

Verdampfung von Quecksilber in Gegenwart dünner Schichten kapillaraktiver Stoffe

Von *S. Pupko* und *M. Proskurnin*

Die Frage nach der Verdampfungsgeschwindigkeit des Quecksilbers wurde schon mehrfach in Angriff genommen¹. Die ausführlichsten Untersuchungen verdanken wir Knudsen, welcher zu dem Schluss kam, dass für reines Quecksilber der Koeffizient α fast gleich 1 wird. α wird definiert als das Verhältnis der beobachteten maximalen Verdampfungsgeschwindigkeit zu der Kondensationsgeschwindigkeit des gesättigten Dampfes, die aus der Gleichung

$$g = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot p = 43,75 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot p$$

berechnet wird, wobei R , M , T , p die Gaskonstante, das Molekulargewicht, die absolute Temperatur und den Druck bedeuten.

Wesentliche Abweichungen von diesem Wert wurden im Falle der Verunreinigung der Oberfläche des verdampfenden Quecksilbers beobachtet. Die vorliegende Arbeit setzt sich zum Ziel, den Einfluss dünner Schichten oberflächenaktiver Stoffe auf die Verdampfungsgeschwindigkeit des Quecksilbers zu untersuchen. Zur Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit wurde zuerst ein Apparat nach Volmer und Estermann mit einigen Abänderungen benutzt. Dieser Teil der Arbeit wurde von S. S. Wassilijew ausgeführt. Abb. 1 stellt den verwandten Apparat dar.

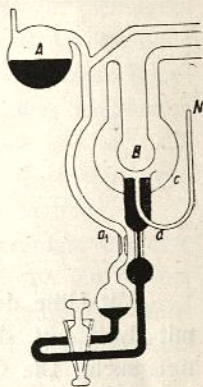


Abb. 1.

Das Quecksilber wurde aus der Retorte A im Vakuum in den vorher sorgfältig gereinigten Apparat solange destilliert bis es in den Kapillaren die Höhe a_1 bzw. a erreicht hatte. Der Apparat war in einem Thermostaten montiert, der bei 30° gehalten wurde. Die Höhe des Quecksilberniveaus in

¹ Marcelin, C. R., **158**, 1674 (1914); Knudsen, Ann. Physik, **47**, 697 (1915); **50**, 472 (1916); Bennewitz, Ann. Physik, **59**, 193 (1919); Volmer und Estermann, Z. Physik, **7**, 1 (1921); **7**, 13 (1921).

den Kapillaren konnte mit Hilfe eines horizontalen Ablesemikroskops beobachtet werden.

Auf die Oberfläche α_1 konnte ein Gasdruck (mittels Wasserstoff oder Luft) ausgeübt werden, der es gestattete, das Quecksilberniveau bis C zu heben, wo die Verdampfung vor sich ging. Die Oberfläche des verdampfenden Quecksilbers betrug 5,56 qcm. Der Kolben B wurde mit flüssiger Luft gefüllt und der Zeitpunkt der beginnenden Kondensation fixiert.

Nach einiger Zeit (60 — 90 Min.) wurde das Gas aus dem äusseren System ausgepumpt und das Quecksilber dadurch wieder in die Kapillaren zurückgeführt. Die Änderung des Niveaus in den Kapillaren ergab sodann die Menge des verdampften Quecksilbers. Die Berechnungen wurden nach der oben erwähnten Formel von Knudsen ausgeführt. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, sind die erhaltenen Resultate gut reproduzierbar, obwohl α etwas kleiner als 1 bleibt.

Tabelle 1

Versuchsnummer	t in °C	Dauer der Verdampfung in Min.	α
1	30	90	0,84
2	30	60	0,80
3	30	60	0,81
4	30	60	0,80
5	30	60	0,81
Mittel			0,81

Mit Hilfe derselben Methode wurde der Einfluss einer Berührung mit Luft auf die Verdampfungsgeschwindigkeit des Quecksilbers untersucht. Die Oberfläche des Quecksilbers C war eine Stunde lang in Berührung mit Luft, die vorher zur Reinigung durch Alkalipermanganatlösung geleitet und mit flüssiger Luft gekühlt worden war. Dann wurde die Luft abgepumpt und die Verdampfungsgeschwindigkeit nach der oben beschriebenen Methode bestimmt.

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, bewirkt die Berührung mit Luft keine merkliche Veränderung der Verdampfungsgeschwindigkeit.

Von oberflächenaktiven Stoffen wurde die Wirkung von Öl- und Stearinsäure, Schwefel und Triolein untersucht.

Tabelle 2

Versuchsnummer	t in °C	Dauer der Verdampfung in Min.	α
1	30	60	0,81
2	30	60	0,78
Mittel			0,795

Die erwähnten Stoffe wurden in sorgfältig gereinigtem und umdestillierten Petroläther gelöst und 0,5 — 1,0 ccm der betreffenden Lösung durch das Rohr *N* auf die Oberfläche des Quecksilbers gebracht.

Dann wurde das Lösungsmittel durch Evakuieren entfernt und die Verdampfungsgeschwindigkeit des mit einer Oberflächenschicht des gelösten Stoffes bedeckten Quecksilbers bestimmt. Diese Versuche zeigten, dass schon eine Schichtdicke von der Größenordnung eines oder einiger weniger Moleküle die Verdampfungsgeschwindigkeit stark erniedrigt. Dabei wurde aber auch die Unbrauchbarkeit der benutzten Methode für genauere Messungen klar. Der Hauptmangel der Methode bestand darin, dass man nicht unmittelbar die Verdampfungsgeschwindigkeit messen konnte, sondern nur die während eines bestimmten Zeitintervalls verdampfte Menge. Es zeigte sich aber, dass sich die Verdampfungsgeschwindigkeit des Quecksilbers in Gegenwart von manchen oberflächenaktiven Stoffen mit der Zeit stark ändert.

Es musste deshalb eine Methode ausgearbeitet werden, die eine ununterbrochene Messung der Verdampfungskinetik erlaubt. Zu diesem Zweck wurde ein Apparat nach dem Prinzip des Ionisationsmanometers konstruiert. Das Schema des Apparates ist in Abb. 2 dargestellt.

In das Glasrohr *R* wurden die Elektroden, wie auf Abb. 2 gezeigt ist, mittels Schliffen eingeführt. Die Kathode *K*, ein mit BaO bedeckter Platinfaden, wurde zur Abschirmung und zur Neutralisation der Raumladung in den kleinen Nickelzylinder *M* eingebracht, der mit einem dünnen Spalt *S* versehen war. Der aus dem Spalt *S* herausfliegende Elektronenstrahl fiel auf die Platinanode *A*₁.

Symmetrisch bezüglich der Elektroden war der Nickelkollektor *P* für die positiven Ionen angebracht, der aus dem Ring *O* bestand,

der mit Hilfe von zwei Bändchen derart befestigt war, dass dieselben nicht in den Weg des Quecksilber-Molekularstrahles kamen.

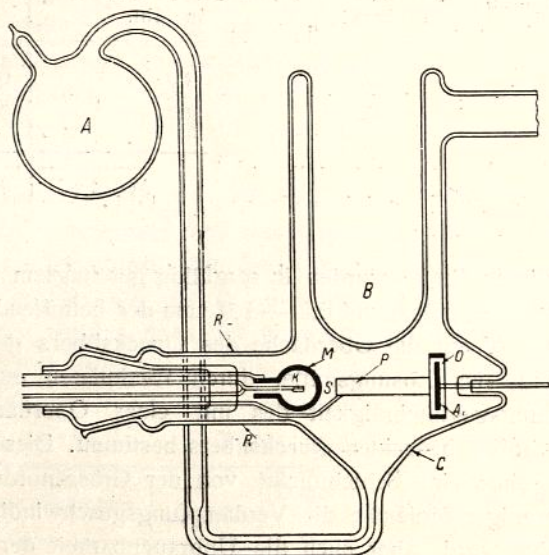


Abb. 2.

Die Potentiale der Elektroden hatten folgende Werte:

Das negative Ende der Kathode K	0
Das positive Ende der Kathode K	+ 2 Volt
Die abschirmende Anode M etwa	+ 30 Volt
Die Anode A_1	+ 280 Volt
Der Kollektor P	- 20 Volt

Der Elektronenstrom im Kreis der Anode A_1 schwankte in den Grenzen von $0,17 \cdot 10^{-3}$ bis $0,78 \cdot 10^{-3}$ Amp., was zum Teil durch Änderungen des Emissionsvermögens der Kathode und zum Teil auch durch das Auftreten von Sekundärelektronen bedingt war.

Im Kreis der abschirmenden Anode M wurde die Stromstärke auf dem konstanten Wert von $8,5 \cdot 10^{-3}$ Amp. gehalten.

Aus der Retorte A wurde Quecksilber im Vakuum solange herausdestilliert bis das Niveau bei C stand. Das Quecksilber verdampfte bei C von einer Fläche von $5,5$ qcm und kondensierte sich auf der mit flüssiger Luft gekühlten Oberfläche B . Der Quecksilber-Molekularstrahl wurde durch den senkrecht auffallenden Elektronen-

strahl ionisiert. Die Menge der erhaltenen Ionen wurde durch Messung des Ionenstromes mit Hilfe eines in den Kollektorkreis eingeschalteten Zeigergalvanometers von Hartmann und Braun ermittelt, das eine Empfindlichkeit von $4 \cdot 10^{-8}$ Amp. hatte.

Der Versuch zeigte, dass das Verhältnis des Ionenstromes zum Elektronenstrom proportional der Dichte des Molekularstrahles ist. Zur Kontrolle wurde nämlich das Verhältnis K der Stromstärken für Molekularstrahlen im Falle reiner Quecksilberoberflächen bestimmt, wobei die Verdampfung bei verschiedenen Temperaturen (0, 20,6 und 30°) vorgenommen wurde.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

t in °C	Elektronen- strom in 10^{-3} A.	Ionenstrom in 10^{-7} A.	$K \cdot 10^3$	Maximale Verdampfungs- geschwindigkeit nach Knudsen berechnet in 10^{-6} g · qcm ² /sec
0	0,49	2,2	0,45	10,5
	0,53	2,6	0,50	
	0,75	3,9	0,52	
			0,49	
20,6	0,33	9,6	2,99	60,6
	0,40	10,0	2,50	
	0,42	12,0	2,86	
			2,78	
30	0,14	9,7	6,93	142
	0,27	21,0	7,77	
	0,78	50,4	6,48	
			7,05	

Wie aus der Tabelle 3 ersichtlich ist, verhalten sich die K -Werte für die genannten Temperaturen im Mittel wie 1 : 5,7 : 14,4; für die maximalen Verdampfungsgeschwindigkeiten erhält man mit Hilfe der

Knudsen'schen Formel für dieselben Temperaturen die relativen Werte 1:5,8:13,5*.

In Abb. 3 ist auf der Abszissenachse die Verdampfungsgeschwindigkeit nach Knudsen und sind auf der Ordinatenachse die entsprechenden K -Werte aufgetragen.

Wie ersichtlich, weicht die Charakteristik des Apparates von einer Gerade nur wenig ab.

Zur Untersuchung des Einflusses von kapillaraktiven Stoffen auf die Verdampfungsgeschwindigkeit wurden einige Hundertstel ccm Lösung des betreffenden Stoffes bei C auf die Oberfläche von frisch destilliertem Quecksilber durch ein seitliches, nicht abgebildetes Rohr mit Hilfe einer

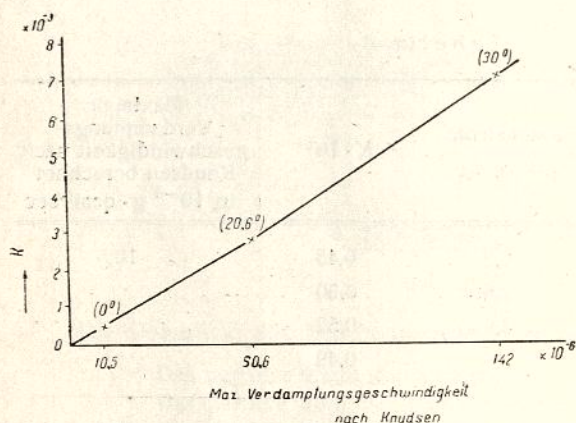


Abb. 3.

graduierten Pipette gebracht. Dann wurde durch Evakuieren das Lösungsmittel (Petroläther) entfernt, in den Kolben B flüssige Luft gefüllt und die Messungen wie oben beschrieben ausgeführt.

Die Ergebnisse der Messungen mit Ölsäureschichten sind in Tabelle 4 und Abb. 4 zusammengestellt.

In Abb. 4 ist auf der Abszissenachse die Zeit vom Beginn der Verdampfung und auf der Ordinatenachse das entsprechende Verhältnis der Stromstärken aufgetragen.

Bei Berechnung der letzten Zahlen der letzten Spalte der Tabelle 4 wurde angenommen, dass in einer gesättigten monomolekularen Schicht pro qcm Quecksilberoberfläche $7,4 \cdot 10^{-10}$ Mole Ölsäure enthalten sind.

Wie aus diesen Daten folgt, wird für Schichtdicken von 0,5 und 1,25 Molekülen Ölsäure ein stetiges Anwachsen der Verdampfungs-

* Eigentlich sollte bei dem Vergleiche der Dichten der Molekularstrahlen noch die verschiedene Geschwindigkeit der bei verschiedenen Temperaturen verdampfenden Atome berücksichtigt werden, was aber die Resultate nicht wesentlich ändern würde.

Tabelle 4
Ölsäure. Versuchstemperatur 30°

Zeit nach Beginn der Verdampfung	Elektronenstrom in 10^{-3} A.	Verhältnis des Ionenstromes zum Elektronenstrom $K \cdot 10^3$	Verhältnis der mittleren Dicke der Oberflächenschicht zur Dicke einer monomolekularen Schicht
		7,05	
2'	0,32	2,00	
5'	0,32	2,00	
7'	0,33	2,10	0,5
16'	0,33	2,30	
30'	0,37	2,80	
60'	0,43	4,20	
120'	0,63	6,60	
3'	0,42	0,76	
9'	0,43	0,60	
13'	0,43	0,60	
20'	0,47	0,64	1,25
30'	0,47	0,68	
40'	0,45	0,80	
60'	0,43	0,82	
120'	0,45	0,91	
2,5'	0,47	0,51	
5,5'	0,48	0,54	
12,5'	0,48	0,46	4,0
16,5'	0,48	0,46	
30,5'	0,47	0,42	
60,0'	0,47	0,42	
120,5'	0,47	0,51	

geschwindigkeit mit der Zeit beobachtet, was offenbar einer Verflüchtigung der oberflächenaktiven Substanz selbst zuzuschreiben ist.

Bei einer Schichtdicke von vier Molekülen blieb die von Anfang an stark verminderte Verdampfungsgeschwindigkeit während des ganzen Versuches (2 Stunden) konstant.

Ein über eine längere Zeitspanne ausgedehnter Versuch (8 Stun-

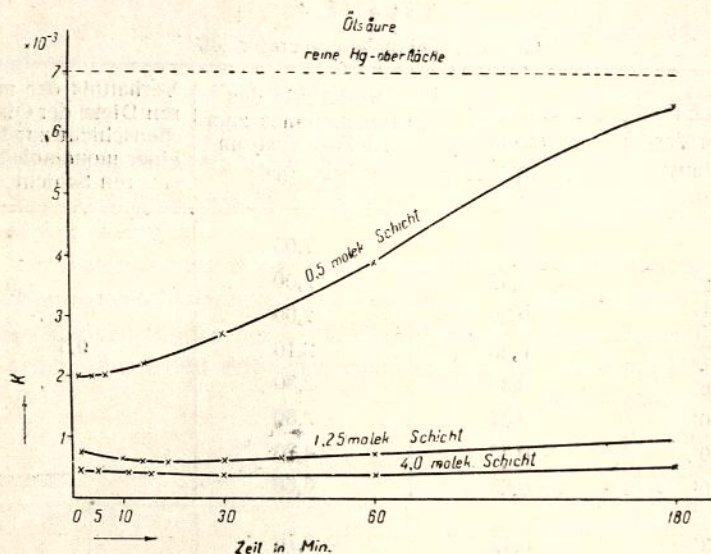


Abb. 4.

den) mit einer Schichtdicke von vier Molekülen zeigte, dass auch in diesem Falle gegen Ende des Versuches die Verdampfungsgeschwindigkeit schliesslich einen Wert erreicht, der dem bei einer reinen Quecksilberoberfläche beobachteten sehr nahe kommt.

Im Falle von Triolein fanden wir ein anderes Verhalten. Da der Dampfdruck des Trioleins (angenähert berechnet nach Dunkel ²) sehr gering sein muss, konnte man erwarten, dass hier die Oberflächenschichten beständig sein werden.

Tatsächlich zeigte sich, wie aus Tabelle 5 ersichtlich, dass die Verminderung der Verdampfungsgeschwindigkeit des Quecksilbers für Schichtdicken von 0,5, 0,75, 1,25 und 2 Molekülen sehr bedeutend ist und dabei ausserdem konstant bleibt.

Bei der Berechnung der Zahlen der letzten Spalte wurde angenommen, dass eine gesättigte monomolekulare Schicht pro qcm Quecksilberoberfläche $2,6 \cdot 10^{-10}$ Mole Triolein enthält.

Eine genauere Berechnung der relativen Verdampfungsgeschwindigkeit des Quecksilbers in Gegenwart dieser Schichten ist z. Zeit nicht

² Dunkel, Z. physik. Chem. 133, 42 (1928).

Tabelle 5

Triolein. Versuchstemperatur 30°

Zeit nach Beginn der Verdampfung	Elektronenstrom in 10^{-3} A	$K \cdot 10^3$	Verhältnis der mittleren Dicke der Oberflächenschicht zur Dicke einer monomolekularen Schicht
3'	0,52	5,03	0,25
9'	0,47	8,25	
16'	0,47	8,25	
30'	0,47	8,25	
60'	0,47	8,25	
120'	0,47	8,25	0,50
2'	0,22	0,73	
6'	0,22	0,73	
10'	0,22	0,55	
20'	0,22	0,46	
30'	0,22	0,46	
60'	0,22	0,46	
120'	0,22	0,46	
180'	0,22	0,46	
240'	0,22	0,46	
2'	0,17	0,47	0,75
5'	0,17	0,24	
10'	0,17	0,24	
20'	0,17	0,24	
30'	0,17	0,24	
60'	0,17	0,24	
90'	0,17	0,24	
120'	0,17	0,24	
180'	0,17	0,24	
2'	0,25	0,48	1,25
6'	0,25	0,48	
15'	0,27	0,44	
30'	0,27	0,30	
60'	0,28	0,29	
120'	0,28	0,29	2,0
3'	0,24	0,50	
15'	0,25	0,48	
30'	0,27	0,37	
60'	0,25	0,32	
120'	0,25	0,40	

möglich, da bei derartig kleinen Verdampfungsgeschwindigkeiten des Quecksilbers der Einfluss der Restgase nicht vernachlässigt werden darf.

Das Verhältnis der Stromstärken K , das bei denselben Vakuumbedingungen, aber in Abwesenheit von Quecksilber erhalten wurde, schwankte zwischen $0,3 \cdot 10^{-3}$ und $0,5 \cdot 10^{-3}$, was mit den Werten übereinstimmt, die für eine bedeckte Oberfläche gefunden wurden.

Versuche mit Triolein bei einer Schichtdicke von 0,25 Molekülen zeigten bloss während einiger Minuten nach Beginn des Versuches eine Verminderung der Verdampfungsgeschwindigkeit. Nach kurzer Zeit erhielt man wieder die Werte, die reinem Quecksilber entsprechen. Diese Erscheinung wurde bei mehreren Versuchen beobachtet.

Offenbar haben wir es hier nicht mit einer Verflüchtigung des oberflächenaktiven Stoffes zu tun, sondern mit einer Ausbildung von Trioleinflecken auf der Quecksilberoberfläche, dadurch verursacht, dass bei diesen geringen Schichtdicken keine gleichmässige Bedeckung der Oberfläche stattfindet. Diese Flecken können auf der Quecksilberoberfläche wandern, was ein vollständiges Entblössen des Teiles der Oberfläche bedingen kann, der unter dem Elektronenstrahl liegt. Ähnliche Erscheinungen werden bekanntlich auch bei Messungen von Kontaktpotentialen an Schichten von hochmolekularen Stoffen an der Grenzfläche Wasser/Luft beobachtet³.

Im weiteren soll die Vakuumanordnung verbessert werden, um die quantitative Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeiten in Gegenwart organischer Stoffe zu ermöglichen.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. A. Frumkin ausgeführt, dem wir auch hier unseren besten Dank aussprechen möchten.

Zusammenfassung

1. Es wurde der Einfluss von Ölsäure und Trioleinschichten auf die Kinetik der Verdampfung von Quecksilber untersucht.

2. Die Brauchbarkeit des Ionisationsmanometers zur Messung der Verdampfungsgeschwindigkeit wurde nachgewiesen.

³ Frumkin, Z. physik. Chem. **116**, 489 (1925); Adam und Harding, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A, **138**, 422 (1932).

3. Die Verdampfungsgeschwindigkeit des Quecksilbers wird durch monomolekulare Schichten von Ölsäure und Triolein stark erniedrigt.

4. Bei Bedeckung der Quecksilberoberfläche mit einer Ölsäureschicht wird ein allmähliches Anwachsen der Verdampfungsgeschwindigkeit beobachtet, das offenbar durch eine Verflüchtigung des oberflächenaktiven Stoffes bedingt ist.

Karpow-Institut für Physikalische Chemie,
Laboratorium für Oberflächenerscheinungen.
Moskau