

BEMERKUNGEN UEBER DIE ZUSTANDSGLEICHUNGEN DER ADSORBIERTEN PHASE.⁽¹⁾

Von Bun-ichi TAMAMUSHI.

Eingegangen am 6. Oktober 1927. Ausgegeben am 23. November 1927.

I.

Die Gibbsche Gleichung

$$u = - \frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC} \dots\dots\dots(1)$$

kann, wenn die Lösung so weit verdünnt ist, dass wir hier $C=dC$ bzw. $-d\gamma=\gamma_0-\gamma$ setzen können, wobei γ_0 die Grenzflächenspannung des reinen Lösungsmittels und γ die der Lösung bedeutet, in der folgenden Form:

$$(\gamma_0-\gamma) \frac{1}{u} = RT \dots\dots\dots(2)$$

gefasst werden. Ferner ist $\gamma_0-\gamma$ gleich dem sogenannten „Gasdruck“ P_s , der parallel zur adsorbierenden Fläche auf 1 cm. wirkt, und $\frac{1}{u}$ ist gleich der molaren Oberfläche des Adsorbens A , d.h. diejenige Fläche, an der 1 Mol des gelösten Stoffes adsorbiert wurde. Somit haben wir:

$$P_s A = RT \dots\dots\dots(3)$$

Traube⁽²⁾ hat auf Grund der Analogie zwischen dieser Formel und der

(1) Die Gleichung, die in meiner früheren Arbeiten (diese Zeitschrift, 1 (1926), 185, u. 257) aufgestellt wurde, soll in dieser Mitteilungen noch näher diskutiert werden. Die Bezeichnungen sind dieselben, wie in den vorhergehenden Mitteilungen, wenn das Gegenteil nicht ausdrücklich ausgesprochen wird.

(2) *Lieb. Ann.*, 256 (1891), 27.

Gleichung des idealen Gases, $Pv=RT$ erklärt, dass die Erniedrigung der Grenzflächenspannung des Adsorbens auf der thermischen Bewegung der gelösten Molekeln beruhe. Diese Formel ist jedoch, wie Traube bemerkt hat, nur für sehr kleine Werte von P_s gültig, und selbst wenn man für den Gibbschen Film die kinetische Theorie anwenden könnte, lässt sich doch nicht allgemein denken, dass sich die adsorbierten Moleküle im Film vollständig ebenso verhalten wie ein ideale Gas. Die Tatsache in der Traubeschen Versuchen, dass man $P_s A/RT$ für mässig grosse Werte von P_s nicht gleich 1 setzen kann, ist derjenigen ganz ähnlich dass Pv/RT für reale Gase nie gleich 1 ist.

Volmer⁽¹⁾ hat dabei den Flächenbedarfseinfluss der gelösten Moleküle berücksichtigt und die folgende Gleichung thermodynamisch aufgestellt:

$$P_s (A - \beta) = RT \dots\dots\dots (4)$$

worin β die von 1 Mol des adsorbierten Stoffes bedeckten Fläche bedeutet. Diese Gleichung ist von Volmer für die Versuche von Traube⁽²⁾ und Szyzkowski⁽³⁾ angewandt und es ist gefunden worden, dass die Gleichung für nicht zu hohe Dichten in Übereinstimmung mit der Erfahrung steht.

Aber, wie Langmuir früher bemerkt hat, liegt der Grund dafür, dass ein unlöslicher Film nicht vollständig den Gasdruck aufweist, darin, dass zwischen den Hydrocarbonketten, die in der adsorbierten Phase angeordnet sind, eine Anziehungskraft zur Wirkung kommt. Die Existenz dieser intermolekularen Kraft.....entweder anziehende oder abstossende.....kann man allgemein annehmen, wenn die Lösung nicht mehr sehr verdünnt ist. Wenn noch ein Dipolgas z.B. CO_2 an der Oberfläche der Kohle adsorbiert ist, wirkt deutlich eine elektrostatische Abstossungskraft zwischen den Molekülen, über diese Erscheinung wird später noch einmal bemerkt.

Jedenfalls muss man in der Aufstellung der Zustandsgleichung der adsorbierten Phase, ausser der thermischen Energie der gelösten Moleküle noch eine potentiale Energie in der Phase berücksichtigen, und diese Bahaftung stimmt mit der jetzt allgemein vertretenen Ansicht überein, dass die adsorbierten Moleküle in der Grenzfläche in einer bestimmten Orientierung gelagert sind.

V. Cofman⁽⁴⁾ hat aus diesem Gesichtspunkte bemerkt, dass die Variablen, die den Zustand des adsorbierten Films bestimmen sollen, P_s , A und E sein könnten, die eben P , v und T in der Zustandsgleichung der Gase entsprechen, und somit dass statt der Gleichung (3) die folgende Gleichung gegeben werden könne:

$$P_s A = aE \text{ (oder } aE^2) \dots\dots\dots (5)$$

(1) *Z. physik. Chem.*, **115** (1925), 253.

(2) *Loc. cit.*

(3) *Z. physik. Chem.*, **64** (1908), 385.

(4) *Nature*, **117** (1926), 755.

worin α eine Konstante und E eine neue Variable sei, deren reale Natur, als elektrochemische vermutet, aber noch nicht ganz erklärt geblieben ist.

Hierbei hat Cofman die Variable T ausgeschlossen. Ich möchte lieber annehmen, dass in der Zustandsgleichung der adsorbierten Phase zwei Glieder addiert gedacht werden können, von denen die eine die thermische Bewegung der Moleküle, die andere die potentiale Energie elektrostatischer Natur darstellt. Dann haben wir nun:

$$P_s A = RT + \psi(e) \dots\dots\dots (6)$$

worin $\psi(e)$ eine Funktion bedeutet, deren analytische Darstellung nicht ganz einfach ist. Aber nach der Theorie des Dipols können wir den Wert dieser Funktion angeben nämlich: ⁽¹⁾

$$\varphi_a = - \frac{\mu^2}{h^3} (1 + \cos^2 \theta) \quad (\text{ohne Polarisation})$$

oder

$$\varphi_a = - \frac{\mu^2}{h^2} \left[\frac{2}{1-2\varepsilon} \cos^2 \theta + \frac{1}{1-\varepsilon} \sin^2 \theta \right] \quad (\text{mit Berücksichtigung der Polarisation})$$

wobei μ das Moment des Dipols, h der Abstand zwischen beiden Dipolzentren, θ der Winkel, unter welchem die beiden Dipolachsen zur Geraden h geneigt sind, und ε eine Konstante ist, welche die Polarisation des Moleküls vertritt. $\cos \theta$ ist gleich null für die adsorbierten Moleküle, und φ_a kann gleich $k\theta_a$ gesetzt werden. Hier ist k die Boltzmannsche Konstante und θ_a ist eine für das Molekül charakteristische Konstante, die eine Dimension der Temperatur hat. Führen wir diesen Ausdruck in die obige Gleichung ein, so haben wir:

$$P_s A = RT + q\theta_a,$$

oder

$$P_s A = \left(1 + \frac{q\theta_a}{RT} \right) RT \dots\dots\dots (7)$$

worin q einen anderen Koeffizient bedeutet. Ersetzen wir hierbei $1 + q\theta_a/RT$ durch i , so erhalten wir:

$$P_s A = iRT \dots\dots\dots (8)$$

Wir ziehen noch gleichzeitig die Volmersche Korrektur in Betracht, und erweitern die Gleichung ⁽²⁾ zu:

(1) E. Jacket, *Fortschr. d. Physik u. phys. Chem.* Bd. 18 (1925).

(2) Für den Fall der Adsorption von Kohlensäure an der Kohle, hat Magnus nach der Dipoltheorie die folgende Zustandsgleichung entwickelt:

$$\left(P_s - \frac{\alpha}{A^2} \right) (A - \beta) = RT$$

wobei $\alpha/A = \varphi_a$ ist, wenn φ_a die gesamte potentiale Energie der wechselseitigen Kraftwirkungen bedeutet. Es ist bemerkenswert, dass in dieser Gleichung die Korrektur für den Druck (wie in der van der Waalschen Gleichung) als eine Funktion der Fläche eingeführt ist. Aber wie man sofort erkennen kann, stimmt die Gleichung, wenn man β gegen A^2 vernachlässigt, mit der Gleichung (9) überein, da i gleich $1 + \frac{q\theta_a}{RT}$ bzw. $1 + \frac{\varphi_a}{RT}$ ist. Vergl. A. Magnus, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 158 (1926), 76.

$$P_s (A - \beta) = iRT \dots\dots\dots(9)$$

Diese Gleichung ist die, die ich in meiner früheren Arbeiten angenommen habe.

II.

Die Gleichung (9) können wir auch in folgender Form fassen:

$$\frac{P_s A}{RT} = \frac{P_s \beta}{RT} + i \dots\dots\dots(10)$$

die, wie man gleich sehen wird, der Amagatschen Gleichung für reale Gase entspricht, und neulich von Rideal⁽¹⁾ für die adsorbierte Phase angewandt wurde. Die folgende Tabelle zeigt die Werte von β und i , die über die Versuche von Traube, Szyszkowski und anderen von den neben bezeichneten Verfassern gerechnet wurden.

TABELLE.

Stoff	Grenzphase	$\beta \cdot 10^{+16}$ Fläche pro Molekül	i	Beobachtet von	Berechnet von
Essigsäure	Wasser-Luft	24.3	.97	Traube	Tamamushi
Propionsäure	„	24.3	.85	„	„
n-Buttersäure	„	24.3	.73	Szyszkowski	Rideal
n-Valeriansäure	„	24.3	.63	„	„
n-Kaprinsäure	„	24.3	.43	„	„
Iso-Buttersäure	„	25.1	.78	„	„
Iso-Valeriansäure	„	25.1	.68	„	„
Iso-Kaprinsäure	„	25.1	.48	„	„
Iso-Amylalkohol	„	—	.59	„	„
n-Buttersäure	Wasser-Benzol	24—25	1—.95	Harkins u. King	„
tertiär. Butyl- alkohol	Wasser-Queck- silver	24.0	.52	Gouy	„
tertiär. Amyl- alkohol	„	28.0	.46	„	„
Rohr Zucker	„	72.7	1.0	„	„
Pyridin	„	26.0	1.0	„	„
Dimethylanilin	Wasser-Benzol	75	.84	Mathews u. Stamm	Ch. Sen ⁽²⁾
Dimethylanilin	Wasser-Heptan	51	.75	„	„
Essigsäure	Wasser-Kohle	84	1.73	Schmidt	Tamamushi ⁽³⁾

(1) Rideal, "An Introduction to Surface Chemistry," Cambridge. (1926), p. 53.

(2) *Phil. Mag.*, [7], 17 (1927), 925.

(3) Loc. cit. Berechnet von der Gleichung (11).

Hierbei die letzte Reihe ist ausgenommen sind die Werte von i nicht grösser als 1. Diese Ergebnisse stimmen mit der Langmuirschen Meinung darin überein, dass zwischen den Ketten der adsorbierten Moleküle eine Anziehungskraft besteht. Und die Tatsache, dass sich der Wert von i mit dem Molekulargewicht der Fettsäuren regelmässig vermindert, deutet darauf hin, dass die wechselseitige Kraftwirkung als ein Mass für die Kapillaraktivität benutzt werden kann.

In der vorhergehenden Arbeit, habe ich von der Gleichung (9) und der Gibbschen Gleichung eine Adsorptionsisotherme, nämlich :

$$\frac{u}{1-u\beta} = KC^{\frac{1}{i}} \dots\dots\dots(11)$$

abgeleitet und gleicherweise von anderen Gleichungspaaren die Freundlichsche Formel, $u = aC^{\frac{1}{i}}$ gefunden. Wenn i in diesen Isothermen noch einen gleichen physikalischen Sinn, wie oben erläutert wurde, haben kann, so können wir aus den Werten von i , die jetzt immer grösser als 1 sind, behaupten, dass an der Adsorptionsphase z.B. Kohle-Essigsäure, eine abstossende Kraft zwischen den adsorbierten Molekülen zur Wirkung kommen muss. Also, wir sollen dabei eine andere Orientierung der Moleküle annehmen als die, die wir an der Grenzphase Wasser—Gas annehmen konnten. An der Oberfläche der Kohle, verhalten sich die Fettsäuren vielleicht ebenso wie Kohlensäure, die, wie oben gezitiert wurde, von Magnus ausführlich theoretisch behandelt ist. Also auf Grund der dipoltheoretischen Erklärung des Koeffizienten i , kann man die Zustandsgleichung (9) nicht nur für die Grenzphase Flüssig-gasförmig und Flüssig-flüssig sondern auch für die Grenzphase Fest-gasförmig oder -flüssig als allgemein gültig denken. Aber bei Adsorption spielt noch die Natur des Adsorbens eine wichtige Rolle, die im Falle der festen Körper wie Kohle besonders schwer zu definieren ist. Dann ist die ganze Erscheinung nicht so einfach. Die elektrostatische Natur der Adsorptionskraft scheint mir aber noch im allgemeinen nicht zweifelhaft, darüber sollen noch weitere Untersuchungen berichtet werden.

Herrn Prof. M. Katayama bin ich für seine freundlichste Unterstützung zu wärmsten Dank verpflichtet.

September, 1927.

Berlin, Deutschland.