Das Gesetz der Abnahme der Adsorptionskraft bei zunehmender Dicke der adsorbirten Schichten

von

W. Müller-Erbach in Bremen.

Aus einer früheren Untersuchung¹ über den Dampfdruck des von Thonerde, Eisenoxyd und Kobaltoxyd adsorbirten Wassers ergab sich mit ausreichender Übereinstimmung unter den einzelnen Versuchen das allgemeine Gesetz, dass die Stärke der Adhäsion ebenso wie diejenige der in die Ferne wirksamen Kräfte mit der Vergrößerung der Angriffsfläche nach dem Quadrate der Abstände abnimmt. Über die absoluten Entfernungen der adsorbirten Schichten liessen sich dabei nach wiederholten Erörterungen² nur Grenzen angeben, die Verhältnisse der Abstände verschiedener Schichten konnten dagegen genauer berechnet werden. Ich habe eine solche Rechnung auf zweierlei Weise ausgeführt, nach der einen Methode, die ich in der folgenden Abhandlung vorzugsweise benutzt habe, ist vorausgesetzt, dass bei der im Vergleiche zu ihrer Grundfläche geringen Dicke der Schichten von dem Unterschiede der Flächenausdehnung in verschiedener Höhe derselben abgesehen werden kann, so dass die Dicke der Schichten einfach dem Procentgehalt an adsorbirtem Dampf proportional angenommen ist. Diese Voraussetzung kann meines Erachtens von der Wirklichkeit nicht viel abweichen; der thatsächlich dadurch veranlasste Fehler besteht darin, dass er die äusseren Schichten gegen die inneren etwas zu entfernt erscheinen lässt. Meine zweite Berechnung der Abstände, die zum Vergleiche ebenfalls dreimal angewandt ist, berücksichtigt auch die grössere Flächenausdehnung in den entfernteren Schichten, sie ergibt in den ausgeführten Versuchsreihen allgemein eine noch bessere Übereinstimmung mit dem behaupteten Gesetze als sie

¹ Wied. Ann. XXVIII, 684. 1886.

² Exner's Rep. 21, 542. 1885.

aus der genannten anderen Voraussetzung hervorgeht, ich habe aber trotzdem der letzteren für den Zweck der vorliegenden Abhandlung den Vorzug gegeben, weil sie die einfachere ist.

Dass die adsorbirten Dämpfe als aussen liegende Schichten angesehen werden müssen und nicht in das Innere der adsorbirenden Stoffe eindringen, konnte ich dadurch bestimmt nachweisen, dass der von verschiedenen Körpern adsorbirte Schwefelkohlenstoff sich sofort in Tropfenform abschied, wenn jene Körper ins Wasser geworfen wurden.¹

Als Mass für die Energie der Adhäsion habe ich diejenige Temperaturdifferenz angesehen, um welche man eine Flüssigkeit abkühlen muss, damit sie dieselbe Spannung annimmt wie sie durch Adsorption ihres Dampfes hervorgerufen wird. Die Temperaturenniedrigung gibt dann diejenige Zahl von Wärmeeinheiten an, welche auf die adsorbirte Flüssigkeit dieselbe Wirkung ausübt wie die Adsorption und kann deshalb als gleichwerthig angesehen werden.

Die Messung der Dampfspannungen geschah durch Vergleichung der aus zwei als gleich erprobten Kugelröhren entweichenden Dämpfe, wenn die eine Kugelröhre die freie Flüssigkeit, die andere den mit Dampf beladenen Körper enthielt. Diese Messungsmethode ergab für einige gesättigte Salzlösungen mit den durch statische Messungen gefundenen ganz übereinstimmende Resultate.² Für Schwefelsäure von grösserem Wassergehalt wurden ebenfalls mit den bekannten von Regnault angegebenen Zahlen ziemlich übereinstimmende Werthe erhalten, für die concentrirtere Säure aber waren die durch Verdunstung gefundenen Zahlen durchschnittlich etwas kleiner. Die Ursache davon beruht wahrscheinlich auf der Verminderung des Dampfdruckes im luft-erfüllten Raume, denn wenn man nach den Beobachtungen Regnault's an Gemengen von Wasserdampf und Stickstoff eine Erniedrigung von 0·6 mm für den Wasserdampf im luft-erfüllten Raume voraussetzt,³ so ergeben sich aus meinen Bestim-

¹ Verhdlg. d. phys. Ges. Berlin, 1885, Nr. 4.

² Neuerdings noch fand B. Bozeboom für die gesättigte Chlorcalciumlösung bei 16° 0·344, während ich früher 0·34 dafür angegeben hatte. (Trav. Chim. des Pays. Bas VIII., 1. 53, 1889.)

³ Ann. chem.-phys. (3), 15, 13.

mungen¹ für alle Concentrationen der Säure mit den statisch gemessenen übereinstimmende Spannungen, die Abweichungen fallen sogar meist in die entgegengesetzte Richtung der früheren. Für geringe Werthe des Dampfdruckes, wie sie einige Schichten von adsorbirten Dämpfen ebenfalls zeigen, muss sich die gleiche Abweichung in der relativen Spannung bemerklich machen, und ich habe desshalb der genaueren Einsicht wegen für eine der nachstehend mitgetheilten Reihen die unmittelbar beobachteten Spannungen in jenem Sinne umgerechnet. Da jedoch das Hauptresultat dadurch nicht geändert wird, so ziehe ich es vor, für gewöhnlich die durch die Beobachtung direct gefundenen Zahlen selbst mitzutheilen.

Der Dissociationsdruck einiger wasserhaltiger Salze führte zwar auf geringere Werthe als die statische Messung, aber die aus der vergleichenden Verdunstung erhaltenen Zahlen erwiesen sich sehr constant und besser untereinander übereinstimmend als die anderen, ausserdem aber konnte in der Atmosphäre der zur Verdunstung gebrachten Körper aus dem Thaupunkt der dynamisch bestimmte Dampfdruck direct nachgewiesen werden.² Die Verdunstung hörte auf, wenn der verdunstende Körper in die Atmosphäre einer Schwefelsäure gebracht wurde, welche einen, auch statisch gemessenen, Dampfdruck von gleicher Grösse besass. In abgeschlossenen Gefässen bewegte sich dabei der Wasserdampf regelmässig nach Massgabe des von mir gefundenen Druckes in vorherbestimmbarer Weise von den wasserhaltigen festen Körpern zur Schwefelsäure oder umgekehrt³.

Die Diffusion des Wasserdampfes aus zwei in der angegebenen Weise aufgestellten Glasröhren erfolgt so gleichmässig, dass nach speciellen Versuchen bei absichtlich recht abweichenden Dimensionen der Röhren die Gewichtsverluste im Laufe von sieben Tagen die Verhältnisse ergaben: 1 : 3·20—3·21—3·20—3·19 und 1 : 4·92 bis 1 : 4·98. Dabei wurden die Wägungen in Zwischenräumen von einem oder zwei Tagen ausgeführt, die Temperatur war veränderlich, aber für beide Röhren möglichst gleich gehalten.

¹ Wied. Ann. XXV, 359.

² Exner's Rep. XXIV, 583.

³ Zeitschr. phys. Chem., II, 3, 113.

Die Verdunstung des leichter flüchtigen Schwefelkohlenstoffs erwies sich noch gleichmässiger, da ich mit demselben in einer der vorigen ähnlichen Versuchsreihe die Verhältnisse: $1:1\cdot0223$ — $1\cdot0211$ — $1\cdot0218$ — $1\cdot222$ und $1\cdot0217$ erhielt. Die aus dem Dampfdruck und der Diffusionsconstante berechneten Gewichtsverluste solcher Röhren stimmten mit den wirklich beobachteten Verlusten sehr genau überein,¹ daher kann man umgekehrt mit derselben Sicherheit aus dem Gewichtsverluste den Dampfdruck bestimmen. — Die Zuverlässigkeit der von mir angewandten Messungsart der Dampfspannung ist deshalb unzweifelhaft.

Die von mir gegen Erwarten in der früheren Untersuchung gefundene und bereits erwähnte Gesetzmässigkeit in der Dampfspannung der adsorbirten Wasserschichten lässt sich annähernd aus den barometrischen Messungen des Dampfdrucks der Wasserhaut auf verschiedenen Glassorten von E. Warburg und T. Ihmori² ebenfalls nachweisen. Nach den Beobachtungen von Jamin und Bertrand³ halten feste Körper auch unter der Luftpumpe beträchtliche Mengen von Gasen zurück und um so mehr, je leichter das Gas zu verdichten ist. Es lässt sich daher nach diesen und anderen Versuchen mit Bestimmtheit erwarten, dass bei den Beobachtungen von Warburg und Ihmori der adsorbirte Wasserdampf durch das von ihnen angewandte Evacuiren nur theilweise entfernt wurde. Berechnet man nun für zwei Schichten unter der vorläufigen Annahme von der Abnahme der Anziehungsenergie nach dem Quadrate des Entfernungsverhältnisses den dabei vorauszusetzenden Rest von Wasser, den die Luftpumpe zurücklässt, so findet man für andere Schichten in derselben Versuchsreihe eine dem gleichen Gesetze entsprechende Abnahme, wenn man den gleichen Rest an bleibendem Wasser voraussetzt. So erhält man z. B. für die Versuchsreihe:

Temperatur	Spannungs- abnahme v	Nach v be- rechnete Wär- meeinheiten	Gewichts- theile
$15\cdot88^\circ$	0·88	1·0	10
$16\cdot13^\circ$	1·69	2·07	7
$16\cdot28^\circ$	4·76	6·5	2

¹ Verhdl. d. phys. Ges. Berl. Nr. 5, S. 36.

Wied. Ann. XXVII, 504, 1886.

³ Compt. rend. 36, 994 (1853).

aus den beiden letzten Beobachtungen nach der Gleichung $\left(\frac{7+x}{2+x}\right)^2 = 3 \cdot 14$ einen unter der Luftpumpe bleibendem Rückstand von 4·5 Gewichtstheilen Wasser und dann durch die Gleichung $\left(\frac{10+4 \cdot 5}{2+4 \cdot 5}\right)^y = 6 \cdot 5$ den Exponenten $y = 2 \cdot 3$. Bei der Schwierigkeit des Gegenstandes erscheint mir auch diese Annäherung beachtenswerth, und es kann dabei nicht befremden, dass die Wasserreste in den verschiedenen Versuchsreihen jener Abhandlung je nach der Art des benutzten Glases ganz verschieden ausfallen, denn die überhaupt aufgenommenen Wassermengen unterscheiden sich für die betreffenden Glassorten in ähnlicher Weise. Auch hier zeigen natürlich die einzelnen Schichten des adsorbirten Dampfes um so grössere Abweichungen von dem berechneten Dampfdruck, je näher sie aneinander liegen.

Es fragte sich nun, ob die behauptete Regelmässigkeit in der Veränderung der Dampfspannung auch bestehen bliebe, wenn der Dampfdruck bei wesentlich abweichender Temperatur beobachtet würde, namentlich aber erschien es wichtig zu prüfen, ob andere Dämpfe nach der Adsorption mit dem Wasserdampf in ihrem Verhalten übereinstimmen, oder ob es sich nur um die specielle Eigenschaft eines einzelnen Stoffes handelte. Zur Beantwortung dieser Fragen wurde zunächst der Dampfdruck des adsorbirten Wassers in höherer als der gewöhnlichen Lufttemperatur gemessen. Da ich früher¹ nachgewiesen hatte, dass die aus der relativen Dampfspannung berechnete Zahl von Centesimalgraden, um welche man Wasser unter die Versuchstemperatur abkühlen muss, damit es die beobachtete Spannung des adsorbirten Wassers annimmt, für Temperaturen von 12° bis zu 59° und bei demselben Procentgehalt an adsorbirtem Wasser nur wenig abweicht, also von der Temperatur unabhängig ist, so konnten die bei verschiedenen Wärmegraden erhaltenen Resultate unmittelbar benutzt werden. Trotzdem habe ich meistens für dieselbe Versuchsreihe die Temperatur in engeren Grenzen gehalten, um die Beobachtungen möglichst unbedingt als gleichartig ansehen zu können. Bei den Temperaturen nahe an 60° ist zu

¹ Exner's Rep. XXII, 540.

beachten, dass an dieser Grenze die Spannungen nach meiner Versuchsanordnung nicht mehr so genau gemessen werden, als bei niedrigeren Temperaturen.

Der Procentgehalt an Wasser wurde durch späteres Ausglühen der Oxyde ermittelt, und wenn auch besonders Thonerde geringe Wasserreste hartnäckig zurückhält, so erhielt ich doch durch anhaltendes Erhitzen derselben bis zum Erweichen von schwer schmelzbarem Glase schliesslich unveränderliche Gewichte und der dabei noch gebliebene Rückstand war jedenfalls relativ nicht bedeutend, so dass in der Angabe des Procentgehaltes ein grösserer Fehler nicht vorkommen kann. Ein geringer Mehrbetrag an Wasser würde, speciell in den mitgetheilten Beobachtungsreihen für Thonerde, das behauptete Gesetz nur noch deutlicher hervortreten lassen. Adsorbirter Schwefelkohlenstoff, der ebenfalls zu weiteren Versuchen benutzt ist, liess sich durch Erhitzen leicht austreiben, während von Benzol ein Theil durch Thonerde derartig gebunden wurde, dass es durch blosses Erhitzen gar nicht zu entfernen war und schliesslich auf der Thonerde eine Zersetzung erfuhr, so dass diese geschwärzt wurde. Erst durch Erhitzen unter vollem Zutritt von Luft konnte die dunkle Färbung beseitigt werden, und es zeigte sich dann das frühere Gewicht der Thonerde hergestellt.

Die zu dem ersten Versuche benutzte Thonerde hatte ein Gewicht von 0.284 g und ausserdem 12.4 Procent dieses Gewichts an Wasser aus feuchter Luft aufgenommen.

Mittlerer Procentgehalt	Entfernung der Schichten	Durchschnittstemperatur	Relative Spannung	Aus der Spannung berchn. Wärmeinheiten	Exponenten des Entferungsverhältnisses
10.9	1.85	27.3°	0.33	17.7	2.0
9.5	1.61	27.3°	0.22	23.7	2.0
8.7	1.47	26.8°	0.12	31.7	1.7
8.2	1.39	29.5°	0.074	38.7	1.4
7.7	1.30	29.6°	0.06	41.2	1.5
6.8	1 15	48.0°	0.06	46.8	1.9
5.9	1	54.3°	0.025	60.5	—
5.4	0.92	51.0°	0.01	70.5	1.7

In dieser Tabelle ist der Abstand der vorletzten Schicht als Einheit gesetzt und man erhält dabei 1·74 als mittleren Werth der als constant hervortretenden Exponenten. Geht man von anderen Schichten aus, so wird das Gesamtergebnis dadurch wenig beeinflusst, einige Exponenten werden kleiner, andere grösser. Nimmt man die Entfernung der letzten Schicht als Einheit an, so erhält man fast genau dieselben Zahlen wie vorher.

Nachdem die für die vorstehende Versuchsreihe benutzte Thonerde entwässert und längere Zeit geglüht war, wurde sie von Neuem an feuchter Luft mit Wasserdampf beladen und zeigte nun die folgenden Werthe:

Procent- gehalt	Temperatur	Relative Spannung	Wärme- einheiten	Exponenten
11·02	42·5°	0·55	11·3	2·0
8·1	48·7°	0·21	28·1	1·5
5·9	47·0°	0·08	42·5	1·7
5·0	49·3°	0·019	62·0	1·2
4·6	47·9°	0·013	66·0	1·7
4·2	45·5°	0·005	76·1	—

Durch das Erhitzen hatte die Thonerde also an Adsorptionskraft verloren, wie es ja bekannt ist, aber der Durchschnitt der Exponenten ist nicht wesentlich geändert und 1·62 geblieben. Betreffs der einzelnen Resultate ist zu beachten, dass bei den geringsten Spannungen, deren Bestimmung wegen des starken Ansaugens von Feuchtigkeit durch die mehr entwässerte Thonerde beim Herausnehmen aus der Versuchsflasche am schwierigsten wird, auch die Abweichungen am grössten ausfallen. Berechnet man die Abstände der Schichten des adsorbirten Wasserdampfes ohne Vernachlässigung ihrer seitlichen Zunahme nach der zweiten der oben erwähnten Methoden, so erhält man die nachstehenden, etwas veränderten Abstände und grössere Exponenten.

Entfernung der Schichten	Exponenten der Entfernungsverhältnisse
2·43	2·2
1·83	1·7
1·38	1·8
1·18	1·3
1·09	1·7
1	—

Auch Eisenoxyd, das durch Ausfällen mit Ammoniak und längeres Glühen dargestellt war, wurde auf ähnliche Weise in höherer Temperatur untersucht. 1·521 g desselben hatten 2·05% Wasserdampf aufgenommen und ergaben die folgenden Werthe:

Procent gehalt	Temperatur	Relative Spannung	Wärme- einheiten	Exponenten
1·39	56·7°	0·39	18·6	1·7
0·91	57·8°	0·128	38·1	1·7
0·69	53·9°	0·02	63·1	1·7
0·65	52·7°	0·017	64·7	2·0
0·59	55·1°	0·0054	79·3	1·9
0·545	68·0°	0·003	92·4	—

Der Durchschnitt der Exponenten beträgt 1·8. Ein zweiter Versuch mit 1·347 g desselben Eisenoxyds führte auf denselben Durchschnitt der Exponenten bei etwas abweichenden Einzelwerthen.

Procent gehalt	Temperatur	Relative Spannung	Wärme- einheiten	Exponenten
1·85	37·7°	0·59	9·4	1·7
1·485	29·3°	0·47	12·5	1·8
1·22	30·6°	0·32	18·4	1·8
1·00	34·5°	0·18	27·8	1·6
0·77	32·6°	0·08	38·4	2·3
0·68	31·4°	0·029	50·5	—

Unter der Annahme, dass die von Regnault für gewöhnliche Luftwärme beobachteten geringen und schwankenden Verminderungen des Dampfdruckes im luftgefüllten Raume in ähnlicher Weise für höhere Temperaturen giltig sind, wurden die vorstehenden Spannungen, Wärmeeinheiten und Exponenten in die folgenden umgeändert.

Relative Spannungen	Wärmeeinheiten	Exponenten
0·596	9·0	1·6
0·48	12·1	1·7
0·34	17·8	1·6
0·195	26·3	1·5
0·096	35·8	1·9
0·046	45·0	—

Die Spannungsverminderung ist dabei allgemein $= 0.6 \text{ mm}$, obgleich sie erfahrungsmässig bei vermindertem Dampfdruck geringer ist. Trotz dieser ungünstigen Annahme ist der Durchschnitt der Exponenten nur auf 1.7 zurückgegangen. Berechnet man die Abstände der Schichten auch in diesem Falle nach der zweiten Methode, so erhält man für ihre Verhältnisse die Reihe $2.66—2.14—1.67—1.41—1.12—1$ und die Exponenten $1.7—1.7—1.8—1.6—2.0$ mit dem mittleren Werthe 1.8 .

Wurden grössere Wassermengen, z. B. von grösserem Gewicht als dem des Eisenoxyds selbst, mit demselben in die Kugelhöhre gebracht, so war die Dampfspannung dieses Wassers natürlich ganz ungeschwächt. Es musste also an irgend einer Grenze des Procentsatzes die Einwirkung des Eisenoxyds zuerst sich bemerklich machen. Um diese zu erkennen, gab ich zu 1.520 g Eisenoxyd 10% Wasser, das ich durch Erwärmen möglichst gleichmässig vertheilte und fand dann zunächst den unveränderlichen Dampfdruck 0.96 bis 0.98 . Bei einem Wassergehalt von 5.7% fand ich denselben zum ersten Male wesentlich vermindert, bei 4.1% war er bereits auf 0.76 gesunken und nun begann ich mit der folgenden regelmässigen Messung:

Procentgehalt	Durchschnitts-temperatur	Relative Spannung	Wärme-einheiten	Exponenten
$2.89 (3.16)$	27.1°	0.72	5.5	$1.9 (1.93)$
$2.19 (2.42)$	30.0°	0.54	10.3	$1.9 (1.8)$
$1.70 (1.89)$	31.1°	0.38	16.0	$1.8 (1.8)$
$1.34 (1.54)$	31.6°	0.244	22.8	$2.0 (1.85)$
$1.10 (1.235)$	32.2°	0.13	32.1	$2.2 (2.1)$
$0.96 (1.08)$	34.8°	0.065	41.7	$2.4 (2.5)$
$0.89 (1)$	32.8°	0.030	50.5	—

Der Durchschnitt der Exponenten betrug etwas über zwei, berechnet man die Abstände der adsorbirten Schichten nach der zweiten Methode, so findet man die dem Procentgehalt in Klammern beigefügten Werthe für die Abstandsverhältnisse und den Durchschnitt der Exponenten 1.98 . Das flüssige Wasser wird nach diesem Versuche ebenso wie der Wasserdampf durch das Eisenoxyd festgehalten. Im Vergleiche zur Thonerde ist die Entfernung bedeutend geringer, in welcher das Eisenoxyd noch einen merklichen Einfluss auf das Wasser ausübt.

Es war jetzt weiter festzustellen, ob Eisenoxyd und Thonerde auch zu anderen Dämpfen ein ähnliches Verhalten zeigen wie zum Wasserdampf. Äther und Alkohol, die ich zuerst anwandte, wurden entweder in zu geringer Menge oder nicht frei von Wasserdampf adsorbirt, aber es gelingt ohne Schwierigkeit innerhalb einer mit concentrirter Schwefelsäure trocken gehaltenen Flasche jene Oxyde in einem Probirglase mit gleichzeitig eingestelltem und verdampfendem Schwefelkohlenstoff oder Benzol ohne Beimischung von Wasserdampf zu beladen. Die Spannung der adsorbirten Dämpfe wurde wieder durch Vergleichen der Gewichtsverluste gleicher Kugelhöhen, welche die Oxyde oder die unverbundene Flüssigkeit enthielten, in der früheren Weise gemessen. Der adsorbirte Schwefelkohlenstoff musste in der Luft verdampfen und deshalb konnte auch bei Anwendung von Eisenoxyd und von engen Glasröhren das Eindringen von Feuchtigkeit nicht ganz vermieden werden. Nach 70stündiger Einwirkung waren 0·2 Procent Wasser aufgenommen, und daher sind nur die in den ersten 32 Stunden ausgeführten Beobachtungen benützt, nachher werden die Abnahmen in der Dampfspannung geringer, weil das nun schon adsorbirte Wasser die kleine Menge an rückständigem Schwefelkohlenstoff theilweise verdrängt und ihren Dampfdruck vermehrt.

Das adsorbirte Benzol konnte dagegen in geräumigen Flaschen über Schwefelsäure zum Verdampfen gebracht werden, und deshalb fiel hier der störende Einfluss von eindringendem Wasserdampf weg. Benzol wie Schwefelkohlenstoff vermindern zwar nach Regnault in der Berührung mit Luft ihren Dampfdruck stärker als Wasser, aber ihre Spannungen sind auch höhere, und so sind grössere Fehler in den meisten Fällen nicht zu erwarten, nur die kleinen Werthe für den relativen Dampfdruck werden zweifelhafter.

1·970 g Eisenoxyd hatten 4·4 Procent an Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Dieser adsorbirte Schwefelkohlenstoff verdampfte zwar mit einer etwas geringeren als der normalen Spannung, aber sein Dampfdruck nahm anfangs gar nicht ab und schwankte nur zwischen den Grenzen 0·87—8·85 und 0·88. Er verhielt sich dem überschüssigen Wasser in dem letzten Versuche mit Eisenoxyd ganz ähnlich, und es ist nur sehr merkwürdig, dass ein solcher

Überschuss des Dampfes noch auf dem Eisenoxyd abgelagert wird. Vielleicht findet doch eine geringe, meinen bisherigen Beobachtungen entgangene, Abnahme in der Spannung statt, mit grosser Wahrscheinlichkeit aber muss man annehmen, dass hier ein Abstand der adsorbirten Schwefelkohlenstoffschicht vorliegt, welcher die äussere Grenze der molekularen Einwirkung des Eisenoxyds bezeichnet. An dieser Grenze zeigte sich auch jener Annahme entsprechend die Gewichtszunahme des Eisenoxyds in 24 Stunden in der Atmosphäre des Schwefelkohlenstoffs fast unmerklich. Als der adsorbirte Schwefelkohlenstoff bis auf $3 \cdot 1\%$ verdunstet war, gab sich die Abnahme seiner Dampfspannung deutlich zu erkennen, und ich erhielt bei einer Beobachtungstemperatur von $13 \cdot 1^\circ$ bis $14 \cdot 5^\circ$ die folgenden Werthe:

Mittlerer Procentgehalt	Relative Spannung	Wärme-einheiten	Exponenten
2·44	0·75	6·9	1·4
1·42	0·66	9·7	2·7
1·25	0·51	15·6	2·1
1·03	0·35	23·7	—

Die Wärmeeinheiten sind für 14° berechnet und für die Bestimmung der Spannungen wurde Regnault's Formel ¹

$$\log F = a + b\alpha' + c\beta'$$

benutzt. Der Durchschnitt der Exponenten ist 2·1, aber es soll auf die Genauigkeit dieser Zahl im vorliegenden Falle weniger Gewicht gelegt werden, weil der eindringende Wasserdampf trotz seiner geringen Menge auch in der ersten Zeit die Spannung des Schwefelkohlenstoffs schon etwas verändern muss. Nach der in den nächsten 18 Stunden, von der 33. bis zur 50., noch fortgesetzten Messung erhielt ich für $0 \cdot 63\%$ Schwefelkohlenstoff die relative Spannung 0·17 und den Exponenten 0·95, worin sich die vermehrte Spannung des Schwefelkohlenstoffs in Folge seiner Verdrängung durch Wasserdampf deutlich zu erkennen gibt. Die Versuche mit Schwefelkohlenstoff können demnach an sich als entscheidende nicht angesehen werden, aber in Verbindung mit den übrigen werden sie zu weiteren Beweisen für die Tendenz der Exponenten nach der Zahl 2 hin.

¹ Mem. de l'Académ. 1862. 26. 335.

Zu den sich anschliessenden Versuchen mit Benzoldämpfen konnte wieder Thonerde benutzt werden, weil es möglich war, dieselbe bei allen Beobachtungen in völlig trockener Luft zu halten. Der Dampfdruck des Benzols wurde dabei nach Regnault's Formel $\log F = a + b\alpha'$ berechnet.

0.275 g gut ausgeglühter Thonerde nahmen in einigen Tagen über 9⁰/₀ Benzoldampf auf, und ich erhielt nach dem in gewöhnlicher Weise gemessenen mittleren Dampfdruck für mittlere Procentsätze folgende Werthe. Die Temperatur schwankte bei den sechs ersten Messungen zwischen 14.5° und 15.6°.

Procentgehalt	Relative Spannung	Wärme-einheiten	Exponenten	
8.4	0.54	10.8	2.0	3.2
7.6	0.40	16.0	1.6	2.6
6.7	0.27	22.2	1.4	—
5.9	0.15	30.8	1.0	2.6
4.7	0.075	40.4	0.8	1.8
4.0	0.05	45.7	—	1.4
<hr/>				
3.6 (46°)	0.07	50.5	1.8	
3.2 (62°)	0.05	62.0	1.7	
2.8 (90°)	0.04	78.0	—	

Weil die Thonerde von 4⁰/₀ adsorbirten Benzols bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig mehr verdunsten liess, so wurden noch einige Beobachtungen bei höherer Temperatur angestellt und dadurch die unter dem Strich stehenden Resultate erhalten. Aus der Analogie im Verhalten der Dämpfe des Benzols und des Wassers könnte man die letzten Resultate mit den bei gewöhnlicher Temperatur gefundenen, unmittelbar vergleichen, aber ich habe es unterlassen, weil für Benzoldampf die Unabhängigkeit der für die Adhäsion gesetzten Wärmeeinheiten von der Temperatur experimentell nicht nachgewiesen ist.

Die Exponenten erweisen sich besonders in den direct aufeinanderfolgenden Schichten stark veränderlich. Man erhält den Durchschnitt 1.4, wenn man von der Schicht mit 4.0⁰/₀ Benzol ausgeht, nimmt man dagegen eine mittlere Schicht von 6.7⁰/₀, so wird der Durchschnitt der Exponenten 2.3, und auch für die drei Versuche in höherer Temperatur würde sich als Durchschnitt 1.75

ergeben, wenn man die erwähnte Unabhängigkeit von der Temperatur voraussetzen wollte. Das Mass für die Adhäsion ist beim Schwefelkohlenstoff wie beim Benzol absolut genommen freilich ein anderes als beim Wasser, aber für denselben Stoff und dieselben Versuchsreihen bleibt es in allen Fällen constant, daher ist der angenommene Massstab überall brauchbar.

Die Zahl der Beobachtungen über die Adhäsion anderer Dämpfe als der des Wassers ist keine grosse, und es kann deshalb das Resultat betreffs der Grösse der Exponenten, wie schon bemerkt, an sich nicht betont werden, jedenfalls aber erweisen sich diese Exponenten den für den Wasserdampf gefundenen durchaus analog. Sie bestätigen von neuem, dass die früher bei allen molekularen Vorgängen vermutheten höheren Werthe der Exponenten in diesem Falle nicht existiren. Da aber für das adsorbirte Wasser zahlreiche Beobachtungen an verschiedenartigen adsorbirenden festen Körpern, bei verschiedenen Temperaturen und bei verschiedenen Methoden der Berechnung der Entfernungen immer wieder auf die Abnahme der Anziehungsenergie nach der zweiten Potenz der Abstände führen, und da nun auch die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs und des Benzols ein dem Wasser ähnliches Verhalten zeigen, so ist die früher schon dargelegte Wahrscheinlichkeit für die Existenz jenes Gesetzes von der Abnahme der Adhäsion als wesentlich vergrössert anzusehen. Ich glaube deshalb annehmen zu dürfen, dass alle Adsorptionen von Gasen durch feste Körper nach dem angegebenen Gesetze sich vollziehen.

Zu den sich anschliessenden Versuchen mit Benzoldämpfen konnte wieder Thonerde benutzt werden, weil es möglich war, dieselbe bei allen Beobachtungen in völlig trockener Luft zu halten. Der Dampfdruck des Benzols wurde dabei nach Regnault's Formel $\log F = a + b\alpha'$ berechnet.

0·275 g gut ausgeglühter Thonerde nahmen in einigen Tagen über 9% Benzoldampf auf, und ich erhielt nach dem in gewöhnlicher Weise gemessenen mittleren Dampfdruck für mittlere Procentsätze folgende Werthe. Die Temperatur schwankte bei den sechs ersten Messungen zwischen 14·5° und 15·6°.

Procentgehalt	Relative Spannung	Wärme-einheiten	Exponenten	
8·4	0·54	10·8	2·0	3·2
7·6	0·40	16·0	1·6	2·6
6·7	0·27	22·2	1·4	—
5·9	0·15	30·8	1·0	2·6
4·7	0·075	40·4	0·8	1·8
4·0	0·05	45·7	—	1·4
<hr/>				
3·6 (46°)	0·07	50·5	1·8	
3·2 (62°)	0·05	62·0	1·7	
2·8 (90°)	0·04	78·0	—	

Weil die Thonerde von 4% adsorbirten Benzols bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig mehr verdunsten liess, so wurden noch einige Beobachtungen bei höherer Temperatur angestellt und dadurch die unter dem Strich stehenden Resultate erhalten. Aus der Analogie im Verhalten der Dämpfe des Benzols und des Wassers könnte man die letzten Resultate mit den bei gewöhnlicher Temperatur gefundenen, unmittelbar vergleichen, aber ich habe es unterlassen, weil für Benzoldampf die Unabhängigkeit der für die Adhäsion gesetzten Wärmeinheiten von der Temperatur experimentell nicht nachgewiesen ist.

Die Exponenten erweisen sich besonders in den direct aufeinanderfolgenden Schichten stark veränderlich. Man erhält den Durchschnitt 1·4, wenn man von der Schicht mit 4·0% Benzol ausgeht, nimmt man dagegen eine mittlere Schicht von 6·7%, so wird der Durchschnitt der Exponenten 2·3, und auch für die drei Versuche in höherer Temperatur würde sich als Durchschnitt 1·75

ergeben, wenn man die erwähnte Unabhängigkeit von der Temperatur voraussetzen wollte. Das Mass für die Adhäsion ist beim Schwefelkohlenstoff wie beim Benzol absolut genommen freilich ein anderes als beim Wasser, aber für denselben Stoff und dieselben Versuchsreihen bleibt es in allen Fällen constant, daher ist der angenommene Massstab überall brauchbar.

Die Zahl der Beobachtungen über die Adhäsion anderer Dämpfe als der des Wassers ist keine grosse, und es kann deshalb das Resultat betreffs der Grösse der Exponenten, wie schon bemerkt, an sich nicht betont werden, jedenfalls aber erweisen sich diese Exponenten den für den Wasserdampf gefundenen durchaus analog. Sie bestätigen von neuem, dass die früher bei allen molekularen Vorgängen vermutheten höheren Werthe der Exponenten in diesem Falle nicht existiren. Da aber für das adsorbirte Wasser zahlreiche Beobachtungen an verschiedenartigen adsorbirenden festen Körpern, bei verschiedenen Temperaturen und bei verschiedenen Methoden der Berechnung der Entfernungen immer wieder auf die Abnahme der Anziehungsenergie nach der zweiten Potenz der Abstände führen, und da nun auch die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs und des Benzols ein dem Wasser ähnliches Verhalten zeigen, so ist die früher schon dargelegte Wahrscheinlichkeit für die Existenz jenes Gesetzes von der Abnahme der Adhäsion als wesentlich vergrössert anzusehen. Ich glaube deshalb annehmen zu dürfen, dass alle Adsorptionen von Gasen durch feste Körper nach dem angegebenen Gesetze sich vollziehen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1889

Band/Volume: [98_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Müller-Erbach W.

Artikel/Article: [Das Gesetz der Abnahme der Adsorptionskraft bei zunehmender Dicke der adsorbirten Schichten 327-339](#)