

ЖУРНАЛ ЧИСТОГО И ПРИКЛАДНОГО ЗНАНИЯ

ОТДЕЛ ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ И ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

ПОД РЕДАКЦИЕЙ ПРОФЕССОРОВ

В. Ф. КАГАНА, Б. Н. КАНДИБА, Ч. ДЖ. КЛАРКА и А. Р. ОРБИНСКОГО

ТОМ I — ВЫПУСК I.

A. FRUMKIN

Zur Theorie der Adsorption

(отдельный оттиск).



Zur Theorie der Adsorption.

A. FRUMKIN.

Im folgenden sollen einige Beiträge zur Theorie der Adsorption an den Trennungsflächen flüssig-gasförmig und flüssig-flüssig gegeben werden. Die theoretische Behandlung dieser Frage ist durch einen von Gibbs¹⁾ aufgestellten Satz möglich geworden, der den Zusammenhang zwischen der adsorbierten Substanzmenge Γ und der Erniedrigung der Oberflächenspannung γ folgendermassen definiert:

$$RT\Gamma = -c \frac{d\gamma}{dc} \quad (1)$$

wo c die Konzentration des adsorbierten Stoffes in der Lösung ist.

I. Experimentelle Prüfung des Gibbs'schen Satzes.

Es hat an Versuchen nicht gefehlt, eine quantitative Prüfung des Gibbs'schen Satzes durchzuführen [M. C. Lewis²⁾, Patrick³⁾, Milner⁴⁾, Donnan und Barker⁵⁾]; es wurde aber z. T. mit Stoffen gearbeitet, die zur Bildung von kolloidalen Lösungen Veranlassung geben konnten, oder war die Grösse Γ so klein, dass deren unmittelbare Bestimmung recht zweifelhaft ausfiel. Infolgedessen kann man die erreichten Resultate wohl kaum als endgültig betrachten. Die günstigsten Bedingungen waren die von Donnan und Barker gewählten, die mit wässrigen Lösungen von Nonylsäure gearbeitet haben und deren Resultate für den Gibbs'schen Satz positiv ausgefallen sind; die Genauigkeit der Bestimmung von Γ war aber auch in diesem Falle recht klein.

Für den Fall der Trennungsfläche Quecksilber-Wasser habe ich zeigen können, dass die Adsorption der Quecksilberionen, sowie anderer Ionen, dem Gibbs'schen Satze gemäss verläuft⁶⁾. Es soll jetzt versucht werden, eine Methode auszuarbeiten, die eine allgemeinere Prüfung der Gl. (1) gestattet.

Wie Kenrick⁷⁾ gezeigt hat, verursacht ein Zusatz von oberflächenaktiven Substanzen zum Wasser eine Veränderung des Potentialsprunges an der Trennungsfläche Wasser-Luft. Es liegt nahe, die Ursache dieser Veränderung in der adsorbierten Schicht zu suchen und die Grösse dieser Veränderung der Menge des adsorbierten Stoffes proportional zu setzen. Kenrick hat genaue Potentialmessungen mit n-KCl Lösungen, die wechselnde Mengen von Essigsäure, Normalbuttersäure, Aethylalkohol und Isoamylalkohol enthielten, ausgeführt. Auch Oberflächenspannungswerte giebt Kenrick an; diese sind aber nicht genau genug, als dass man sie zu einer Berechnung von Γ nach (1) verwenden könnte. Ich habe daher die Oberflächenspannungen dieser Lösungen nach der Steighöhen

¹⁾ *Thermodynamische Studien*. S. 277.

²⁾ Phil. Mag. (6) **15**, 499 (1908); (6) **17**, 466 (1909); Zeit. phys. Chem. **73**, 128 (1910).

³⁾ Zeit. phys. Chem. **86**, 545 (1914).

⁴⁾ Phil. Mag. (6) **13**, 96 (1907).

⁵⁾ Proc. Royal. Soc. (A) **85**, 575 (1911).

⁶⁾ *Электрoкапиллярные явления и электродные потенциалы*. Одесса 1919, стр. 133.

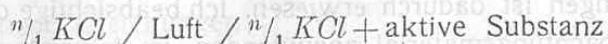
⁷⁾ Zeit. phys. Chem. **19**, 625 (1896).

methode gemessen und aus den Steighöhen die absoluten Werte berechnet, indem ich die Oberflächenspannung von Wasser bei 18° nach Volkmann¹⁾ 72,87 abs. Einh. gleich setzte. Tabelle I enthält die gefundenen γ -Werte. Alle Lösungen waren bezüglich *KCl* normal; *c* ist die Konzentration der oberflächenaktiven Substanz in Bruchteilen der molaren.

Tabelle I. $t = 18^\circ$.

$n/1 \text{ KCl} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$		$n/1 \text{ KCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	
<i>c</i>	γ	<i>c</i>	γ
0.329	67.36	0.342	65.44
0.164	70.33	0.103	71.60
0.082	72.09	—	74.50
0.041	73.15		
—	74.63		
$n/1 \text{ KCl} + \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$		$n/1 \text{ KCl} + \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	
<i>c</i>	γ	<i>c</i>	γ
0.2	48.56	0.1	38.80
0.1	56.28	0.05	47.33
0.05	62.78	0.025	55.50
0.025	67.86	0.0125	62.60
0.0125	71.10	0.00375	71.12
—	74.51	—	74.42

Nach diesen Daten wurden die entsprechenden γ -*c* Kurven auf Millimeterpapier aufgezeichnet und mit ihrer Hilfe die Werte von Γ graphisch für dieselben Konzentrationen berechnet, für die Potentialmessungen von Kenrick vorlagen. Die Resultate sind in Tabelle II angegeben. E ist der Potentialsprung an der Grenzfläche Luft-Lösung auf den Potentialsprung Luft- $n/1 \text{ KCl}$ bezogen, mit anderen Worten die E. M. K. der Kette



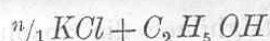
in Volt, Γ die adsorbierte Menge in gr.-Mol. pro km.²

Die letzte Spalte enthält die Werte von $E:\Gamma$, deren Konstanz ein Kriterium für die Exaktheit der berechneten Γ Werte und somit für die Anwendbarkeit des Gibbs'schen Satzes bietet.

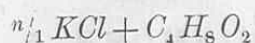
Tabelle II.

$n/1 \text{ KCl} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$		$n/1 \text{ KCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	
<i>c</i>	Γ	<i>c</i>	Γ
0.018	0.26	0.008	0.031
0.053	0.60	0.021	0.035
0.167	1.30	0.058	0.044
			0.037

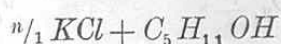
¹⁾ Wied. Ann. 56, 483 (1896).



c	Γ	E	$E:\Gamma$
0.017	0.21	0.013	0.063
0.086	1.00	0.052	0.052
0.258	2.68	0.125	0.046
			0.054



c	Γ	E	$E:\Gamma$
0.0081	0.92	0.078	0.085
0.0113	1.24	0.107	0.086
0.0243	2.35	0.211	0.090
0.081	3.94	0.301	0.077
0.162	4.42	0.334	0.076
			0.083



c	Γ	E	$E:\Gamma$
0.0023	0.96	0.046	0.048
0.0092	3.21	0.169	0.053
0.0184	4.21	0.207	0.049
0.0276	4.71	0.223	0.047
0.046	5.37	0.246	0.046
0.092	5.16	0.265	0.051
			0.049

Wenn man bedenkt, dass die graphische Ausrechnung von Γ mit einer ziemlich grossen Unsicherheit behaftet ist und dass die Genauigkeit der Versuchsdaten von Kenrick sicherlich 10% nicht übersteigt, so muss die Konstanz der $E:\Gamma$ Werte als eine sehr befriedigende betrachtet werden. Die Anwendbarkeit des Gibbs'schen Satzes auf die untersuchten Lösungen ist dadurch erwiesen. Ich beabsichtige demnächst diese Methode auf ein reicheres Beobachtungsmaterial anzuwenden. Im folgenden soll, auf den Gibbs'schen Satz fussend, der Zusammenhang zwischen den Grössen γ , c und Γ betrachtet werden.

II. Verdünnte Oberflächenschicht.

Die Erfahrung zeigt, dass wenn man die Konzentration vergrössert, die Grösse Γ zunächst wächst, dann aber einem Grenzwerte zustrebt, der einem Sättigungszustande der Oberfläche entspricht.

Wir werden diesen Grenzwert von Γ durch Γ_∞ bezeichnen; ist Γ klein im Vergleich mit Γ_∞ , so werden wir von einer «verdünnten» Oberflächenschicht sprechen. Wir wollen den Zusammenhang zwischen den Grössen Γ und c unter der Annahme einer verdünnten Oberflächenschicht untersuchen. Die Konzentration in jedem Punkte der Oberflächenschicht ist eine Funktion des Abstandes von der physikalischen Trennungsfläche; wir wollen die dem Abstände x entsprechende Konzentration durch c_x bezeichnen. Übersteigt x merklich die Dicke der Oberflächenschicht δ , so wird c_x gleich c , der Konzentration im Innern der Flüssigkeit. Es sei nun W_x die Arbeit, die man gegen die Oberflächenkräfte leisten muss, um ein gr.-Mol. des adsorbierten Stoffes aus einem x cm. von der Trennungsfläche entferntem Punkte der Übergangsschicht in das Innere der Flüssigkeit

zu bringen. Nimmt man an, dass man die Gesetze der verdünnten Lösungen auf die verdünnte Oberflächenschicht anwenden kann, so ist wie bekannt

$$c_x = ce^{\frac{W_x}{RT}}$$

Nun ist offenbar

$$\begin{aligned} \Gamma &= \int_0^\delta (c_x - c) dx = \int_0^\delta c(e^{\frac{W_x}{RT}} - 1) dx = \\ &= c \int_0^\delta (e^{\frac{W_x}{RT}} - 1) dx = c\delta(e^{\frac{W}{RT}} - 1) \end{aligned} \quad (2)$$

wo W der Wert von W_x für einen gewissen Punkt der Übergangsschicht ist. Ist die Adsorption merklich, so kann die Eins in der Gl. (2) im Vergleich mit der Grösse $e^{\frac{W}{RT}}$ vernachlässigt werden und man bekommt

$$\Gamma = c\delta e^{\frac{W}{RT}} = ac, \quad (2a)$$

eine Gleichung, die der bekannten Gleichung für die Elektronenemission völlig analog ist.

Ist die Oberflächenschicht verdünnt, so können wir noch annehmen, dass W_x nur von x , nicht aber von c abhängt. Es ist also unter den angeführten Bedingungen die Grösse Γ der Grösse c proportional und der Proportionalitätsfaktor a hängt von der Grösse der Arbeit W ab.

Weiter unten soll darauf noch eingegangen werden; wir wollen jetzt den Ausdruck für Γ aus Gl. (2a) in Gl. (1) einsetzen. Wir bekommen dann

$$-\frac{d\gamma}{dc} = aRT; \quad \gamma_0 - \gamma = aRTc = RT\Gamma$$

Wir haben also zwei neue Gleichungen

$$\Delta\gamma = \beta c \quad (3)$$

und

$$\Delta\gamma = RT\Gamma, \quad (4)$$

wo die Bezeichnungen $\Delta\gamma$ anstatt $\gamma_0 - \gamma$ und β anstatt aRT eingeführt sind.

Gl. (3) ist einer unmittelbaren experimentellen Prüfung zugänglich; sie besagt, dass für genügend kleine Konzentrationen die Erniedrigung der Oberflächenspannung der Konzentration des aktiven Stoffes proportional ist. Auf einen solchen Zusammenhang hat schon Traube¹⁾ hingewiesen. Um dessen Gültigkeit zu prüfen, habe ich nach den Versuchsdaten von Szyszkowski²⁾ die Grösse $\Delta\gamma:c$ für verschiedene Konzentrationen verschiedener aktiver Stoffe berechnet. Die erhaltenen Zahlen sind in Tabelle III angeführt; γ_0 ist dabei nach Szyszkowski gleich 1000 gesetzt.

¹⁾ Lieb. Ann. **265**, 41 (1891).

²⁾ Zeit. phys. Chem. **64**, 385 (1908).

Tabelle III.

Isobuttersäure.

c	$\Delta\gamma$	$\Delta\gamma : c$
0.0187	59.5	3140
0.0250	77.5	3100
0.0375	109.5	2920
0.050	133.0	2660
0.075	178.5	2380
0.100	209.5	2095

Normalbuttersäure.

c	$\Delta\gamma$	$\Delta\gamma : c$
0.0242	60.0	2480
0.0363	89.5	2470
0.0545	124.0	2270

Isovaleriansäure.

c	$\Delta\gamma$	$\Delta\gamma : c$
0.00425	42.0	7760
0.0085	77.0	7880
0.0128	106.0	7660

Normalvaleriansäure.

c	$\Delta\gamma$	$\Delta\gamma : c$
0.0052	39.0	7500
0.0078	59.0	7560
0.0116	88.5	7630
0.0175	128.0	7310

Isocapronsäure.

c	$\Delta\gamma$	$\Delta\gamma : c$
0.0018	38.0	21100
0.0024	50.5	21000
0.0031	69.5	22400
0.0040	90.5	22600
0.0052	117.0	22500
0.0067	151.5	22400

Normalcapronsäure.

c	$\Delta\gamma$	$\Delta\gamma : c$
0.00212	41.0	19300
0.00425	77.0	20500
0.0064	134.0	20900
0.0085	174.0	20500

Man sieht, dass solange $\Delta\gamma$ klein ist, die Grösse $\Delta\gamma : c$ gemäss Gl. (3) nahezu konstant bleibt. Übrigens geht die von S z y s z k o w s k i empirisch aufgestellte Formel

$$\Delta\gamma = b \lg \left(\frac{c}{a} + 1 \right)$$

bei kleinem c in die Formel

$$\Delta\gamma = 0.434 \frac{b}{a} c$$

über; die von der Theorie verlangte Proportionalität kommt also wirklich bei kleinen Konzentrationen zum Ausdruck. Dagegen ist die von Freundlich ¹⁾ vorgeschlagene Formel.

$$\Delta\gamma = ac^{\frac{1}{n}}$$

mit Gl (3) unvereinbar; berechnet man aber die Grösse $\frac{1}{n}$ nach der Gleichung

$$\frac{1}{n} = \frac{d \lg \Delta\gamma}{d \lg c}$$

vom Punkt zum Punkt der γ - c Kurve, so bekommt man für $\frac{1}{n}$ Werte, die von Eins desto weniger verschieden sind, je kleiner die Depression der Oberflächenspannung ist; bei genügend kleinen Konzentrationen ist die Abhängigkeit zwischen $\Delta\gamma$ und c also in der Tat eine lineare. Tabelle IV enthält die Resultate einer auf diese Art ausgeführten Bearbeitung der Zahlen S z y s z k o w s k i's für Isocaprönsäure.

Tabelle IV.

c	$\frac{1}{n}$
0.0924 — 0.0711	0.33
0.0711 — 0.0547	0.33
0.0547 — 0.0421	0.38
0.0421 — 0.0324	0.39
0.0324 — 0.0249	0.46
0.0249 — 0.0192	0.53
0.0192 — 0.0147	0.56
0.0147 — 0.0113	0.78
0.0113 — 0.0087	0.72
0.0087 — 0.0067	0.85
0.0067 — 0.0052	1.02
0.0052 — 0.0040	1.01
0.0040 — 0.0031	1.07
0.0031 — 0.0024	1.20
0.0024 — 0.0018	1.04

Von einer Konstanz der $\frac{1}{n}$ Werte kann keine Rede sein; einen ähnlichen Verlauf beobachtet man auch an anderen Lösungen. Es sind also keine experimentellen Gründe vorhanden, die Konstanz der $\Delta\gamma:c$ Werte bei kleinen Konzentrationen zu bezweifeln.

Wir gehen jetzt zur Gl. (4) über. In Worten ausgedrückt, lautet sie wie folgt: Alle Stoffe erniedrigen die Oberflächenspannung in gleichem Masse, wenn sie gleich adsorbiert werden, und zwar entspricht jedem gr.-Mol., dass pro cm² adsorbiert wird, eine Erniedrigung um RT absolute Einheiten. Dieses Gesetz kann auch unmittelbar aus folgenden Betrachtungen hergeleitet werden. Es sei A ein l cm. tiefes und 1 cm. breites Gefäss,

¹⁾ Kapillarchemie S. 65.

dass durch eine halbdurchlässige Wand in zwei Teile geteilt ist (Fig. 1). Die halbdurchlässige Wand reiche bis zur Oberfläche der Flüssigkeit; zu einer Seite der Wand (1) befinde sich reines Wasser; zur anderen (2) eine Lösung einer oberflächenaktiven Substanz. Die Kraft, die auf die halbdurchlässige Wand in der Richtung von 2 nach 1 wirkt, ist dann $p l + \Delta \gamma$ gleich, wo p der osmotische Druck in der Lösung ist. Schreibt man andererseits der in der Oberflächenschicht adsorbierten Substanzmenge auch einen

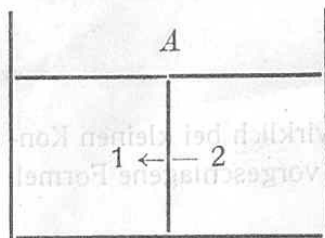


Fig. 1.

osmotischen Druck zu, so ist diese Kraft dem Integral $\int_0^l p_x dx$ gleichzusetzen, wo p_x der osmotische Druck im Abstände x von der Trennungsfläche ist. Nun haben wir

$$\begin{aligned} \int_0^l p_x dx &= RT \int_0^l c_x dx = RT \int_0^l c dx + RT \int_0^l (c_x - c) dx = \\ &= c R T l + RT \int_0^{\delta} (c_x - c) dx = p l + R T \Gamma. \end{aligned}$$

Indem man beide Ausdrücke für die auf die halbdurchlässige Wand wirkende Kraft gleichsetzt, bekommt man

$$\Delta \gamma = R T \Gamma$$

d. h. Gl. (4). Bezeichnet man mit s die Oberfläche, die von einem gr-Mol. der adsorbierten Substanz bedeckt wird, so kann Gl. (4) in einer dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze analogen Form geschrieben werden

$$\Delta \gamma s = R T.$$

Aus Gl. (4) folgt, dass, solange die Oberflächenschicht verdünnt ist, die Erniedrigung der Oberflächenspannung nur von der Menge, nicht aber von der Natur des adsorbierten Stoffes abhängt¹⁾; die verschiedene Aktivität verschiedener Substanzen ist also ausschliesslich durch ihre Adsorptionsfähigkeit bedingt. Diese hängt ihrerseits nur von der Grösse W ab; das kapillare Verhalten einer Substanz ist folglich durch die Arbeit bestimmt, die notwendig ist, um ein gr. Mol. dieser Substanz aus der Oberfläche in das Innere der Lösung zu bringen, eine Auffassung die den Ausführungen von Traube²⁾ einigermaßen analog ist.

Betrachten wir jetzt eine homologe Reihe, so ist zu erwarten, dass die Grösse W von Glied zu Glied um einen konstanten Betrag wächst, der der Arbeit gleich ist, die man leisten muss, um eine CH_2 Gruppe aus der Übergangsschicht in das Innere der Flüssigkeit zu bringen. Gemäss Gl. (2a) wächst daher die Grösse a in homologen Reihen in einer geometrischen Progression. Dieses ist die theoretische Deutung des von Traube³⁾ aufgestellten Satzes, wonach in homologen Reihen kapillaraktiver Stoffe sich die konstanten Endwerte der Grösse $\Delta \gamma : c$ für hinreichend verdünnte Lösungen wie $1 : 3 : 3^2 : 3^3 \dots$ verhalten. Traube hat die Anwendbarkeit dieses Satzes auf die ersten fünf Fettsäuren, Alkohole und Säureester bewiesen und gezeigt, dass im gleichen Verhältnisse die physiologische Aktivität in homologen Reihen steigt⁴⁾. Merkwürdigerweise hat diese überaus interessante Gesetzmässigkeit keine Beachtung von Seite d. r

¹⁾ Vgl. Neidle J. A. Ch. Soc. **37**, 513 (1915)

²⁾ B. d. D. phys. Ges. **6**, 880 (1908).

³⁾ Lieb. Ann. **265**, 45 (1891).

⁴⁾ Pfl. Arch. **105**, 541 (1904); **123**, 419 (1908).

physikalischen Chemiker gefunden; so wird sie von Freundlich nicht ein Mal erwähnt. Nach Gl. (2a) lässt sich im allgemeinen erwarten, dass die Einführung einer bestimmten Gruppe oder eine bestimmte Konstitutionsveränderung die Oberflächenaktivität in einem ganz bestimmten Verhältnisse verändern wird. Experimentelles Material liegt nur für den Fall einer Doppelbindung vor; wie Traube nämlich gezeigt hat, erniedrigen die Verbindungen der Allylreihe bei gleicher Konzentration die Oberflächenspannung etwa zwei Mal weniger, als die entsprechenden Verbindungen der Propylreihe. Eine weitere Erforschung dieser Verhältnisse scheint mir vom grössten Interesse zu sein.

III. Der allgemeine Verlauf der γ - c Kurve.

Die folgenden Betrachtungen beschränken sich auf die ersten fünf Glieder der homologen Reihen kapillaraktiver Stoffe; das Studium der höheren Glieder soll dem zweiten Teile dieser Arbeit reserviert werden.

Vergrössert man die Konzentration der aktiven Substanz c , so steigt Γ zuerst linear, dann aber langsamer an und nähert sich schliesslich einem Grenzwerte Γ_∞ , worauf zuerst Milner hingewiesen hat. Dieser entspricht nach Langmuir¹⁾ einer monomolekularen Schicht der adsorbierten Substanz, deren Dicke sich aus der Grösse Γ_∞ leicht berechnen lässt; letztere ist übrigens, wie Langmuir gezeigt hat, von Substanz zu Substanz recht wenig verschieden. Wir wollen hier auf diese Verhältnisse nicht weiter eingehen.

Einem konstanten Werte von Γ entspricht nach Gl. (1) ein logarithmischer Verlauf der γ - c Kurve; dass ein solcher in der Tat bei höheren Konzentrationen beobachtet wird, hat zuerst Traube²⁾ festgestellt. Es muss also jede Formel, die den ganzen Verlauf der γ - c Kurve wiedergeben soll, folgenden zwei Bedingungen genügen: Proportionalität zwischen γ und c bei kleinen Konzentrationen, logarithmischer Verlauf der Kurve bei hohen Konzentrationen. Die bekannte Freundlich'sche Formel genügt keiner von diesen zwei Bedingungen, wohl aber die auf empirischem Wege von Szyszkowski³⁾ aufgestellte Formel, die sich wie folgt schreiben lässt:

$$\Delta\gamma = A \ln(Bc + 1).$$

Mittels des Gibbs'schen Satzes kann man leicht die Adsorptionsformel finden, die der Formel von Szyszkowski entspricht. Man bekommt auf diese Weise folgende Gleichung:

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \frac{ABc}{Bc + 1}.$$

Ist c sehr klein, so hat man $\Gamma = \frac{ABc}{RT}$; ist aber c sehr gross, so wird $\Gamma = \frac{A}{RT}$.

Es ist also

$$A = RT\Gamma_\infty$$

und

$$B = \frac{a}{\Gamma_\infty}.$$

Die Formel von Szyszkowski lässt sich also wie folgt schreiben:

$$\Delta\gamma = RT\Gamma_\infty \ln\left(\frac{ac}{\Gamma_\infty} + 1\right) \quad (5)$$

¹⁾ Proc. Nat. Ac. Sc. **3**, 255 (1917).

²⁾ Lieb. Ann. **265**, 45 (1891).

³⁾ loc. cit.

und die entsprechende Adsorptionsformel

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} ac}{ac + \Gamma_{\infty}} \quad (6)$$

Eine mit der Adsorptionsformel (6) im Grunde identische Gleichung ist zuerst von Rakowski¹⁾ für die Adsorption von Basen durch Stärke vorgeschlagen worden; Stadnikoff²⁾ hat eine analoge Adsorptionsformel zur Deutung der Adsorption von Säuren durch Anilinschwarz erfolgreich benutzt. Beide gingen dabei von der chemischen Theorie der Adsorption und vom Massenwirkungsgesetze aus. Unabhängig von ihnen hat Langmuir³⁾ Gl. (6) für die Adsorption von Gasen an Krystallflächen aufgestellt. Langmuir ging dabei von einer kinetischen Auffassung des Adsorptionsgleichgewichtes aus und nahm an, dass die Zahl der Moleküle der adsorbierten Substanz, die pro Zeiteinheit an der Oberfläche zurückgehalten werden, der Zahl der Moleküle proportional ist, die pro Zeiteinheit die freie, noch unbesetzte, Oberfläche treffen, d. h. dem Produkte aus der Konzentration und der Grösse der freien Oberfläche $c(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}})$. Die Zahl der Moleküle, die die Oberfläche pro Zeiteinheit verlassen, ist nach Langmuir einfach der adsorbierten Substanzmenge proportional; durch Gleichsetzen beider Ausdrücke bekommt man

$$\Gamma = ac \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}}\right)$$

also Gl. (6).

Der Langmuir'sche Beweis gilt offenbar nur solange, bis man die Kräfte, die zwischen den adsorbierten Molekülen wirken, im Vergleich mit denen, die von den Molekülen des Lösungsmittels ausgeübt werden, vernachlässigen kann; mit dieser Beschränkung ist er auch auf eine Trennungsfläche gasförmig-flüssig anwendbar, und somit bekommt die Formel von Szyszkowski eine theoretische Grundlage. Szyszkowski hat seine Formel an Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Capronsäure (Normal- und Isoreihe) geprüft. Bei Propionsäure und den Buttersäuren war die Übereinstimmung vorzüglich; bei den Valeriansäuren genügend, bei den Capronsäuren traten aber merkliche Abweichungen auf. Dabei nahm Szyszkowski an, dass die Konstante A denselben Wert für alle Stoffe hat. Ich habe diese Annahme fallen gelassen und die Formel von Szyszkowski auf einen Teil des reichen von Traube⁴⁾ gesammelten Zahlenmaterials angewandt. Die Resultate dieser Umrechnung sind in Tabelle V angeführt. Die Oberflächenspannungen sind in mg/mm ausgedrückt, die eingeklammerten Werte haben zur Berechnung der Konstanten gedient.

Tabelle V. $t = 15^{\circ}$.

$C_2H_4O_2$; $\Delta\gamma = 2.095 \lg(1 + 2.97c)$.

CH_3OH ; $\Delta\gamma = 2.282 \lg(1 + 1.104c)$.

$\frac{1}{c}$	$\Delta\gamma$ ber.	$\Delta\gamma$ beob.	Diff.	$\frac{1}{c}$	$\Delta\gamma$ ber.	$\Delta\gamma$ beob.	Diff.
1	[1.255]	1.255		1	[0.737]	0.737	
2	0.829	0.842	-0.013	2	0.436	0.402	+0.034
4	0.498	0.487	+0.011	4	[0.241]	0.241	
8	0.287	0.277	0.010	8	0.128	0.130	-0.002
16	[0.155]	0.155					

¹⁾ *К учению об адсорбции*. Москва 1913, с. 121.

²⁾ *Химия и биология*. Одесса 1919, с. 17.

³⁾ J. A. Ch. Soc. **38**, 2268 (1916).

⁴⁾ loc. cit.

C_2H_5OH ; $\Delta\gamma = 3.14 \lg(1 + 2.29e)$.

$\frac{1}{e}$	$\Delta\gamma$ ber.	$\Delta\gamma$ beob.	Diff.
1	[1.626]	1.626	
2	1.030	1.001	+0.029
4	0.616	0.572	0.044
8	[0.344]	0.344	
16	0.182	0.187	0.005

 C_3H_7OH ; $\Delta\gamma = 3.63 \lg(1 + 5.80e)$.

$\frac{1}{e}$	$\Delta\gamma$ ber.	$\Delta\gamma$ beob.	Diff.
1	3.022	2.971	+0.051
2	[2.143]	2.143	
4	1.413	1.409	0.004
8	0.860	0.840	0.020
16	[0.487]	0.487	
32	0.262	0.277	-0.015

iso — C_3H_7OH ; $\Delta\gamma = 2.85 \lg(1 + 7.86e)$.

$\frac{1}{e}$	$\Delta\gamma$ ber.	$\Delta\gamma$ beob.	Diff.
1	2.700	2.675	0.025
2	[1.973]	1.973	
4	1.342	1.307	0.035
8	0.846	0.827	0.019
16	[0.495]	0.495	
32	0.271	0.276	-0.005

iso — C_4H_9OH ; $\Delta\gamma = 3.40 \lg(1 + 22.3e)$.

$\frac{1}{e}$	$\Delta\gamma$ ber.	$\Delta\gamma$ beob.	Diff.
1	4.548	4.596	-0.048
2	[3.694]	3.694	
4	2.782	2.803	-0.021
8	1.967	1.914	+0.053
16	[1.292]	1.292	
32	0.782	0.716	0.066
64	0.442	0.426	0.016

iso — $C_5H_{11}OH$; $\Delta\gamma = 3.216 \lg(1 + 79.6e)$.

$\frac{1}{e}$	$\Delta\gamma$ ber.	$\Delta\gamma$ beob.	Diff.
4	[4.245]	4.245	
8	3.342	3.371	-0.029
16	2.496	2.471	+0.025
32	[1.744]	1.744	
64	1.129	1.054	0.075
128	0.676	0.576	0.100

 $(CH_3)_2C_2H_5COH$; $\Delta\gamma = 2.497 \lg(1 + 56.5e)$.

$\frac{1}{e}$	$\Delta\gamma$ ber.	$\Delta\gamma$ beob.	Diff.
2	3.661	3.668	-0.007
4	[2.945]	2.945	
8	2.262	2.281	-0.019
16	1.639	1.650	-0.011
32	1.102	1.122	-0.020
64	[0.686]	0.686	
128	0.397	0.398	-0.001
256	0.214	0.212	+0.002

 $C_2H_5C_4H_9O_2$; $\Delta\gamma = 2.559 \lg(1 + 25.7e)$.

$\frac{1}{e}$	$\Delta\gamma$ ber.	$\Delta\gamma$ beob.	Diff.
2	2.921	3.067	-0.146
4	[2.228]	2.228	
8	1.598	1.565	+0.033
16	1.065	1.017	0.048
32	[0.655]	0.655	
64	0.377	0.362	0.015
128	0.204	0.199	0.005

 $C_3H_7C_3H_5O_2$; $\Delta\gamma = 2.784 \lg(1 + 180.8e)$.

$\frac{1}{e}$	$\Delta\gamma$ ber.	$\Delta\gamma$ beob.	Diff.
32	[2.291]	2.291	
64	1.622	1.610	0.012
128	1.065	1.061	0.004
256	[0.646]	0.646	
512	0.366	0.353	0.013
1024	0.197	0.185	0.012

 CH_3COCH_3 ; $\Delta\gamma = 2.164 \lg(1 + 5.63e)$.

$\frac{1}{e}$	$\Delta\gamma$ ber.	$\Delta\gamma$ beob.	Diff.
1	[1.778]	1.778	
2	1.259	1.239	0.020
4	0.826	0.817	-0.009
8	[0.502]	0.502	
16	0.283	0.309	-0.026
32	0.152	0.180	-0.028

Wie wir sehen, ist die Übereinstimmung im grossen und ganzen eine recht gute; die modifizierte Formel von Szyszkowski lässt sich also auf Stoffe von sehr verschiedener chemischer Konstitution anwenden, und wir können sagen, dass das gesammte kapillare Verhalten einer Substanz durch die zwei Grössen Γ_∞ und W nach Gl. (2a) und (5) vollständig bestimmt wird. Bei hochmolekularen Stoffen liegen die Verhältnisse, wie im zweiten Teile dieser Arbeit gezeigt werden soll, allerdings anders.

Setzt man den Ausdruck für c aus Gl. (6) in Gl. (5) ein, so bekommt man:

$$\Delta\gamma = -RT\Gamma_\infty \ln\left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}\right)$$

eine Gl., die der bekannten van Laar'schen Formel für den osmotischen Druck idealer Lösungen beliebiger Konzentration vollkommen analog ist.

Aus Gl. (5) lässt sich der Absolutwert von W leicht berechnen. Es ist nämlich

$$\delta = \frac{\Gamma_\infty M}{d};$$

wo M das Molekulargewicht und d die Dichte der adsorbierten Substanz sind und nach (2a)

$$W = -RT \ln \frac{a}{\delta} = -RT \ln \frac{ad}{\Gamma_\infty M} = -RT \ln \frac{Bd}{M}. \quad (7)$$

Nach Gl. (7) findet man aus den Zahlen Szyszkowski's für Isobuttersäure einen Wert von W gleich 3190 cal.; die Einführung einer CH_2 Gruppe vergrössert diesen Wert um etwa 640 cal.

IV. Die Adsorptionswärme.

Für die Adsorptionswärme l gilt bekanntlich folgende Gl.¹⁾

$$l = RT^2 \left(\frac{d \ln c}{dT} \right)_\Gamma;$$

das Zeichen Γ an der Klammer bedeutet, dass die Differentiation bei konstantem Γ ausgeführt werden muss. Nun haben wir nach (6)

$$\ln c = \ln \Gamma + \ln \frac{\Gamma_\infty}{\Gamma_\infty - \Gamma} - \ln a$$

und daher

$$l = RT^2 \left(\frac{1}{\Gamma_\infty} - \frac{1}{\Gamma_\infty - \Gamma} \right) \frac{d\Gamma_\infty}{dT} - RT^2 \frac{1}{a} \frac{da}{dT} = -RT^2 \left(\frac{ac}{\Gamma_\infty^2} \frac{d\Gamma_\infty}{dT} + \frac{1}{a} \frac{da}{dT} \right).$$

Bei genügend kleinen Konzentrationen geht diese Gl. in folgende Gl. über:

$$l = -RT^2 \frac{1}{a} \frac{da}{dT} \quad (8)$$

oder, in Anbetracht der Gl. (2a):

$$l = W - T \frac{dW}{dT}$$

wie es auch zu erwarten war.

Ist die Kapillarkurve bei verschiedenen Temperaturen bekannt, so kann man nach Gl. (8) die Grösse l berechnen. Messungen der γ -Werte bei verschiedenen t sind von

¹⁾ Siehe z. B. Freundlich. *Kapillarchemie* S. 108.

Worley¹⁾ an Anilinfösungen ausgeführt worden. Ich habe aus seinen, wie es scheint ziemlich ungenauen, Zahlen die Kapillarkurven bei 16° und 80° extrapoliert; die extrapolierten Werte lassen sich, wie man aus Tabelle VI sieht, durch die Formeln $\Delta\gamma = 38,2 \lg(1 + 10,3c)$ und $\Delta\gamma = 32,4 \lg(1 + 4,22c)$ angenähert wiedergeben. Die Zahlen sind in abs. Einh. angegeben.

Tabelle VI.

$t = 16^\circ; \Delta\gamma = 38,2 \lg(1 + 10,3c)$			$t = 80^\circ; \Delta\gamma = 32,4 \lg(1 + 4,22c)$		
c	$\Delta\gamma$ beob.	$\Delta\gamma$ ber.	c	$\Delta\gamma$ beob.	$\Delta\gamma$ ber.
0.356	24.8	25.6	0.347	12.45	12.7
0.269	22.45	22.0	0.262	10.45	10.5
0.216	19.45	[19.45]	0.211	8.4	8.95
0.163	16.3	16.35	0.158	7.05	7.2
0.108	12.6	12.4	0.106	5.2	[5.2]
0.054	7.35	[7.35]	0.053	3.7	2.85

Für verdünnte Lösungen bekommt man aus den angeführten Formeln $\Delta\gamma = 170c$ für $t = 16^\circ$ und $\Delta\gamma = 60c$ für 80° . Daraus lässt sich nach (8) für die mittlere Temperatur $t = 48^\circ$ ein l Wert von 3700 cal. berechnen. Nach (7) ergibt sich für dieselbe Temperatur ein W Wert von etwa 2800 cal. Die Werte von l und W liegen also nicht weit auseinander; wie man sieht, handelt es sich um nicht unbedeutende termische Effekte.

Anhang:

Gl. (2a) und folglich auch Gl. (4) gelten nur solange, bis die Kräfte, die auf die adsorbierten Moleküle in der Übergangsschicht einwirken, als von der Konzentration unabhängig betrachtet werden können. Einen Fall wo diese Bedingung nicht realisiert ist, bietet Chapman's²⁾ Theorie der Elektrokapillarität. Chapman hat das Ionengleichgewicht an der Trennungsfläche Quecksilber-Wasser unter der Voraussetzung untersucht, dass auf die Ionen ausser dem osmotischen Drucke nur noch die von den elektrischen Ladungen ausgehende Kräfte einwirken; die Dichte der Ladungen hängt aber ihrerseits von der Konzentration des gelösten Elektrolyten ab. Unter diesen Voraussetzungen findet Chapman dass $\Delta\gamma \sqrt{c}$ proportional ist, woraus nach (1) die Gl.

$$\Delta\gamma = 2RTT$$

folgt. Die Deutung dieser Gl. bietet übrigens keine Schwierigkeiten. Man kann sich nämlich die elektrischen Kräfte durch ein System Maxwell'scher Spannungen ersetzt denken. Bezeichnen wir den senkrecht zur Trennungsfläche vorhandenen Zug durch M_n und den parallel zu ihr vorhandenen Druck durch M_p , so haben wir als Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{dp_x}{dx} = \frac{dM_n}{dx}$$

$$p_x - p = -M_n = M_p$$

wo p der osmotische Druck im Innern der Lösung ist. Es ist nun

$$\Delta\gamma = \int_0^{\delta} (p_x - p) dx + \int_0^{\delta} M_p dx = 2 \int_0^{\delta} (p_x - p) dx = 2RTT.$$

¹⁾ J. Ch. Soc. **105**, 260 (1914).

²⁾ Phil. Mag. **25**, 475 (1913).

Dasselbe Resultat kann auch übrigens analytisch aus den Formeln abgeleitet werden die Chapman für den Potentialabfall an der Trennungsfläche angegeben hat.

Zusammenfassung.

1) Der Potentialsprung an der Trennungsfläche gas-flüssig ist ein direktes Mass für die adsorbierte Substanzmenge, mit dessen Hilfe sich eine Prüfung des Gibbs'schen Satzes durchführen lässt.

2) Ist die Oberflächenschicht verdünnt, so besteht folgender Zusammenhang zwischen der adsorbierten Substanzmenge Γ , der Erniedrigung der Oberflächenspannung $\Delta\gamma$ und der Konzentration der aktiven Substanz c :

$$\Gamma = ac; \Delta\gamma = RT\Gamma,$$

wobei der Proportionalitätsfaktor $a \delta e^{\frac{W}{RT}}$ gleichzusetzen ist (δ ist die Dicke der Übergangsschicht, W die Arbeit die notwendig ist, um ein gr. Mol. der adsorbierten Substanz aus der Übergangsschicht in das Innere der Flüssigkeit zu bringen).

3) Der Satz von Traube ist eine direkte Folge der Gl.

$$a = \delta e^{\frac{W}{RT}}$$

4) Die Formel von Szyszkowski lässt sich auf die Adsorptionsformel von Rakowski, Stadnikoff und Langmuir zurückführen. Sie stellt das kapillare Verhalten der niedrigeren Glieder der homologen Reihen genügend exakt dar.

5) Aus den bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Kapillarkurven lässt sich die Adsorptionswärme berechnen.

Odessa. Laboratorium für physikalische
Chemie der Universität.