

Die Adsorption an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten II. Grenzflächenspannungen zwischen Wasser und Lösungen in Paraffinen

Von

F. Seelich.

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

Mit 5 Abbildungen.

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

In der Mitteilung I wurde gezeigt, daß die Anwendung der *Gibbsschen* Gleichung zur Berechnung der adsorbierten Menge auch für konzentrierte Lösungen zulässig ist. Die hier beschriebenen Messungen der Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannungen an Öl-Wassersystemen dienen der experimentellen Bestätigung dieser theoretischen Folgerung.

Beschreibung der Versuchsanordnung.

Die Messung der Grenzflächenspannung erfolgte mit Hilfe des „Interfacial-Tensiometers“ nach *Lecomte du Noüy*, einer Torsionswaage mit Platinring, die mit einer zusätzlichen Einrichtung versehen wurde, welche eine geringe Lageänderung des Platinringes mittels eines auf eine Skala projizierten Lichtstrahles mit großer Genauigkeit feststellen läßt.

Die Anbringung dieser Einrichtung war deshalb notwendig geworden, weil sich die übliche Abreißmethode für unsere Zwecke als nicht brauchbar erwiesen hatte. Da sich einerseits das Spannungsgleichgewicht zwischen zwei Flüssigkeiten in den meisten Fällen nicht sofort einstellt, man aber andererseits in der Lage sein muß, die Kurven des gesamten Spannungsabfalles, angefangen vom Moment der Grenzflächenbildung bis zum Eintritt des endgültigen Spannungsgleichgewichtes zu verfolgen, so kam für unsere Zwecke nur eine solche Methode in Frage, welche fortlaufende Messungen an derselben Grenzfläche ermöglichte.

Diesen Anforderungen genügt die Abreißmethode nicht, da das Abreißen des Ringes eine wesentliche Störung der Adsorptionsschicht orientierter Moleküle bewirken kann, und das Durchqueren der nichtwäßrigen Phase die Benetzungsbedingungen an der Ringoberfläche weitgehend ändert, so daß weitere Messungen, nach Wiedereinsenken des Ringes in die wäßrige Phase, keine brauchbaren Werte geben. Die Messung wird auf die Weise durchgeführt, daß man nach jeder Erhöhung des Torsionszuges, die den Ring und damit auch den Lichtstrahl aus der Nullage emporsteigen läßt, das Gefäß soweit senkt, bis die Nullage wieder erreicht ist. Als Endwert der Messung ist jener Zustand anzusehen, bei dem das beschriebene langsame Senken des Meßgefäßes kein Mitführen des Ringes bzw. des Lichtstrahles mehr zur Folge hat. Bei einiger Übung kann man auf diese Weise auch die Oberflächenspannung reiner Flüssigkeiten gegen eine Gasphase, z. B. die Oberflächenspannung des Wassers, messen. Theoretisch ist ja der Endwert dann gegeben, wenn eine Vergrößerung der Grenzfläche, wie sie durch Emporziehen des Ringes oder Senken des Meßgefäßes ohne Mitführung des Ringes erfolgt, nicht, wie bei einer elastischen Membran, einen zunehmenden Kraftaufwand erfordert, sondern lediglich die für die Arbeit der Oberflächenbildung nötige konstante Kraft. Durch geringes Senken des Meßgefäßes wird der Torsionszug, d. h. die Kraft nur unwesentlich vergrößert, folglich bewirkt die Grenzflächenvergrößerung kein sofortiges Abreißen. Bei Lösungen sind die Verhältnisse insofern komplizierter, als bei einer Vergrößerung der Grenzfläche eine temporäre Verarmung an adsorbiertem Stoff eintritt. Ist die Adsorptionsgeschwindigkeit relativ langsam (bei höhermolekularen Stoffen bzw. bei Lösungsmitteln größerer Viskosität), so hat eine Vergrößerung der Grenzfläche eine Erhöhung der Grenzflächenspannung zur Folge. In diesem Falle muß die Einstellung des neuen Adsorptionsgleichgewichtes abgewartet werden.

Die Anbringung eines Maximumzeigers ermöglicht eine Ablesung der Meßwerte nach Wiedereinstellung der Torsionswaage in die Ausgangsstellung; man vermeidet so eine Ablesung im kritischen Moment jenes Torsionswertes, bei dessen zu langer Einhaltung ein Abreißen des Ringes eintritt (was, wie erwähnt, unbedingt vermieden werden muß). Für die von uns untersuchten Systeme, bei Beziehung auf das Stehenbleiben des Ringes beim Senken des Meßgefäßes als Endwert der Messung, gelten die von *Harkins* und *Jordan*¹ aufgestellten Korrekturen der Ringabreißmethode nicht; man erhält vielmehr fast genau die Werte, welche an der Grenzfläche reiner Flüssigkeiten gegen Wasser unter Verwendung anderer Meßmethoden gefunden wurden

¹ J. Amer. chem. Soc. 52, 1751 (1930).

und die als Präzisionsmessungen anerkannt werden dürfen. Die Fehlergrenze bei Wiederholungen von Messungen der Grenzflächenspannung an der Grenzfläche chemisch reiner Flüssigkeiten beträgt maximal $\pm 0,05$ Dyn/cm.

Bei hochverdünnten Lösungen grenzflächenaktiver Stoffe muß die Adsorption an den Oberflächen des Meßgefäßes und der Pipetten berücksichtigt werden.

Die größte Schwierigkeit bildet die Herstellung absolut reiner Meßflüssigkeiten, die Reinigung der Glasgefäße, Pipetten usw. Die Meßgefäße werden, nachdem sie mit Chromschwefelsäure behandelt und mit destilliertem Wasser gespült wurden, an der Luft getrocknet und vor Verwendung mit Hilfe eines dünnrohrigen Bunsenbrenners abgeflammt. Der Durchmesser des Meßgefäßes betrug 4 cm, der Ringumfang 6 cm. Bei diesem Durchmesser ist im Gebiet der höheren Grenzflächenspannung der Grenzflächenmeniskus stark gekrümmt, was einen Meßfehler nach sich zieht, welcher jedoch mit Hilfe von Eichkurven ausgeglichen werden kann. Dieser für die Erlangung absoluter Meßwerte zu geringe Durchmesser hat aber den Vorteil, daß man nur geringe Flüssigkeitsmengen benötigt, und daß die Temperatur leichter konstant gehalten werden kann. Wir verwendeten eine Thermostatenküvette, in die das Meßgefäß eingesenkt wird (eine dünne Wasserschicht zwischen der inneren Metallwand der Küvette und dem Glasgefäß vermittelt den Wärmeaustausch), die mit Hilfe eines Thermostaten nach *Höppler*² auf die gewünschte Temperatur gebracht wird. Die von uns verwendeten Fettsäuren, Fettsäureester oder Alkohole wurden auf die sorgfältigste Weise gereinigt, soweit es nötig war, mittels wiederholter Destillation im Hochvakuum unter Sauerstoffabschluß. Die Reinigung der Ölsäure erfolgte über das Blei- und das Lithiumsalz. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe wurden zur Erreichung eines konstanten Wertes der Grenzflächenspannung gegen Wasser mit Bleicherde und Kaolin behandelt.

Die Messungsergebnisse.

Wie wir erwähnten, beschränkten sich unsere Untersuchungen fast ausschließlich auf die Messung der Grenzflächenspannung von Wasser gegen Lösungen aktiver Stoffe in organischen Lösungsmitteln.

Trägt man die Werte der statischen Grenzflächenspannung (Grenzflächenspannung nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes) gegen den Logarithmus des Molenbruches des aktiven Stoffes auf, so erhält man Kurven, die sich gewöhnlich im Gebiet der hohen Konzentration einer Geraden nähern; ein derartiger Kurvenverlauf kann als Normalfall betrachtet werden (siehe Abb. 1).

² Hersteller: Firma Gebrüder *Haake*, Medingen bei Dresden.

Wie ersichtlich, trifft dies z. B. für die von uns untersuchten, bei 60° flüssigen Fettsäuren und Fettsäureester zu, deren $\sigma/\log \gamma$ -Kurven sich mit steigender Konzentration einer Geraden nähern, die zu den Werten der reinen, unverdünnten Substanz führt. Diese einfache Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Konzentration der Lösung besagt, daß die Adsorption einem Sättigungswert zustrebt, der z. B. im Falle der Capronsäure in Heptan (siehe Abb. 5) bereits bei Konzentrationen über 1% praktisch erreicht ist. Die Konzentration der Capronsäure an der Phasengrenze ist bei konzentrierten Lösungen annähernd dieselbe wie in dem System reine Capronsäure/Wasser. Ein solches Verhalten ist im Einklang mit den bisherigen Erfahrungen über die Adsorption an Grenzflächen, so daß die Tatsache, daß die $\sigma/\log \gamma$ -Kurven im Gebiet hoher Konzentrationen bis zu dem Wert des reinen aktiven Stoffes eine lineare Funktion des Logarithmus der Konzentration darstellen, die Gültigkeit der *Gibbsschen* Gleichung auch für dieses Konzentrationsgebiet sehr wahrscheinlich macht. Diesem Befund steht die vielfach vertretene, aber in Mitt. I widerlegte Meinung gegenüber, daß die *Gibbssche* Gleichung auch bei Berücksichtigung der Aktivität nur für das Gebiet geringer Konzentrationen Gültigkeit hat. Eine solche Auffassung ist dann berechtigt, wenn man unter der adsorbierten Menge den „surface excess“, d. h. den Konzentrationsüberschuß in der Grenzschicht über die bei gleichmäßiger Verteilung theoretisch vorhandenen Konzentration des aktiven Stoffes in der physikalischen Phasengrenze versteht. Wie früher gezeigt wurde, bezieht sich die *Gibbssche* Gleichung in der üblichen Form nicht auf den „Oberflächenüberschuß“. Lediglich im Gebiete sehr geringer Konzentrationen des aktiven Stoffes decken sich die a_2 -Werte mit dem Oberflächenüberschuß $a_2^{(N)}$ bzw. $a_2^{(V)}$. Wir bringen in Abb. 2 bis 4 die nach den Gleichungen (1), (12) und (18) der Mitt. I berechneten Werte a_2 , $a_2^{(N)}$ und $a_2^{(V)}$ für Capronsäure und

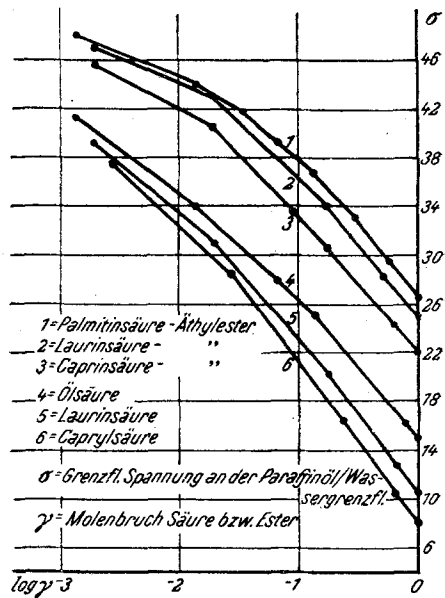


Abb. 1. $\sigma/\log \gamma$ -Kurven von Fettsäuren und Fettsäure-Estern, $t = 60^\circ$, Lösungsmittel: Paraffinöl.

legte Meinung gegenüber, daß die *Gibbssche* Gleichung auch bei Berücksichtigung der Aktivität nur für das Gebiet geringer Konzentrationen Gültigkeit hat. Eine solche Auffassung ist dann berechtigt, wenn man unter der adsorbierten Menge den „surface excess“, d. h. den Konzentrationsüberschuß in der Grenzschicht über die bei gleichmäßiger Verteilung theoretisch vorhandenen Konzentration des aktiven Stoffes in der physikalischen Phasengrenze versteht. Wie früher gezeigt wurde, bezieht sich die *Gibbssche* Gleichung in der üblichen Form nicht auf den „Oberflächenüberschuß“. Lediglich im Gebiete sehr geringer Konzentrationen des aktiven Stoffes decken sich die a_2 -Werte mit dem Oberflächenüberschuß $a_2^{(N)}$ bzw. $a_2^{(V)}$. Wir bringen in Abb. 2 bis 4 die nach den Gleichungen (1), (12) und (18) der Mitt. I berechneten Werte a_2 , $a_2^{(N)}$ und $a_2^{(V)}$ für Capronsäure und

Caprylsäure, sowie für Ölsäure in Paraffinöl. Im Gebiet der niederen Konzentrationen fallen die Werte a_2 , $a_2^{(N)}$ und $a_2^{(V)}$ praktisch zusammen.

Die beobachtete einfache Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Konzentration der Lösung läßt darauf schließen, daß der Lösungszustand der betreffenden aktiven Stoffe im Konzentrationsgebiet der adsorptiven Sättigung praktisch konstant bleibt; da durch eine Änderung des Assoziationsgrades die Abszisse gefälscht würde und ein annähernd gradliniger Verlauf der Kurve nicht auftreten könnte.* Nun sind aber die Fettsäuren in apolaren Lösungsmitteln fast ausschließlich zu Doppelmolekülen assoziiert, so daß die

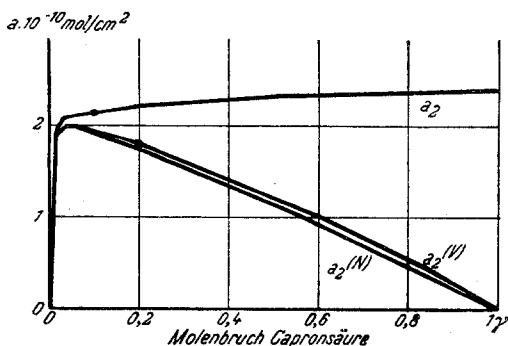


Abb. 2. Capronsäure an der Wasser/Heptangrenzfläche, $t = 20^\circ$.

nach der *Gibbsschen* Gleichung ohne Berücksichtigung der Assoziation berechneten Werte auf Doppelmoleküle bezogen werden müssen. Berechnet man aus den a_2 -Werten für die Adsorption der Capronsäure an der Heptan/Wasser-Grenzfläche den durchschnittlichen Flächenbedarf ω_M des Doppelmoleküls im Gebiet der adsorptiven Sättigung, so erhält man bei einer Temperatur von 20°

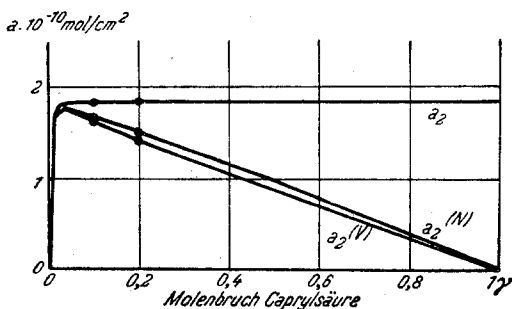


Abb. 3. Caprylsäure an der Wasser/Heptangrenzfläche, $t = 20^\circ$.

sich im Gebiet der höheren Spreitungsdrucke bei einer Drucksteigerung von 5 Dyn/cm eine Abnahme des ω_M -Wertes um etwa 1,5%. Dieselbe Flächenverringerng berechnet sich für die Laurinsäure aus den Oberfl.-Sp.-Werten von *Frumkin*.⁴ Die von uns beobachteten Krümmungen der $\sigma/\log \gamma$ -Kurven im Gebiet hoher Konzentrationen entsprechen Änderungen der ω_M -Werte von derselben Größenordnung. (Eine Ausnahme bildet die Ölsäure, deren Verhalten in einer späteren Arbeit beschrieben werden wird.)

zustand der betreffenden aktiven Stoffe im Konzentrationsgebiet der adsorptiven Sättigung praktisch konstant bleibt; da durch eine Änderung des Assoziationsgrades die Abszisse gefälscht würde und ein annähernd gradliniger Verlauf der Kurve nicht auftreten könnte.* Nun sind aber die Fettsäuren in apolaren Lösungsmitteln fast ausschließlich zu Doppelmolekülen assoziiert, so daß die

bedarf ω_M des Doppelmoleküls im Gebiet der adsorptiven Sättigung, so erhält man bei einer Temperatur von 20°

* Absolut gradlinig kann die $\sigma/\log \gamma$ -Kurve deshalb nicht verlaufen, weil sich mit steigendem Spreitungsdruck (mit wachsenden $\Delta\sigma$ -Werten) der vom Einzelmolekül beanspruchte Raum ω_M verringert. Nach Messungen der Spreitfläche der Laurinsäure auf Wasser nach *Schofield* und *Rideal*³ ergibt

³ Proc. Roy. Soc. (London), A 107, 75 (1925); 110, 167 (1926).

⁴ Z. physik. Chem. 116, 480 (1925).

Werte in der Größenordnung von 70 \AA^2 . Mit anderen Worten: im Gebiet der adsorptiven Sättigung, das einem Spreitungsdruck $\Delta\sigma$ von 30 bis 40 Dyn entspricht, beträgt der Flächenbedarf pro Doppelmolekül ungefähr 70 \AA^2 . Dieser Wert erscheint auch für Doppel-

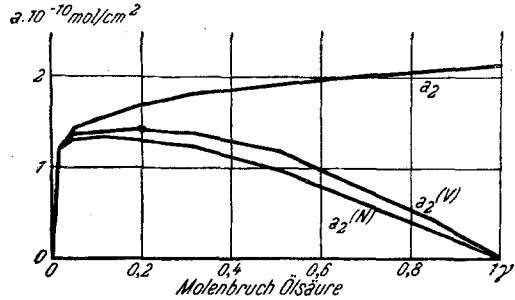


Abb. 4. Ölsäure an der Wasser/Paraffinölgrenzfläche, $t = 20^\circ$.

moleküle relativ hoch, da nach den Messungen an der Wasser/Luft-Grenzfläche der Flächenbedarf in „kondensierten Filmen“ der Fettsäuren ungefähr 20 \AA^2 beträgt. Nun ist die Capronsäure auch in Wasser so weit löslich, daß die Berechnung der Adsorption für das gleiche System auch unter Zugrundelegung der Konzentrationswerte der Capronsäure in Wasser durchgeführt werden kann. (Die Konzentrationswerte im Wasser wurden nach Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes durch Titration der wäßrigen Phase ermittelt.) Da die Capronsäure in Wasser innerhalb des betreffenden Konzentrationsgebietes praktisch molekular gelöst ist, so waren — bei Richtigkeit unserer Auffassung — ω_M -Werte von ungefähr 35 \AA^2 zu erwarten. Tatsächlich wurden bei einem Grenzflächendruck $\Delta\sigma$ von 30 Dyn/cm der Wert 35 \AA^2 berechnet und für $\Delta\sigma = 40 \text{ Dyn/cm}$ ein Wert von $33,4 \text{ \AA}^2$.

Wir bringen in Abb. 5 die $\sigma/\log \gamma$ -Kurven der Capronsäure für das System Heptan/Wasser, wobei sich jede dieser Kurven auf einen eigenen Maßstab der Abszisse — auf getrennt aufgetragene Konzentrationswerte — bezieht. Der Maßstab für die Konzentrationswerte in Wasser ist nur halb so groß wie der für die Konzentration in Heptan. Aus der Tatsache, daß die im Maßstab-

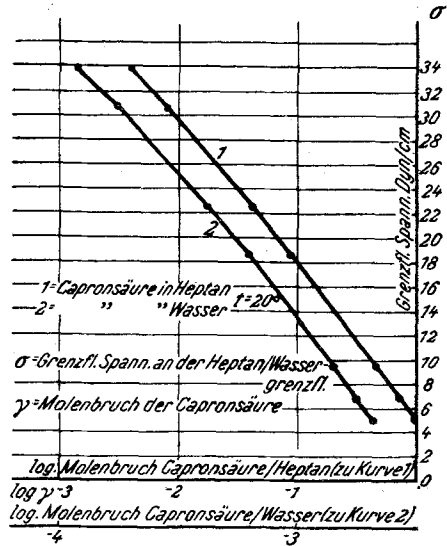


Abb. 5. $\sigma/\log \gamma$ -Kurven für Capronsäurelösungen in Heptan und Wasser.

verhältnis 1 : 2 gezeichneten Kurven parallel sind, geht hervor, daß

die molare Konzentration, berechnet auf die Einzelmoleküle in Heptan, nur halb so groß ist wie die in Wasser. Die bereits mittels anderer Versuchsmethoden festgestellte Assoziation der Fettsäuren in apolaren Lösungsmitteln zu Doppelmolekülen wird demnach für den Fall der Capronsäure in Heptan auf diesem Wege bestätigt.

Der beschriebene Versuch ist aber auch vor allem für die Frage der Anwendbarkeit der *Gibbsschen* Gleichung für konzentrierte Lösungen von Bedeutung. In der mit der Heptanphase im Gleichgewicht stehenden wäßrigen Phase befindet sich die Capronsäure nicht in konzentrierter, sondern in verdünnter Lösung, für welche ohne allen Zweifel die *Gibbssche* Gleichung anwendbar ist. Andererseits ist bekannt, daß die Capronsäure in apolaren Lösungsmitteln vorwiegend zu Doppelmolekülen assoziiert ist. (Siehe *Briegleb*, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur, Stuttgart 1937).

Aus der Neigung der Kurve für die Capronsäure in Wasser berechnet sich ein Adsorptionswert a_2 für das Gebiet der adsorptiven Sättigung von 34 \AA^2 . Wenn die *Gibbssche* Gleichung auch für die Adsorption der Doppelmoleküle aus der konzentrierten Lösung der Capronsäure in Heptan Gültigkeit hat, so muß der auf Doppelmoleküle bezogene Adsorptionswert für das Gebiet der adsorptiven Sättigung halb so groß sein bzw. muß die $\sigma/\log \gamma$ -Kurve der Heptanlösung bei halb so großem Maßstab der Abszisse, der $\sigma/\log \gamma$ -Kurve für die Lösung in Wasser parallel sein. Der experimentelle Befund bestätigt die prinzipielle Anwendbarkeit der *Gibbsschen* Gleichung in der Form (1a) für die Berechnung der effektiven Konzentration aktiver Stoffe in der Grenzfläche konzentrierter Lösungen gegen eine zweite Phase.

Die Untersuchung über die Filmbildung wasserunlöslicher, höherer Fettsäuren an der Wasser/Luft-Grenzfläche mit Hilfe der Spreitungswaage haben ergeben, daß die mittlere Flächenbeanspruchung ω_M pro Molekül (bei nicht allzu kleinen Spreitungsdrucken) ungefähr 20 \AA^2 beträgt. Die betreffenden Fettsäuren bilden in diesem Fall sogenannte kondensierte Filme, in denen die Moleküle in senkrechter Lage zur Grenzfläche eng aneinander gepackt sind. Demgegenüber erscheinen die von uns mit Hilfe der *Gibbsschen* Gleichung aus den Grenzflächenspannungswerten berechneten Werte, die bei Spreitungsdrucken von 20 bis 30 Dyn/cm ungefähr 30 bis 40 \AA^2 betragen, relativ hoch. Die Flächenbeanspruchung der niederen Fettsäuren (bis C_{11}) an der Wasser/Luft-Grenzfläche läßt sich infolge der zu großen Löslichkeit dieser Säuren nicht direkt bestimmen, jedoch führt die Berechnung der Flächenbeanspruchung mittels der *Gibbsschen* Gleichung ebenfalls zu ω_M -Werten von 30 bis 40 \AA^2 .

Man könnte versucht sein, die verschiedenen Meßmethoden für diese Unterschiede verantwortlich zu machen bzw. an der Brauchbarkeit der *Gibbsschen* Gleichung zu zweifeln.

Diese Frage konnte aber bereits durch *Schofield* und *Rideal*³ geklärt werden, welche feststellten, daß die Kurve des Druck-Flächendiagrammes der Laurinsäure, welches die unter Verwendung der *Langmuir*schen Waage ermittelten Werte enthält, genau mit der entsprechenden Kurve übereinstimmt, die sich aus den *Frumkins*chen Werten⁴ der Oberflächenspannung bei verschiedenen Konzentrationen wäßriger Laurinsäurelösungen errechnen läßt. Die niederen Fettsäuren bilden keine „kondensierten“, sondern „expandierte“ bis gasförmige Filme an der Wasser-Luft-Grenzfläche und man muß auf Grund unserer Messungen annehmen, daß an der Grenzfläche von Wasser gegen ein organisches Lösungsmittel auch die höheren Fettsäuren ausnahmslos nur Filme mit ω_M -Werten von 30 bis 40 Å² pro Einzelmolekül bilden. Da unter analogen Bedingungen, aber bei Anwendung anderer Meßmethoden, auch von *Langmuir*⁵ und *Zisman*⁶ für die Adsorption an Wasser/Öl-Grenzflächen Werte von derselben Größenordnung erhalten wurden, kann an der Realität dieser Werte nicht gezweifelt werden.*

Lediglich die Untersuchungen *Volmers*⁷, betreffend die Grenzflächenaktivität einiger niederer Fettsäuren an der Wasser/Benzol-Grenzfläche, scheinen zu wesentlich kleineren Werten für den mittleren Platzbedarf der an der Grenzschicht adsorbierten Moleküle zu führen.

Boas-Traube und *Volmer* untersuchten die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung bei den Fettsäuren C_1 — C_4 an der Grenzfläche gegen Benzol und stellten fest, daß diese Funktion der Gleichung von *Szyszkowski*⁸ entspricht:

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = b \log \left(\frac{a}{c} + 1 \right).$$

σ_0 = die Grenzflächenspannung an der Grenzfläche der reinen Lösungsmittel (im Lösungsgleichgewicht),

σ = die Grenzflächenspannung der Lösung,

c = die Konzentration der wäßrigen Lösung,

a, b = Konstanten.

Diese Gleichung läßt sich aus der thermodynamischen *Gibb*schen Gleichung durch Einführung der *Langmuir*schen Adsorptionsisotherme

³ J. chem. Physics 1, 756 (1933).

⁴ J. chem. Physics 9, 534 (1941); 9, 729, 789 (1941).

* Die Erscheinung, daß bei den Temperatur- und Druckwerten (Spreitungsdruck $\Delta\sigma$), bei denen höhere Fettsäuren an der Wasser/Luft-Grenzfläche „kondensierte“ Adsorptionsfilme mit ω_M -Werten von 20 bis 25 Å² bilden, dieselben Moleküle an der Grenzfläche eines organischen Lösungsmittels gegen Wasser eine Fläche von 30 bis 40 Å² einnehmen, läßt auf eine Solvation des K. W.-Restes dieser Moleküle durch das organische Lösungsmittel schließen. In einer demnächst folgenden Arbeit wird auf die Struktur derartiger Filme näher eingegangen werden.

⁷ *Boas-Traube* u. *Volmer*, Z. physik. Chem. 178, 323 (1937).

⁸ *Szyszkowski*, Z. physik. Chem. 64, 385 (1908).

ableiten, sie ist also, obwohl nur empirisch gefunden, theoretisch begründet. Aus der Kombination der Gleichung von *Szyszkowski* mit der *Gibbsschen* Gleichung ergibt sich die zur Adsorption kommende Menge aktiver Substanz:

$$a = \frac{b \sigma_0}{R T} \cdot \frac{c}{c + a}.$$

Der Ausdruck $\frac{b \sigma_0}{R T}$ entspricht dem Sättigungswert der Adsorption a_∞ , da sich der Ausdruck $\frac{c}{c + a}$ mit steigenden c -Werten dem Wert 1 nähert. Der Platzbedarf der adsorbierten Moleküle im Konzentrationsbereich der adsorptiven Sättigung ist demnach durch $\frac{1}{N \frac{b \sigma_0}{R T}}$ gegeben.

$N = \text{Loschmidtsche Zahl.}$

Nun wird, wie *Volmer*⁹ zeigte, durch Einführung der *Langmuirschen* Adsorptionstherme¹⁰ die Zahl der Mole pro Flächeneinheit gleich:

$$\frac{c}{K + 2 \beta c},$$

worin β die doppelte von einem Mol ausgefüllte Fläche bedeutet und K die Verteilungskonstante für die Verteilung des aktiven Stoffes zwischen Lösung und Grenzfläche. Hieraus ergibt sich, daß die Konstante b aus der Gleichung von *Szyszkowski* dem Wert $\frac{R T}{2 \beta \sigma_0}$ entspricht — unter der Voraussetzung der Gültigkeit jener Bedingungen, unter denen die *Langmuirsche* Adsorptionstherme gültig ist — nämlich, daß die zwischenmolekularen Kräfte in der Grenzschicht vernachlässigt werden dürfen. Der Wert $\frac{2 \beta}{N}$ ist dann gleich der vierfachen wirklichen Flächenbedeckung eines Moleküls in der Grenzschicht,* worauf zuerst von *Volmer* hingewiesen wurde. *Boas-Traube* und *Volmer* haben es jedoch unterlassen, bei der Berechnung der Konstante b und damit der $\frac{2 \beta}{N}$ -Werte, die Umrechnung des *Briggschen* Logarithmus in den natürlichen Logarithmus vorzunehmen und erhalten so $\frac{2 \beta}{N}$ -Werte, die „zwei- bis dreimal kleiner sind, wie die aus den Messungen der Oberflächenspannung wäßriger Fettsäurelösungen berechneten.“

In der ursprünglichen Fassung der von *Szyszkowski* empirisch gefundenen Gleichung ist der *Briggsche* Logarithmus enthalten; diese Gleichung darf

⁹ Z. physik. Chem. **115**, 253 (1926).

¹⁰ *Langmuir*, J. Amer. chem. Soc. **40**, Nr. 9 (1918).

* Unter der Voraussetzung, daß die Konstante b aus der Gleichung von *Szyszkowski* dem Wert $\frac{R T}{2 \beta \sigma_0}$ entspricht, ist $\frac{1}{N \frac{b \sigma_0}{R T}}$, d. h. ω_M gleich $\frac{2 \beta}{N}$.

aber verständlicherweise nur dann mit der thermodynamischen *Gibbsschen* Gleichung oder der *Langmuirschen* Adsorptionsisotherme kombiniert werden, wenn sie als *e*-Funktion gebracht wird, bzw. wenn man an Stelle des *Briggschen* Logarithmus den natürlichen setzt.

Boas-Traube und *Volmer* wenden sich auf Grund ihrer $\frac{2\beta}{N}$ -Werte, unter Anführung physikalischer Gründe, gegen die Ergebnisse von *Harkins* und *King*,¹¹ welche feststellten, daß die Zahl der maximal adsorbierten Butter-Säure-Moleküle an der Grenzfläche Wasser/Benzol ungefähr die gleiche ist, wie an der Grenzfläche Wasser/Luft. Nach Umrechnung auf den natürlichen Logarithmus decken sich jedoch die *Volmerschen* Werte mit denen von *Harkins* mit ausreichender Genauigkeit. Wir geben im folgenden eine Tabelle mit den richtig berechneten $\frac{2\beta}{N}$ -Werten aus den Messungen von *Boas-Traube* und *Volmer*, den entsprechenden Werten für die Adsorptionsschicht an der Grenzfläche Wasser/Luft (berechnet aus den *b*-Werten und den Werten von *Harkins* und *King*).

	Grenzfläche Wasser/Benzol (aus den Messungen von <i>Boas-Traube</i> und <i>Volmer</i> berechnet)	Wasser/Benzol (<i>Harkins</i> und <i>King</i>)	Wasser/Luft (aus den Messungen von <i>Szyskowski</i> berechnet)
Ameisensäure	38,4 Å ²		44,3 Å ²
Essigsäure	35,0 Å ²		44,3 Å ²
Propionsäure	35,0 Å ²		42,0 Å ²
Buttersäure	33,2 Å ²	36 Å ²	31,0 Å ²
Valeriansäure	33,2 Å ²		31,0 Å ²
Capronsäure	34,8 Å ²		31,0 Å ²

Aus eigenen Messungen der Oberflächenspannungen wäßriger Capronsäurelösungen an der Grenzfläche gegen Luft berechneten wir eine Flächenbeanspruchung von 32 Å² bei einem $\Delta\sigma$ von 30 Dyn/cm, und von 31 Å² bei einem $\Delta\sigma$ von 40 Dyn/cm. Die Flächenbeanspruchung der Capronsäure an der Wasser/Heptangrenzfläche beträgt, wie bereits erwähnt, zirka 34 Å² pro Einzelmolekül.

Die ω_M -Werte der niederen Fettsäuren sind demnach an der Wasser/Heptan- und an der Wasser/Benzol-Grenzfläche der Größenordnung nach die gleichen wie an der Wasser/Luft-Grenzfläche und lassen erkennen, daß diese Substanzen unter den betreffenden Bedingungen keine kondensierten Filme bilden. Weitere Versuche, über die später berichtet werden wird, zeigen, daß andere Stoffe bei den entsprechenden Temperaturen auch an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten kondensierte Filme bilden können.

¹¹ J. Amer. chem. Soc. 41, 970 (1919).