

DIE ZWEIDIMENSIONALE ZUSTANDSGLEICHUNG UND, DER BAU VON GRENZFLÄCHENSCHICHTEN.*

Von Bunichi TAMAMUSHI.

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

Teil II. Die Oberflächenschicht reiner Flüssigkeiten.

1. Die Zustandsgleichung der Oberflächenschicht reiner Flüssigkeiten.

Die Ansicht, dass an der Oberfläche dielektrischer Flüssigkeit eine durch die Molekularkräfte hervorgebrachte Orientierung von Molekülen bestehe, ist besonders von Lenard,⁽³⁷⁾ Langmuir⁽³⁸⁾ und Harkins⁽³⁹⁾ vertreten worden. Die Langmuir-Harkinssche Vorstellung, dass sich solche Flüssigkeitsmoleküle, die sowohl nonpolare wie polare Gruppen enthalten, z. B. Fettsäuren an der Oberfläche derart richten, dass die nonpolare Gruppe (-CH₃) an der Oberfläche nach aussen gerichtet, die stark polare Gruppe (-COOH) nach dem Flüssigkeitsinnern gerichtet steht. Tatsächlich konnte man, in Übereinstimmung mit dieser Vorstellung, zeigen, dass die Oberflächenspannung bzw. die gesamte Oberflächenenergie der homologen organischen Flüssigkeiten (Alkohole, Fettsäuren) unabhängig von der Molekulargröße gleichwertig ist;⁽⁴⁰⁾ die Oberfläche der homologen Flüssigkeiten verhalten sich deshalb als ob sie nur durch die inaktive Gruppe (-CH₃) gebildet wäre. Es wird also wohl erwartet, dass die Moleküle auch an der Oberfläche reiner Flüssigkeiten, ganz analog der adsorbierten Schicht auf Wasser, stabartig stehen und zwar bei der kurzen Reichweite der Molekularkräfte wird eine derartig orientierte Schicht sich an der Oberfläche monomolekular bilden,⁽⁴¹⁾ wenn auch die thermische Bewegung der Moleküle dagegen stets störend wirkt. Es scheint dann berechtigt, auch für die Oberfläche reiner Flüssigkeiten analog der adsorbierten Schicht eine zweidimensionale Zustandsgleichung aufzustellen, die im folgenden formuliert wird.

* Die Fortsetzung aus S. 393 dieses Bandes.

(37) Lenard, *Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss. Math. Natw. Kl.*, 1914, 27, 28, 29.

(38) Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **38** (1916), 2231; **39** (1917), 1848.

(39) Harkins u. Mitarbeitern, *J. Am. Chem. Soc.*, **39** (1917), 354; 541; **42** (1920), 700; **43** (1921), 35; **44** (1922), 653.

(40) Hunten u. Maas, *J. Am. Chem. Soc.*, **51** (1929), 153.

(41) Vgl. Einstein, *Ann. Physik*, (4), **34** (1911), 165.

Man nimmt an, dass das Flüssigkeitsmolekül eigentlich an der Oberfläche die laterale freie Beweglichkeit besitzt, die aber durch die auf das Molekül gleichzeitig wirkenden starken Kohäsionskräfte weitgehend gehindert wird.

Durch die Differenz dieser zwei Effekte wird dann der messbare äussere Oberflächendruck angegeben. Man denkt sich nun auf der Oberfläche zwei Flächenteilchen, die sich jedes für sich in der Temperatur T und $T + \Delta T$ befinden und mit einer geschlossenen Linie voneinander begrenzt sind. In Wirklichkeit können solche Flächenteile von verschiedener Temperatur offenbar nicht im Gleichgewicht sein, aber es wäre doch gestattet, dies begrifflich anzunehmen. Nun hat der Flächenteil $T + \Delta T$ die

Oberflächenspannung σ und der Flächenteil T die Oberflächenspannung $\sigma + \Delta\sigma$ und somit wirkt die nach dem Flächenteil T hinziehende Kraft $d\sigma$ auf das Linienelement der Grenze, infolgedessen versucht sich der Teil $T + \Delta T$ nach aussen auszudehnen. Bezeichnet man diese Ausdehnungskraft (pro Linienelement) mit $d\Pi$, so wird :

$$d\Pi = -d\sigma .$$

Integriert dies von der tiefsten Temperatur T_0 bis zur Messungstemperatur T , so ergibt sich :

$$\Pi = \int_{T_0}^T d\Pi = - \int_{T_0}^T d\sigma = \sigma_0 - \sigma , \quad (1)$$

wo σ_0 die Oberflächenspannung in T_0 , und σ die Oberflächenspannung in T bedeutet. Angenommen ist hier, dass T_0 eine solche Temperatur ist, bei der keine thermische Bewegung mehr stattfindet, so würde σ_0 einen rein statischen Anteil der Oberflächenspannung darstellen. Der wirkliche Wert von σ_0 ist aber keineswegs zu ermitteln bei unseren gegenwärtigen unzureichenden Kenntnissen über die Natur der Molekularkräfte. Ich nenne hier σ_0 die statische Oberflächenspannung.

Nun bedeutet Π den Oberflächendruck, mit dessen Hilfe wird die Zustandsgleichung der Flüssigkeitsoberfläche analog der adsorbierten Schicht mittels der Virial-Methode abgeleitet. Nimmt man auch hierbei zwischen den Molekülen eine Kraft in der Form $-\frac{\partial E}{\partial r}$ an, so wird die allgemeine Zustandsgleichung für ein Molekül: (Vgl. I. 4.)

$$\Pi\omega = \frac{1}{2}m v^2 - \frac{1}{2}r \frac{\partial E}{\partial r} , \quad (2)$$

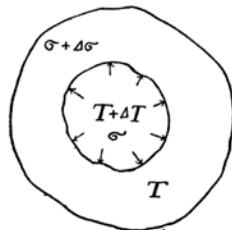


Fig. 6.

wobei ω die Fläche eines Moleküls bedeutet. Verwendet man hierfür den Energie-Gleichverteilungssatz, so bekommt man :

$$\Pi\omega = kT - \frac{1}{2}r \frac{\partial E}{\partial r},$$

wo k die Boltzmannsche Konstante ist. Summiert man diese Gleichung über alle Paare der Moleküle in der Molaroberfläche der Flüssigkeit, unter Berücksichtigung :

$$\Omega = (Nv)^{\frac{2}{3}} \quad \text{und} \quad v^{\frac{2}{3}} = \omega,$$

wo N die Loschmidttsche Zahl und v das Volum eines Moleküls (kinetisch als Kugel betrachtet) bedeutet, so ergibt sich : (Vgl. I. 5.)

$$\Pi\Omega = N^{\frac{2}{3}}kT - \frac{1}{2} \frac{N^{\frac{4}{3}}\pi}{\Omega} \int_0^\infty r^2 \frac{\partial E}{\partial r} e^{-\frac{E}{kT}} dr.$$

Durch Integration folgt :

$$\Pi\Omega = N^{\frac{2}{3}}kT - \frac{N^{\frac{4}{3}}\pi}{\Omega} kT \int_0^\infty r (e^{-\frac{E}{kT}} - 1) dr, \quad (3)$$

oder

$$\Pi\Omega = N^{\frac{2}{3}}kT \left(1 + \frac{B}{\Omega} \right), \quad (4)$$

wobei für den zweiten Virialkoeffizient B eingesetzt ist :

$$B = N^{\frac{2}{3}}\pi \int_0^\infty r (1 - e^{-\frac{E}{kT}}) dr.$$

Diese Gleichung (4) ist die Zustandsgleichung der Oberflächenschicht reiner Flüssigkeiten, die im folgenden noch näher erläutert werden soll.

2. Theorie der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung.

Die Zustandsgleichung (4) :

$$\Pi\Omega = N^{\frac{2}{3}}kT + N^{\frac{2}{3}}kT \cdot \frac{B}{\Omega}$$

wird zweckmäßigheitshalber auch in die folgende Form gefasst :

$$\Pi\Omega = N^{\frac{2}{3}}kT - \phi(r), \quad (5)$$

wo $\phi(r)$ die Wechselwirkungsenergie (pro Molaroberfläche) zwischen den Molekülen darstellt. $\phi(r)$ ist im allgemeinen temperaturabhängig. Diese Beziehung ähnelt der Grundannahme in der van der Waals-Hulshofischen Theorie der Kapillarität,⁽⁴²⁾ indem sie besagt, dass der äussere manometrische Druck der Differenz zwischen thermischem und innerem Kohäsionsdruck gleich ist. Aber die hier angegebene Betrachtung unterscheidet sich im prinzipiellen von der van der Waals-Hulshofischen Theorie darin, dass sie in der Kapillarschicht nicht stetigen Dichtabfall sondern plötzlichen Dichtabfall annimmt. Die Gleichung (5) lässt sich schreiben:

$$(\sigma_0 - \sigma)\Omega = N^{\frac{2}{3}}kT - \phi(r),$$

oder

$$\sigma\Omega = \sigma_0\Omega - N^{\frac{2}{3}}kT + \phi(r). \quad (6)$$

Dies auf die Flächeneinheit gerechnet:

$$\sigma = \sigma_0 - n^{\frac{1}{3}}kT + \phi(r), \quad (7)$$

wo $n^{\frac{2}{3}}$ die Molekülzahl in der Flächeneinheit, $\phi(r)$ die Wechselwirkungsenergie pro Flächeneinheit bedeutet. Diese letzte Beziehung gibt eine Definition der Oberflächenspannung, nämlich: die Oberflächenspannung (Erg/qcm) ist gleich der Differenz der zwischenmolekularen und thermischen Energie, wobei die zwischenmolekulare Energie aus zwei Teilen besteht, ein rein statischer (σ_0) einerseits und ein temperaturabhängiger ($\phi(r)$) anderseits.⁽⁴³⁾

Die Beziehung (6) bzw. (7) drückt gleichzeitig das Gesetz der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung aus, es enthält also die Eötvösche Formel als eine spezielle Folgerung. Für die kritische Temperatur (ϑ_0) der Flüssigkeit, wird σ gleich null und so folgt aus Gleichung (6):

(42) van der Waals-Kohnstamm, „Lehrbuch d. Thermodynamik,“ I, (1927), S. 318.

(43) Diese Beziehung lässt sich mit den Born-Courantschen sowie Brillouinschen Beziehungen vergleichen. Nach Born und Courant (*Physik. Z.*, **14** (1913), 731) gilt:

$$\sigma = \sigma_0 - 2\pi \left(\frac{kT}{hc} \right)^2 kT \int_0^{x_m} \frac{x^2}{e^x - 1} dx,$$

und nach Brillouin (*Comp. rend.*, **180** (1925), 1248.)

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{9}{4} \frac{NkT}{S_m},$$

wo, in den beiden Beziehungen, σ_0 den statischen Bestandteil der Oberflächenspannung und das zweite Glied in der rechten Seite eine Funktion der Temperatur darstellt.

$$\sigma_0 = \frac{N^{\frac{2}{3}} k \vartheta_0}{\mathcal{Q}},$$

unter der Bedingung, dass auch der Virialkoeffizient B bzw. $\phi(r)$ für die kritische Temperatur gleich null gesetzt werden kann. Dies in Gleichung (6) eingesetzt, so ergibt sich :

$$\sigma \mathcal{Q} = N^{\frac{2}{3}} k (\vartheta_0 - T) + \phi(r), \quad (8)$$

oder

$$\sigma \mathcal{Q} = N^{\frac{2}{3}} k \left\{ 1 + \frac{\phi(r)}{N^{\frac{2}{3}} k (\vartheta_0 - T)} \right\} (\vartheta_0 - T). \quad (9)$$

Setzt man weiter :

$$N^{\frac{2}{3}} k \left\{ 1 + \frac{\phi(r)}{N^{\frac{2}{3}} k (\vartheta_0 - T)} \right\} = K \quad (10)$$

ein, so wird :

$$\sigma \mathcal{Q} = K (\vartheta_0 - T),$$

was die Eötvössche Formel wiedergibt, wo K aber nicht mehr eine einfache Konstante, sondern eine Funktion ist, die im allgemeinen von Stoff zu Stoff verschieden und auch von der Temperatur abhängig sein soll.

Bevor ich auf die Analyse dieser Gleichungen eingehe, möchte ich hier einiges über die Geschichte des Eötvösschen Gesetzes berichten. Das Gesetz, das meist in die Form :

$$\sigma V^{\frac{2}{3}} = K (\vartheta_0 - T) \quad (11)$$

gefasst wird, wurde zuerst von Eötvös⁽⁴⁴⁾ rein empirisch aufgestellt, wo V das Molarvolum und K eine Konstante bedeutet, die weitgehend von der Flüssigkeit unabhängig war. Diese Formel wurde dann von Ramsay und Shields⁽⁴⁵⁾ eingehend geprüft, sie gaben eher der empirischen Beziehung die folgende Form :

$$\sigma V^{\frac{2}{3}} = K' (\vartheta_0 - T - \tau), \quad (12)$$

wo K' eine Konstante ist; τ ist der kleine Betrag (6°) den man von der kritischen Temperatur abziehen muss, um den Schnittpunkt der σ , T -Geraden mit der T -Achse zu erhalten. Katayama⁽⁴⁶⁾ vermied diese willkürliche Konstante und stellte die Formel :

(44) Eötvös, *Wied. Ann.*, **27** (1886), 448.

(45) Ramsay u. Shields, *Z. physik. Chem.*, **12** (1893), 433.

(46) Katayama, *Science Rep. Tohoku Imp. Univ.*, **4** (1915), 373.

$$\sigma \left(\frac{M}{\rho_f - \rho_g} \right)^{\frac{2}{3}} = K''(\vartheta_0 - T) \quad (13)$$

auf, wo M das Molargewicht, ρ_f die Dichte der Flüssigkeit, ρ_g die Dichte des Dampfes, der mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht steht und K'' eine Konstante bedeutet. Diese Formel hat die Vorteile, dass sie nicht nur die empirischen Daten über einen grösseren Bereich der Temperatur wiedergibt, sondern auch, dass sie mit der Theorie der übereinstimmenden Zustände im Einklang steht.

Die Konstante K bzw. K' , K'' , in Gleichungen (11) bzw. (12), (13) erwies sich für eine Anzahl der Flüssigkeiten mit mittlerem Molargewicht, die man gewöhnlich als normal betrachtet, als konstant und zwar gleich dem Wert von rund 2. Aber nach den umfangreichen Untersuchungen von Walden,⁽⁴⁷⁾ Morgan,⁽⁴⁸⁾ Jaeger⁽⁴⁹⁾ und andern erwies sich sie keineswegs einfach als konstant. Eine Klasse von Substanzen, zu der z. B. Äthylalkohol, Essigsäure, Wasserstoff, Helium, geschmolzene Metalle und Salze gehören, hat kleineren Wert als 2, und eine andere Klasse, zu der meist hochmolekulare Verbindungen wie höhere Fettsäuren und ihre Glyceriden gehören, hat grösseren Wert als 2. Ausserdem verhält sich K nicht immer strikt temperaturunabhängig: der K -Wert von Wasser, Ameisensäure z. B. wächst mit steigender Temperatur an, während sich der K -Wert von Tetrachlorkohlenstoff, Azeton und den meisten hochmolekularen Verbindungen mit steigender Temperatur vermindert. Die Ansicht, dass die Moleküle der Flüssigkeiten, deren K -Wert in der Nähe von 2 liegt, normal d. h. nicht assoziiert seien, wird meistenteils als berechtigt angesehen. Die Ansicht, dass die Moleküle, deren K -Wert kleiner als 2 ist, assoziiert seien, bewährt sich in einigen Fällen (z. B. bei Wasser, Essigsäure, Äthylalkohol), aber in einigen andern Fällen (z. B. bei Wasserstoff, Helium, geschmolzenen Metallen und Salzen) nicht. Der Schluss, dass die Moleküle der Flüssigkeiten, deren K -Wert grösser als 2 ist, dementsprechend dissoziert seien, wird offenbar widerlegt, da sie sich sonst normal verhalten. Die Ansicht, welche die Abweichung des K -Wertes von dem normalen Wert der Assoziation oder Dissoziation zuschreibt, hat also viel an Allgemeingültigkeit verloren.

Die erste molekularkinetische Grundlage des Eötösschen Gesetzes verdankt man Madelung⁽⁵⁰⁾ und gleichfalls Born und Courant.⁽⁵¹⁾ Die letztgenannten Autoren übertrugen auf die Moleküle in der Oberflächenschicht

(47) Walden, *Z. physik. Chem.*, **65** (1908), 129, 257, usw.

(48) Morgan, *Z. physik. Chem.*, **65** (1908), 851, usw.

(49) Jaeger, *Akad. Amsterdam Versl.*, **23** (1914); *Z. anorg. allg. Chem.*, **101** (1917), 1.

(50) Madelung, *Physik. Z.*, **14** (1913), 729.

(51) Born u. Courant, loc. cit. unter (48).

der Flüssigkeit die Betrachtungen, die zuerst von Debye⁽⁵²⁾ auf die Moleküle fester Körper angewandt wurden, und sie gelangten zu einer mit der Eötvösschen Formel gleichdeutigen Formel, wo sich der Zahlenwert von K unter bestimmten Voraussetzungen ableiten lässt. Sie konnten auch den abnorm grossen Wert von K für hochmolekulare Verbindungen dadurch deuten, dass die grossen Moleküle dieser Substanzen nicht blass als Ganze schwingen, sondern dass im Molekül vorhandene Atomgruppen bestimmte Schwingungsfreiheit haben. Brillouin⁽⁵³⁾ verfeinerte die Born-Courantsche Theorie, indem er in der Flüssigkeitsoberfläche einen dem Lichtdruck analogen Druck annahm. Inzwischen hat die Langmuir-Harkinssche Theorie der Orientierung von Molekülen entwickelt.⁽⁵⁴⁾ Der Umstand, dass die Orientierung und Gestalt von Molekülen mit der Abweichung des K -Wertes vom normalen Wert im Zusammenhang stehe, wurde besonders von Adam⁽⁵⁵⁾ in Betracht gezogen. Adam hat dabei das Eötvösschen Gesetz in der Zustandsgleichung :

$$\Pi\omega = kT \quad (14)$$

wiedergegeben, indem er den Begriff des Oberflächendruckes einführt.

Die elektrische Theorie der Oberflächenschicht ist von Frenkel⁽⁵⁶⁾ und Jung⁽⁵⁷⁾ entwickelt worden. Jung hat die Eötvössche Formel abgeleitet, unter Zugrundelegung der Annahme, dass sich die Moleküle an der Oberfläche orientieren und dadurch ein inneres Feld entsteht. Es zeigt sich dabei, dass der K -Wert nur bei Substanzen mit sehr kleinem Dipolmoment temperaturunabhängig ist, während er bei Substanzen mit grossem Dipolmoment temperaturabhängig ist. Endlich wurde der Umstand, dass die mannigfaltig wirkenden Zwischenmolekularkräfte den Molekülverband beeinflussen und infolgedessen die komplizierte Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung verursachen, hier und da nur andeutungsweise ausgesprochen.⁽⁵⁸⁾ Im folgenden soll gerade dieser letzt gennante Umstand, in bezug auf die oben angegebene Ableitung des Eötvösschen Gesetzes, besonders in Betracht gezogen werden. Die Betrachtungen bleiben übrigens mehr oder weniger formal, da unsere Kenntnisse über Molekularkräfte noch ungenügend sind.

(52) Debye, *Ann. Physik*, (4) **39** (1912), 789.

(53) Brillouin, loc. cit. unter (48).

(54) Langmuir u. Harkins, loc. cit.

(55) Adam, *Phil. Mag.*, (7), **8** (1929), 539.

(56) Frenkel, *Phil. Mag.*, (6), **33** (1917), 297; *Z. Physik*, **51** (1928), 232.

(57) Jung, *Z. physik. Chem.*, **123** (1926), 281.

(58) z. B. Freundlich, „Kapillarchemie,“ Bd. 1. (1930), S. 52; Adam, “The Physics and Chemistry of Surfaces,“ (1930), S. 158.

Wenn man die Eötvössche Formel in die Form :

$$\sigma Q = K(\vartheta_0 - T)$$

fasst, wobei

$$K = N^{\frac{2}{3}} k \left\{ 1 + \frac{\phi(r)}{N^{\frac{2}{3}} k (\vartheta_0 - T)} \right\},$$

oder

$$K = 0.981 \left\{ 1 + \frac{\phi(r)}{N^{\frac{2}{3}} k (\vartheta_0 - T)} \right\}$$

ist, so folgen für K verschiedene mögliche Werte unter den Bedingungen :

1. $\phi(r) > 0$

a) $\phi(r) > N^{\frac{2}{3}} k (\vartheta_0 - T), \quad 1 + \frac{\phi(r)}{N^{\frac{2}{3}} k (\vartheta_0 - T)} > 2, \quad K > 2 \times 0.981.$

b) $\phi(r) = N^{\frac{2}{3}} k (\vartheta_0 - T), \quad 1 + \frac{\phi(r)}{N^{\frac{2}{3}} k (\vartheta_0 - T)} = 2, \quad K = 2 \times 0.981.$

c) $\phi(r) < N^{\frac{2}{3}} k (\vartheta_0 - T), \quad 1 < 1 + \frac{\phi(r)}{N^{\frac{2}{3}} k (\vartheta_0 - T)} < 2, \\ 0.981 < K < 2 \times 0.981.$

2. $\phi(r) < 0$

a) $|\phi(r)| < N^{\frac{2}{3}} k (\vartheta_0 - T), \quad 0 < 1 + \frac{\phi(r)}{N^{\frac{2}{3}} k (\vartheta_0 - T)} < 1, \\ 0 < K < 0.981.$

b) $|\phi(r)| = N^{\frac{2}{3}} k (\vartheta_0 - T), \quad 1 + \frac{\phi(r)}{N^{\frac{2}{3}} k (\vartheta_0 - T)} = 0, \quad K = 0.$

c) $|\phi(r)| > N^{\frac{2}{3}} k (\vartheta_0 - T), \quad 1 + \frac{\phi(r)}{N^{\frac{2}{3}} k (\vartheta_0 - T)} < 0, \quad K < 0.$

3. $\phi(r) = 0$

$$1 + \frac{\phi(r)}{N^{\frac{2}{3}} k (\vartheta_0 - T)} = 1, \quad K = 0.981.$$

Das Postulat 1) $\phi(r) > 0$ bedingt zwischen den Molekülen die Anziehungskräfte. Die Konstante K wird dann nicht nur immer grössere Werte als 0.981, sondern auch verschieden grosse Werte annehmen, je nach dem möglichen Verhältnis der Kohäsionsenergie zur Differenz der statischen und thermischen Energie. Das Postulat 2) $\phi(r) < 0$ bedingt dagegen die abstossenden Kräfte zwischen den Molekülen. K wird dabei kleiner als 0.981; er wird eventuell gleich null ausfallen. $K = 0$ fordert aber in der Eötvösschen Formel dass $\sigma = 0$ ist, sofern $T \neq \vartheta_0$ ist. Dass die σ , T -Gerade tatsächlich schon vor dem kritischen Punkt die T -Achse zu schneiden scheint, könnte also durch das Postulat 2) b) ermöglicht werden. Das Postulat 2) c) fordert $K < 0$ bzw. $\sigma < 0$, was aber in Wirklichkeit nicht möglich ist. Das letzte Postulat 3) $\phi(r) = 0$ bedingt keine temperaturabhängigen Molekularkräfte zwischen den Molekülen, wo K einen bestimmten Wert, nämlich $N^{\frac{2}{3}}k = 0.981$ hat, sofern $T \neq \vartheta_0$ ist. Wenn nun die Temperatur gleich der kritischen Temperatur ist, so wird sowohl $\sigma = 0$ sein, als auch $\phi(r) = 0$ sein (die erste Annahme). Dann wird K -Wert mathematisch anscheinend unbestimmt, sein Grenzwert wird aber null ergeben, wenn man die Bedingung :

$$\lim_{T \rightarrow \vartheta_0} |\phi(r)| = \lim_{T \rightarrow \vartheta_0} N^{\frac{2}{3}}k(\vartheta_0 - T) = 0$$

als gültig annimmt. Schliesslich scheint es also erfolgreich den abnormen K -Wert mittels den Molekularkräften zu deuten, indem man den grössern K -Wert den Anziehungskräften und den kleineren K -Wert den Abstossungskräften zuordnet.

Nun war der abnorm kleine K -Wert von Wasserstoff, Helium, geschmolzenen Metallen und Salzen nicht begreiflich durch Assoziation und gerade in diesen Fällen hätte die Art des Molekülverbandes bzw. die Natur der Zwischenmolekularkräfte viel zu bedeuten. Es kommt wahrscheinlich zwischen Molekülen im flüssigen Wasserstoff oder Helium die van der Waalssche Kohäsion verhältnismässig nur in geringem Masse vor, wodurch der kleine K -Wert bei diesen Stoffen verständlich wird. Dagegen würden bei geschmolzenen Metallen und Salzen, in denen eher Atome oder Ionen existieren müssen, die abstossenden Kräfte zwischen ihnen zur Wirkung kommen, damit sich der noch viel kleinere K -Wert von diesen Substanzen verstehen lässt.

Der abnorme grosse K -Wert wäre den hohen Kohäsionskräften zwischen den Molekülen zuzuschreiben, was ja bei hochmolekularen Verbindungen im allgemeinen sehr wahrscheinlich ist. Man müsste aber bei hochmolekularen Verbindungen außer den Zwischenmolekularkräften noch andere den K -Wert vergrössernd wirkende Faktoren, nämlich, Molekülzahl, Mole-

külgestalt, Molekularorientierung, Schwingungsfreiheit der Moleküllgruppen usw. nennen. Der K -Wert ist dann eine recht komplizierte Funktion von diesen Faktoren, in denen die Zwischenmolekularkräfte immerhin als ein massgebender Faktor angesehen werden müssten.

Um sich davon noch besser zu überzeugen, betrachte ich unten die homologe Reihe der normalen Fettsäuren. Nach den Untersuchungen von Hunten und Maas⁽⁵⁹⁾ sind die K -Werte von den homologen Fettsäuren wie in folgender Tabelle:

Tabelle 6.

Stoff	K -Wert	$1-i$
Ameisensäure	0.90	0.00
Essigsäure	1.35	0.03
Propionsäure	1.53	0.15
Buttersäure	1.65	0.27
Capronsäure	2.04	0.57
Caprylsäure	2.12	0.54
Caprinsäure	2.36	0.65
Laurinsäure	2.56	0.77
Myristinsäure	2.80	0.79
Palmitinsäure	2.92	—
Margarinsäure	3.00	—
Stearinsäure	3.04	—

Der K -Wert wächst also beinahe regelmässig mit der sich vergrössernden Kettenlänge an. Auffallenderweise steht dieses Anwachsen in naher Analogie zu dem Anwachsen des $1-i$ -Wertes bei den adsorbierten Schichten, der in der dritten Spalte zum Vergleich angegeben ist. (Teil I. Abs. 3) Sowohl das Anwachsen des $1-i$ -Wertes durch die mit der Kettenlänge zunehmenden Dispersionskräfte lässt sich begreifen, als auch das Anwachsen des K -Wertes, welches durch dieselbe Kräfte erklärt werden könnte. Es müsste aber natürlich hierbei auch der Einfluss von Assoziation bzw. Molekülzahl, Molekülgestalt, Molekularorientierung und

Molekülschwingung in Rücksicht gezogen werden. Der kleine Wert von K für Säuren bis die Kohlenstoffzahl 4 ist ja wahrscheinlich der Assoziation zuzuschreiben. Die Schwingungsfreiheit der Moleküllgruppen könnte für alle Glieder als gleichmässig angenommen werden. Die Molekülgestalt und Molekularorientierung beeinflussen hierbei allerdings den K -Wert, indem sie ihn vergrössern, aber sie scheinen nicht imstande, das charakteristische Anwachsen vom K -Wert zahlenmässig wiederzugeben. So scheint es mir gegückt zu sein für diesen Fall den engen Zusammenhang des K -Wertes mit den Kohäsionskräften festzustellen.

Es wird nun auf die Veränderlichkeit des K -Wertes mit der Temperatur eingegangen. Der K -Wert in der Eötösschen Formel ist eventuell recht konstant über einen grossen Bereich der Temperatur, aber er ist im allgemeinen nicht strikt unabhängig von der Temperatur und manchmal ver-

(59) Hunten u. Maas, loc. cit.

ändert sich der K -Wert auffallend mit der Temperatur. Der K -Wert von Wasser sowie von Essigsäure z. B. nimmt mit steigender Temperatur zu, wofür die Veränderlichkeit des Assoziationsgrades verantwortlich sein könnte. Auch der K -Wert von solchen normalen Substanzen wie Tetrachlorkohlenstoff, Äthylazetat und andern ist weitgehend temperaturabhängig, und zwar nimmt er mit steigender Temperatur ab. Dagegen haben hochmolekulare Verbindungen meist einen zu grossen und mit steigender Temperatur abnehmenden K -Wert. Bei anisotropen Flüssigkeiten verhält sich der K -Wert ganz charakteristisch; er wächst mit steigender Temperatur bis zu einem maximalen Wert an und dann vermindert er sich allmählich. Gerade in diesen Fällen hätte die Natur der Zwischenmolekularkräfte für die Temperaturabhängigkeit des K -Wertes viel zu bedeuten.

Die Veränderlichkeit des K -Wertes mit der Temperatur lässt sich nun auch aus der Zustandsgleichung (6) als ein natürlicher Schluss folgern. Rechnet man also die Zustandsgleichung:

$$\sigma \mathcal{Q} = \sigma_0 \mathcal{Q} - N^{\frac{2}{3}} kT + \varphi(r)$$

auf die Flächeneinheit, so ergibt sich:

$$\sigma = \sigma_0 - n^{\frac{2}{3}} kT + \varphi(r),$$

wo $\varphi(r)$ eine Funktion von Temperatur ist. Differenziert man dies nach T , so wird:

$$\frac{d\sigma}{dT} = -n^{\frac{2}{3}} k + \varphi'(r).$$

Dies durch nochmalige Differentierung nach T , wird:

$$\frac{d^2\sigma}{dT^2} = \varphi''(r).$$

Wenn also $\varphi''(r)$ gleich null wäre, so würde $\frac{d\sigma}{dT} = \text{constans}$, demnach würde $\frac{d(\sigma \mathcal{Q})}{dT}$ constans, d. h. die Eötvösche Konstante K temperaturunabhängig sein. Wenn aber sonst $\varphi''(r)$ nicht gleich null wäre, so würden folgende Möglichkeiten resultieren:

$$1) \quad \varphi''(r) > 0 \quad \text{d. h.} \quad \frac{d^2\sigma}{dT^2} > 0. \quad (15)$$

$$2) \quad \varphi''(r) < 0 \quad \text{d. h.} \quad \frac{d^2\sigma}{dT^2} < 0. \quad (16)$$

Der erste Fall bedingt, dass $\frac{d\sigma}{dT}$ mit steigender Temperatur zunimmt, dementsprechend der K -Wert mit steigender Temperatur abnimmt, während der zweite bedingt, dass $\frac{d\sigma}{dT}$ mit steigender Temperatur abnimmt, dementsprechend der K -Wert gleichzeitig zunimmt.

Nun stellt $\sigma\varrho$ die freie molare Oberflächenenergie dar. Bezeichnet man mit U die gesamte molare Oberflächenenergie, so gilt die thermodynamische Beziehung :

$$U = \sigma\varrho - T \frac{d\sigma}{dT} \varrho , \quad (17)$$

und für die Oberflächeneinheit :

$$u = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT} . \quad (18)$$

Differentiert man dies nach T , so bekommt man :

$$\frac{du}{dT} = - T \frac{d^2\sigma}{dT^2} . \quad (19)$$

Aus Gleichung (18) lässt sich auch folgern :⁽⁶⁰⁾

$$\frac{dc_v}{d\omega} = - T \frac{d^2\sigma}{dT^2} , \quad (20)$$

wo c_v die spezifische Wärme der Flüssigkeit bei konstantem Volum bedeutet. Kombiniert man diese Beziehungen (19), (20) mit den Bedingungen (15), (16), so werden :

$$1) \quad \varphi''(r) > 0 , \quad \frac{d^2\sigma}{dT^2} > 0 , \quad \frac{du}{dT} , \quad \frac{dc_v}{d\omega} < 0 ,$$

K nimmt mit der Temperatur ab.

$$2) \quad \varphi''(r) < 0 , \quad \frac{d^2\sigma}{dT^2} < 0 , \quad \frac{du}{dT} , \quad \frac{dc_v}{d\omega} > 0 ,$$

K nimmt mit der Temperatur zu.

Hochmolekulare Verbindungen wie z. B. Triolein, Tripalmitin gehören zu dem ersten Fall, während Ameisensäure, Wasser, Phenol und andere zu dem zweiten Fall gehören.

(60) Dupré, *Ann. chim. phys.*, (4), 11 (1867), 200.

Je nachdem der K -Wert mit steigender Temperatur zunimmt oder abnimmt, verläuft die $\sigma\Omega$, T -Kurve konkav oder konvex nach der T -Achse. Fig. 7 zeigt eine schematische $\sigma\Omega$, T -Kurve, eine solche wird in der Tat von Stoff zu Stoff gefunden werden.

Bei hohen Temperaturen würden in den meisten Fällen zwischen Molekülen abstossende Kräfte hervorkommen ($\varphi(r) < 0$), und wenn in der Nähe der kritischen Temperatur die Bedingung :

$$|\varphi(r)| = n^{\frac{2}{3}} k (\vartheta_0 - T) ,$$

infolgedessen :

$$\frac{d\sigma}{dT} = -n^{\frac{2}{3}} k - \varphi'(r) = -n^{\frac{2}{3}} k + n^{\frac{2}{3}} k = 0$$

gilt, so wird die $\sigma\Omega$, T -Kurve sich asymptotisch der T -Achse nähern bis sie schliesslich auf die T -Achse fällt, wo

$$\sigma = 0, \quad K = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d\sigma}{dT} = 0 \quad \text{ist.}$$

(Siehe Fig. 7.)

3. Über das abnorme Verhalten der anisotropen Flüssigkeiten.

Bei gewöhnlichen Flüssigkeiten kann K -Wert keineswegs negativ sein, denn, wenn er negativ wäre, so würde σ in Gleichung (9) negativ ausfallen, sofern $T < \vartheta_0$ ist, was aber allerdings unrealisierbar ist. Dagegen kann der K -Wert bei anisotropen Flüssigkeiten⁽⁶¹⁾ (eventuell bei geschmolzenen Metallen, insbesondere Cadmium⁽⁶²⁾) negativ ausfallen d. h. die Oberflächenspannung dieser Stoffe steigt mit der zunehmenden Temperatur an, im schmalen Temperaturbereich, wo sich die Flüssigkeit von anisotrop zu isotrop umwandelt. Eine derartige Ansteigung der σ , T -Kurve findet man tatsächlich in Fig. (8), (9), (10) und (11) (gezeichnet nach den Versuchen von Jaeger).⁽⁶¹⁾ Überdies sieht man dort den ganzen Verlauf der σ , T -Kurve,

(61) Jaeger, *Z. anorg. allg. Chem.*, **101** (1917), 1.

(62) Bircumshaw, *Phil. Mag.*, (7), **3** (1927), 1291.

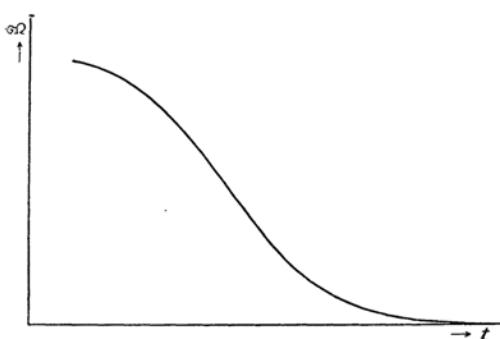


Fig. 7.

der uns viel Charakteristisches zeigt. Wie dies zustandekommt, soll unten erläutert werden.

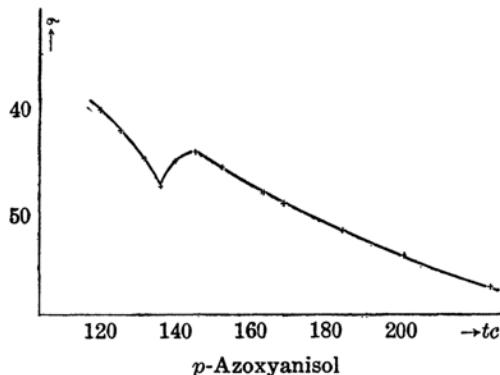


Fig. 8.

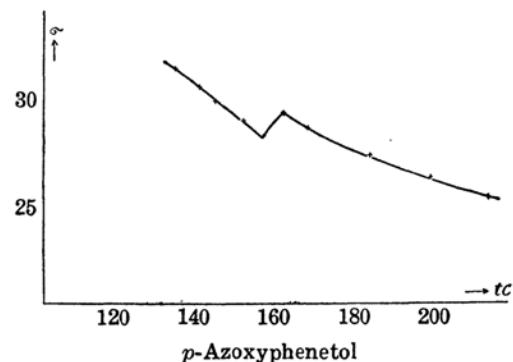


Fig. 9.

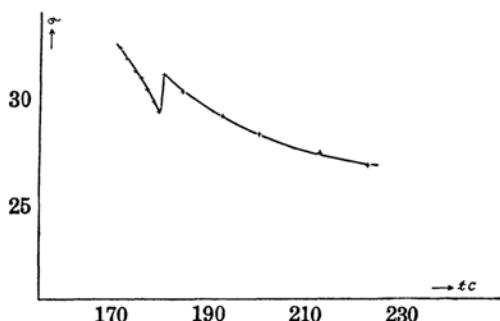


Fig. 10.

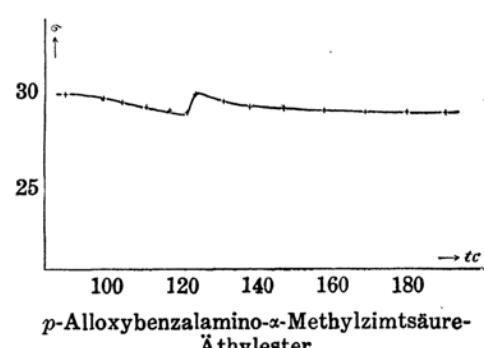


Fig. 11.

Auch für die Oberflächenschicht der anisotropen Flüssigkeiten stelle ich die zweidimensionale Zustandsgleichung auf, und zwar in die Form :

$$\sigma \mathcal{Q} = N^{\frac{2}{3}} k(\vartheta^* - T) + \phi(r), \quad (21)$$

wo ϑ^* nicht mehr die kritische Temperatur, sondern die Umwandlungs-temperatur (anisotrop \rightleftharpoons isotrop) darstellt. Nun wird die Oberflächenspannung der anisotropen Flüssigkeiten bei $T = \vartheta^*$ nicht gleich null, und so folgt aus Gleichung (21) für $T = \vartheta^*$:

$$\sigma^* \mathcal{Q} = \phi^*(r), \quad (22)$$

oder für die Flächeneinheit :

$$\sigma^* = \varphi^*(r) , \quad (23)$$

wo $*$ den Wert beim Umwandlungspunkt charakterisiert. Diese Beziehung besagt: Die Oberflächenspannung ist bei dem Umwandlungspunkt gleich dem temperaturabhängigen Bestandteil der Kohäsionsenergie (pro Flächen-einheit).

Im Umwandlungspunkt steht die anisotrope Flüssigkeit mit der isotropen Flüssigkeit im Gleichgewicht, die letztere aber hätte ein grösseres inneres Potential als die vorige. Also würde gelten:

$$\varphi^{**}(r) > \varphi^*(r) , \quad \text{oder} \quad \sigma^{**} > \sigma^* ,$$

wo $\varphi^{**}(r)$ die Kohäsionsenergie und σ^{**} die Oberflächenspannung der isotropen Flüssigkeit, die mit der anisotropen im Gleichgewicht steht, bedeutet. Die grössere Oberflächenspannung der isotropen Flüssigkeit könnte ja nach der Schwärmetheorie von Ornstein und Kast⁽⁶³⁾ erwartet werden, da die orientierten Schwärme bei der Umwandlung (anisotrop \rightarrow isotrop) abgebaut werden, indem die ungesättigten aktiven Gruppen im Molekül an der Oberfläche entblösst werden und daraus die Vermehrung der Oberflächenspannung resultiert.

Tatsächlich tritt aber die Umwandlung meist nicht ganz scharf in einem Punkt ein, sondern in einem kleinen Bereich der Temperatur, dementsprechend steigt die Oberflächenspannung ziemlich steil von einem minimalen Wert zu einem maximalen an (Fig. 8-11), während sich die Flüssigkeit von anisotrop zu isotrop umwandelt. Sobald die Flüssigkeit isotrop ist, nimmt die Oberflächenspannung, wie bei gewöhnlichen Flüssigkeiten, mit steigender Temperatur allmählich ab.

Charakteristisch ist die ganze Gestalt der σ , T -Kurve der flüssigen Kristalle. Die σ , T -Kurve verläuft anfänglich konkav nach T -Achse (der K -Wert nimmt mit steigender Temperatur zu) und beim Umwandlungspunkt steigt die σ , T -Kurve senkrecht zur T -Achse an (der K -Wert wird dabei unendlich gross) und dann, wenn die Flüssigkeit isotrop ist, verläuft die Kurve konvex nach der T -Achse (der K -Wert nimmt mit steigender Temperatur ab.). Fig. 12 zeigt einen solchen idealen Verlauf, während Fig. 8-11 den wirklichen Verlauf bei *p*-Azoxyanisol, *p*-Azoxyphenetol, Anisalazin und *p*-Alloxybenzalamino- α -Methylzimtsäure-Äthylester zeigen.

Wenn die Beziehung :

$$\sigma^* = \varphi^*(r)$$

(63) Ornstein u. Kast, *Trans. Faraday Soc.*, **29** (1933), 931.

gültig ist, so wird die Kohäsionsenergie beim Umwandlungspunkt aus Daten der Oberflächenspannung berechnet werden. Man betrachtet hier insbesondere *p*-Azoxyanisol und *p*-Azoxyphenetol, deren langgestreckte Moleküle um eine in der Mitte befindliche polare Gruppe symmetrisch gebaut sind. Diese Moleküle haben wahrscheinlich in der smektischen Mesophase eine solche Anordnung etwa nach dem Schema wie Fig. 13 zeigt (nach Ebert und

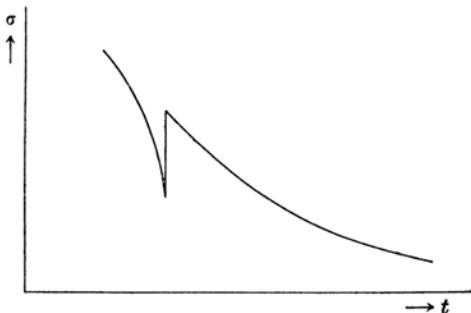


Fig. 12.

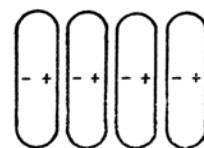


Fig. 13.

v. Hartel⁽⁶⁴⁾), indem der Vektor des elektrischen Dipolmomentes von Molekülen parallel der ausgezeichneten Achse liegt, so dass sich die entgegengesetzt geladenen Pole entsprechend aneinander hängen können.

Wenn man hier die richtenden Molekularkräfte in erster Annäherung auf die statischen Dipolkräfte zurückführen könnte, so würde folgende Beziehung entstehen :

$$\phi^*(r) = -N^{\frac{2}{3}}kT \frac{B}{\Omega} = \frac{N^{\frac{4}{3}}\pi}{2\Omega} \int_{r_0}^{\infty} r^2 \frac{\partial E}{\partial r} e^{-\frac{E}{kT}} dr .$$

Setzt man hierfür

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

ein, so wird :

$$\phi^*(r) = -\frac{N^{\frac{4}{3}}\pi}{2\Omega} \int_{r_0}^{\infty} r^2 \frac{6\mu^2}{r^4} = -\frac{3N^{\frac{4}{3}}\pi\mu^2}{\Omega} \int_{r_0}^{\infty} \frac{1}{r^2} dr = \frac{3N^{\frac{4}{3}}\pi\mu^2}{\Omega r_0} ,$$

wo r_0 den kleinsten Abstand der Dipolzentren bedeutet. Dies in Beziehung (22) eingesetzt, ergibt :

$$\sigma^* \Omega = \frac{3N^{\frac{4}{3}}\pi\mu^2}{\Omega r_0} ,$$

oder

(64) Ebert u. v. Hartel, *Physik. Z.*, **28** (1927), 786.

$$\mu^2 = \frac{\sigma^* \varrho^2 r_0}{3\pi N^{\frac{4}{3}}} = \frac{\sigma^* r_0}{3\pi} \left(\frac{M}{\rho N} \right)^{\frac{4}{3}},$$

wo M das Molargewicht und ρ die Dichte bedeutet. Hier sind M , σ und ρ bekannt, somit, wenn man für r_0 einen wahrscheinlichen Wert annimmt, wird das Dipolmoment μ daraus berechnet werden.

Für *p*-Azoxyanisol :

$$M = 258, \quad \vartheta^*(C) = 129.5^\circ, \quad \sigma^* = 36.4 \text{ Dyn/cm},$$

$$\rho = 1.159, \quad r_0 = 4 \times 10^{-8} \text{ cm} : \quad \mu_{\text{ber.}} = 2.28 \times 10^{-18} \text{ E.S.E.}$$

Für *p*-Azoxyphenetol :

$$M = 286, \quad \vartheta^*(C) = 164^\circ, \quad \sigma^* = 28.3 \text{ Dyn/cm},$$

$$\rho = 1.07, \quad r_0 = 4 \times 10^{-8} \text{ cm} : \quad \mu_{\text{ber.}} = 2.26 \times 10^{-18} \text{ E.S.E.}$$

Die Dipolmomente dieser Substanzen wurden von Ebert und v. Hartel⁽⁶⁵⁾ dielektrisch gemessen: $\mu = 2.3 \times 10^{-18}$ für *p*-Azoxyanisol, $\mu = 2.24 \times 10^{-18}$ für *p*-Azoxyphenetol. Die berechneten Dipolmomente stehen also mit den beobachteten Dipolmomenten in vorzüglicher Übereinstimmung.

Die Bornsche Theorie⁽⁶⁶⁾ der flüssigen Kristalle ist von Ebert und v. Hartel kritisiert worden. Über die Verwendbarkeit der Bornschen Betrachtungen über die flüssigen Kristalle auf die orientierten Oberflächenschichten habe ich im Anschluss an die Jungsche Arbeit⁽⁶⁷⁾ schon in meiner vorhergehenden Bericht kurz diskutiert.⁽⁶⁸⁾

Zusammenfassung.

Im Hinblick auf die grosse Bedeutung der Grenzflächenerscheinungen ist es wünschenswert eine allgemeine Theorie und eine Systematik zu geben. Dies ist uns zum mindestens für die Grenzfläche flüssig-gasförmig gelungen, sei es die Oberflächenschicht reiner Flüssigkeiten oder die adsorbierte Schicht, indem man für die Schicht unter besonderer Berücksichtigung der Zwischenmolekularkräfte eine allgemeine zweidimensionale Zustandsgleichung aufstellt.

(65) Ebert u. v. Hartel, loc. cit.

(66) Born, *Ann. Physik*, **55** (1918), 222.

(67) Jung, loc. cit.

(68) Tamamushi, Dieses Bulletin, **6** (1931), 207.

1. Die Zustandsgleichung der adsorbierten Schicht wurde mittels der Virial-Methode abgeleitet.

2. Mit Hilfe der Zustandsgleichung der adsorbierten Schicht wurden Adsorptionsgleichungen, insbesondere die Adsorptionsisotherme von Langmuir und diejenige von Freundlich, thermodynamisch hergeleitet.

3. Die theoretisch hergeleiteten Beziehungen wurden mit den empirischen Daten, die besonders für die homologe Reihe der normalen Fettsäuren gewonnen sind, verglichen.

4. Es wurden Überlegungen über die Natur der lateralen Kohäsionskräfte bei den Fettsäuren angestellt. Die Kohäsionskräfte wurden zum Teil dem elektrostatischen Effekt und zum anderen Teil dem quantenmechanischen Effekt zugeschrieben. Der letzt genannte Effekt erklärte das Anwachsen der Kohäsion mit der Kettenlänge der Moleküle. Es wurde auf die Rolle der lateralen Kohäsion bei der Strukturbildung der adsorbierten Schicht hingewiesen.

5. Es wurde eine Deutung der Traubeschen Regel angegeben. Dass die Traubesche Regel auch in verdichteten Schichten, wo die parallele Orientierung von Molekülen von keiner Seite angezweifelt wird, gültig ist, wurde durch solchen Mechanismus bestätigt, dass die Kohlenwasserstoffketten infolge der zwischen ihnen wirkenden Molekularkräfte aus dem Innern der Lösung zur Oberfläche um so kräftiger herausgedrängt werden, je länger sie sind.

6. Es wurde für die Oberflächenschicht reiner Flüssigkeiten die zweidimensionale Zustandsgleichung aufgestellt.

7. In dieser Zustandsgleichung wurde die Oberflächenspannung als Summe dreier Energien d. h. der rein statischen Kohäsion, der Temperaturbewegung und der temperaturabhängigen Zwischenmolekularkräfte angegeben. Die Gleichung gab also eine Definition der Oberflächenspannung. Aus derselben Gleichung wurde die Eötvössche Formel $\sigma = K(\vartheta_0 - T)$ abgeleitet, wo K nicht eine einfache Konstante, sondern eine Funktion darstellt, die im allgemeinen von Stoff zu Stoff verschieden und auch von der Temperatur abhängig sein muss. Der abnorme kleine oder grosse K -Wert, besonders bei solchen Stoffen, wo das Zustandskommen von Assoziation sowie Dissoziation unwahrscheinlich ist, wurde auf die zwischen Molekülen in verschiedenem Mass wirkenden abstossenden oder anziehenden Molekularkräfte zurückgeführt. Die Ansteigung des K -Wertes bei der Verlängerung der Kette in den Fettsäure-Molekülen wurde mit der gleichzeitigen Zunahme der Kohäsionskräfte in Zusammenhang gebracht.

8. Auf das abnorme Verhalten der anisotropen Flüssigkeiten wurde besonders eingegangen. Es wurde eine Erklärung über den charakteristischen Verlauf der σ , T -Kurve dieser Stoffe angegeben. Das Dipolmoment

von *p*-Azoxyanisol und von *p*-Azoxyphenetol wurde näherungsweise berechnet, unter der Voraussetzung, dass die Oberflächenspannung beim Umwandlungspunkt anisotrop \rightleftharpoons isotrop den temperaturabhängigen Kohäsionskräften gleich ist.

Herrn Prof. Dr. M. Katayama möchte ich an dieser Stelle für die Anregungen und die Ratschläge, mit der er in zuvorkommendster Weise meine Arbeit gefördert hat, meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

*Musashi Hochschule,
Itabashiku, Tokio.*
