

## Ueber die Bildung von Schwefelschichten auf einer Quecksilberoberfläche.

Von A. Frumkin.

(Eingegangen am 23. November 1928.)

(Aus dem Karpow-Institut für Chemie, Moskau.)

Es sollen hier einige Versuche beschrieben werden, die uns erlauben, einen Einblick in gewisse Eigenschaften von monomolekularen Schichten mit sehr einfachen Hilfsmitteln zu gewinnen. Diese Versuche sind von mir schon vor einigen Jahren ausgeführt worden, ihre Veröffentlichung hat sich aber aus verschiedenen Gründen in die Länge gezogen. Läßt man auf eine reine Quecksilberoberfläche eine verdünnte Lösung von Schwefel in einem flüchtigen Lösungsmittel tropfen, so breiten sich die Tropfen zuerst mit großer Geschwindigkeit aus. Mit wachsender Zahl der Tropfen wird die Ausbreitung allmählich langsamer. Schließlich beobachtet man, daß die Ausbreitung nicht mehr ungehindert erfolgen kann. Der Tropfen breitet sich jetzt nur noch auf einem beschränkten, unregelmäßig begrenzten Flächenstücke aus, oft sieht man, nachdem die Ausbreitung schon aufgehört hat, daß die Schicht, die die Hg-Oberfläche bedeckt, in einer bestimmten Richtung nachgibt und daß die Schwefellösung in dieser

Richtung sich von neuem strahlenförmig ausbreitet. Die Erscheinungen, die man in diesem Stadium beobachtet, sind denen sehr ähnlich, die bei der Ausbreitung von Kristallviolett auf einer mit Jodeosin bedeckten Wasseroberfläche beobachtet werden<sup>1)</sup>; sie deuten darauf hin, daß die Schwefelschicht auf der Hg-Oberfläche die Eigenschaften eines festen Körpers besitzt<sup>2)</sup>.

Setzt man jetzt noch einen oder zwei Tropfen der S-Lösung hinzu, so sieht man, daß ein bestimmter Sättigungszustand erreicht wird. Die Tropfen breiten sich nicht mehr aus, sondern verdampfen ruhig, wobei jeder Tropfen einen weißlichen Fleck hinterläßt, der sich sehr bald, wohl unter Bildung von Quecksilbersulfid, dunkel färbt. Diese Fleckchen waren im reflektierten Lichte sehr gut sichtbar, trotzdem jeder Tropfen in einigen Versuchen nur  $2 \cdot 10^{-7}$  g S enthielt.

<sup>1)</sup> Frumkin, Koll.-Zeitschr. 39, 81 (1926).

<sup>2)</sup> Schütt, Ann. d. Phys. [4] 13, 740 (1904), hat das Festwerden von Hg-Oberflächen unter dem Einflusse der Laboratoriumsluft beschrieben.

Aus diesen Versuchen läßt sich der Sättigungswert der Hg-Oberfläche berechnen. Bei der Berechnung wurde angenommen, daß  $n$ -Tropfen die Oberfläche sättigen, wenn der  $(n+1)$ -te Tropfen der erste war, nach dessen Verdampfung ein Fleckchen hinterblieb; wegen der Unregelmäßigkeiten in der Ausbreitung der letzten Tropfen konnte man manchmal über eine Einheit in der Größe von  $n$  im Zweifel sein. Die Unsicherheit überstieg aber nicht diese Größe, wenn man während des Tropfens für eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Tropfen auf der Hg-Oberfläche sorgte. Für jede Lösung wurden die Versuche vier- bis fünfmal wiederholt. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Tropfenzahlen blieben immer unter 10 Proz. Die Größe der Hg-Oberfläche betrug 87 qcm; das Hg wurde unmittelbar vor dem Versuch aus einer Spritzflasche in eine mit  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CrO}_3$  sorgfältig gereinigte Glasschale herübergedrückt. Quecksilberoberflächen, die einige Zeit mit Laboratoriumsluft in Berührung standen, gaben ganz abweichende Resultate. Die Größe der Tropfen wurde so gewählt, daß die zur Sättigung der Oberfläche notwendige Tropfenzahl zwischen 10 und 30 schwankte (ein Tropfen etwa 0,003 ccm). Bei der Berechnung der Flächenbeanspruchung eines S-Atoms wurde noch eine, übrigens sehr geringfügige, Korrektur auf die Verunreinigungen des Lösungsmittels angebracht, letztere ermittelte ich, indem ich auf das Quecksilber 100 Tröpfchen des S-freien Lösungsmittels fallen ließ und dann den Sättigungswert der Oberfläche wie oben angegeben bestimmte. Aus den Tropfenzahlen, die der Sättigung entsprachen, habe ich die Größe der von einem S-Atom bedeckten Oberfläche berechnet; die Zahlen, die auf diese Weise erhalten wurden, sind in der nachfolgenden Tabelle angeführt.

|             | Lösung                          | Flächenbeanspruchung<br>pro S-Atom |
|-------------|---------------------------------|------------------------------------|
| Aether      | $1,6 \cdot 10^{-4}$ g S pro ccm | $11,7 \cdot 10^{-16}$ qcm          |
| "           | $0,8 \cdot 10^{-4}$ " " " "     | $12,3 \cdot 10^{-16}$ "            |
| Benzol      | $0,8 \cdot 10^{-4}$ " " " "     | $12,8 \cdot 10^{-16}$ "            |
| "           | $0,4 \cdot 10^{-4}$ " " " "     | $13,4 \cdot 10^{-16}$ "            |
| Petroläther | $1,1 \cdot 10^{-4}$ " " " "     | $12,1 \cdot 10^{-16}$ "            |
|             | Mittelwert                      | $12,5 \cdot 10^{-16}$ qcm          |

Die mittlere Dicke der Schwefelschicht ergibt sich daraus etwa  $2 \cdot 10^{-8}$  gleich. Setzt man den Radius eines Hg-Atoms nach Goldschmidt<sup>3)</sup>  $3,01 \cdot 10^{-8}$  cm gleich und nimmt man an, daß die Hg-Atome in der Oberflächenschicht dicht

gepackt sind, so findet man die Fläche, die einem Hg-Atom in der Oberfläche zukommt, gleich  $8,2 \cdot 10^{-16}$  qcm. Die Schwefelschicht, die man auf die beschriebene Weise erhält, ist also etwas weniger dicht, als es einer vollkommenen Sättigung jedes oberflächlichen Hg-Atoms mit einem S-Atom entsprechen würde. Auch mit Schwefelharnstoff läßt sich der Sättigungswert der Hg-Oberfläche nach dieser Methode bestimmen. Ich fand in diesem Falle die Flächenbeanspruchung pro Molekül  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  gleich  $17,5 \cdot 10^{-16}$  qcm. Es ist anzunehmen, daß in den hier beschriebenen monomolekularen Schichten die Bindung zwischen Hg- und S-Atomen von demselben Typus ist, wie in einer chemischen Verbindung dieser Elemente. Diese gehören also zu der Klasse, die Langmuir als durch Primärvalenzen gebundene bezeichnet. Um ähnliche Schichten handelt es sich auch wohl in den Versuchen von Maxted<sup>4)</sup>, der die Vergiftung von Pd und Pt durch  $\text{H}_2\text{S}$  und S untersucht hat. Auch in dem Falle wenn Schwefelverbindungen aus einer wässrigen Lösung an einer Hg-Oberfläche adsorbiert werden, ist das adsorbierte Molekül an die Hg-Oberfläche in vielen Fällen zweifellos durch das S-Atom gebunden<sup>5)</sup>.

Ich habe auch versucht, die Hg-Oberfläche nach demselben Verfahren mit Jod zu sättigen, diese Versuche blieben aber erfolglos. Die Ausbreitung der Tropfen der Jodlösung setzte sich selbst dann unbehindert fort, wenn auf der Oberfläche Nadelchen von Quecksilberjodid schon sichtbar waren, wobei die sich ausbreitende Flüssigkeit diese Nadelchen einfach wegschob. Dieses würde bedeuten, daß die Summe der Grenzflächenspannungen an der Grenzfläche Hg/Jodlösung und an der Oberfläche der Jodlösung kleiner ist als die Oberflächenspannung der mit J bedeckten Oberfläche. In diesem Falle kann nämlich die Sättigung der Oberfläche mit J die Ausbreitung weiterer Tropfen der J-Lösung nicht behindern<sup>6)</sup>. Mit Jodoformlösungen läßt sich dagegen ein Sättigungszustand erreichen, der einer Flächenbeanspruchung von  $34 \cdot 10^{-16}$  qcm pro Molekül  $\text{CHJ}_3$  entspricht<sup>7)</sup>. Nimmt man an,

<sup>4)</sup> Maxted, Journ. chem. Soc. 115, 1150 (1919); 117, 1180 (1920); 119, 285 (1921).

<sup>5)</sup> Vgl. Frumkin, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 7 (1928).

<sup>6)</sup> Ueber die Ausbreitung von J auf Hg-Oberflächen vgl. die bemerkenswerte Arbeit von Adhikari und Felman, Zeitschr. f. physik. Chem. 131, 347 (1928).

<sup>7)</sup> Frumkin, Zeitschr. f. physik. Chem. 116, 499 (1925).

<sup>3)</sup> Goldschmidt, Zeitschr. f. physik. Chem. 133, 409 (1928).

wie es durch das Verhalten von Jodverbindungen an der Trennungsfläche Hg/Wasser nahegelegt wird <sup>8)</sup>, daß in diesem Falle die Bindung zwischen

---

<sup>8)</sup> Vgl. auch Iredale, Phil. Mag. 79, 603 (1925), der die Adsorption von gasförmigen  $\text{CH}_3\text{J}$  an einer Hg-Oberfläche untersucht hat.

den adsorbierten Molekülen und Hg durch die drei J-Atome realisiert wird, so wird jedem J-Atom die Fläche  $11 \cdot 10^{-16}$  qcm zukommen, woraus sich bei der Annahme einer dichtesten Packung der Radius eines J-Atoms zu  $1,8 \cdot 10^{-8}$  cm berechnen läßt.

---