo n die Anzahl der insgesamt vorhandenen Molen, V das Volum des Gas- oder Lösungsraumes, Ω die Fläche der adsorbierten Phase und T die absolute Temperatur bedeutet. Nun wird n folgendermassen ausgedrückt, indem man mit c die Konzentration in der Gas- oder Lösungsphase und mit a die Konzentration in der adsorbierten Phase bezeichnet :

$$n = Vc + \Omega a .$$

Bezeichnet man mit F die freie Energie des ganzen Systems, mit U die gesamte Energie und mit S die Entropie, so wird F folgenderweise gegeben :

$$F = U - TS = F' + Vf + \Omega f ,$$

wo $F' = U' - TS'$ die freie Energie des von Adsorptiv freien Adsorbens, $f = u - Ts$ die freie Energie (pro cm^3) im innern des Gases oder der Lösung und $f = u - Ts$ den Überschuss an freier Energie (pro cm^2) der Oberfläche bedeutet. Man hat hierbei f als Funktion von c , T , und f als Funktion von a , T anzusehen. Bildet man die Variation von der freien Energie bei konstanten V , Ω , T und setzt diese gleich null, so erhält man die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung :

$$\delta F = V \left(\frac{\partial f}{\partial c} \right)_T \delta c + \Omega \left(\frac{\partial f}{\partial a} \right)_T \delta a = 0 .$$

Berücksichtigt man, dass

$$n = Vc + \Omega a$$

konstant ist, und somit dass

$$V\delta c + \Omega\delta a = 0$$

ist, so wird die Bedingung :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial c} \right)_T = \left(\frac{\partial f}{\partial a} \right)_T . \quad (17)$$

Für ein ideales Gas oder eine ideale Lösung hat die freie Energie f (pro cm^3) folgende Form:

$$f = cC_v(T - T \log T) + RTc \log c + c(\bar{u}_0 - \bar{s}_0 T),$$

wobei C_v die Molarwärme bei konstantem Volum, \bar{u}_0 ein konstanter Energiewert (pro Mol) und \bar{s}_0 ein konstanter Entropiewert (pro Mol) bedeutet. Daraus folgt:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial c}\right)_T = C_v(T - T \log T) + RT(1 + \log c) + \bar{u}_0 - \bar{s}_0 T.$$

Für den Fall, wo man für die adsorbierte Phase eine ideale zweidimensionale Gas-Gleichung d. h. $\Pi Q = RT$ aufstellen kann, wird die freie Energie des adsorbierten Stoffes (pro cm^2) ganz analog derjenigen bei der dreidimensionalen Phase gegeben in der Form:

$$f = aC_v'(T - T \log T) + RTa \log a + a(\bar{u}_0 - \bar{s}_0 T),$$

wo C_v' die Molarwärme des adsorbierten Stoffes, \bar{u}_0 ein konstanter Energiewert (pro Mol) und \bar{s}_0 ein konstanter Entropiewert (pro Mol) ist. Daraus folgt:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial a}\right)_T = C_v'(T - T \log T) + RT(1 + \log a) + \bar{u}_0 - \bar{s}_0 T.$$

Die Molarwärme des Stoffes in der adsorbierten Phase C_v' wird aber hierbei gleich derjenigen im Gas- oder Lösungsraum C_v angesehen werden, sofern der Stoff in den beiden Phasen sich ideal verhält⁽⁶⁾. Bei Gleichgewicht hat man also:

$$RT \log c + \bar{u}_0 - \bar{s}_0 T = RT \log a + \bar{u}_0 - \bar{s}_0 T,$$

oder

$$\log a = \log c + \frac{\bar{u}_0 - \bar{u}_0}{RT} + \frac{\bar{s}_0 - \bar{s}_0}{R}.$$

Man setzt hierzu die Energiegleichungen:

$$\bar{u} = C_v T + \bar{u}_0, \quad \bar{u} = \bar{u} - \varphi = C_v T + \bar{u}_0 - \varphi,$$

wo \bar{u} die gesamte Energie (pro Mol) der Gas- oder Lösungsphase, \bar{u} diejenige der adsorbierten Phase bedeutet. Hieraus folgt:

$$\bar{u}_0 - \bar{u}_0 = \bar{u} - \bar{u} = \varphi,$$

(6) Vgl. Einstein, *Ann. Physik*, (4), 4 (1901), 513.

wo φ das Adsorptionspotential darstellt. Man setzt weiter :

$$\frac{\bar{s}_0 - \bar{s}_0}{R} = \log A ,$$

wo A eine Grösse von der Dimension $[L]$ ist⁽⁷⁾, die aber nur statistisch berechnet werden könnte.

Man hat demnach schliesslich :

$$a = A c e^{\frac{\varphi}{RT}} . \quad (18)$$

Dies ist die Adsorptionsgleichung, die von Williams, Henry, Eucken, Jaquet und Hückel molekularkinetisch abgeleitet worden ist⁽⁸⁾.

Für den Fall von grössern adsorbierten Mengen, stellt man für die adsorbierte Schicht die Gleichung (9) :

$$\Pi(\Omega - B) = RT ,$$

oder

$$\Pi = \frac{RT}{\Omega - B} = \frac{RT}{\Omega} \left(1 + \frac{B}{\Omega} + \dots \right) \quad (19)$$

auf. Die freie Energie \bar{f} (pro Mol) des adsorbierten Stoffes lässt sich aus Π folgenderweise berechnen :

$$\bar{f} = - \int \Pi d\Omega + f_0(T) ,$$

wo $f_0(T)$ eine Funktion der Temperatur ist. Dies wird nach (19) :

$$\bar{f} = -RT \left(\log \Omega - \frac{B}{\Omega} - \dots \right) + f_0(T) ,$$

oder

$$\bar{f} = RT (\log a + Ba + \dots) + f_0(T) ,$$

(7) Nach van Laar (*Z. Physik*, **45** (1927), 635.) wird die Entropiekonstante \bar{s}_0 von Gasen gleich $-R \log v_0$ gesetzt werden, wo v_0 das sogenannte Elementarvolum $[L^3]$ ist. Wenn die Entropiekonstante der adsorbierten Phase ebenfalls gleich $-R \log \omega_0$, wo ω_0 die Elementaroberfläche $[L^2]$ bedeutet, gesetzt werden könnte, so würde :

$$\frac{\bar{s}_0 - \bar{s}_0}{R} = \log \frac{v_0}{\omega_0} = \log A ,$$

wo A eine Grösse von der Dimension $[L]$ ist.

(8) Williams, *Proc. Roy. Soc. London*, **A**, **96** (1920), 287 ; 298. Henry, *Phil. Mag.*, (6), **44** (1922), 689. Eucken, *Z. Elektrochem.*, **28** (1922), 6. Jaquet, *Fortschritte d. Chem., Physik u. physik. Chem.*, **18** (1925), Nr. 7. Hückel, loc. cit.

da $a = \frac{1}{Q}$ ist. Die freie Energie \bar{f} (pro cm^2) lässt sich ausdrücken:

$$\bar{f} = a\bar{f},$$

woraus folgt:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \bar{f}}{\partial a}\right)_T &= \bar{f} + a\left(\frac{\partial \bar{f}}{\partial a}\right)_T = RT(\log a + Ba + \dots) + f_0(T) \\ &+ aRT\left(\frac{1}{a} + B + \dots\right) = RT(1 + \log a + 2Ba + \dots) + f_0(T). \end{aligned}$$

Nimmt man die Gas- oder Lösungsphase, die sich mit der adsorbierten Phase im Gleichgewicht befindet, auch in diesem Fall als ideal an, so hat man für die freie Energie (pro cm^3):

$$f = cC_v(T - T \log T) + RTc \log c + c(\bar{u}_0 - \bar{s}_0 T),$$

und demnach folgt:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial c}\right)_T = C_v(T - T \log T) + RT(1 + \log c) + \bar{u}_0 - \bar{s}_0 T.$$

Die Gleichgewichtsbedingung wird also:

$$\begin{aligned} C_v(T - T \log T) + RT(1 + \log c) + \bar{u}_0 - \bar{s}_0 T \\ = RT(1 + \log a + 2Ba + \dots) + f_0(T), \end{aligned}$$

oder

$$\log a + 2Ba + \dots = \log c + \frac{f(T)}{RT},$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist:

$$f(T) = C_v(T - T \log T) + \bar{u}_0 - \bar{s}_0 T - f_0(T).$$

Hieraus folgt:

$$a = c e^{\frac{f(T)}{RT} - 2Ba - \dots}. \quad (20)$$

Diese Gleichung stimmt mit der Langmuirschen Isotherme:

$$c = \frac{\eta a}{1 - N\xi a}$$

überein, wo η und ξ Konstanten sind, indem gesetzt sind:

$$e^{\frac{f(T)}{RT}} = \frac{1}{\eta},$$

und

$$e^{-2Ba - \dots} = 1 - 2Ba = 1 - N\xi a.$$

In dieser Beziehung bleibt aber $f(T)$ bzw. η noch unbestimmt, was nur statistisch berechnet werden könnte⁽⁹⁾.

Wenn man schliesslich für die adsorbierte Schicht die Zustandsgleichung (15):

$$H\Omega = jRT$$

aufstellt, so kommt man jetzt zur Freundlichschen Isotherme. Ganz analog wie oben gezeigt ist, verhält es sich mit der Gleichgewichtsbedingung:

$$C_v(T - T \log T) + RT(1 + \log c) + \bar{u}_0 - \bar{s}_0 T = jRT(1 + \log a) + f'_0(T),$$

wo $f'_0(T)$ eine Funktion von der Temperatur ist. Dies wird:

$$\log a = \frac{1}{j}(\log c + 1 - j) + \frac{f'(T)}{RT},$$

wobei gesetzt ist:

$$f'(T) = C_v(T - T \log T) + \bar{u}_0 - \bar{s}_0 T - f'_0(T).$$

Es folgt also hieraus:

$$a = c^{\frac{1}{j}} e^{\frac{f'(T)}{RT} + \frac{1}{j} - 1}. \quad (21)$$

Diese Beziehung stimmt mit der bekannten Formel:

$$a = \alpha c^{\frac{1}{n}}, \quad (22)$$

überein, indem gesetzt sind:

$$e^{\frac{f'(T)}{RT} + \frac{1}{j} - 1} = \alpha \quad \text{und} \quad n = j.$$

Die erste Konstante α könnte auch nur statistisch berechnet werden. Über die Deutung der zweiten Konstante n bzw. j soll in folgender Abschnitt einiges bemerkt werden⁽¹⁰⁾.

(9) Die statistische Ableitung der Langmuirschen Isotherme wurde von Kar (*Physik. Z.*, **26** (1925), 615.) und von Th. Sexl (*Z. Physik*, **48** (1928), 607.) angegeben.

(10) Siehe auch Tamamushi, Dieses Bulletin, **8** (1933), 120.

3. Vergleich der theoretischen Beziehungen mit empirischen Daten.

Wenn die adsorbierte Schicht soweit verdünnt ist, dass dabei kein Virial mehr berücksichtigt zu werden braucht, so wird die Zustandsgleichung in die Form :

$$\Pi\Omega = NkT \quad (23)$$

gefasst. Eine derartige Schicht, die dieser Gleichung folgt und die eine ideale Gasschicht genannt wird, ist aber nur selten zu realisieren. Es ist Adam und Jessop gelungen mittels der Langmuirschen Wage direkt zu beweisen, dass diese Gleichung bei den verdünnten Schichten von den Estern der zweibasischen Säuren $(C_2H_5OOC(CH_2)_nCOOC_2H_5, n = 10, 11)$ annähernd gilt, und sie konnten zeigen dass die Gaskonstante k für die zweidimensionale Phase mit derjenigen der dreidimensionalen Phase, innerhalb der möglichen Messungsgenauigkeit, übereinstimmt⁽¹¹⁾. Indirekt könnte man aber diese Gleichung folgenderweise prüfen. Für den Oberflächendruck wird :

$$\Pi = \sigma_M - \sigma_L$$

eingesetzt, wobei σ_M die Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels, und σ_L diejenige der Lösung bedeutet. Weiter ist Ω gleich $\frac{1}{a}$, und so folgt aus Gleichung (23) :

$$\sigma_M - \sigma_L = NkTa. \quad (24)$$

Die adsorbierte Menge a ist nun anderweitig mittels der Gibbsschen Gleichung angegeben, nämlich :

$$a = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}. \quad (25)$$

Aus Gleichung (24) und (25) ergibt sich :

$$\sigma_M - \sigma_L = Kc,$$

wo K eine Konstante ist. Diese Beziehung wurde schon in früher Zeit von Traube⁽¹²⁾ erkannt, und neulich auch von mir⁽¹³⁾ bei den Lösungen von zweibasischen Säuren als gültig gefunden. In solchen Fällen ist die

(11) Adam u. Jessop, *Proc. Roy. Soc., A*, **112** (1926), 376. Neuere Versuche von Guastalla (*Compt. rend.*, **189** (1929), 241.) ergaben auch den richtigen k -Wert.

(12) Traube, *Ann.*, **265** (1891), 27.

(13) Tamamushi, *Dieses Bulletin*, **7** (1932), 168.

thermische Bewegung der adsorbierten Moleküle die einzige Ursache des Sinkens der Oberflächenspannung.

Die Zustandsgleichung :

$$\Pi(\Omega - \beta) = RT \quad (26)$$

ist zuerst von Volmer⁽¹⁴⁾ gleichsam versuchsweise aufgestellt worden. Diese unterscheidet sich aber von der oben angestellten Gleichung (9), indem β nicht den Virial-Koeffizient, sondern einfach die Korrektur für den Flächenbedarf der adsorbierten Moleküle bedeutet. Volmer hat gezeigt, dass die Gültigkeit dieser Gleichung entweder direkt (wie bei Benzophenon an Quecksilberoberfläche) oder indirekt d. h. durch Vergleichung der thermodynamischen Folgerung mit den bisherigen Erfahrungstatsachen bewiesen werden kann. Im letzten Fall leitet man die Langmuirsche Isotherme aus Gleichung (26) und der Gibbsschen Gleichung her, und dann berechnet man aus der Beziehung zwischen der Langmuirschen Isotherme und der Szyszkowskischen empirischen Formel⁽¹⁵⁾ den Wert von $\frac{2\beta}{N}$, der eigentlich kinetisch die vierfache wirkliche Flächenbedeckung eines Moleküls darstellt, wie in der folgenden Tabelle gezeigt ist.

Tabelle 1.

Stoff	$\frac{2\beta}{N}$	Beobachter
Essigsäure	45×10^{-16} qcm.	Traube
Propionsäure	42 „	„
Buttersäure	31 „	Szyszkowski
Valeriansäure	31 „	„
Capronsäure	31 „	„
Heptylsäure	22 „	Forch
Octylsäure	16 „	„

Dass der berechnete Wert von $\frac{2\beta}{N}$ beim Ansteigen in der homologen Reihe nicht konstant ausfällt, sondern deutlich kleiner wird, hat einen zu der Annahme geführt, dass an der Oberfläche die Orientierung von Molekülen nicht gleichmässig stattgefunden hätte. Es scheint aber hieraus

(14) Volmer, *Z. physik. Chem.*, **115** (1925), 239 ; 253.

(15) Szyszkowski, *Z. physik. Chem.*, **64** (1908), 385.

über die Orientierung von Molekülen noch keinen eindeutigen Schluss gezogen werden zu können. (Vgl. Abschnitt 5.)

Sollte man nicht hier nicht nur die Flächenkorrektur, sondern auch die Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle in Betracht ziehen? Dann müsste man eher für die Daten von Szyszkowski und ändern die Zustandsgleichung (9):

$$\Pi(\Omega - B) = RT,$$

wo B den zweiten Virialkoeffizient bedeutet, oder die mit dieser Gleichung gleichwertige Gleichung (13):

$$\Pi(\Omega - B_0) = iRT$$

anwenden. Diese letzte Gleichung ist zuerst von Rideal und Schofield⁽¹⁶⁾ in bezug auf die Versuche von Szyszkowski, Frumkin und andern und später von mir⁽¹⁷⁾ in bezug auf die Versuche von Traube und Schmidt geprüft worden. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse für die homologen normalen Fettsäuren.

Man sieht also, dass der Grenzwert vom Flächenbedarf $\frac{B_0}{N}$ eines Mole-

Tabelle 2.

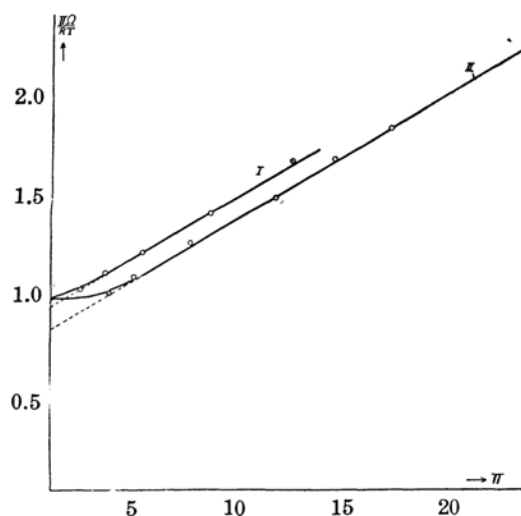
Stoff	$\frac{B_0}{N}$	i	Beobachter
Essigsäure	24.3×10^{-16} qcm.	0.97	Traube
Propionsäure	24.3 „	0.85	„
Buttersäure	24.3 „	0.73	Szyszkowski
Valeriansäure	24.3 „	0.63	„
Capronsäure	24.3 „	0.43	„
Caprylsäure	24.3 „	0.46	„
Caprinsäure	24.3 „	0.35	Frumkin
Laurinsäure	24.3 „	0.23	„

küls an der Grenzfläche Wasser-Luft bei der homologen Reihe strikt konstant ausfällt, während sich der Koeffizient i mit der Molekulargrösse beinahe regelmässig vermindert. Die Grösse 24.3×10^{-16} qcm. für den Flächenbedarf stimmt sowohl mit der Grösse eines Kettenkopfes der langgestalteten Moleküle, die von Langmuir sowie von Adam bei den unlöslichen

(16) Rideal u. Schofield, *Proc. Roy. Soc., A*, **109** (1925), 58.

(17) Tamamushi, *Dieses Bulletin*, **2** (1927), 299.

Schichten ermittelt wurde, als auch mit dem röntgenographisch bestimmten Querschnitt des Moleküls überein⁽¹⁸⁾. Dies hat sicherlich den Grund darin, dass auch die Moleküle der löslichen Fettsäuren an der Oberfläche des Wassers dicht aneinander stabartig gegen die Oberfläche stehen, und zwar tritt diese Orientierung schon bei nicht hohen Konzentrationen ein, was man aus dem Verlaufe der $\frac{\Pi Q}{RT}$, Π -Kurve vermuten könnte. Der Wert von dem Koeffizient i ergibt sich durch die Extrapolation des geradlinigen Teils der $\frac{\Pi Q}{RT}$, Π -Kurve (Fig. 1). Der Wert von $1-i$ ausfällt hierbei immer positiv, dies bedingt, wie man aus Gleichung (14) sieht, zwischen den adsorbierten Molekülen die Anziehungskräfte, auf deren Natur in Abschnitt 4 näher eingegangen wird.



I: Essigsäure, II: Propionsäure

Fig. 1.

Aus Gleichung (9) und der Gibbsschen Gleichung ergibt sich folgende Beziehung:

$$\frac{B}{RT} \Pi + \log \Pi = \log c + k,$$

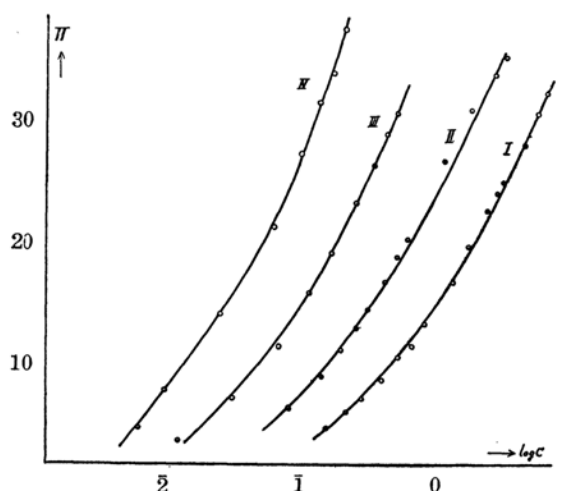
wo k eine Integrationskonstante ist. Diese Beziehung ist in der Form der Szyszkowskischen Formel analog und gibt ebenso zufriedenstellend die empirischen Daten wieder. Für den Fall der sehr hohen Konzentrationen, wo $\log \Pi$ gegen Π übersehen werden kann, ergibt sich:

$$\frac{B}{RT} \Pi = \log c + k,$$

was einen lineären Zusammenhang zwischen Π und $\log c$ darstellt. Ein derartiger Sachverhalt wird tatsächlich aus Fig. 2 erkannt werden⁽¹⁹⁾.

(18) Siehe „Handbuch d. Physik“, Bd. 24, zweiter Teil (1933), S. 32.

(19) Fig. 2 sowie Fig. 3 und 4 sind nach meinen demnächst veröffentlichten Versuchen über einen grösseren Bereich der Konzentration gezeichnet.



I: Essigsäure, II: Propionsäure, III: Buttersäure,
IV: Valeriansäure

Fig. 2.

Wenn man für die adsorbierte Schicht die Zustandsgleichung (15):

$$\Pi \Omega = jRT$$

verwendet, so ergibt sich aus dieser und der Gibbsschen Gleichung:

$$j \log \Pi = \log c + k,$$

oder

$$\Pi = kc^{\frac{1}{j}}, \quad (27)$$

was analog der Freundlich'schen Adsorptionsisotherme eine exponente Beziehung zwischen Π und c ausdrückt.

Im Vergleich der Gleichung

(15) mit der zweidimensionalen van der Waalsschen Gleichung (12), lässt sich j folgendermassen schreiben (16):

$$j = 1 - \frac{A}{RT\Omega} + \frac{B_0}{\Omega}.$$

Der Wert von j kann also entweder grösser oder kleiner als 1 sein, je nachdem:

$$-\frac{A}{RT\Omega} + \frac{B_0}{\Omega} > 0 \quad \text{oder} \quad -\frac{A}{RT\Omega} + \frac{B_0}{\Omega} < 0$$

ist. Dementsprechend wird die Π, c -Kurve entweder konkav oder konvex nach c -Achse verlaufen. Wenn ich meine Daten von den niedrigen Fettsäuren in Π, c -Ebene niederschreibe, so erhalte ich mehr oder weniger nach c -Achse konkav verlaufende Kurven. (Fig. 3.)

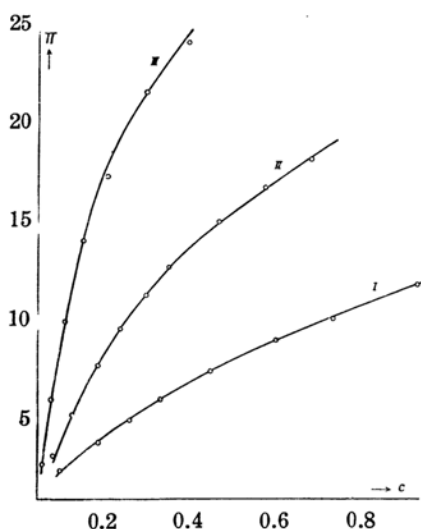
Dies deutet darauf hin, dass dabei j immernoch grösser als 1 ausfällt und demnach gilt:

$$-\frac{A}{RT} + B_0 > 0.$$

Dies kann so sein, wenn entweder $A < 0$ (Abstossung) ist, oder $A > 0$ (Anziehung) ist. Der letzte Fall ist aber gültig unter der Bedingung:

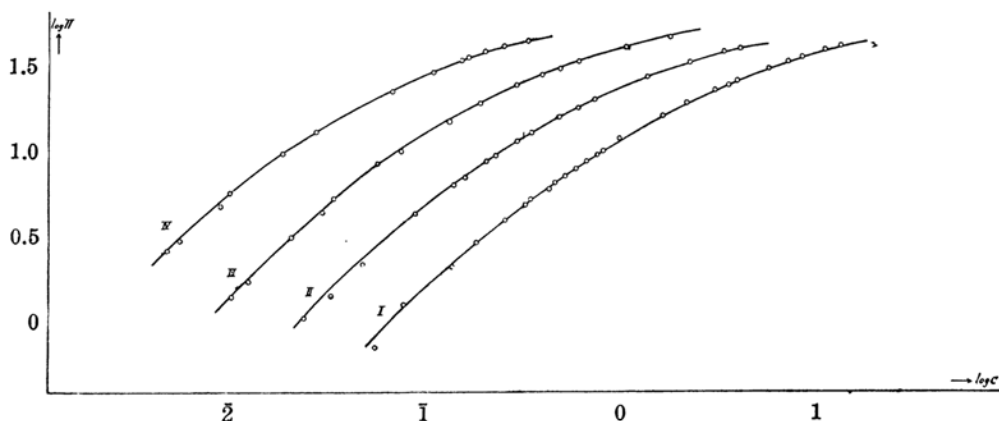
$B_0 > \frac{A}{RT}$ d. h. wenn die Korrektur des Flächenbedarfs diejenige der Kohäsion übertrifft⁽²⁰⁾.

Fig. 4 zeigt die $\log \Pi$, $\log c$ -Kurven für die niedrigen Fettsäuren. Man sieht hier, dass die Kurven anfänglich bei sehr kleinen Konzentrationen annähernd linear und zwar mit der Neigung von 45 Grad gegen die $\log c$ -Achse, dann werden sie nach schwachem Umbiegen wieder fast linear im mittleren Konzentrationsbereich, und dann bei grösseren Konzentrationen verlaufen sie allmählich konkav gegen die $\log c$ -Achse. Dementsprechend ändert sich der Wert von j , nämlich, er wird annähernd gleich 1 im Anfang, etwas grösser in dem mittleren Teil und dann nimmt er desto mehr zu, je höher die Konzentration wird; aller-



I: Essigsäure, II: Propionsäure, III: Buttersäure

Fig. 3.



I: Essigsäure, II: Propionsäure, III: Buttersäure, IV: Valeriansäure

Fig. 4.

(20) In meiner früheren Arbeit über den Einfluss der Gase auf die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten habe ich auch die Beziehung (27) erkannt, wo j gleich etwa 3 war. Es handelte sich dabei um Adsorption von Luft, N_2O , CO_2 , und H_2S an Wasser-, C_2H_5OH -, C_6H_6 -Oberfläche und es kämen möglicherweise zwischen den adsorbierten Molekülen abstossende Kräfte zur Wirkung, also $A < 0$, damit j grösser als 1 sein könnte. Dieses Bulletin, 1 (1926), 173.

dings vollzieht sich die Veränderung über das ganze Gebiet nur allmählich und die Kurve verläuft im ganzen schwach konkav nach $\log c$ -Achse. Eine solche Veränderung charakterisiert ja den Koeffizient j sowohl in Beziehung (27) als auch in der Freundlich'schen Adsorptionsisotherme, und deren Deutung scheint für den Mechanismus der Adsorption besonders wichtig zu sein. Über die theoretische Deutung der Freundlich'schen Isotherme habe ich schon in meiner vorhergehenden Arbeit einiges berichtet⁽²¹⁾. Es gibt noch darüber eine ausführliche experimentelle Arbeit von Wöhler und Wenzel⁽²²⁾, in der man das charakteristische Verhalten der Konstanten α und n in der Isotherme (22) überschauen kann.

4. Über die Natur der lateralen Zwischenmolekularkräfte.

In der zweidimensionalen van der Waalsschen Gleichung (12):

$$\left(\Pi + \frac{A}{Q^2}\right)(Q - B_0) = RT$$

kann A im allgemeinen positiv oder negativ sein d. h. die lateralen Zwischenmolekularkräfte wirken anziehend oder abstossend, während im Fall der Gase sie stets anziehend ausfallen. Dass A hierbei tatsächlich positiv oder negativ sein kann, hängt von dem elektrischen Bau der adsorbierten Moleküle und ihrer Orientierung an der Grenzfläche ab. Denkt man z. B. Dipolmoleküle, deren elektrischer Dipol asymmetrisch im Molekül liegt, so kann man in der Tat eine derartige Orientierung annehmen, dass sie abstossende Kräfte zwischen Molekülen bedingt. Derartige Abstossungskräfte sind von Magnus⁽²³⁾ für adsorbierte Kohlensäure an Kohle mit Erfolg angenommen worden.

Stellt man die Gleichung (12) in der Form (13):

$$\Pi(Q - B_0) = iRT$$

auf, so wird der Koeffizient i kleiner oder grösser als 1, je nachdem zwischen Molekülen ein Anziehungs- oder Abstossungspotential zur Wirkung kommt. Für den Fall von der adsorbierten Essigsäure an Kohle, ergibt sich i grösser als 1⁽²⁴⁾. Dagegen ergibt sich i für den Fall von den adsorbierten Fettsäuren an der Oberfläche des Wassers immer kleiner als 1 und zwar vermindert er sich fast regelmässig mit der Molekulargrösse (Tabelle 2). Der Ausdruck

(21) Tamamushi, Dieses Bulletin, **8** (1933), 120.

(22) Wöhler u. Wenzel, *Kolloid-Z.*, **53** (1930), 273.

(23) Magnus, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **158** (1926), 67.

(24) Tamamushi, Dieses Bulletin, **2** (1927), 299.

$RT(1-i)$ stellt dabei das Anziehungspotential dar, das sich dementsprechend mit der Molekulargrösse vermehrt. Über diesen Sachverhalt soll unten etwas näher diskutiert werden.

Man betrachtet hier die langgestalteten Moleküle der Fettsäuren, die ein festes Dipol an der polaren Endgruppe besitzen. Das Kraftpotential zwischen den Molekülen lässt sich als Summe dreier Potentialfunktionen schreiben:

$$E = \pm \epsilon_s - \epsilon_D + b(r) .$$

Hier stellt ϵ_s die klassische elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Dipolen dar, diese besteht eigentlich aus zwei Effekten d. h. Orientierungs- und Induktionseffekt. Diese Wechselwirkung könnte anziehend oder abstossend sein, je nachdem die gegenseitige Orientierung der Dipole an der Oberfläche es erfordert, sie ist also mit zwei Vorzeichen versehen worden. Dagegen ist ϵ_D das Potential der Dispersionskräfte d. h. die quantenmechanische Störung zweiter Ordnung der kurzperiodischen Elektronenbewegung innerhalb der Moleküle⁽²⁵⁾. Die Wechselwirkung zwischen den nonpolaren Ketten wäre meistens in ihrer Natur der letzte genannte Effekt, der immerhin anziehend wirkt. Schliesslich stellt $b(r)$ die Funktion einer intensiven Abstossung dar, die aber mit dem Abstand plötzlich verschwindet, von deren Effekt man hier absehen könnte. Nun bedingt die parallele Orientierung von Molekülen der Fettsäuren, die weitgehend an der Oberfläche des Wassers demonstriert wurde, zwischen den Ketten immer ein Anziehungspotential, soweit die Ketten ziemlich dicht aneinander gelegt sind. In welchem Sinne aber das Potential zwischen den polaren Köpfen bei gleicher Orientierung von Molekülen wirkt, ist noch fraglich, denn man hat keine genauen Kenntnisse über die gegenseitige Orientierung der Dipolvektoren in Molekülen. Mir scheint es doch angebracht, hier auch zwischen den polaren Köpfen ein Anziehungspotential anzunehmen. Der Grund dafür ist, dass das gesamte Potential für die niedrigsten Glieder der Fettsäuren, bei denen die Wechselwirkung zwischen den Ketten im Vergleich derjenigen zwischen den Köpfen als klein angesehen werden könnte, noch anziehend ausfällt, sofern die adsorbierten Schichten der Gleichung (13) folgen, wobei der Koeffizient i sich kleiner als 1 zeigt.

Ein Anziehungspotential wird ja zwischen den Köpfen z. B. durch eine solche gegenseitige Orientierung der Dipolachsen zur Wirkung kommen, wie Fig. 5 zeigt; jeder Dipol hat also vier Nachbarn und die Dipolachsen sind zueinander mit 45 Grad geneigt, indem zwischen den Dipolen ein Anziehungspotential resultiert. Das Potential zwischen zweien Dipolen wird dann:

(25) London, *Z. Physik*, **63** (1930), 245.

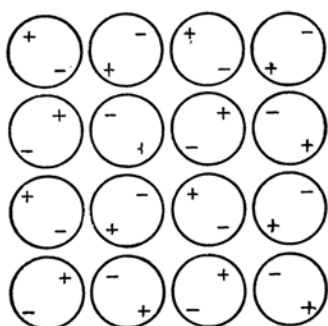


Fig. 5.

$$\epsilon = \frac{3}{2} \frac{\mu^2}{r^3},$$

wo μ das Dipolmoment und r den Abstand der Dipolzentren bedeutet.

Ich nehme weiter an, dass nur ein statischer Orientierungseffekt zum Virial beiträgt. Im allgemeinen wird diese Annahme nicht berechtigt werden, aber dies wäre für die niedersten Glieder der Fettsäuren in grober Annäherung gestattet, wo die Dispersionskräfte zwischen den Ketten gegen die statischen Kräfte zwischen den Köpfen übersehen werden könnten. Man könnte demnach folgende Abschätzung durchführen. Die Wechselwirkungsenergie (pro Mol) lässt sich nach (14) schreiben :

$$\begin{aligned} RT(1-i) &= \frac{A}{\Omega} = \frac{N^2 \pi k T}{\Omega} \int_{r_0}^{\infty} r (e^{-\frac{E}{kT}} - 1) dr \\ &= \frac{N^2 \pi}{2\Omega} \int_{r_0}^{\infty} r^2 \frac{\partial E}{\partial r} e^{-\frac{E}{kT}} dr. \end{aligned}$$

Setzt man hier

$$E = \frac{3}{2} \frac{\mu^2}{r^3}$$

ein, so folgt :

$$\begin{aligned} RT(1-i) &= -\frac{N^2 \pi}{2\Omega} \int_{r_0}^{\infty} r^2 \frac{9}{2} \frac{\mu^2}{r^4} dr \\ &= -\frac{9}{4} \frac{N^2 \pi \mu^2}{\Omega} \int_{r_0}^{\infty} \frac{dr}{r^2} = \frac{9}{4} \frac{N^2 \pi \mu^2}{\Omega r_0}. \end{aligned}$$

Man nimmt hierbei an :

$$\Omega = N r_0^3,$$

so ergibt sich :

$$RT(1-i) = \frac{9}{4} \frac{N \pi \mu^2}{r_0^3},$$

oder

$$kT(1-i) = \frac{9}{4} \frac{\pi \mu^2}{r_0^3}.$$

Aus den bekannten Werten von $kT(1-i)$ lässt sich nun μ berechnen, indem man für r_0 einen wahrscheinlichen Wert (5 Å) einsetzt. In Tabelle 3 sind die berechneten Dipolmomente ($\mu_{ber.}$) gezeigt, daneben sind einmal die dielektrisch gemessenen Dipolmomente ($\mu_{diel.}$) und ein anderesmal die aus Daten der Grenzflächenpotential ermittelten Dipolmomente ($\mu_{pot.}$) angegeben.

Die berechneten Momente sind also im Mittelwert etwas zu klein im Vergleich mit den dielektrisch gemessenen, sie sind dagegen etwas zu gross im Vergleich mit aus der Grenzflächenpotential ermittelten. Die Ergebnisse sind aber schliesslich mehr oder weniger zufällig, denn die

Tabelle 3.

Stoff	$\mu_{ber.}$	$\mu_{diel.}^{(26)}$	$\mu_{pot.}^{(28)}$
Essigsäure	0.15×10^{-18}	0.75×10^{-18}	—
Propionsäure	0.33 „	0.63 „	—
Buttersäure	0.49 „	0.66 „	0.306×10^{-18}
i-Valeriansäure	0.57 „	—	0.309 „
Capronsäure	0.71 „	—	0.305 „

gegenseitige Neigung der Dipolachsen bzw. der Zahlenfaktor der Potentialfunktion wurde oben etwas willkürlich angenommen und auch der Induktionseffekt wurde dabei nicht berücksichtigt. Durch die gegenseitige polarisierende Wirkung, die nicht nur zwischen Fettsäure-Dipolen sondern auch zwischen Fettsäure-Dipol und Wasser-Dipol hervortreten soll, wird das eigene Dipolmoment der Fettsäure weitgehend verändert. Ob ist die Ermittlungsmethode des Dipolmomentes mittels den Daten der Grenzflächenpotentiale sachlich noch nicht einwandfrei⁽²⁷⁾, so bleibt auch die Ermittlung mittels den Daten der Kohäsion nur in grober Annäherung. Immerhin dürften die beiden Methoden in beuzg auf den Mechanismus der Molekularorientierung als fruchtbar angesehen werden⁽²⁸⁾.

(26) Dipolmoment berechnet als Einfachmolekül. Briegleb, *Z. physik. Chem.*, B, **10** (1930), 205. Neuere Messungen ergaben grössere Momenten: Zahn, *Phys. Rev.*, **37** (1931), 1516; Wilson u. Wenzke, *J. Chem. Physics*, **2** (1934), 546.

(27) Williams u. Vigfusson, *J. Phys. Chem.*, **35** (1931), 345.

(28) Vgl. Rideal, „Surface Chemistry“, 2. Aufl. (1930), S. 340.

Die Notwendigkeit, die Dispersionskräfte in Betracht zu ziehen, tritt deutlich hervor, sobald wir bei den höheren Glieder der homologen Säuren ankommen. Die fast regelmässige Steigerung der Kohäsion mit der Molekulargrösse (Tabelle 2) lässt sich nicht verstehen durch den rein elektrostatischen Effekt, der sehr wahrscheinlich für jedes Glied der Säuren beinahe gleich gross bleiben müsste, sondern lässt sich nur verstehen durch den quantenmechanischen Effekt, der sich in seinem Charakter additiv verhält. Nach London⁽²⁹⁾ wird die Wechselwirkungsenergie zweier unangeregter elementar gebauter Moleküle folgendermassen ausgedrückt:

$$\epsilon_D = -\frac{3}{4} \frac{h\nu_0\alpha^2}{r^6},$$

wo r den festen Abstand zweier Moleküle, h die Plancksche Konstante, ν_0 die Eigenfrequenz der isolierten Dipole und α die Polarisierbarkeit darstellt. Die Anwendung dieser Attraktionsformel auf die kompliziert gebauten Moleküle wie Kohlenstoffketten könnte aber nur einiger Begrenzung gestattet werden. Die Bedingung $r^3 \gg \alpha$ ist aber hierbei fast ausreichend erfüllt, indem eingesetzt sind: $r = 5 \times 10^{-8}$ und $\alpha = 10 \sim 20^{-24}$. Die Notwendigkeit, auf die unterschiedliche Attraktionsfähigkeit der einzelnen Molekülbezirke Rücksicht zu nehmen, ist hier keineswegs zu ignorieren. Aber in roher Abschätzung dürfte doch diese Formel hierfür verwendet werden.

Nun könnte r für jedes Glied der homologen Fettsäuren als gleich gross angenommen werden, ν_0 würde dagegen mit der Kettenlänge abnehmen. Da aber α^2 gleichzeitig schneller zunehmen wird, so würde die Wechselwirkungsenergie im Ganzen mit der Kettenlänge anwachsen. Demnach wäre die Polarisierbarkeit α für den Anwachs der Kohäsionsenergie verantwortlich. Die Polarisierbarkeit berechnet sich nun aus optischen Daten mittels der bekannten Beziehung:

$$\frac{4}{3} \pi a N = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} (= R_\infty).$$

Die folgende Tabelle gibt R_D (Molarrefraktion für die D-Linie), R_∞ (Molarrefraktion für unendlich lange Wellen) von den normalen homologen Fettsäuren an.

(29) London, *Z. physik. Chem.*, B, **11** (1930), 222.

Tabelle 4⁽³⁰⁾.

Stoff	Mess. Temp.	R_D	R_∞
Essigsäure	20	12.99	12.8
Propionsäure	20	17.51	17.3
Buttersäure	20	22.16	22.0
Valeriansäure	22	26.82*	26.5*
Capronsäure	20	31.38	31.0
Heptylsäure	20	36.05	35.7
Caprylsäure	21	40.71	40.2
Nonylsäure	22	45.29*	44.9*
Caprinsäure	42	50.05*	49.7*
Undecylsäure	40	54.75*	54.0*
Laurinsäure	55	59.45*	58.8*

In Tabelle 5 ist α im Vergleich der lateralen Kohäsion $RT(1-i)$ (pro Mol) angegeben. Dort sind auch der Siedepunkt (T_s) und die Verdampfungswärme (λ), die mit der Kohäsion in engem Zusammenhang stehen, angezeigt.

Tabelle 5.

Stoff	α	$RT(1-i)$	T_s	λ (bei T_s , kcal.) ⁽³¹⁾
Essigsäure	25.4	17.4	118	5.83
Propionsäure	46.5	86.9	141	9.55
Buttersäure	75.2	156	162	10.04
Valeriansäure	108	214	185	10.31
Capronsäure	149	331	205	11.5
Caprylsäure	250	313	237	—
Caprinsäure	384	377	269	—
Laurinsäure	538	446	225 (100 mm.)	—

Man sieht, dass α mit der Molekulargröße ziemlich rasch und regelmässig anwächst; auch wachsen $RT(1-i)$, T_s und λ , nicht ebenso rasch aber beinahe additiv mit der Molekulargröße an. Nicht vollkommene

(30) Die Daten mit * sind aus meinen unveröffentlichten Versuchen; die andere sind aus den Landolt-Börnsteinschen Tabellen.

(31) Briegleb, *Z. physik. Chem.*, B, **10** (1930), 205.

Additivität in der Kohäsion und in den damit zusammenhängenden Eigenschaften kommt wahrscheinlich aus dem Umstande, dass die Attraktionsfähigkeit der einzelnen Molekülbezirke verschieden ist. Der Grund des Anwachsens der lateralen Kohäsion mit der Molekulargrösse wird aber im wesentlichen mit Recht im quantenmechanischen Effekt gesucht werden.

Die Existenz der lateralen Zwischenmolekularkräfte scheint bei der Strukturbildung der Adsorptionsschicht eine wichtige Rolle zu spielen. Wenn auch die Schicht nicht so weit verdichtet ist, dass die nonpolaren Ketten dicht aneinander zusammengedrängt sind, so würden sich doch die polaren Köpfe elektrostatisch gegenseitig beeinflussen. Sobald die Schicht genügend verdichtet ist, so kommt das Anziehungspotential zwischen den Ketten zur Wirkung und dadurch entsteht eine dicht zusammengepackte monomolekular orientierte Schicht. Da die Anziehungskräfte zwischen den Ketten mit der Kettenlänge zunehmen, so ist die leichtere Strukturbildung bei den länger gestalteten Molekülen verständlich.

Nach der Adamschen Auffassung⁽³²⁾ über den flüssigausgedehnten Schichten der unlöslichen Fettsäuren ziehen die polaren Köpfe einander an, während sich die Ketten durch die thermische Bewegung auseinanderzutrennen versuchen. Diese Auffassung nähert sich der oben angegebenen Auffassung über adsorbierte Schichten der löslichen Fettsäuren, in der Hinsicht, dass die beiden Auffassungen zwischen den polaren Köpfen ein Anziehungspotential annehmen. In welcher Weise dann das Anziehungspotential zwischen den Köpfen zur Wirkung kommt, darüber denkt Lowry⁽³³⁾, dass die Carboxyl-Gruppen durch die Koordination von H-Atomen aneinander gekettet seien, während ich dabei für das Anziehungspotential geeignete gegenseitige Orientierung von Dipolachsen annehmen möchte. Wenn die Adamsche Auffassung berechtigt wäre, so würde also diese Auffassung dadurch verständlich werden, dass man zwischen den Molekülen zwei Anziehungskräfte, nämlich, 1) die elektrostatischen Kräfte zwischen den polaren Köpfen, und 2, die Dispersionskräfte zwischen den Kohlenwasserstoffketten annimmt, wo die ersten Kräfte, die sich mit dem Abstand wie $1/r^4$ vermindert, länger ausbleibt gegen die thermische Bewegung, als die zweiten, die sich mit dem Abstand wie $1/r^7$ vermindert.

In welchem Grössenverhältnis die beiden Wechselwirkungsenergien bei den Molekülen von einer gegebenen Säure und deren Orientierung stehen, diese Frage wird im allgemeinen nicht leicht beantwortet, denn die

(32) Adam, „The Physics and Chemistry of Surfaces“, 1930, S. 75; *Nature*, **126** (1930), 955.

(33) Lowry, *Nature*, **127** (1931), 165.

beiden Energien können ohne Willkür nicht jedes für sich abgeschätzt werden. Es scheint aber angebracht anzunehmen, dass bei gleicher Orientierung die statische Energie für jedes Glied der homologen Säuren beinahe konstant bleibt, während die Dispersionsenergie mit der Kettenlänge anwächst.

Die Grössengrenze der gesamten Kohäsionsenergie könnte noch folgenderweise ermittelt werden. Die adsorbierten Schichten der löslichen Fettsäuren folgen der Beziehung (27) :

$$\Pi = kc^{\frac{1}{j}},$$

wo

$$j = 1 - \frac{A}{RT\varrho} + \frac{B_0}{\varrho}$$

ist, und zwar j grösser als 1 ausfällt. Dies bedingt :

$$B_0 > \frac{A}{RT} \quad \text{oder} \quad A < B_0 NkT,$$

soweit A positiv (Anziehungspotential) ist. Setzt man hier für B_0 den Flächenbedarf pro Mol d. h. $6.06 \times 10^{23} \times 24.3 \times 10^{-16}$ und für NkT $6.06 \times 10^{23} \times 4 \times 10^{-14}$ ein, so wird die Bedingung :

$$A < 36 \times 10^{13} \text{ c. g. s. (pro Mol).}$$

Berechnet man nochmals die statische Wechselwirkungsenergie zwischen den Dipolen pro Mol mittels der Beziehung :

$$A = \frac{9}{4} \frac{N^2 \pi \mu^2}{r_0},$$

indem man $r_0 = 5 \times 10^{-8}$ und $\mu = 0.3 \times 10^{-18}$ (ermittelt aus Grenzflächenpotential) ein, so ergibt sich : $A = 5 \times 10^{18}$ c. g. s. Also macht die statische Energie etwa 1/7 der maximalen gesamten Energie aus. Dank diesem Umstand dürften die oben angegebenen Betrachtungen im wesentlichen als berechtigt angesehen werden.

5. Zur Deutung der Traubeschen Regel.

Die Szyszkowskische Formel, die die Abhängigkeit der Oberflächenspannung (σ) von der Konzentration (c) der kapillaraktiven Lösung wiedergibt, lässt sich folgendermassen ausdrücken :

$$\frac{\sigma_M - \sigma_L}{\sigma_M} = b \log \left(\frac{c}{a} + 1 \right), \quad (28)$$

wo b und a Konstanten sind, und zwar ist b von Stoff zu Stoff meist wenig verschieden, während a die für die Kapillaraktivität des Stoffes charakteristische Grösse ist. Man bildet die reziproke Konstante $\frac{1}{a} = \mathfrak{D}$ und nennt dies die spezifische Kapillaraktivität, und mit Hilfe dieser Konstante kann man die Traubesche Regel zahlenmässig fassen. Bildet man den Quotienten $\frac{\mathfrak{D}_{n+1}}{\mathfrak{D}_n}$ für je zwei aufeinanderfolgende Stoffe einer homologen Reihe, so ist dieser so gut wie konstant und hat einen Wert von ungefähr 3. Die Traubesche Regel lässt sich dann folgenderweise formulieren:

$$\frac{\mathfrak{D}_{n+1}}{\mathfrak{D}_n} = e^{f(M_{n+1} - M_n)}, \quad (29)$$

wo f eine Konstante und M das Molargewicht ist, und zwei in der homologen Reihe aufeinanderfolgende Stoffe sind mit den Reihenzahlen n und $n+1$ charakterisiert. Nun gilt für sehr kleine adsorbierte Menge die Adsorptionsgleichung (18):

$$\frac{a}{c} = A e^{\frac{q}{RT}}.$$

Weiter ist $\frac{a}{c}$ dem \mathfrak{D} proportional, denn bei kleinen Konzentrationen folgt aus der Szyszkowskischen Formel und der Gibbsschen Gleichung folgende Beziehung:

$$\frac{a}{c} = \frac{b\sigma_M}{RT} \cdot \frac{1}{a} = \frac{b\sigma_M}{RT} \mathfrak{D}, \quad (30)$$

wo $\frac{b\sigma_M}{RT}$ als eine Konstante betrachtet wird. Dies in Gleichung (18) eingesetzt und die konstanten Grössen zu einer neuen Konstante A' vereinigt, ergibt:

$$\mathfrak{D} = A' e^{\frac{q}{RT}},$$

und für je zwei aufeinanderfolgende Stoffe einer homologen Reihe:

$$\frac{\mathfrak{D}_{n+1}}{\mathfrak{D}_n} = e^{\frac{1}{RT}(q_{n+1} - q_n)}. \quad (31)$$

Aus Gleichung (29) und (31) folgt :

$$\varphi_{n+1} - \varphi_n = RTf(M_{n+1} - M_n) . \quad (32)$$

Die Traubesche Regel besagt also : zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Stoffen einer homologen Reihe besteht ein konstanter Unterschied in den Arbeiten, die erforderlich sind, um ein Mol des Stoffes aus der Oberfläche in die Lösung zu bringen, und zwar wächst diese Arbeit um den konstanten Betrag mit dem Wachsen des Molargewichtes.

Langmuir⁽³⁴⁾ zog hieraus den Schluss, dass die Ketten der Moleküle flach an der Oberfläche lägen, indem jede neu hinzukommende CH₂-Gruppe den gleichen Betrag an Arbeit wie jede vorangehende beiträgt. Dieser Schluss von Langmuir ist aber neuerdings von Cassel und Formstecher⁽³⁵⁾ bezweifelt worden. Sie meinen, dass die Moleküle der löslichen Fettsäuren auch in den verdünnten Oberflächen senkrecht zur Oberfläche stehen, und sie deuten die Traubesche Regel, die trotzdem giltig ist, in der Weise dass sie schliessen, dass die Kohlenwasserstoffkette durch die Kohäsionskräfte des Wassers aus dem Innern um so kräftiger herausgedrängt wird, je länger sie ist. Welcher Schluss bei der Betrachtung der verdünnten Oberfläche der Fettsäure-Lösungen zutrifft, scheint aber noch nicht entschieden werden können.

Auch in den Fällen von den adsorbierten Oberflächen zweibasischer Fettsäuren, die von mir⁽³⁶⁾ untersucht wurden, ist die Traubesche Regel giltig. Dabei ist die flache Lagerung der Kohlenwasserstoffkette höchst wahrscheinlich, da das Molekül an den beiden polaren Endgruppen gleichmässig ins Wasser gezogen wird. Dagegen mag das Molekül einbasischer Säuren auch in verdünnter Oberfläche nicht wagerecht liegen, sondern senkrecht stehen, indem eine hydrophile Gruppe stark ins Wasser hineingezogen wird. Immerhin müsste die Casselsche Deutung über den Mechanismus des Adsorptionsvorganges noch analysiert werden.

Ich werde aber hier nicht auf den Adsorptionsvorgang bei den verdünnten Schichten der einbasischen Säuren eingehen, sondern ich möchte den Fall von ziemlich verdichteten Adsorptionsschichten, wo eine senkrechte Stellung der Moleküle von keiner Seite beweifelt wird, betrachten und möchte zeigen, wie auch dabei die Traubesche Regel giltig bleiben kann.

Die Szyszkowskische Formel selbst gibt die empirische Daten über einen grossen Bereich der Konzentrationen gut wieder. Die gleichen Daten werden aber ebenso vorzüglich von der Gleichung (9) :

(34) Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **39** (1917), 1886.

(35) Cassel u. Formstecher, *Kolloid-Z.*, **61** (1932), 18. Vgl. auch Freundlich, *Ergebnisse d. exakt. Naturwissenschaften*, **12** (1933), 101.

(36) Tamamushi, loc. cit. (13).

$$\Pi(Q-B) = RT,$$

oder (13) :

$$\Pi(Q-B_0) = iRT$$

wiedergegeben, was ich schon im Abschnitt 3 besprochen habe. In Tabelle 1 und 2 sieht man die Werte von β bzw. B und i . Sowohl B als auch i nehmen mit der Molekulargrösse ab, was darauf hindeutet, dass sich die Kohäsionskräfte mit der Molekulargrösse vermehren. Auf jeden Fall ist die Verwendbarkeit dieser Gleichungen (9), (13) für die ziemlich verdichteten Schichten ein Beweis der Existenz der Kohäsionskräfte in diesen Schichten.

Nun wird die spezifische Kapillaraktivität auch hierbei durch \mathfrak{D} bezeichnet. Die Beziehung (30), die besagt, dass $\frac{a}{c}$ dem \mathfrak{D} proportional ist, könnte auch hier bei verdichteten Schichten ohne weiteres verwendet werden, denn sie bedingt nur, dass die Bulkonzentration c klein ist und nicht, dass die adsorbierte Menge a klein ist. Stellt man für die adsorbierte Schicht die Zustandsgleichung :

$$\Pi(Q-B) = RT$$

auf, so bekommt man die Adsorptionsgleichung (20) :

$$\frac{a}{c} = e^{\frac{f(T)}{RT} - 2 \frac{B}{Q}} - \dots\dots$$

Die gesamte Adsorptionsenergie besteht also jetzt aus zwei Teilen: 1) $-\frac{2B}{Q}RT$

eine Arbeit, die erforderlich ist, um dicht zusammengepackte Moleküle voneinander zu lösen, 2) $f(T)$ eine Arbeit, die erforderlich ist, um die jetzt durch die erste Arbeit von einander gelösten Moleküle von der Oberfläche zum Innern der Lösung zu bringen. Aus Gleichung (20), (30), und (31) folgt :

$$\frac{\mathfrak{D}_{n+1}}{\mathfrak{D}_n} = \frac{1}{e^{RT}} \{ f(T)_{n+1} - f(T)_n \} - 2 \left\{ \left(\frac{B}{Q} \right)_{n+1} - \left(\frac{B}{Q} \right)_n \right\},$$

oder

$$\frac{\mathfrak{D}_{n+1}}{\mathfrak{D}_n} = \frac{1}{e^{RT}} \{ f(T)_{n+1} - f(T)_n \} + \frac{2}{RT} \left\{ \left(\frac{A}{Q} \right)_{n+1} - \left(\frac{A}{Q} \right)_n \right\},$$

unter Berücksichtigung von Gleichungen (10), (11) :

$$B = B_0 + N\pi \int_{r_0}^{\infty} r \left(1 - e^{-\frac{E}{kT}} \right) dr,$$

$$\begin{aligned}\frac{B}{Q} &= \frac{B_0}{Q} + \frac{N\pi}{Q} \int_{r_0}^{\infty} r(1 - e^{-\frac{E}{kT}}) dr, \\ -\left(\frac{B}{Q}\right)_{n+1} + \left(\frac{B}{Q}\right)_n &= \left\{ \frac{N\pi}{Q} \int_{r_0}^{\infty} r(e^{-\frac{E}{kT}} - 1) dr \right\}_{n+1} - \left\{ \frac{N\pi}{Q} \int_{r_0}^{\infty} r(e^{-\frac{E}{kT}} - 1) dr \right\}_n \\ &= \frac{1}{RT} \left\{ \left(\frac{A}{Q}\right)_{n+1} - \left(\frac{A}{Q}\right)_n \right\}.\end{aligned}$$

Setzt man hierfür der Einfachheit halber:

$$f(T)_{n+1} - f(T)_n = f_{n+1} - f_n,$$

und

$$2\left(\frac{A}{Q}\right)_{n+1} - 2\left(\frac{A}{Q}\right)_n = \psi_{n+1} - \psi_n$$

ein, so ergibt sich:

$$\frac{\mathfrak{D}_{n+1}}{\mathfrak{D}_n} = e^{\frac{1}{RT}(f_{n+1} - f_n) + \frac{1}{RT}(\psi_{n+1} - \psi_n)}. \quad (33)$$

Wenn die rechte Seite dieser Beziehung konstant wäre, so würde die Traubesche Regel gelten. Nun ist die Energiedifferenz $f_{n+1} - f_n$ nicht mehr an sich konstant, wie es bei verdünnten Schichten war, und so wäre der Mechanismus des Vorganges verschieden von dem bei verdünnten Schichten, wenn auch die Traubesche Regel hier noch gilt. Die Bedingung, dass:

$$f_{n+1} - f_n + \psi_{n+1} - \psi_n = \text{constans}$$

ist, wäre aber gleichsam durch den folgenden Mechanismus erfüllt, nämlich, dass die Inkonzanz der Differenz der einfachen Adsorptionsenergie $f_{n+1} - f_n$ durch die Inkonzanz der Differenz der Kohäsionsenergie $\psi_{n+1} - \psi_n$ gerade kompensiert werde. Diese Aufstellung wird noch folgenderweise analysiert. Wir betrachten hier die zur Oberfläche senkrecht und aneinander parallel stehenden Moleküle. Wir nehmen an, dass das Potential f_n für jede CH_2 -Gruppe nicht gleichwertig ist, sondern dass es sich um einen konstanten Betrag vermindert beim Sinken der Gruppe von der Oberfläche. Setzt man also für die erste CH_2 -Gruppe das Potential f , für die zweite $f - \delta f$ usw. an, so wird das Gesamtpotential eines n CH_2 -Gruppe haltigen Moleküls:

$$f_n = f + (f - \delta f) + \dots + \{f - (n-1)\delta f\},$$

und das Potential eines $n+1$ CH₂-Gruppe haltigen Moleküls:

$$f_{n+1} = f + (f - \delta f) + \dots + \{f - (n-1)\delta f\} + (f - n\delta f).$$

Somit ergibt sich:

$$f_{n+1} - f_n = f - n\delta f. \quad (34)$$

Die Energiedifferenz zwischen je zwei aufeinander folgenden Molekülen ist also nicht konstant, sondern abhängig vom Wert der Zahl n und zwar nimmt sie mit der Vermehrung der Zahl n ab.

Wir kommen nun bei der Energiedifferenz $\psi_{n+1} - \psi_n$ an. Man nimmt dabei an, dass sich das Kohäsionspotential für jede CH₂-Gruppe bei der Verlängerung der Kette um einen konstanten Betrag vermehrt. Bezeichnet man mit ψ das Potential der ersten CH₂-Gruppe, mit $\psi + \delta\psi$ der zweiten usw., so wird das Gesamtpotential eines n CH₂-Gruppe haltigen Moleküls:

$$\psi_n = \psi + (\psi + \delta\psi) + \dots + \{\psi + (n-1)\delta\psi\},$$

und das Potential eines $n+1$ CH₂-Gruppe haltigen Moleküls:

$$\psi_{n+1} = \psi + (\psi + \delta\psi) + \dots + \{\psi + (n-1)\delta\psi\} + (\psi + n\delta\psi).$$

Dabei ist angenommen, dass jede CH₂-Gruppe einzeln den eigenen Anteil zum Gesamtpotential beiträgt. Daraus folgt:

$$\psi_{n+1} - \psi_n = \psi + n\delta\psi. \quad (35)$$

Dies sagt, dass die Arbeit, die nötig ist, um jede CH₂-Gruppe eines Moleküls gegen die Kohäsion von dem benachbarten Molekül frei zu machen verschieden ist, je nachdem die Gruppe seicht oder tief in der Kettenlänge liegt, und dass die Energiedifferenz zwischen je zwei aufeinanderfolgenden CH₂-Gruppen nicht konstant ist, sondern wächst mit dem sich vergrößernden n an.

Wenn die Bedingungen (34) und (35) erfüllt wären, so würde folgen:

$$f_{n+1} - f_n + \psi_{n+1} - \psi_n = f + \psi - n(\delta f - \delta\psi).$$

Angenommen ist hier noch:

$$\delta f = \delta\psi,$$

so wird :

$$f_{n+1} - f_n + \psi_{n+1} - \psi_n = f + \psi = \text{constans} .$$

Dies in Gleichung (33) eingesetzt, und wir gelangen :

$$\frac{\mathfrak{D}_{n+1}}{\mathfrak{D}_n} = \text{constans} ,$$

was die Traubesche Regel wiedergibt.

(Fortsetzung folgt.)
