

Über eine einfache Methode zur Prüfung des Gibbsschen Satzes.

Von

A. Frumkin.

(Eingegangen am 13. 5. 25.)

Die experimentelle Prüfung des Gibbsschen Satzes ist bekanntlich nicht ganz leicht durchzuführen. Für die Trennungsfläche gasförmig | flüssig gelang es bis jetzt nur Donnan und Barker¹⁾, die mit Nonylsäurelösungen gearbeitet haben, eine leidliche Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung zu erzielen. Diese Prüfung gelingt aber mit grosser Leichtigkeit, wenn man von solchen Substanzen Gebrauch macht, die wie Laurinsäure in Wasser nur noch ganz wenig löslich sind. Bringt man etwas Laurinsäure in Petroläther, gelöst auf die Wasseroberfläche, so entsteht nach dem Verdampfen des Petroläthers eine Laurinsäureschicht, die nur ganz langsam verschwindet, was man z. B. am stundenlangen Abklingen des Potentials über der Oberfläche leicht verfolgen kann (siehe die vorangehende Arbeit). Für die Zeitdauer von einer Minute kann man eine solche Schicht als praktisch unlöslich betrachten. Erfolgt das Aufbringen von Petroläther tropfenweise, so beobachtet man folgendes. Solange die Oberflächenschicht noch nicht gesättigt, die Oberflächenspannung durch die Laurinsäure also erniedrigt wird, wird jeder Tropfen in eine flache Scheibe auseinandergezogen, von deren Rändern fortwährend kleinere Tröpfchen fortgerissen werden, bis der ganze Tropfen verschwunden ist. Bringt man aber einen Tropfen der Lösung auf eine Oberfläche, die schon gesättigt ist, so verdampft der Petroläther ganz ruhig. Misst man die Zeitdauer bis zum Verschwinden des Petroläthertropfens

¹⁾ Proc. Roy. Soc. A 85, 557 (1911).

mittels einer Stoppuhr, so ist der Übergang sehr scharf, und auf diese Weise fand ich, dass zur Sättigung einer 201 qcm grossen Wasseroberfläche (Wasser angesäuert, $t = 19^\circ$) 14 Tropfen einer Laurinsäurelösung notwendig sind, wenn jeder Tropfen $1.49 \cdot 10^{-6}$ g Säure enthält. Daraus berechnet sich die Sättigungskapazität der Wasseroberfläche zu

$$\frac{1.49 \cdot 10^{-6} \cdot 14}{201 \cdot 200} = 5.2 \cdot 10^{-10} \text{ Mol/qcm}^2.$$

Nun kann man, wie ich gezeigt habe²⁾, auch so verfahren, dass man zunächst die Laurinsäure im Wasser löst und von diesen Lösungen ausgehend Gleichgewichtswerte der Oberflächenspannung beobachtet, wenn man nur genügend lange wartet, also die Bedingungen gerade entgegengesetzt wählt. In der zitierten Arbeit sind drei Beobachtungsreihen angegeben, die für wenig verschiedene Temperaturen (im Durchschnitt 19°) den Zusammenhang zwischen Konzentration und Oberflächenspannung für Laurinsäurelösungen angeben. Diese Zahlen wurden auf Millimeterpapier aufgetragen und die Grösse

$-\frac{d\gamma}{d \ln c}$ für eine der Sättigung nahe liegende Konzentration graphisch berechnet. Es ergab sich $-\frac{d\gamma}{d \ln c}$ gleich 14.4; 12.6; 14.7, im Durchschnitt 13.9, woraus sich nach Gibbs die adsorbierte Menge zu

$$-\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c}, \quad \text{also} \quad \frac{13.9}{292 \cdot 8.32 \cdot 10^7} = 5.7 \cdot 10^{-10}$$

berechnen lässt.

In der zitierten Arbeit wurde gezeigt, dass man die γ, c -Kurven von sämtlichen Fettsäuren, von Buttersäure bis zur Laurinsäure, rechnerisch darstellen kann, wenn man von einer $5.4 \cdot 10^{-10}$ gleichen Sättigungskapazität ausgeht. Ich habe aber hier die Rechnung wie angegeben durchgeführt, um von jeglicher theoretischer Vorstellung möglichst frei zu sein. Es sei schliesslich noch erwähnt, dass nach Harkins und Roberts³⁾ für die der Laurinsäure naheliegende Caprinsäure sich

1) Für Stearinsäure bekommt man nach derselben Methode $7.3 \cdot 10^{-10}$ Mol/qcm, während der genaue Wert nach Adam bei $7.9 \cdot 10^{-10}$ liegt. Auch auf andere Oberflächen kann man diese Methode anwenden. So fand ich, dass eine Hg-Oberfläche durch $4.8 \cdot 10^{-10}$ Mol/qcm Jodoform gesättigt wird. Bringt man mehr Jodoformlösung auf die Oberfläche, so hinterbleibt das Jodoform nach dem Verdampfen des Lösungsmittels als ein gelber Fleck. Ich hoffe demnächst über die Eigenschaften dieser merkwürdigen Jodoformschichten näheres mitteilen zu können.

2) „Die Kapillarkurve der höheren Fettsäuren usw.“

3) Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 653 (1922).

ein Wert von $5.5 \cdot 10^{-10}$ Mol/qcm berechnen lässt. Die Übereinstimmung mit dem beobachteten Werte ist also jedenfalls eine sehr gute. Es ist das wohl die einfachste Methode, die experimentelle Prüfung des Gibbsschen Satzes durchzuführen.

Zusammenfassung.

Die unmittelbare Beobachtung ergibt, dass 1 qcm Wasseroberfläche durch $5.2 \cdot 10^{-10}$ Mole Laurinsäure gesättigt wird, während aus den Oberflächenspannungen von Laurinsäurelösungen nach der Formel von Gibbs dieselbe Grösse sich zu $5.7 \cdot 10^{-10}$ Mol/qcm berechnen lässt.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie.
