

Einige Bemerkungen zur Theorie der Adsorption und Verteilung.

Von

A. Frumkin.

(Eingegangen am 13. 5. 25.)

Wenn sich eine Substanz zwischen zwei Phasen verteilt, so ist der Verteilungskoeffizient k gleich $e^{\frac{W}{RT}}$, wo W die Arbeit ist, die beim Überführen eines Mols der Substanz aus der einen Phase in die andere gewonnen wird. Bezeichnen wir mit W_{CH_2} die Arbeit, die einer CH_2 -Gruppe entspricht, so muss für die Glieder einer homologen Reihe in erster Annäherung die Beziehung

$$W_n = W_1 + (n - 1) W_{CH_2}$$

gelten, wenn W_n die dem n -ten Gliede entsprechende Arbeit ist. Die Grösse W_n wird also mit der Länge der Kette in arithmetischer und die Grösse k in geometrischer Progression wachsen, und zwar muss in allen homologen Reihen der Quotient dieser Progression denselben Wert haben.

Wendet man diesen Gedankengang auf die Verteilung zwischen Flüssigkeitsinnern und Oberflächenschicht an, wie das von Langmuir¹⁾ gemacht wurde, so bekommt man die bekannte Regel von Traube über das Ansteigen der Adsorbierbarkeit in homologen Reihen; auf die Verteilung zwischen zwei Phasen wurde diese Betrachtungsweise soviel ich weiss, noch nicht ausgedehnt²⁾. In der Literatur sind einige

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1894 (1917).

²⁾ Fühner [Ber. **57**, 510 (1924)] hat auf eine der Traubeschen Regel analoge Beziehung für die Abnahme der Wasserlöslichkeit in homologen Reihen hingewiesen, ohne eine theoretische Deutung zu geben. Es ist leicht die Bedingungen anzugeben, von denen die Gültigkeit einer solchen Regelmässigkeit abhängt; an dem bekannten Beispiele der

Versuchsreihen angegeben, die die Prüfung dieser Beziehung gestatten. Sie sind hier zusammengestellt:

Wasser | Baumwollsaamenöl¹⁾.

	<i>k</i>	
CH_3OH	103.6	} 3.66 4.42 3.77 3.62
C_2H_5OH	28.3	
C_3H_7OH	6.41	
iso- C_4H_9OH	1.70	
iso- $C_5H_{11}OH$	0.47	

Dampfraum | Wasser 100°³⁾.

	<i>k</i>	
CH_3OH	10.9	} 0.71 0.73 0.50 0.83
C_2H_5OH	15.4	
C_3H_7OH	20.9	
C_4H_9OH	41.5	
iso- $C_5H_{11}OH$	49.6	

Wasser | Benzol²⁾.

	<i>k</i>	
CH_3COOH	18.2	} 5.16 3.85 3.47 4.32
C_2H_5COOH	3.57	
C_3H_7COOH	0.929	
C_4H_9COOH	0.0268	
$C_5H_{11}COOH$	0.0062	

Dampfraum | Wasser 100°⁴⁾.

	<i>k</i>	
$HCOOH$	0.38	} 0.60 0.50 0.64 0.56
CH_3COOH	0.69	
C_2H_5COOH	1.28	
C_3H_7COOH	2.00	
C_4H_9COOH	3.57	

Die sich auf die Verteilung zwischen Dampfraum und Wasser beziehenden Daten erlauben einen Schluss zu ziehen, der für die Theorie der Adsorption wesentlich ist. Aus diesen Daten folgt nämlich, dass bei der Überführung einer CH_2 -Gruppe aus der Flüssigkeit in den Dampfraum bei 100° von den Kohäsionskräften eine etwa $-RT \ln 0,62$, also 350 kleinen Kalorien gleiche Arbeit W geleistet wird. Nun folgt aus den Messungen von Rehbinder⁵⁾, der die Oberflächenspannungen von Fettsäurenlösungen bis zu 100° gemessen hat, dass die Adsorbierbarkeit von Buttersäure diejenige von Propionsäure bei 100° um das

zweibasischen Säuren sieht man, dass diese Bedingungen jedenfalls nicht immer erfüllt sind. Dagegen muss ganz allgemein das Verhältnis der Löslichkeiten in zwei Lösungsmitteln sich in einer homologen Reihe in geometrischer Progression ändern.

¹⁾ Wroth und Reid, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2316 (1916).

²⁾ Brown und Bury, Journ. Chem. Soc. **123**, 2430 (1923). Die Fettsäuren sind in Benzol assoziiert und der Verteilungssatz gilt in seiner einfachsten Form nicht; es wurden die k -Werte verglichen, die einer 0.1 norm. Konzentration in der Benzolphase entsprechen.

³⁾ Ann. chim. et phys. (5) **14**, 310 (1878).

⁴⁾ Ann. Inst. Pasteur **9**, 267 (1895); vgl. auch Upson, Plum und Schott, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 731 (1917).

⁵⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **111**, 447 (1924).

2.4 fache übersteigt, woraus sich die Adsorptionsarbeit W' , die geleistet wird, wenn die zwischen den Wassermolekülen wirkende Kohäsionskräfte eine CH_2 -Gruppe aus dem Lösungsinnern auf die Oberfläche uspressen, zu 650 Kalorien berechnen lässt. Subtrahiert man W W' , so bekommt man $W'' = 300$ Kalorien, die Arbeit, die gegen Oberflächenkräfte geleistet werden muss, wenn man eine CH_2 -Gruppe von der Oberfläche in den Gasraum bringen will. Diese Arbeit ist positiv, die Kohlenstoffkette wird also von der Wasseroberfläche angezogen, woraus folgt, dass die Kette auf der Oberfläche flach liegen muss, solange dazu genügend Platz vorhanden ist. Dieses beweist die Richtigkeit der ursprünglichen Langmuirschen Vorstellung, die später von Adam¹⁾ bezweifelt wurde. Für Zimmertemperatur kann man die Rechnung nicht quantitativ durchführen, da die Dampfdrucke von Fettsäuren über ihren wässerigen Lösungen bei dieser Temperatur nicht bekannt sind; aus der Zunahme der Wasserlöslichkeit bei Zimmertemperatur in der Reihe Methan—Äthan—Propan kann man aber schliessen, dass in diesem Falle W negativ und W'' also sogar noch grösser als W' ist.

¹⁾ Proc. Roy. Soc. A **101**, 527 (1922).

Moskau, Karpow-Institut für Chemie.