

**Die Adsorption an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten I.**  
Über die Berechnung der Adsorption aus konzentrierten Lösungen grenzflächenaktiver Stoffe nach der  
*Gibbsschen Gleichung.*

Von  
**F. Seelich.**

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie Berlin-Dahlem  
und dem Medizinisch-Chemischen Institut der Universität Graz.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 15. Dez. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Jän. 1948.)

Die so zahlreichen Arbeiten der letzten Jahre über das Verhalten wasserunlöslicher oberflächenaktiver Stoffe an der Wasseroberfläche bzw. über die Eigenschaften und molekulare Struktur derartiger Oberflächenfilme, zeigen am besten das Allgemeininteresse, welches diesem Forschungsgebiet zukommt. Dennoch handelt es sich hierbei um einen Sonderfall der Filmbildung, dem weniger praktische Bedeutung zukommt, als der Adsorption und Filmbildung an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten, oder an der Grenzfläche einer Flüssigkeit gegen eine feste Phase.

Die Benachteiligung der Systeme flüssig/flüssig und flüssig/fest ist zweifellos darin begründet, daß sie einer Untersuchung viel größere experimentelle Schwierigkeiten entgegensetzen; dies gilt besonders für das System flüssig-fest, für welches eine befriedigende Methode zur Messung der freien Grenzflächenenergie noch nicht existiert. Dagegen läßt sich die Grenzflächenspannung an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten ohne Schwierigkeit messen. Eine direkte Bestimmung des Spreitungsdruckes und der molekularen Flächenbeanspruchung der filmbildenden Moleküle, wie sie bei wasserunlöslichen Stoffen an der Wasseroberfläche gegen Gas leicht durchführbar ist, kann jedoch an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten nur in den seltensten Fällen erfolgen, da die meisten grenzflächenaktiven Stoffe mindestens in einer der beiden Phasen so weit löslich sind, daß die adsorbierten Moleküle bei Ein-

wirkung eines seitlichen Druckes auf die Adsorptionsschicht die Grenzfläche verlassen. Man ist daher darauf angewiesen, die adsorbierte Menge und die Flächenbeanspruchung der Moleküle in der Grenzschicht aus der Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung zu berechnen. Daß eine derartige Berechnung unter Umständen auch für das Gebiet hoher und höchster Konzentrationen möglich und praktisch durchführbar ist, soll in dieser Arbeit gezeigt werden.

Die Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen dem Innern der Lösung und der Phasengrenze ist entsprechend der bekannten *Gibbsschen Gleichung*<sup>1</sup> mit der Änderung der Grenzflächenspannung verknüpft. Die übliche Form dieser Gleichung für den Fall verdünnter idealer Lösungen ist folgende:

$$a = -\frac{c}{R T} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad \text{bzw.} \quad a = -\frac{1}{R T} \cdot \frac{d\sigma}{d \ln c}.$$

$a$  = adsorbierte Menge in mol/qcm,

$\sigma$  = Grenzflächenspannung in Dyn/cm,

$c$  = molare Konzentration des aktiven Stoffes in der Lösung,

$R$  = Gaskonstante  $8,315 \cdot 10^7$  Erg,

$T$  = absolute Temperatur.

Für den Fall nicht idealer, konzentrierter Lösungen ist an Stelle der Konzentration der Molenbruch  $\gamma_s$  des gelösten Stoffes, multipliziert mit dem Aktivitätskoeffizienten  $f_s$  einzusetzen:

$$a = -\frac{\gamma_s \cdot f_s}{R T} \cdot \frac{d\sigma}{d(\gamma_s \cdot f_s)}. \quad (1a)$$

Die Größe  $a$  der Gleichung (1) wird im allgemeinen mit „Oberflächenüberschuß“ bezeichnet. Diese Bezeichnung war der Anlaß häufiger Mißverständnisse, da man im üblichen Sprachgebrauch und ohne Bezugnahme auf den Wert  $a$  der *Gibbsschen Gleichung* unter „Oberflächenüberschuß“ jene Stoffmenge versteht, die die Mengendifferenz des betreffenden Stoffes in zwei gleich großen Volumbereichen desselben Stoffgemisches darstellt, unter der Annahme, daß nur eines dieser beiden Volumina die adsorbierende Oberfläche besitzt. Der Wert  $a$  der *Gibbsschen Gleichung* entspricht jedoch nur bei verdünnten Lösungen annähernd dieser Definition, was an späterer Stelle dargelegt werden wird. Vor der Besprechung der *Gibbsschen Gedankengänge* erscheint es zweckmäßig, die physikalischen Gegebenheiten der Adsorption und deren mathematische Formulierung an Hand einiger möglicher Experimente zu erörtern.

Gegeben sei flüssiges Quecksilber (Phase 1), das an eine Gasphase, z. B. HCl (Phase 2), grenzt. Im Gleichgewichtszustand ist die Queck-

<sup>1</sup> Gibbs, „Thermodynamische Studien“ S. 277.

silberoberfläche mit HCl-Molekülen adsorptiv beladen. Die erhöhte Oberflächenkonzentration der HCl-Moleküle kann dann experimentell erfaßt werden, wenn man den Flächeninhalt der Phasengrenze ändert, z. B. die Grenzfläche vergrößert. Geschieht dies unter Konstanthaltung von Temperatur und Gesamtvolumen, dann sinkt der Druck bzw. das chemische Potential des Chlorwasserstoffs unter den vorgegebenen Anfangswert. Zur Aufrechterhaltung der ursprünglich gegebenen Werte der Intensitätsvariablen bei konstantem Volumen müssen weitere HCl-Moleküle dem System zugeführt werden. Als adsorbierter Menge an HCl wird üblicherweise diejenige Menge HCl bezeichnet, die bei gegebenem Gesamtvolumen und Quecksilbermenge dem System zugeführt werden muß, um die Intensitätsvariablen (Temperatur und Druck) konstant zu halten.

Mathematisch werden diese Bedingungen durch folgende Definitionsgleichung wiedergegeben:

$$a_2 = \left( \frac{\partial n_2}{\partial O} \right)_{n_1, V, \text{Int. var.}} \quad (2)$$

$a_2$  = adsorbierter Menge des Stoffes 2 an der Grenzfläche,

$n_1, n_2$  = Molzahl des Stoffes 1 bzw. 2,

$O$  = Flächeninhalt der Phasengrenze,

$V$  = Gesamtvolumen.

Auf ganz analoge Weise läßt sich die Adsorption bei verdünnten Lösungen praktisch nicht flüchtiger Stoffe berechnen, z. B. die der Benzoesäure in Wasser, an der Grenzfläche gegen die Dampfphase. Als adsorbierter Menge Benzoesäure wird dann diejenige bezeichnet, die bei Vergrößerung der Grenzfläche der Lösung zugegeben werden muß, um bei Konstanz des Gesamtvolumens und der Menge an Lösungsmittel, die Intensitätsvariablen auf dem Ausgangswert zu halten.

Daß die Forderung auf Konstanz der Lösungsmittelmenge nicht von vornherein als erfüllt betrachtet werden darf, läßt sich am besten bei der Adsorption aus Mischungen zweier Stoffe an der Grenzfläche gegen eine solche zweite (feste oder flüssige) Phase zeigen, in der die betreffenden Stoffe praktisch unlöslich sind. Als Beispiel wählen wir das System: Hexan, Capronsäure, Quecksilber. Es sollen sich  $\alpha$  ccm Quecksilber am Boden eines rechtwinkligen Gefäßes von  $2\alpha$  ccm Inhalt befinden, dessen quadratische Grundfläche  $\alpha$  qcm und dessen Höhe  $2\alpha$  cm beträgt (siehe Abb. 1). Im Raum über dem Quecksilber soll sich eine Mischung von Heptan (1) und Capronsäure (2) befinden, in dem Mischungsverhältnis  $n_1 = n_2$  bzw.  $\gamma_1 = \gamma_2 = 0,5$ .

$n_1$  = Molzahl des Stoffes 1 (Heptan),

$n_2$  = Molzahl des Stoffes 2 (Capronsäure),

$\gamma_1, \gamma_2$  = Molenbrüche der Stoffe 1 und 2.

Als Adsorptionsfläche wird die Phasengrenze Quecksilber/organische Lösung betrachtet und angenommen, daß sie eine ebene Fläche von  $a$  qcm bildet. In einem derartigen System wird bei dem betreffenden Konzentrationsverhältnis fast ausschließlich nur Capronsäure an der Phasengrenze vorhanden sein. Kippt man nun das Gefäß um  $90^\circ$  (siehe Abb. 1), so erfolgt eine Vergrößerung der Grenzfläche von  $a$  auf  $2a$  qcm und es wird zusätzlich Capronsäure aus der Lösung an der Phasengrenze angereichert. Nach der früher angeführten Definition ist die adsorbierte Menge Capronsäure diejenige, die bei Vergrößerung der Grenzfläche von  $a$  auf  $2a$  qcm der Lösung zugeführt werden muß, um, bei Konstanthaltung des Gesamtvolumens, der Temperatur und der Menge an Hexan in der Lösung, die Konzentration bzw. das chemische Potential der Capronsäure auf den Ausgangswert zu bringen. An Stelle der Konzentrationsänderung der Lösung kann die Änderung der Grenzflächenspannung gemessen und daraus die adsorbierte Menge berechnet werden, nach der Beziehung:

$$\alpha_2 = \left( \frac{\partial n_2}{\partial O} \right)_{n_1, V, \text{Intensitätsvariable}} = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \mu_2} \right)_T, \quad (3)$$

$\mu_1$  und  $\mu_2$ : die chemischen Potentiale der Stoffe 1 und 2.

Es ist aber auch grundsätzlich möglich, auf analoge Weise die Menge an adsorbiertem Heptan zu berechnen:

$$\alpha_1 = \left( \frac{\partial n_1}{\partial O} \right)_{n_2, V, \text{Intensitätsvariable}} = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \mu_1} \right)_T. \quad (4)$$

Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Gleichung ist wieder die Konstanthaltung der Menge der anderen Komponente in der Mischungsphase, d. h., im ersten Falle wird die Menge an adsorbiertem Heptan gleich Null gesetzt und im zweiten Falle die Menge an adsorbiertem Capronsäure. Damit ist aber gesagt, daß die beiden Gleichungen (3) und (4) den physikalischen Gegebenheiten unseres Beispieles nicht gerecht werden, denn bei Vergrößerung oder Verkleinerung der Grenzfläche ändern sich gleichzeitig die Konzentrationen beider Komponenten in der Lösung: die Adsorption einer Komponente ist nur unter negativer Adsorption, d. h. Verdrängung, der anderen Komponente aus dem Adsorptionsraum, möglich.

Man kann sich dies am besten auf die Weise klarmachen, daß man den Übergang vom Zustand I zum Zustand II der Abb. 1 gedanklich in zwei zeitlich getrennte Phasen zerlegt: in die Neubildung des Adsorptionsraumes

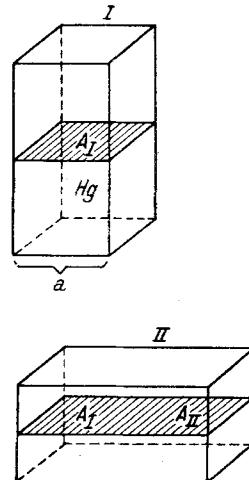


Abb. 1.

All und in die sekundär erfolgende Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes zwischen Grenzfläche und Lösung. In dem Adsorptionsraum an der neu gebildeten Phasengrenze befinden sich primär die Moleküle der Stoffe 1 und 2 im Mengenverhältnis ihrer Molzahlen  $n_1$  und  $n_2$  in der Mischungsphase. Eine zusätzliche Anreicherung des Stoffes 2 an der Phasengrenze ist nur unter Verdrängung der dort vorhandenen Moleküle des Stoffes 1 möglich; diese Moleküle werden negativ adsorbiert, d. h. es erfolgt eine Konzentrationserhöhung der Lösung an Stoff 1.

Die Definition der adsorbierten Menge im Sinne der Gleichungen (3) und (4) hat außerdem den Nachteil, daß der physikalische Sinn der Werte  $a_1$  und  $a_2$  nicht ohne weiteres erkennbar ist; wir werden an späterer Stelle versuchen, den Sinn dieser Werte an Hand der *Gibbsschen Gedankengänge* klarzulegen.

Um den physikalischen Gegebenheiten für die Adsorption aus Mischungen zweier Flüssigkeiten gerecht zu werden, müssen die Konzentrationsänderungen beider Komponenten berücksichtigt werden. Für das gegenseitige Verhältnis der adsorbierten Stoffmenge zu der „verdrängten“ gilt dann, bei gleichem partiellen Molvolumen der Stoffe 1 und 2 in der Lösung:

$$\partial n_2 = -\partial n_1 \quad (5)$$

oder

$$\partial n_1 + \partial n_2 = 0. \quad (6)$$

Der positiven Adsorption des Stoffes 2 entspricht die negative des Stoffes 1, während die Summe der Molzahlen an 1 und 2 in der Mischungsphase konstant bleibt. Man gelangt so zu folgender Definition der adsorbierten Menge:

Die adsorbierte Menge an Stoff 2 ist diejenige Menge Stoff 2, die zuzuführen ist, wenn die Oberfläche um 1 qcm vergrößert wird und hierbei das Gesamtvolumen, ferner die Summe der Molzahlen an 1 und 2, sowie die Intensitätsvariablen konstant gehalten werden sollen. Die dieser Definition entsprechenden Adsorptionsgrößen werden in nachfolgendem mit  $a_1^{(N)}$  und  $a_2^{(N)}$  bezeichnet.

Für die mathematische Formulierung der Größen  $a_1^{(N)}$  und  $a_2^{(N)}$  nach Art der Gleichungen (3) und (4) wählt man am besten die *Duhem-Margulesche Gleichung*:

$$\gamma_1 \cdot d\mu_1 + \gamma_2 \cdot d\mu_2 = 0, \quad (7)$$

hieraus folgt:

$$d\mu_2 = -\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \cdot d\mu_1. \quad (8)$$

Durch Einsetzen dieses Wertes in die Gleichung (4) erhält man die gegenseitige Beziehung der Werte  $a_1$  und  $a_2$ :

$$a_2 = \frac{d\sigma}{d\mu_2} = -\frac{\gamma_2}{\gamma_1} : \frac{d\sigma}{d\mu_1} = -\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \cdot a_1. \quad (9)$$

Durch Kombinierung der Gleichungen (3) und (4) mit den Gleichungen (5) und (9) erhält man weiter:

$$dO = \frac{dn_1}{a_1} + \frac{dn_2}{a_2} = \frac{dn_1}{a_1} + \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \cdot \frac{dn_1}{a_1}. \quad (10)$$

Daraus folgt durch Umformung unter Berücksichtigung von (3):

$$\left( \frac{\partial n_1}{\partial O} \right)_{(n_1+n_2), V, \text{ Intensitätsvariable}} = \frac{a_1}{1 + \frac{\gamma_1}{\gamma_2}} = \gamma_2 \cdot a_1 = \gamma_2 \frac{\partial \sigma}{\partial \mu_1} = a_1^{(N)} \quad (11)$$

Für die adsorbierte Menge an Stoff 2 gilt dann ganz entsprechend

$$\left( \frac{\partial n_2}{\partial O} \right)_{(n_1+n_2), V, \text{ Intensitätsvariable}} = \gamma_1 \cdot a_2 = \gamma_1 \frac{\partial \sigma}{\partial \mu_2} = a_2^{(N)}. \quad (12)$$

Aus diesen Gleichungen ist zu entnehmen, daß die Größen  $a_1^{(N)}$  und  $a_2^{(N)}$ , im Gebiet der hohen Konzentrationen dieser Stoffe in der Mischungsphase, mit Annäherung an den Grenzwert  $\gamma_1 = 1$ , bzw.  $\gamma_2 = 1$  (für die Adsorption des Stoffes 2) sich dem Werte Null nähern. Damit entsprechen diese Größen dem früher definierten Begriff des „Oberflächenüberschusses“. Da die Werte  $a_1$  und  $a_2$  der Gibbschen Gleichung bzw. der Gleichungen (3) und (4) unter diesen Bedingungen *nicht gegen Null gehen*, erscheint die für diese Werte übliche Bezeichnung „Oberflächenüberschuß“ wenig glücklich gewählt. Tatsächlich war auch dieses Wort, wie schon erwähnt, der Grund für zahlreiche Mißverständnisse.

Die Gleichungen (11) und (12) beziehen sich lediglich auf Systeme mit gleichem partiellen Molvolumen der beiden Komponenten. Erfüllt man nämlich die Forderung  $dn_2 = -dn_1$  bei ungleichem partiellen Molvolumen, so heißt das, daß durch die an der Phasengrenze sich anreichernden Moleküle des Stoffes 2 dieselbe Zahl der Moleküle des Stoffes 1 verdrängt wird, obwohl die Raumbeanspruchung der beiden Molekülarten verschieden ist. Die Gesamtzahl der Moleküle bleibt zwar konstant, es ändert sich aber zwangsläufig entweder das Gesamtvolumen oder die Intensitätsvariablen.

Damit das Gesamtvolumen und die Intensitätsvariablen konstant bleiben, ist an Stelle der Gleichung (5) und (6)

$$\partial n_2 \cdot v_2 = -\partial n_1 \cdot v_1 \quad (13)$$

und

$$\partial n_1 v_1 + \partial n_2 v_2 = 0. \quad (14)$$

zu setzen. Durch Umformung folgt aus Gleichung (13):

$$\partial n_2 = -\frac{v_1}{v_2} \cdot \partial n_1. \quad (15)$$

Aus den Gleichungen (3) und (4) folgt weiter, nach Einsetzen von Gleichung (9) und (15):

$$dO = \frac{dn_1}{a_1} + \frac{dn_2}{a_2} = \frac{dn_1}{a_1} + \frac{\gamma_1 v_1}{\gamma_2 v_2} \cdot \frac{\partial n_1}{a_1}. \quad (16)$$

Man erhält dann als Definition der adsorbierten Menge an Stoff 1, unter der Nebenbedingung (13):

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial n_1}{\partial O} \right)_{V, \text{ Intensitätsvariable}} &= \frac{a_1}{1 + \frac{\gamma_1 v_1}{\gamma_2 v_2}} = \frac{\gamma_2 v_2}{\gamma_1 v_1 + \gamma_2 v_2} \cdot a_1 = \\ &= \frac{\gamma_2 v_2}{\gamma_1 v_1 + \gamma_2 v_2} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial \mu_1} = a_1^{(V)}, \end{aligned} \quad (17)$$

und für den Stoff 2:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial n_2}{\partial O} \right)_{V, \text{ Intensitätsvariable}} &= \frac{a_2}{1 + \frac{\gamma_2 v_2}{\gamma_1 v_1}} = \frac{\gamma_1 v_1}{\gamma_1 v_1 + \gamma_2 v_2} \cdot a_2 = \\ &= \frac{\gamma_1 v_1}{\gamma_1 v_1 + \gamma_2 v_2} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial \mu_2} = a_2^{(V)}. \end{aligned} \quad (18)$$

Die Größen  $a_1^{(V)}$  und  $a_2^{(V)}$  entsprechen demnach jenen Stoffmengen, die einem System bei Vergrößerung der Oberfläche um 1 qcm zugeführt werden müssen, wenn die Intensitätsvariablen konstant bleiben sollen und die Mengenänderungen an Stoff 1 und an Stoff 2 so aufeinander abgestimmt sind, daß keine Änderung des Gesamtvolumenseintritts.

Obwohl die Gleichungen (17) und (18) dem physikalischen Begriff der Adsorption wesentlich näherkommen wie die übliche *Gibbssche Gleichung* (1), so beschränkt sich deren Gültigkeit streng genommen nur auf jene Fälle, bei denen die Dichteänderungen an der Phasengrenze vernachlässigt werden können.

Wir haben bereits an früherer Stelle darauf aufmerksam gemacht, daß sich die Werte  $a_1^{(N)}$  und  $a_2^{(N)}$  mit Annäherung an die Molenbruchwerte  $\gamma_1 = 1$  bzw.  $\gamma_2 = 1$  dem Werte Null nähern, wie ja auch ein (positiver oder negativer) „Oberflächenüberschuß“ verschwinden muß, wenn man die Konzentration  $\gamma_1$  bzw.  $\gamma_2 = 1$  des reinen Stoffes herankommt. Dieselbe Beziehung gilt naturgemäß auch für die Werte  $a_1^{(V)}$  und  $a_2^{(V)}$ . (Bei dem System: reine Capronsäure/Quecksilber kann höchstens auf Grund einer eventuellen höheren Dichte an der Phasengrenze von einem „Oberflächenüberschuß“ gesprochen werden.) Im folgenden soll nun untersucht werden, welchem Grenzwert sich die Werte  $a_1$  und  $a_2$  der *Gibbsschen Gleichung* bei steigender Konzentration des grenzflächenaktiven adsorbierenden Stoffes nähern und welcher physikalische Sinn diesen Werten zukommt.

Betrachtet wird wieder ein System zweier Phasen in thermodynamischem Gleichgewicht, welche durch eine ebene Grenzfläche getrennt werden. Weiter wird angenommen, daß die beiden Phasen homogen sind, außer in unmittelbarer Nachbarschaft der Grenzfläche. In Analogie zu den *Gibbsschen Gedankengängen*<sup>2</sup> betrachten wir nun eine zylindrische

<sup>2</sup> Siehe auch E. A. Guggenheim u. N. K. Adam, Proc. Roy. Soc. London (A) 139, 218 (1933).

Säule mit dem Querschnitt 1, welche in normaler Lage zu der Phasengrenze diese durchschneidet und mit den beiden Basisflächen in das Gebiet der homogenen Phasen hineinreicht (siehe Abb. 2).

$F_A$  und  $F_B$  = die in den Phasen  $A$  und  $B$  gelegenen Basisflächen des Zylinders,

$d$  = Abstand dieser Basisflächen = Länge der Zylinderachse,

$S$  = Trennungsschicht der beiden Phasen (physikalische Phasengrenze).

Es soll nun ein analoges hypothetisches System angenommen werden, in dem die Grenzfläche  $S'$ , zum Unterschied von der physikalischen Phasengrenze  $S$ , eine scharfe Trennungsfläche der beiden Phasen  $A$  und  $B$  darstellt, in dem Sinne, daß diese Phasen bis zur Trennungsfläche homogen bleiben. Unter dieser Voraussetzung ist die Molzahl eines in Lösung befindlichen Stoffes  $i$  im Raumbereich des Zylinders gleich:

$$x c_i^A + (d - x) c_i^B, \quad (19)$$

wobei  $c_i^A$  und  $c_i^B$  die Zahl der Mole pro Volumeinheit im homogenen Teil der beiden Phasen  $A$  und  $B$

bedeuten soll. Im Gegensatz zu diesem hypothetischen System ist in einem realen die Zahl der im Zylindervolumen enthaltenen Mole jeder Stoffart  $i$  gegeben durch:

$$x c_i^A + (d - x) c_i^B + a_i, \quad (20)$$

wobei die positive oder negative Größe  $a_i$  die adsorbierte Menge an Stoff  $i$  darstellt.

Bei Verlagerung der Grenzfläche  $S'$  im hypothetischen Bezugssystem um die Strecke  $dx$  ändert sich aber die Größe der einzelnen  $a_i$ -Werte um  $da_i$  entsprechend der Gleichung:

$$d a_i = d x (c_i^B - c_i^A) \quad (21)$$

so daß eine Festlegung der Größe  $a_i$  erst dann möglich ist, wenn die genaue Lage der Trennungsfläche  $S'$  vorher festgelegt wurde (die Größe  $\sum a_i d \mu_i$  bleibt auch bei Verlagerung von  $S'$  konstant).

Die Gibbsche Gleichung (1) bezieht sich nun auf eine solche Lage der Trennungsfläche  $S'$  bei der die Größe  $a_i$  — für die Bezugskomponente 1 — gleich Null ist.

Der physikalische Sinn des Wertes  $a_i$  wird dann klarer, wenn man ein System wählt, in dem  $c_i^B$  vernachlässigt werden kann, wie es dann

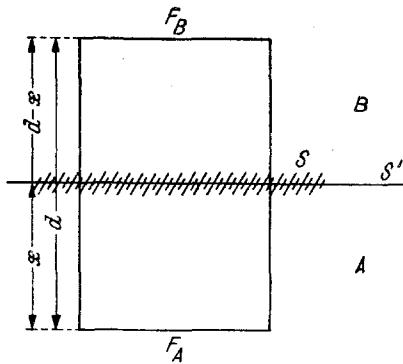


Abb. 2.

der Fall ist, wenn die Phase  $B$  ein Gas ist oder eine Flüssigkeit, in welcher die Konzentration des Stoffes  $i$  gegenüber dessen Konzentration in der Phase  $A$  vernachlässigt werden kann. In diesem Fall kann man an Stelle des Konzentrationswertes (20) den Wert  $x_i \cdot c_i + a_i$  setzen, durch den die Molzahl eines Stoffes  $i$  im Volumen des Zylinders mit den Schnittflächen  $F_A$  und  $S'$  gegeben ist. Da, wie angenommen, im hypothetischen Bezugssystem die Phase  $A$  bis zur Fläche  $S'$  homogen ist, anderseits die genaue Lage dieser Grenzfläche erst festgelegt werden muß, so entspricht das Bezugssystem in diesem vereinfachten Falle einem Volumbereich im Innern der Phase  $A$ , dessen genaue Größe von der Lage der Fläche  $S'$  abhängt. Man vergleicht also zwei Volumina: das Volumen  $V$  des Zylinders mit der physikalischen Grenzfläche wird auf das Volumen  $V'$  eines im Innern gelegenen Zylinders bezogen und der Wert  $a_i$  als Differenz der Molzahl  $n_i$  in diesen beiden Raumgrößen definiert.

Wie bereits erwähnt, bezieht sich die übliche Form der *Gibbsschen Gleichung* auf eine solche Lage der Trennungsfläche  $S'$ , daß der „Oberflächenüberschuß“ bzw. der Wert  $a$  für eine Bezugskomponente (Komponente 1) gleich Null ist. Übersetzt man diese Bedingung in den anschaulichereren Vergleich zweier Volumbereiche, so ergibt sich die folgende Definition für den Wert  $a_i$ : Ein Volumbereich  $V$  mit der Grenzfläche von 1 qcm enthält  $a$  Mole eines Stoffes  $i$  mehr als ein Volumbereich  $V'$  im Innern der Lösung, welches so groß ist, daß es die gleiche Molzahl der Komponente 1 enthält.

Es sollen nun die physikalischen Folgerungen aus dieser Definition der Größe  $a_i$  an einigen einfachen Beispielen erläutert werden.

Voraussetzung: die Phase  $A$  besteht aus den Molekülen 1 und 2, die in der Phase  $B$  unlöslich sind.

Fall 1: Die Grenzfläche enthält nur sehr wenige Moleküle der Molekülart 2 mehr, als der normalen Verteilung entspricht. In diesem Falle ist — da ja die Konzentration der Moleküle 1 in der Grenzschicht durch die Adsorption der wenigen Moleküle 2 nicht wesentlich verringert wird, das Volumen  $V'$  des Zylinders mit der theoretischen Begrenzung  $S'$  praktisch gleich groß, wie das Volumen  $V$  des Zylinders mit der physikalischen Grenzfläche. Oder, anders ausgedrückt: die Lage der Trennungsfläche  $S'$  des hypothetischen Systems deckt sich annähernd mit der Grenzfläche gegen die Phase  $B$ .

Fall 2: Die physikalische Grenzfläche ist praktisch voll besetzt mit Molekülen der Komponente 2 bzw. die Molzahl der Moleküle 1 in der Grenzschicht ist nahe Null und kann vernachlässigt werden. In diesem Falle muß  $V'$  um die Adsorptionsschicht kleiner sein, um der Voraussetzung für die Gültigkeit der Gleichung (1) zu entsprechen, d. h., damit das Vergleichsvolumen gleich viele Moleküle der Komponente 1 enthält. Anders ausgedrückt: die theoretische Trennungsfläche  $S'$  der beiden Phasen befindet sich unterhalb der Adsorptionsschicht an der

Grenze der letzteren gegen die Mischungsphase *A*. Dies besagt aber, daß bei Bildung einer gesättigten Adsorptionsschicht, die praktisch nur aus Molekülen der adsorbierenden Komponente 2 besteht und unter der Voraussetzung, daß die Konzentration der letzteren in der Mischungsphase gering ist, der Wert  $a_2$  der Gleichung (1) praktisch die tatsächliche Menge des Stoffes 2 im Adsorptionsraum darstellt und nicht, wie die Werte  $a_2^{(N)}$  und  $a_2^{(V)}$  der Gleichung (12) und (18), bei Annäherung des Molenbruches  $\gamma_2$  an den Wert 1 dem Wert Null zustrebt.

Fall 3: In solchen Fällen, wo die Phasengrenze trotz positiver Adsorption der Komponente 2 auch noch merkliche Mengen Moleküle des Stoffes 1 enthält, muß das Vergleichsvolumen  $V'$  kleiner sein als  $V$ , jedoch größer als  $(V - V_G)$ , wenn  $V_G$  das Volumen der Grenzschicht bedeutet.  $V'$  muß dann um einen solchen Volumbetrag  $V_z$  größer sein als  $(V - V_G)$ , in dem beim Mischungsverhältnis der Lösung ebenso viele Moleküle des Stoffes 1 enthalten sind, als in der Grenzschicht.

In diesem Falle entspricht die Größe  $a_2$  nicht genau der tatsächlich in der Grenzschicht vorhandenen Menge des Stoffes 2, sondern ist kleiner — um die Zahl jener Moleküle der Komponente 2, die in  $V_z$  vorhanden sind. Die Abweichung ist *dann* sehr gering, wenn die Konzentration des Stoffes 2 in der Grenzschicht groß und in der Flüssigkeit gering ist, d. h., wenn der betreffende Stoff stark grenzflächenaktiv ist.

Um lediglich den „Oberflächenüberschuß“ zu erhalten, müssen  $V$  und  $V'$  gleich groß sein. Die Volumina  $V$  und  $V'$  sind dann gleich groß, wenn sie bei Gleichheit der partiellen Molvolumina der Komponenten die gleiche Summenzahl der Moleküle besitzen. Diese Forderung wurde aber bereits als Nebenbedingung (5) und (6) der Gleichungen (3) und (4) aufgestellt; ebenso auch die entsprechende Forderung (13) bzw. (14) für den Fall ungleicher partieller Molvolumina. Die Werte  $a_2^{(N)}$  und  $a_2^{(V)}$  der Gleichungen (12) und (18) beziehen sich auch nach unseren früheren Überlegungen auf die Differenz der Molzahlen der Komponente 2 in zwei gleich großen Volumbereichen. Es zeigt sich demnach, daß die weitere Verfolgung der Gibbs'schen Gedankengänge zu eben den Gleichungen für den Konzentrationsüberschuß an der Oberfläche führt, welche, von anderen Überlegungen ausgehend, früher entwickelt wurden: zu den Gleichungen (11) und (12) bzw. (17) und (18) — daß aber anderseits zur Berechnung der maximalen Besetzungsdichte des Adsorptionsraumes durch die grenzflächenaktive Komponente die Gibbs'sche Gleichung in der Form (1) bzw. (1a) dann verwendet werden kann, wenn die Grenzflächenaktivität des betreffenden Stoffes groß ist. Lediglich bei sehr verdünnten Lösungen erhält man für die Größen  $a_2$ ,  $a_2^{(N)}$  und  $a_2^{(V)}$  praktisch dieselben Werte, was in der nächstfolgenden Mitteilung graphisch gezeigt werden wird.