

Die Kapillarkurve der höheren Fettsäuren und die Zustandsgleichung der Oberflächenschicht.

Von

A. Frumkin.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 4. 25.)

I. Theoretischer Teil.

Es sei:

γ_0 = die Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels;

γ = die Oberflächenspannung der Lösung;

Δ = $\gamma_0 - \gamma$;

Γ = die adsorbierte Menge der gelösten Substanz in Molen pro qcm der adsorbierenden Oberfläche;

$s = \frac{1}{\Gamma}$ = die molekulare Oberfläche, d. h. die Oberfläche, die von einem Mol der adsorbierten Substanz bedeckt wird;

$S = \frac{s}{N}$, wo $N = 6.06 \cdot 10^{23}$ ist;

c und μ = die Konzentration (in Molen pro Liter) und das thermodynamische Potential der gelösten Substanz;

Γ_∞ = der Grenzwert, gegen den Γ bei wachsendem c zustrebt;

$x = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}$;

δ = die Dicke der Oberflächenschicht;

W = die Arbeit, die gegen die Oberflächenkräfte geleistet werden muss, um ein Mol der adsorbierten Substanz aus der Oberflächenschicht in das Innere der Lösung zu bringen.

Für verdünnte Lösungen von Nichtelektrolyten gilt bekanntlich nach Gibbs:

$$\Gamma = - \frac{\partial \gamma}{\partial \mu} = - \frac{c}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial c} = \frac{c}{RT} \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial c}. \quad (1)$$

Ist die Oberflächenschicht von der Sättigung weit entfernt, so folgt aus den Messungen von Traube¹⁾ und Szyszkowski²⁾, dass

$$\mathcal{A} = \alpha c, \quad (2)$$

wo α eine Konstante ist. Aus (1) folgt dann:

$$\Gamma = \frac{\alpha}{RT} c = \beta c \quad (3)$$

und

$$RT\Gamma = \mathcal{A},$$

oder

$$\mathcal{A}s = RT. \quad (4)$$

Die Konstante β lässt sich durch die Grössen δ und W ausdrücken; es gilt nämlich, wie leicht zu zeigen, folgende Beziehung:

$$1000\beta = \delta e^{\frac{W}{RT}}. \quad (5)$$

Diese Beziehungen sind zuerst von Langmuir³⁾ abgeleitet worden. Gleichung (4) besagt, dass die Erniedrigung der Oberflächenspannung durch den osmotischen Druck der adsorbierten Moleküle hervorgerufen wird, der sich nach dem Gesetze von van't Hoff berechnen lässt.

Steigt die Konzentration über eine gewisse Grenze, so gilt Gleichung (2) nicht mehr; eine Gleichung, die auf eine Reihe von oberflächenaktiven Stoffen bei beliebigen Konzentrationen anwendbar ist, hat Szyszkowski⁴⁾ angegeben; sie lautet:

$$\mathcal{A} = b \ln \left(\frac{c}{a} + 1 \right), \quad (6)$$

wo b und a konstante Grössen sind.

Aus (1) und (6) folgt

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \frac{bc}{c+a}.$$

1) Lieb. Ann. **265**, 41 (1891).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 385 (1908).

3) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1883—1894 (1917). Siehe auch Herzfeld, Zeitschr. f. physik. Chemie **107**, 74 (1923) und Frumkin, Zeitschr. f. physik. Chemie **109**, 41 (1924).

4) Loc. cit.

Es ist also

$$b = RT\Gamma_{\infty}, \quad a = \frac{\Gamma_{\infty}}{\beta},$$

und

$$\Gamma = \frac{\beta c \Gamma_{\infty}}{\beta c + \Gamma_{\infty}}, \quad (7)$$

$$\Delta = RT\Gamma_{\infty} \ln \left(\frac{\beta c}{\Gamma_{\infty}} + 1 \right). \quad (8)$$

Langmuir, der den Zusammenhang zwischen Gleichung (7) und (6) aufgefunden hat¹⁾, gab auch eine kinetische Deutung der Adsorptionsformel (7)²⁾. Vernachlässigt man nämlich die Kräfte, die zwischen den adsorbierten Molekülen wirken, im Vergleich mit denen, die auf diese von den Molekülen des Lösungsmittels ausgeübt werden, so wird die Zahl der Moleküle der gelösten Substanz, die pro Zeiteinheit an der Oberfläche zurückgehalten werden, der Zahl der Moleküle proportional sein, die pro Zeiteinheit die freie, noch unbesetzte Oberfläche treffen, also der Grösse

$$c \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} \right).$$

Die Zahl der Moleküle, die pro Zeiteinheit die Oberfläche verlassen, wird unter derselben Voraussetzung einfach der adsorbierten Substanzmenge proportional sein; es muss also folgende Beziehung gelten

$$\Gamma = \beta c \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} \right),$$

woraus Gleichung (7) unmittelbar folgt. Eliminiert man c aus Gleichung (7) und (8), so bekommt man

$$\left. \begin{aligned} \Delta &= -RT\Gamma_{\infty} \ln \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} \right) = -\frac{RT}{s_{\infty}} \ln \left(1 - \frac{s}{s_{\infty}} \right) \\ &= -\frac{RT}{s_{\infty}} \ln (1 - x). \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Nun wird bekanntlich der osmotische Druck p einer konzentrierten Lösung, wenn man die Verdünnungswärme vernachlässigen kann, folgendermassen durch die molare Konzentration y der gelösten Substanz bestimmt

$$p = -\frac{RT}{V} \ln (1 - y),$$

¹⁾ Loc. cit., S. 1885.

²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1369 (1918).

wo V das Molekularvolumen des Lösungsmittels ist. Die Analogie zwischen den beiden Ausdrücken ist so weitgehend¹⁾, dass man auch in diesem Falle die Erniedrigung der Oberflächenspannung wohl auf die osmotische Wirkung der adsorbierten Moleküle zurückführen kann²⁾.

Die Erfahrung zeigt uns nun, dass die Gleichung von Szyszkowski versagt, sobald das Molekulargewicht der gelösten oberflächenaktiver Substanz über eine gewisse Grenze steigt. Wie aus der Arbeit von Szyszkowski ersichtlich ist, werden die Abweichungen schon bei den Valeriansäuren und besonders bei den Capronsäuren merklich; geht man zu den höheren Säuren mit 7, 8 und 9 C-Atomen über, die von Forch³⁾ und Donnan und Barker⁴⁾ untersucht worden sind, so beobachtet man Kapillarkurven von ganz anderer Form, die durch Gleichung (6) nicht einmal angenähert wiedergegeben werden (siehe z. B. die Kapillarkurve der Caprylsäure, Fig. 3, mittlere Kurve). Diese Kapillarkurven zeichnen sich durch einen flachen Anfangsteil aus, das Verhältnis $\Delta : c$, welches bei den niedrigeren Gliedern bei fallendem c sich monoton einem oberen Grenzwerte nähert, geht in diesem Falle durch ein Maximum, um dann wieder zu sinken. Dieses Verhalten ist durch die elektrolytische Dissoziation der Säuren nicht zu erklären, denn rechnet man die Konzentration auf undissoziierte Moleküle um, so verschwindet die Anomalie durchaus nicht, ebensowenig ist das der Fall, wenn man durch Zusatz einer Mineralsäure die Dissoziation auf einen verschwindenden Betrag herabsetzt (siehe weiter unten), man muss also nach anderen Erklärungsmöglichkeiten suchen.

Die Säuren mit 7 bis 9 C-Atomen kann man als ein Mittelding zwischen den niedrigeren Gliedern, die der Formel von Szyszkowski gehorchen, und den höheren, die in Wasser unlöslich sind, betrachten.

¹⁾ Sie wäre vollständig, wenn die molekulare Oberfläche der gelösten Substanz und die des Lösungsmittels gleich wären.

²⁾ Nach Adam, Proc. Roy. Soc. A. **101**, 526 (1922), sollte auf die Oberflächenschicht in Abwesenheit von Attraktionskräften folgende Zustandsgleichung anwendbar sein: $\Delta(s - \text{const.}) = RT$. Daraus ergibt sich mit Hilfe der Gleichung (1):

$$c = \text{const.} \cdot \Delta e^{\frac{\Delta \text{const.}}{RT}},$$

eine Gleichung, welche die Beobachtungsergebnisse durchaus nicht wiederzugeben vermag.

Anmerkung bei der Korrektur: Genau dieselbe Zustandsgleichung ist auch in einer vor kurzem erschienenen Arbeit von Volmer [Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 253 (1925)] vorgeschlagen worden.

³⁾ Wied. Ann. **68**, 801 (1899).

⁴⁾ Proc. Roy. Soc. A **85**, 575 (1911).

Letztere bilden auf der Wasseroberfläche „dünne Schichten“, deren mechanische Eigenschaften uns dank den Messungen von A. Pockels, Rayleigh, Devaux, Marcelin, Labrouste und insbesondere denen von Langmuir¹⁾ und Adam²⁾ gut bekannt sind. Mit anderen Worten, wir können unmittelbar aus der Erfahrung den Zusammenhang zwischen den Δ - und s -Werten dieser Schichten angeben. Die Ergebnisse der neuesten und genauesten Messungen von Adam lassen sich wie folgt zusammenfassen. Zeichnet man die Grösse Δ als Funktion von s bei verschiedenen Temperaturen graphisch auf, so bekommt

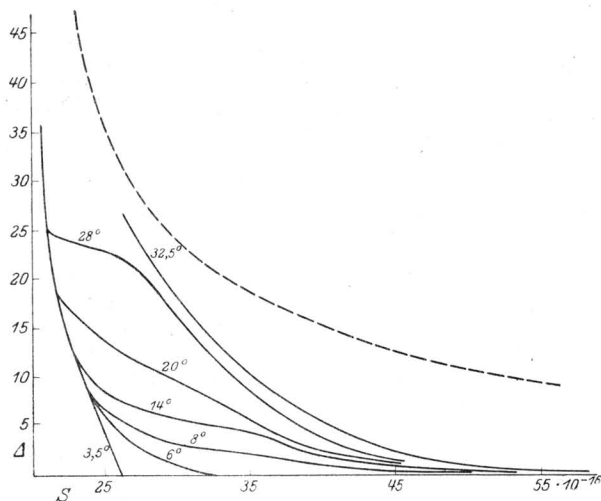


Fig. 1.

man für jede Substanz eine Schar von Kurven, die der Schar der bekannten p, v -Kurven einer einheitlichen Substanz im kritischen Gebiete weitgehend analog ist (siehe die der Arbeit von Adam entnommene Fig. 1, wo die Kurven für Myristinsäure aufgezeichnet sind; die Flächengrößen beziehen sich hier nicht auf ein Mol, sondern auf ein Molekül). Geht man von einer „kondensierten“ Fettsäureschicht aus, die bei genügend grossen Δ -Werten und nicht allzu hohen Temperaturen beobachtet werden und lässt Δ sinken, so steigt s zuerst nur wenig, genau so wie das mit dem Flüssigkeitsvolumen der Fall ist, wenn wir

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1858 (1917).

²⁾ Proc. Roy. Soc. A. **101**, 452, 516 (1922); **103**, 676, 687 (1923); Journ. phys. Chem. **29**, 87 (1925).

den auf eine Flüssigkeit lastenden Druck sinken lassen. Bei einem ziemlich scharf definierten \mathcal{A} -Werte fängt dann die Schicht an, sich zu expandieren, wobei die Grösse \mathcal{A} sich nur wenig ändert, ein Vorgang, welcher der Verdampfung einer Flüssigkeit weitgehend analog ist (\mathcal{A} sollte dabei eigentlich streng konstant bleiben, was allerdings nicht der Fall ist, siehe weiter unten). Erreicht schliesslich s eine bestimmte Grenze, so beobachtet man bei weitergehender Expansion ein starkes Fallen der Grösse \mathcal{A} , wir haben also jetzt einen Vorgang vor uns, der der Expansion einer dampfförmigen Phase analog ist. Nach der Terminologie von Adam, hat sich der „condensed Film“ in einen „expanded Film“ verwandelt. Ist die Temperatur niedrig genug, so beginnt die Expansion der Schicht erst bei so kleinen \mathcal{A} -Werten, dass letztere sich nicht mehr bestimmen lassen (Fig. 1, $t = 3.5^\circ$). — Das mechanische Verhalten dieser dünnen Schichten wird also durch das Auftreten von typischen Kondensationserscheinungen charakterisiert; die Attraktionskräfte, die zwischen den adsorbierten Molekülen wirken und die wir im Falle der niedrigeren Glieder vernachlässigen konnten, treten jetzt in den Vordergrund. Um zu zeigen, wie gross der Einfluss der Attraktionskräfte auch oberhalb des „kritischen Gebietes“ ist, habe ich auf derselben Zeichnung neben den Kurven von Adam eine nach Gleichung (9) berechnete Kurve punktiert aufgetragen, wobei $S_x^* = 21 \cdot 10^{-16}$ und $t = 32.5^\circ$ gesetzt wurde. Wir sehen, dass auch auf der 32.5° Kurve die \mathcal{A} -Werte viel kleiner sind, als sie in Abwesenheit von Attraktionskräften sein sollten. Während wir nun aus den beobachteten \mathcal{A}, c -Kurven mittels der Gleichung von Gibbs den theoretischen Verlauf der \mathcal{A}, s -Kurven ermitteln konnten [Gleichung (9)], wollen wir jetzt den entgegengesetzten Weg einschlagen und aus den beobachteten \mathcal{A}, s -Kurven den theoretischen Gang der \mathcal{A}, c -Kurven berechnen. Durch Integration der Gleichung (1) bekommen wir nämlich ganz allgemein

$$\ln \frac{c_M}{c_N} = \frac{1}{RT} \int_N^M s d\mathcal{A} = \frac{s_{\xi}}{RT} (M - N), \quad (10)$$

wo M und N zwei beliebige \mathcal{A} -Werte, c_M und s_M bzw. c_N und s_N die entsprechenden c - und s -Werte sind und s_{ξ} zwischen den Grenzen s_M und s_N liegt. Ist uns also s als Funktion von \mathcal{A} bekannt und kennen wir die Lage eines beliebigen Punktes der \mathcal{A}, c -Kurve, so lässt sich mittels der Gleichung (10) die ganze \mathcal{A}, c -Kurve mit beliebiger Genauigkeit Stück für Stück berechnen. Die Resultate einer solchen Berechnung sind auf Fig. 2 wiedergegeben. Die obere \mathcal{A}, c -Kurve ist nach

der Δ, s -Kurve von Adam für Myristinsäure (C_{14}) bei 32.5° berechnet worden, während die Kreise den Δ -Werten entsprechen, die von mir an Lösungen von Laurinsäure (C_{12}) bei 18° beobachtet worden sind [die Temperaturen sind so gewählt, weil nach Adam¹⁾ eine Erhöhung der Temperatur auf 9° für die Verhältnisse in der Oberflächenschicht einer Verlängerung der Kohlenstoffkette auf 2 C-Atome gleichwertig ist]. Bei der Aufzeichnung der experimentellen Daten wurde der grösste beobachtete Δ -Wert durch geeignete Wahl des Massstabes der Konzentrationen auf die theoretische Kurve gebracht. Wie wir sehen, fallen dann auch die übrigen beobachteten Werte auf die berechnete Kurve, die Abweichung der Form der Δ, c -Kurve von der, die bei den

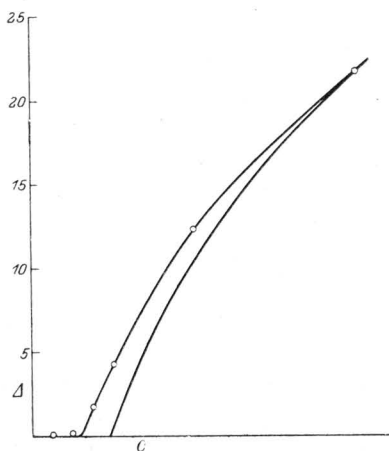


Fig. 2.

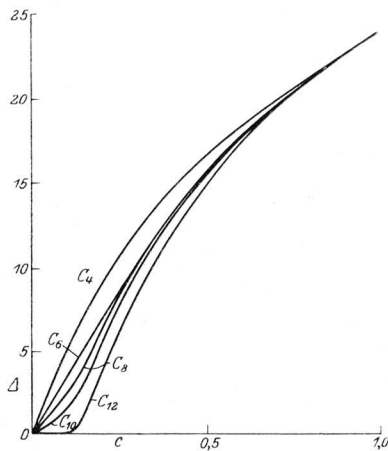


Fig. 3.

niedrigeren Homologen beobachtet wird, ist also zweifellos durch die Annäherung an das Kondensationsgebiet bedingt. Gehen wir zu Körpern mit kleinerem Molekulargewicht über, so verschwindet allmählich der Einfluss der Attraktionskräfte und die Form der Δ, c -Kurve nähert sich immer mehr der, die durch Gleichung (6) wiedergegeben wird. Diese Verhältnisse werden durch Fig. 3 veranschaulicht, wo die experimentell bestimmten Δ, c -Kurven für Laurinsäure (18°), Caprinsäure (25°), Caprylsäure (18°) nach meinen Daten (HCl -Überschuss), Capronsäure und Buttersäure nach Szyszkowski (18° , die Konzentrationen aber auf undissoziierte Moleküle umgerechnet), aufgetragen worden sind. Bei der Aufzeichnung der Kurven wurde,

¹⁾ Proc. Roy. Soc. A. **101**, 522 (1922).

um den Vergleich zu ermöglichen, der c -Wert der einem $\mathcal{A} = 24.0$ abs. Einh. entspricht, willkürlich gleich eins gesetzt. In Wirklichkeit ist c für $\mathcal{A} = 24.0$ für Laurinsäure $5.9 \cdot 10^{-6}$, für Caprinsäure $9.5 \cdot 10^{-5}$, für Caprylsäure $11.2 \cdot 10^{-4}$, für Capronsäure $21.2 \cdot 10^{-3}$, und für Buttersäure $26.7 \cdot 10^{-2}$.

Wir wollen jetzt den Verlauf dieser \mathcal{A}, c -Kurven etwas näher verfolgen. Den einfachsten und extremen Fall (Fig 2, untere Kurve) haben wir vor uns, wenn die \mathcal{A}, s -Kurve von der Art ist, wie die Kurve der Myristinsäure bei 35° (siehe Fig. 1). Dann folgt aus Gleichung (10), dass die \mathcal{A}, c -Kurve, von dem Punkte ausgehend, der einer gesättigten Lösung entspricht, einen nahezu logarithmischen Zweig besitzt, der mit ziemlicher Annäherung durch die Gleichung

$$\mathcal{A} = \text{const.} - \frac{RT}{s_{\xi}} \ln c$$

ausgedrückt werden kann, wo s_{ξ} etwa

$$24 \cdot 10^{-16} \cdot 6.06 \cdot 10^{23} = 145 \cdot 10^7 \text{ qcm/Mol.}$$

gleich ist. Dieser Zweig schneidet die Abszissenachse bei einem endlichen c -Werte; bei dieser Konzentration verschwindet also plötzlich die „kondensierte“ adsorbierte Schicht und an ihre Stelle tritt eine „dampfförmige“ Schicht auf, die einem viel grösseren s' -Werte entspricht und die keine merkliche Depression der Oberflächenspannung mehr hervorruft¹⁾.

Bei kleineren Konzentrationen sind nur „dampfförmige“ Schichten existenzfähig, bei grösseren nur „kondensierte“ und in dem erwähnten Punkte der \mathcal{A}, c -Kurve können zwei verschiedene Schichten untereinander koexistieren. Ich habe versucht eine Formel aufzufinden, die uns erlauben würde, den verschiedenen \mathcal{A}, c -Kurven einen analytischen Ausdruck zu geben. Ich ging dabei von dem Ausdrucke (9) aus, indem ich in diesen Ausdruck ein Glied einführte, welches dem Einfluss der Attraktionskräfte Rechnung tragen muss. Nach Analogie mit der Gleichung von van der Waals kann man versuchen, diesem Gliede die Form $\frac{a}{s^2}$ zu geben, wo a eine konstante Grösse ist. Wir bekommen also

$$\mathcal{A} = - \frac{RT}{s_{\infty}} \ln(1-x) - \frac{a}{s^2} = - \frac{RT}{s_{\infty}} \ln(1-x) - a'x^2$$

und nach (1)

1) Über die allgemeine thermodynamische Theorie solcher Erscheinungen siehe P. Ehrenfest, Rec. Trav. Chim. **42**, 784 (1923).

$$d \ln c = \frac{s_{\infty} dA}{RTx} = \frac{dx}{(1-x)x} - \frac{2a's_{\infty}}{RT} dx,$$

folglich

$$\ln Bc = \ln \frac{x}{1-x} - \frac{2a's_{\infty}}{RT} x^2, \quad (11)$$

wo B eine Konstante ist. Setzen wir noch

$$0.4343 \frac{a's_{\infty}}{RT} = a'', \quad \frac{RT}{0.4343 s_{\infty}} = A,$$

so haben wir schliesslich:

$$\frac{A}{A} = -\lg(1-x) - a''x^2, \quad (12)$$

$$Bc = \frac{x}{1-x} \cdot 10^{-2a''x}. \quad (12a)$$

Ist $a'' = 0$, so reduziert sich dieses Gleichungssystem auf die Gleichung von Szyszkowski, ist a'' von Null verschieden, so lässt sich, wenn die Konstanten A und B bekannt sind, aus der Gleichung (12a) für jeden c -Wert der entsprechende x -Wert und daraus nach der Gleichung (12) der entsprechende A -Wert berechnen. Wir wollen jetzt die Resultate einiger solcher Rechnungen mit den Beobachtungsdaten vergleichen. Tabelle 1 bezieht sich auf Isocapronsäure, die von Szyszkowski untersucht worden ist. Die in der Tabelle angegebenen c -Werte drücken die Konzentrationen der undissoziierten Moleküle aus; ich berechnete sie aus den bei Szyszkowski angeführten Daten unter der Annahme, dass die Dissoziationskonstante der Isocapronsäure gleich $1.5 \cdot 10^{-5}$ ist. Die A -Werte sind nicht in abs. Einh. angegeben, sondern wie bei Szyszkowski in pro Mille des Wertes für reines Wasser, die A beob. sind die von Szyszkowski beobachteten Werte, die A ber. I die nach der Formel von Szyszkowski

1) Aus Gleichung (7) und (5) folgt:

$$c = \frac{\Gamma_{\infty}}{\beta} \frac{x}{1-x} = \frac{1000}{\delta} e^{-\frac{W}{RT}} \frac{x}{1-x}.$$

Setzt man in Gleichung (11)

$$B = \frac{s_{\infty} \delta}{1000} e^{\frac{W}{RT}},$$

so bekommen wir

$$c = \frac{1000}{s_{\infty} \delta} e^{-\frac{(W+2a'\Gamma)}{RT}} \frac{x}{1-x}.$$

Die Einführung des Attraktionsgliedes in die Zustandsgleichung ist also der Annahme gleichbedeutend, dass die Adsorptionsarbeit W mit Γ linear zunimmt.

$$A = -411 \lg \left(\frac{c}{0.0043} + 1 \right),$$

aus den korrigierten c -Werten berechneten, schliesslich die A ber. II die Werte, die nach folgendem Gleichungssystem berechnet worden sind:

$$\frac{A}{410} = -\lg(1-x) - 0.36x^2,$$

$$122c = \frac{x}{1-x} \cdot 10^{-0.72x}.$$

Tabelle 1.

| $10^3 c$ | A beob. | A ber. I | x | A ber. II |
|----------|-----------|------------|---------|-------------|
| 1.64 | 38 | 57.5 | 0.225 | 37.9 |
| 2.21 | 50.5 | 73.9 | 0.311 | 52.1 |
| 2.88 | 69.5 | 91.2 | 0.409 | 68.9 |
| 3.75 | 90.5 | 111.9 | 0.5205 | 90.9 |
| 4.92 | 117 | 136.2 | 0.631 | 118.7 |
| 6.38 | 151.5 | 162.4 | 0.7198 | 150.0 |
| 8.34 | 187 | 192.5 | 0.7905 | 186.1 |
| 10.9 | 226 | 225.3 | 0.8434 | 225.1 |
| 14.2 | 265.5 | 260.4 | 0.8823 | 266.1 |
| 18.7 | 308.5 | 299.3 | 0.9118 | 309.8 |
| 24.3 | 353 | 338.1 | 0.9331 | 353.1 |
| 31.7 | 398.5 | 379.2 | 0.94912 | 397.4 |
| 41.3 | 442 | 421.6 | 0.96124 | 442.3 |
| 53.8 | 487.5 | 464.6 | 0.97040 | 487.8 |
| 70.1 | 531.5 | 507.8 | 0.97738 | 533.7 |
| 91.2 | 580 | 553.2 | 0.98267 | 579.6 |

Man sieht, dass die Diskrepanz zwischen der Gleichung von Szyszkowski und der Erfahrung in der Tat durch die Einführung einer Attraktionskonstante aufgehoben wird. In Tabelle 2 sind einige der von mir an Lösungen von n -Caprylsäure, n -Caprinsäure und Laurinsäure gemessenen A -Werte (in abs. Einh.) mit den nach den Gleichungen (12) und (12a) berechneten zusammengestellt. Da alle untersuchten Lösungen HCl in einer Konzentration gleich 0.070 norm. enthielten, konnte die Dissoziation der Fettsäuren vernachlässigt werden. Um die Willkür bei der Auswahl der Konstanten zu verringern, wurde in Anlehnung an Szyszkowski angenommen, dass s_∞ für alle untersuchten Säuren den gleichen Wert hat, welcher sich aus der Formel für Isocaprinsäure zu $18.65 \cdot 10^8$ berechnen lässt; die Konstanten A , die ausser s_∞ nur noch von der Temperatur abhängen, werden dadurch festgelegt. Wie man sieht, kann man durch passende Wahl der Attraktionskonstante, deren Grösse, wie es zu erwarten war,

mit der Zahl der C -Atome in der Kohlenstoffkette steigt, in allen Fällen eine genügende Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung erzielen.

Tabelle 2.

n -Caprylsäure. $t = 25^\circ$; $A = 30.7$; $B = 1.19 \cdot 10^3$; $a'' = 0.6$.

| $10^3 e$ | \mathcal{A} beob. | x | \mathcal{A} ber. |
|----------|---------------------|--------|--------------------|
| 0.073 | 1.4 | 0.114 | 1.40 |
| 0.147 | 3.05 | 0.279 | 3.05 |
| 0.294 | 8.1 | 0.692 | 7.6 |
| 0.588 | 15.0 | 0.8778 | 15.0 |
| 1.176 | 23.45 | 0.9448 | 23.55 |
| 2.352 | 32.7 | 0.9734 | 32.4 |

n -Caprinsäure. $t = 5.5^\circ$; $A = 28.7$; $B = 1.57 \cdot 10^4$; $a'' = 0.8$.

| $10^5 e$ | \mathcal{A} beob. | x | \mathcal{A} ber. |
|-----------------|---------------------|--------|--------------------|
| 0.406 | 0.7 | 0.078 | 0.9 |
| 0.812 | 2.1 | 0.226 | 2.1 |
| 1.62 | 7.9 | 0.856 | 7.3 |
| 3.25 | 14.9 | 0.9424 | 15.2 |
| 6.50 | 23.7 | 0.9736 | 23.5 |
| ges. (etwa 9:1) | 29.0 | | |

n -Laurinsäure. $t = 9.5^\circ$; $A = 29.1$; $B = 8.2 \cdot 10^4$; $a'' = 1.2$.

| $10^6 e$ | \mathcal{A} beob. | \mathcal{A} ber. |
|----------|---------------------|--------------------|
| 0.38 | 0.4 | 0.5 |
| 0.56 | 0.5 | 0.7 |
| 0.75 | 1.6 | 1.0 |
| 1.12 | 5.3 | 5.3 |
| 2.25 | 13.8 | 13.7 |
| 4.5 | 22.4 | 22.4 |

Es seien jetzt noch einige Bemerkungen über die durch die Gleichung (12) und (12a) definierten Kurven hinzugefügt:

1. Die \mathcal{A}, x -Kurven.

Alle \mathcal{A}, x -Kurven fangen bei $x = 0$ mit dem Werte $\mathcal{A} = 0$ an und endigen bei $x = 1$ mit dem Werte $\mathcal{A} = \infty$. Ist $a'' < 2 \lg e = 0,8686$, so treten auf der \mathcal{A}, x -Kurve weder Maxima noch Minima auf; ist aber $a'' > 2 \lg_{10} e$, so haben wir auf jeder Kurve ein Maximum für

$$x = \frac{a'' - \sqrt{a''^2 - 2a'' \lg e}}{2a}$$

und ein Minimum für

$$x = \frac{a'' + \sqrt{a''^2 - 2a'' \lg e}}{2a}$$

Der Kurvenanteil zwischen dem Maximum und dem Minimum, wo Δ bei steigendem x fällt, kann selbstverständlich keine reelle Bedeutung haben; es ist auch leicht zu zeigen, dass er labilen Zuständen entspricht. Wir wollen diesen Beweis hier durchführen. Einem jeden Δ -Werte, der zwischen $\Delta_{\max.}$ und $\Delta_{\min.}$ liegt, entsprechen auf der Δ, x -Kurve 3 verschiedene x -Werte, es sind also drei Schichten von verschiedener Dichte möglich, die demselben Δ -Werte entsprechen. Wir wollen jetzt die thermodynamische Koexistenzbedingung zweier solcher Schichten auffinden; es ist aber dabei bequemer von einer Δ, s -Kurve und nicht von einer Δ, x -Kurve auszugehen [siehe Fig. 4, wo eine Δ, s -Kurve nach Gleichung (12) aufgezeichnet ist, wobei $a'' = 1.2$ und $A = 30.0$ gesetzt wurde]. Wir nehmen also an, dass einem bestimmten Δ -Werte zwei verschiedene s -Werte u und v ($u > v$) entsprechen. Integriert man die Grösse Δds zwischen den Grenzen u und v , so hat man

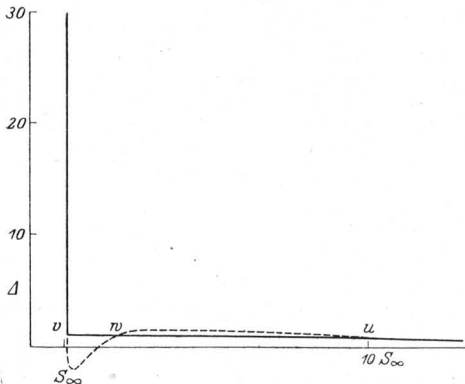


Fig. 4.

$$\int_v^u \Delta ds = - \int_v^u s d\Delta + [\Delta s]_v^u$$

$$= - RT \int_v^u d \ln c + [\Delta s]_v^u = [- RT \ln c + \Delta s]_v^u.$$

Sollen die Schichten koexistenzfähig sein, so muss $\ln c_u = \ln c_v$ und $\Delta_u = \Delta_v$ sein; wir bekommen also

$$\int_v^u \Delta ds = \Delta (u - v), \quad (13)$$

eine Bedingung, die der bekannten Maxwell-Clausiuschen Koexistenzbedingung vollkommen analog ist. Dieser Bedingung kann auf jeder Δ, s - (bzw. Δ, x -)Kurve nur ein einziges Paar von Schichten genüge tun; es ist nun leicht zu zeigen, dass die Schichten, die den zwischen diesen Grenzen liegenden s -Werten entsprechen, labil sind.

Die freie Energie Θ_1 einer Oberfläche ist nämlich nach Gibbs¹⁾ durch den Ausdruck

$$\gamma + \mu \Gamma = \gamma_0 - \mathcal{A} + \frac{\mu}{s}$$

gegeben. Nun kann dieselbe Substanzmenge, wenn $v < s < u$ ist, statt eine homogene Schicht mit einer spezifischen Oberfläche s zu bilden, in zwei Schichten mit den v und u gleichen s -Werten zerfallen. Die freie Energie dieses Gebildes ist dann gleich

$$\Theta_2 = \gamma_0 - \mathcal{A}_v + \frac{\mu_v}{s} = \gamma_0 - \mathcal{A}_u + \frac{\mu_u}{s},$$

da $\mathcal{A}_u = \mathcal{A}_v$ und μ_u gleich μ_v ist. Es ist nun leicht zu zeigen, dass $\Theta_1 - \Theta_2 > 0$, dass also letzterer Zustand der stabile ist. Betrachten wir zuerst den Fall $v < s < w$ (siehe Fig. 4). Dann haben wir:

$$\begin{aligned} \Theta_1 - \Theta_2 &= (\mathcal{A}_v - \mathcal{A}) + \frac{1}{s} (\mu - \mu_v) = (\mathcal{A}_v - \mathcal{A}) + \int_{\mathcal{A}_v}^{\mathcal{A}} s d\mathcal{A} \\ &= (\mathcal{A}_v - \mathcal{A}) + \frac{1}{s} [s\mathcal{A}]_v^s - \frac{1}{s} \int_v^s \mathcal{A} ds = \left(1 - \frac{v}{s}\right) \mathcal{A}_v - \mathcal{A}_{\xi} \left(1 - \frac{v}{s}\right), \end{aligned}$$

wo $v < \xi < s$. Daraus folgt

$$\Theta_1 - \Theta_2 = (\mathcal{A}_v - \mathcal{A}_{\xi}) \left(1 - \frac{v}{s}\right) > 0.$$

Entsprechend lässt sich der Fall $w < s < u$ erledigen²⁾.

2. Die x, c -Kurven.

Fig. 5 gibt ein Bild von der Änderung der x, c -Kurven mit steigendem a'' ; $c = 1$ bedeutet, wie auf Fig. 3, die Konzentration, welche einem $\mathcal{A} = 24.0$ abs. Einheiten entspricht.

3. Die \mathcal{A}, c -Kurven.

Eine Vorstellung von der schrittweisen Änderung der Gestalt der \mathcal{A}, c -Kurven kann man sich mit Hilfe der Fig. 3 machen. Auf Fig. 6 ist eine vollständige \mathcal{A}, c -Kurve angegeben für $a'' = 1.2$ ($c = 1$ hat wieder dieselbe Bedeutung wie auf Fig. 3 und 5); der punktierte Teil entspricht labilen Zuständen. Aus der Lage des Schnittpunktes der Kurvenäste kann man die Werte von \mathcal{A} und c (bzw. 1.0 und 0.161) und

¹⁾ Thermodynamische Studien, Gleichung (507).

²⁾ Die thermodynamische Koexistenzbedingung (13), die hier abgeleitet wurde, hat selbstverständlich mit der speziellen Form der Gleichung (12) nichts zu tun.

daraus die x -Werte ($x_1 = 0.10$, $x_2 = 0.9025$) berechnen, die den koexistierenden Schichten entsprechen.

Wir sehen also, dass Gleichung (12) und (12 a) nicht nur die experimentell beobachteten Δ, c -Kurven mit genügender Genauigkeit wiedergibt, sondern auch das Auftreten von Kondensationserscheinungen bei den höheren Gliedern vorherzusagen erlaubt. Es wäre dennoch verfehlt, besonders im Gebiete der Kondensationserscheinungen, Gleichung (12) als die exakte Zustandsgleichung der adsorbierten Schicht zu betrachten. Es hat nämlich in diesem Gebiete die Gestalt der Δ, x -Kurven nur einen recht kleinen Einfluss auf die Gestalt der Δ, c -Kurven: sehr verschiedenen Δ, x -Kurven können fast zusammenfallende Δ, c -Kurven

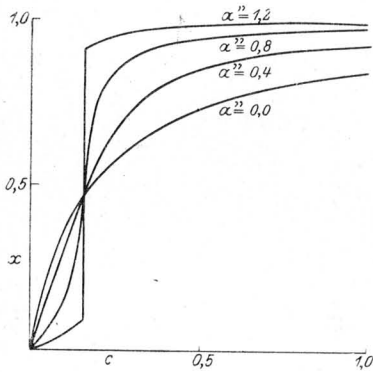


Fig. 5.

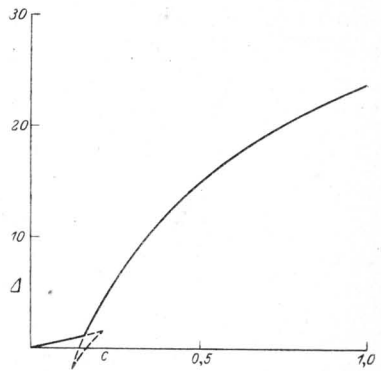


Fig. 6.

entsprechen. Da ausserdem die Genauigkeit der experimentellen Bestimmung der Δ, c -Kurven auch nur eine sehr mässige ist, so lassen sich aus den experimentell beobachteten Δ, c -Kurven keine sicheren Schlüsse über die Gestalt der Δ, x -Kurven machen. Vergleicht man aber die nach Gleichung (12) berechneten Δ, x -Kurven mit denen, die von Adam unmittelbar beobachtet wurden, so stösst man auf schlagende Widersprüche. Vor allem sind die von Adam beobachteten Dichten der gesättigten „dampfförmigen“ Schichten ganz unvergleichlich grösser als die nach Gleichung (12) berechneten. Wir wollen aber darauf nicht näher eingehen, da man das Versagen der Gleichung (12) auch an Hand von Versuchen mit Lösungen zeigen kann. Kontrahiert man nämlich schnell die Oberfläche einer Lösung, die mit einer „dampfförmigen“ Schicht bedeckt ist, in einem Verhältnisse, dass die Grösse $\frac{x_2}{x_1}$, also nach Gleichung (12) für $a'' = 1.2$ etwa 9 nicht übersteigt, so

sollte man nach der Theorie an der frisch kontrahierten Oberfläche keine merklichen \mathcal{A} -Werte beobachten. Ich habe in dieser Richtung Versuche angestellt und bei viel kleineren Kontraktionen starke Erniedrigungen der Oberflächenspannung beobachtet (siehe experimentellen Teil). Möglicherweise spielen hier Verunreinigungen der Oberfläche auch mit; es ist jedoch nicht zu bezweifeln, dass wir hier einen reellen Widerspruch vor uns haben. Aus den jüngsten Versuchen von Marcelin¹⁾ scheint zu folgen, dass diese Widersprüche nicht durch eine zweckmässigere Wahl der Zustandsgleichung (12) zu beseitigen sind, sondern dass sie einen viel tieferen Grund haben. Marcelin hat nämlich die \mathcal{A} -Werte von äusserst verdünnten „dampfförmigen“ Oleinsäureschichten gemessen und dabei gefunden, dass die Grösse \mathcal{A} s bei diesen Schichten, wie es von der Theorie auch verlangt wird, konstant ist. Rechnet man aber die zahlenmässige Grösse dieses Produktes aus, so bekommt man, worauf ich schon a. a. O. hingewiesen habe²⁾ einen Wert, der weit hinter dem theoretischen zurückbleibt (etwa $2.7 \cdot 10^9$ statt $2.4 \cdot 10^{10}$ Erg). Diese Tatsache lässt sich kaum anders deuten, als wenn man annimmt, dass die Fettsäureschicht nicht aus einzelnen frei schwimmenden Molekülen, sondern aus Molekülkomplexen, eigenartigen auf der Oberfläche schwimmenden Mizellen, besteht. Erst wenn eine Theorie ausgebaut wird, die neben den Kondensationserscheinungen auch diese Assoziationsercheinungen berücksichtigt, kann man hoffen, das gesamte Beobachtungsmaterial zwanglos zu deuten.

II. Experimenteller Teil.

Die Messungen der Oberflächenspannung der Säurelösungen wurden nach der Methode von Wilhelmy ausgeführt. Als Messkörper benutzte ich etwa 2 cm breite und 0.15 mm dicke Deckgläschen, an deren oberem Rande ein dünner Glasstiel angeschmolzen war. Letzterer wurde in ein mit Quecksilber gefülltes Glasrohr eingekittet und das Ganze auf einen Wagebalken einer analytischen Wage, statt der Schale, die man entfernte, aufgehängt. Durch Auflegen von Gewichten auf die andere Schale kann man das Gewicht des Messkörpers genau kompensieren; taucht man das Deckgläschen in die untersuchte Flüssigkeit jetzt ein, so muss man, um den Zeiger der Wage auf den Nullpunkt zu bringen auf die andere Schale ein $2(e + d)\gamma - P$ gleiches Gewicht auflegen, wo e die Breite, d die Dicke des Deckgläschens und P das Gewicht des von dem Deckgläschen verdrängten Wassers ist. Letztere

¹⁾ Compt. rend. **178**, 1079; **179**, 33 (1924).

²⁾ Kolloidzeitschr. **35**, 342 (1924).

Grösse ist nur als ein Korrektionsglied zu betrachten, das übrigens bei der Bestimmung von γ -Werten gänzlich verschwindet, da die Dichte der untersuchten Lösungen der Dichte des Lösungsmittels praktisch gleich war und die Höhe der Lösungsoberfläche streng konstant gehalten wurde. Das Deckgläschen wurde möglichst tief in die Flüssigkeit eingehängt, um die freie von der Lösung nicht bedeckte Glasoberfläche klein zu machen. Sorgt man für peinlichste Sauberkeit der Gefässe und des Deckgläschens und für Staubausschluss, dann ergibt die Methode sehr brauchbare und konstante Zahlen, so fand ich für Wasser bei 18° im Durchschnitt $\gamma = 73.3$, während nach Volkmann $\gamma = 72.9$ zu setzen ist; bei Differentialbestimmungen wird man mit einem etwa 0.2 abs. Einh. nicht übersteigenden Fehler rechnen können¹⁾. Die untersuchten Lösungen befanden sich immer in demselben etwa 600 ccm fassendem Glase, die Auffüllung geschah mittels einer Spritzflasche. Alle Lösungen wurden mit *HCl* bis etwa 0.070 norm. angesäuert. Im Falle der Caprylsäurelösungen stellt sich die Oberflächenspannung praktisch momentan, im Falle der Caprinsäure binnen 10 bis 15 Minuten, im Falle der Laurinsäure binnen einiger Stunden ein. Dies ist nicht verwunderlich, da die zur Ausbildung der adsorbierten Schicht notwendige Menge Laurinsäure zum Teil aus einer Tiefe von mehreren Millimeter kommen muss. Man beobachtet in diesem Falle sehr charakteristische Zeitkurven der Oberflächenspannung, von denen hier eine angeführt werden soll. Der flache Anfangsteil der Kurve steht in vollkommener Übereinstimmung mit den Forderungen der Theorie.

Tabelle 3.

$$c = 1.5 \cdot 10^{-6} \text{ norm.}; t = 19.7^\circ.$$

| Zeit | γ |
|------------|----------|
| 0 Min. | 72.5 |
| 30 " | 72.5 |
| 1 Std. — " | 70.8 |
| 2 " 50 " | 67.7 |
| 5 " 50 " | 67.0 |
| 6 " 30 " | 66.8 |
| 22 " 50 " | 66.1 |

¹⁾ Diese Methode hat von der in der letzten Zeit mehrfach benutzten Abreissmethode [siehe z. B. L. du Nouy, Biochem. Zeitschr. **155**, 113 (1925)] den Vorteil, dass hier die bei der Abreissmethode unvermeidliche Dehnung der Oberfläche im Moment der Messung vermieden wird; andererseits hängen aber die bei der Abreissmethode erhaltenen Resultate nicht vom Randwinkel ab, wie das bei der Methode von Wilhelmy der Fall ist. Es wäre sehr interessant, beide Methoden an einem und demselben Objekte zu vergleichen.

Die Fettsäuren wurden durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol und Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Die gereinigten Produkte hatten folgende Schmelzpunkte: Laurinsäure 43.5°; Caprinsäure 30.3° bis 31.1°; Caprylsäure 14° bis 14.5°. Ausser den im theoretischen Teil angegebenen, wurden von mir noch folgende \mathcal{A}, c -Kurven aufgenommen¹⁾:

Tabelle 4.

| Laurinsäure $t = 18^\circ$ | | Laurinsäure $t = 29^\circ$ | | Caprinsäure $t = 25^\circ$ | |
|--------------------------------------|---------------|----------------------------|---------------|----------------------------|---------------|
| $10^6 c$ | \mathcal{A} | $10^6 c$ | \mathcal{A} | $10^5 c$ | \mathcal{A} |
| 0.312 | 0.1 | 0.77 | 0.32 | 0.43 | 0.50 |
| 0.625 | 0.2 | 0.96 | 0.80 | 0.87 | 1.28 |
| 0.936 | 1.7 | 1.93 | 6.36 | 1.73 | 4.57 |
| 1.25 | 4.3 | 3.87 | 14.60 | 3.46 | 11.67 |
| 2.5 | 12.4 | 7.75 | 24.15 | 6.92 | 19.95 |
| 5.0 | 21.8 | | | 21.3 | 35.34 |
| ges. (ca. $5.8 \cdot 10^{-6}$; 23.7 | | | | | |

Wir wollen jetzt kurz andeuten, wie aus den experimentell bestimmten \mathcal{A}, c -Kurven die Konstanten der Gleichung (12) und (12 a) ermittelt wurden. Diese Gleichungen lauten:

$$\mathcal{A}' = \frac{\mathcal{A}}{A} = -\lg(1-x) - a''x^2$$

$$c' = Bc = \frac{x}{1-x} 10^{-2a''x}$$

Es sei nun $x_{0.8}$ die Wurzel der Gleichung $\mathcal{A}' = 0.8$, $c'_{0.8}$ der entsprechende c' -Wert und $c'' = c' : c'_{0.8}$. Es wurde eine Schar von \mathcal{A}', c'' -Kurven auf Millimeterpapier aufgezeichnet, die verschiedenen a'' -Werten entsprachen; sämtliche Kurven dieser Kurvenschar gehen durch den Punkt $\mathcal{A}' = 0.8$; $c'' = 1$. Die Konstante A ist $\frac{RT}{0.434 s_\infty}$ gleich; es wurde angenommen, dass die Grösse s_∞ für alle untersuchten Säuren denselben Wert hat. Diese Annahme, die für den Fall der von Szyszkowski untersuchten Säuren sich streng beweisen lässt, ergibt für die höheren Glieder jedenfalls eine brauchbare Annäherung. Ich setzte also A der Konstante b in der Gleichung von Szyszkowski gleich, also auf absolute Einheiten umgerechnet, etwa 30.0 bei 18°²⁾. Die Berechnung gestaltete sich nun folgendermassen: Ich dividierte die

1) Die Fig. 2 und 3 wurden nach den Laurinsäuredaten bei 18° berechnet.

2) Es ist bei Szyszkowski $b = 411$ und $\gamma_0 = 1000$, also $A = 0.411 \cdot 72.87 = 29.95$; $s_\infty = 18.6 \cdot 10^8$; $S_\infty = 30.7 \cdot 10^{-16}$; $\Gamma_\infty = 5.38 \cdot 10^{-10}$.

beobachteten \mathcal{A} -Werte mit A und bestimmte graphisch den c -Wert ($c_{0.8}$), bei dem $\frac{\mathcal{A}}{A} = \mathcal{A}' = 0.8$ ist. Wenn man nun sämtliche c -Werte durch $c_{0.8}$ dividiert, bekommt man aus den experimentellen \mathcal{A}, c -Kurven eine \mathcal{A}', c'' -Kurve; zeichnet man letztere in die Kurvenschar der \mathcal{A}', c'' -Kurven ein, so kann man aus ihrer Lage die Konstante a'' mit genügender Genauigkeit bestimmen. Jetzt kann man aus der Gleichung (12) die Grösse $x_{0.8}$ und daraus mit Hilfe der Gleichung (12a) die Grösse $c'_{0.8}$ berechnen; das Verhältnis $c'_{0.8} : c_{0.8}$ gibt uns die Konstante B .

Die Versuche mit kontrahierten Oberflächen wurden wie folgt ausgeführt. Die untersuchte Lösung wurde in einen konischen Kolben mit seitlich angeschmolzenen Glaskugeln, nach der Art eines Freseniuschen Absorptionsrohres, eingefüllt. Die obere Glaskugel mündete in ein Glasrohr, welches mit einem Kautschukschlauch mit Quetschhahn verschlossen werden konnte. Die Flüssigkeit wurde in die Glaskugeln eingesaugt, der Quetschhahn verschlossen und das ganze 24 Stunden ruhig stehen gelassen, damit sich die Oberflächenschicht vollständig ausbilden konnte. Dann wurde der Messkörper in den Kolben eingehängt, der Hahn geöffnet und 30 Sekunden später die (rasch ansteigende) Oberflächenspannung der kontrahierten Oberfläche bestimmt. Das Verhältnis der von der adsorbierten Schicht vor und nach der Kontraktion bedeckten Oberflächen lässt sich nicht genau angeben, da auch ein Teil der Glasoberfläche von dieser Schicht bedeckt wird. Eine gewisse Vorstellung von diesem Verhältnisse bekommt man, wenn man einfach die freien Oberflächen der Flüssigkeit vor und nach der Kontraktion vergleicht. Es sei hier eine Versuchsserie angeführt; in diesem Falle betragen die Oberflächen 30 qcm bzw. 20.5 qcm. Die \mathcal{A}_1 -Werte beziehen sich auf die nichtkontrahierte, die \mathcal{A}_2 -Werte auf die kontrahierte Oberfläche.

Tabelle 5.

| $10^6 c$ | \mathcal{A}_1 | \mathcal{A}_2 |
|----------|-----------------|-----------------|
| 0.36 | 0.08 | 0.21 |
| 0.48 | 0.36 | 0.88 |
| 0.60 | 0.40 | 1.82 |
| 0.72 | 0.43 | 3.5 |
| 0.84 | 0.57 | 7.8 |
| 0.96 | 1.18 | 16.3 |
| 1.20 | 3.00 | 21.1 |
| 1.44 | 4.30 | 25.4 |
| 1.80 | 5.56 | 24.9 |

Zusammenfassung.

Es wurden die Kapillarkurven der Lösungen von Caprylsäure, Caprinsäure und Laurinsäure nach der Methode von Wilhelmy gemessen. Es wurde gezeigt, dass die Abweichung der Gestalt der Kapillarkurven dieser Säuren von der, die bei den niedrigeren Fettsäuren beobachtet wird, durch das Auftreten von Attraktionskräften und schliesslich von Kondensationserscheinungen in der adsorbierten Schicht zu erklären ist; mit anderen Worten, die Schichten, die durch Adsorption aus den Lösungen dieser Säuren entstehen nähern sich in ihrem Verhalten den monomolekularen Schichten, die die unlöslichen Säuren (von Myristinsäure an) auf der Wasseroberfläche bilden. Durch Einführung eines Gliedes, welches der gegenseitigen Attraktion der adsorbierten Moleküle Rechnung trägt, lässt sich die Gleichung von Szyszkowski in eine Gleichung umgestalten, welche alle beobachteten Kapillarkurven mit genügender Genauigkeit wiedergibt. Eine vollständige Theorie müsste aber neben den Kondensationserscheinungen noch die Bildung von Molekülaggagaten in der Oberflächenschicht berücksichtigen.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist im Jahre 1920 im physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Odessa ausgeführt worden.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie.

März 1925.