

ACTA PHYSICOCHEMICA

U.R.S.S.

EDITED BY

RÉDIGÉ PAR

HERAUSGEGEBEN VON

A. BACH, A. BRODSKY, J. FRENKEL, A. FRUMKIN,
I. GREBENŠČIKOV, N. KURNAKOW, A. RABINOWITSCH,
A. E. RAKOVSKY, E. SCHPOLSKY, N. SEMFNOFF,
D. TALMUD, B. WYROPAJEFF

Vol. I 1934 No 1

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
Институт Электрохимии
г. Москва В-71
Ленинский пр. дом № 31

MOSCOW

MOSCOU

MOSKAU

ONTI—EDITORIAL OFFICE OF CHEMICAL LITERATURE

Über die Bildung von polymolekularen Schichten an der Trennungsfläche Quecksilber/Lösung

Von A. Frumkin, A. Gorodetskaja und P. Tschugunoff

Die bisherigen Bestimmungen der an der freien Oberfläche von Lösungen oder an der Grenzfläche zwischen zwei flüssigen Phasen adsorbierten Menge haben immer zu Werten geführt, welche darauf hinweisen, dass die adsorbierte Schicht nur monomolekular ist; polymolekulare Schichten wurden in diesen Fällen auch bei höheren Konzentrationen nicht beobachtet. Mc Bain und seine Mitarbeiter¹ glaubten allerdings durch direkte Bestimmung der adsorbierten Menge die Existenz von polymolekularen Schichten an der Trennungsfläche Lösung/Gas nachgewiesen zu haben; doch haben spätere und scheinbar genauere Messungen von Mc Bain und Humphreys² diesen Befund nicht bestätigt, der überdies mit den Resultaten der Berechnung der bei diesen Systemen adsorbierten Mengen nach dem Gibbs'schen Satze im Widerspruch steht. Die polymolekularen Schichten, welche nach Harkins und Morgan³ beim Aufbringen von einigen unlöslichen Substanzen auf die Oberfläche wässriger Lösungen entstehen, stellen jedenfalls keine Gleichgewichtszustände dar und fallen deshalb aus dem Rahmen unserer Betrachtungen.

Vor kurzem hat Cassel⁴ die Bildung von polymolekularen Schichten bei der Adsorption von CCl_4 an einer Hg-Oberfläche festgestellt. Die Überschreitung der monomolekularen Dicke setzt in diesem Falle schon weit unterhalb des Sättigungspunktes ein. Bosworth⁵, der die Adsorption von Fettsäuredämpfen an Quecksilber untersucht hat, beobachtete ebenfalls die Bildung von polymolekularen Schichten, aber nur in der unmittelbaren Nähe des Sättigungspunktes. In der Arbeit von Frumkin, Gorodetskaja, Kabanow und Nekrasow⁶ wurde schon vor einiger Zeit angegeben, dass die Berechnung nach Gibbs im Falle der Adsorption von Capronsäure an der Tren-

nungsfläche zwischen einer wässrigen Lösung und Hg adsorbierte Mengen ergibt, die für nahezu gesättigte Lösungen sicherlich polymolekularen Schichten entsprechen. Hier sollen die Resultate dieser Messungen ausführlich wiedergegeben werden.

Experimenteller Teil

Messmethode. Die Messungen der Grenzflächenspannung Hg/Lösung wurden mit Hilfe eines Kapillarelektrometers nach Gouy ausgeführt; der Durchmesser der kapillaren Spitze war etwa 30 μ und die maximale Steighöhe des Quecksilbers lag zwischen 42 und 47 cm. Die Umrechnung auf absolute Einheiten erfolgte mit Hilfe des Wertes $426,7 - 0,17(t - 18^\circ)$ für die maximale Grenzflächenspannung an der Trennungsfläche Hg/0,01-norm. Na_2SO_4 . Die Erwärmung der Lösung auf 25° erfolgte mittels eines elektrischen Lämpchens. Die Oberflächenspannung der Lösungen wurde nach der Steighöhenmethode (Ableseung mit einem Kathetometer) in einem Thermostaten bei 25° gemessen; hierbei betrug der Kapillarendurchmesser etwa 0,3 mm und die Steighöhen wurden mit dem Werte 72,00 für die Oberflächenspannung des Wassers bei 25° auf absolute Einheiten umgerechnet.

Herstellung der Lösungen. Die n-Capronsäure und das Phenol waren die besten bei Kahlbaum erhältlichen Qualitäten und wurden noch einmal unter vermindertem Druck fraktioniert. Mit Capronsäure wurden zwei Reihen von Parallelversuchen mit zwei Proben ausgeführt, welche aus verschiedenen Ausgangspräparaten hergestellt waren und etwas verschiedene Löslichkeiten hatten. Da die Verwendung des Kapillarelektrometers nur im Falle elektrolythaltiger Lösungen möglich ist, wurden alle Versuche mit Lösungen ausgeführt, welche Na_2SO_4 enthielten, und zwar waren sie 1-norm. in Bezug auf Na_2SO_4 im Falle der Capronsäure und 2-norm. im Falle des Phenols. Die verschiedenen Lösungen wurden durch Verdünnen einer Na_2SO_4 -Lösung, die mit der entsprechenden organischen Substanz gesättigt war, mit reiner Na_2SO_4 -Lösung gleicher Konzentration hergestellt. Die Sättigung der Ausgangslösung wurde mit grosser Sorgfalt durchgeführt. Die Lösung wurde mit einem kleinen Überschuss der organischen Substanz 24 Stunden in einem Thermostaten bei 25° geschüttelt und

¹ McBain und Davis, J. Amer. chem. Soc. 49, 2230 (1928); McBain und Du Bois, ebenda 51, 3534 (1929); McBain, Wynne-Jones und Pollard, Colloid Symposium Mon. 6, 57 (1928).

² J. phys. Chem. 36, 300 (1932).

³ Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 11, 637 (1925).

⁴ Trans. Faraday Soc., 28, 177 (1932).

⁵ Trans. Faraday Soc., 28, 903 (1932).

⁶ Physik. Z. Sowjetunion, 1, 275 (1932).

⁷ Gouy, Ann. Physique [9] 6, 5 (1916).

dann während einiger Tage in demselben Thermostaten aufbewahrt, damit sich die beiden Schichten gut trennen konnten. Dann wurde die wässrige Schicht mit einer vorgewärmten Pipette in das ebenfalls vorgewärmte Messgefäß gebracht.

Capronsäure. Die Messungen der Grenzflächenspannung wurden bei zwei Potentialen ausgeführt, welche im Gebiete der maximalen Adsorption, d. h. in der Nähe des Maximums der Elektrokapillarkurve liegen, und zwar bei 0,4 und 0,6 V gegen eine Normalkalomel-elektrode gemessen. Die Grenzflächenspannung Hg/1-norm. Na_2SO_4 beträgt 425,8 bei 0,4 V und 424,2 bei 0,6 V; die durch die Capronsäure bewirkten Erniedrigungen der Grenzflächenspannung ($\Delta\gamma$) sind aber in beiden Fällen praktisch gleich, sodass wir über die in diesen beiden Serien erhaltenen Werte gemittelt haben. Die Konzentration der Capronsäure in der gesättigten Lösung (durch Titration mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ bestimmt) war 0,0510-molar bei der ersten Probe und 0,0482-molar bei der zweiten. Die zweite Probe ergab etwas kleinere Erniedrigungen der Grenzflächenspannung, wenn die Konzentrationen gleiche Bruchteile der Sättigungskonzentrationen ausmachten; da aber der Gang der $\Delta\gamma, c$ -Kurven in beiden Fällen durchaus ähnlich war, haben wir auch über diese zwei Kurven gemittelt, sodass die in der Tabelle 1 angeführten $\Delta\gamma$ -Werte Mittelwerte aus vier Beobachtungs-serien bedeuten. Dadurch wurde der Einfluss zufälliger Beobachtungsfehler stark herabgesetzt. Die Erniedrigung der Grenzflächenspannung gegen Luft wurde nur mit der zweiten Capronsäureprobe bestimmt. Mit Hilfe dieser Zahlen wurden die Kurven der Abb. 1 konstruiert. Wie ersichtlich, hat die $\Delta\gamma, c$ -Kurve bei etwa $c = 0,9$ einen deutlichen Wendepunkt, der auf der $\Delta\sigma, c$ -Kurve fehlt.

Aus diesen Zahlen wurden die adsorbierten Mengen nach dem

Tabelle 1

Erniedrigung der Grenzflächenspannung ($\Delta\gamma$) Hg/1-norm. Na_2SO_4 und der Oberflächenspannung ($\Delta\sigma$) von 1-norm. Na_2SO_4 durch Capronsäure. Die Konzentrationen der Capronsäure c sind in Bruchteilen der Sättigungskonzentration angegeben. $t = 25^\circ$.

c	$\Delta\gamma$	$\Delta\sigma$
0,10	11,94	—
0,25	22,81	24,43
0,50	31,77	34,16
0,80	38,81	40,97
0,90	40,82	42,63
0,95	41,91	43,53
0,975	42,53	—
1,00	43,48	44,35

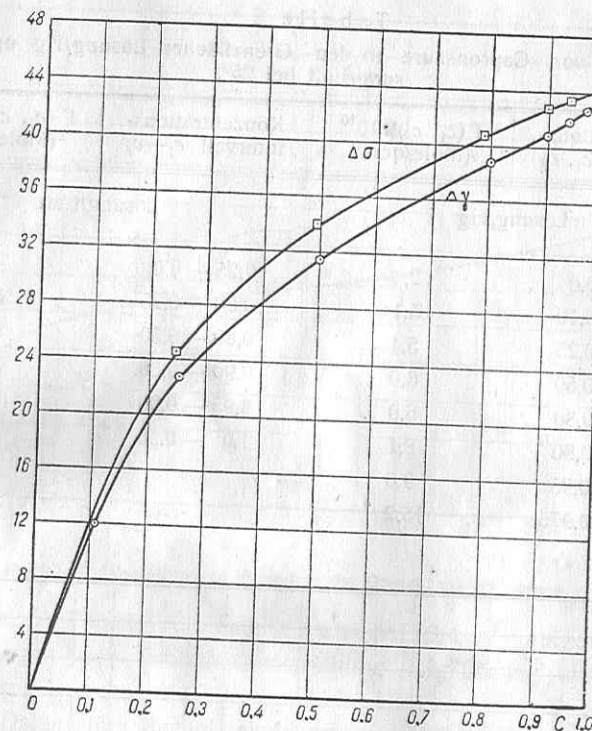


Abb. 1. Erniedrigung der Oberflächenspannung von wässriger 1-norm. Na_2SO_4 -Lösung ($\Delta\sigma$) und der Grenzflächenspannung Hg/1-norm. Na_2SO_4 ($\Delta\gamma$) durch Capronsäure.

Gibbsschen Satze berechnet. Da die Aktivität der Capronsäure nicht bekannt ist, mussten wir von der vereinfachten Gleichung Gebrauch machen, die in folgender Form Verwendung fand:

$$RT \cdot \Gamma(c_1, c_2) = - \frac{c_1 + c_2}{2} \cdot \frac{\Delta\gamma_1 - \Delta\gamma_2}{c_1 - c_2}.$$

$\Delta\gamma_1$ und $\Delta\gamma_2$ sind die den Konzentrationen c_1 und c_2 entsprechenden $\Delta\gamma$ -Werte und $\Gamma(c_1, c_2)$ bedeutet den Mittelwert der im Konzentrationsintervall c_1, c_2 pro qcm adsorbierten Substanzmenge.

Mit Hilfe der Daten für die Trennungsfläche Lösung/Hg wurde die Kurve der Abb. 2 konstruiert, die $\Gamma(c_1, c_2)$ als Funktion von $\frac{c_1 + c_2}{2}$ darstellt.

Tabelle 2

Adsorption von Capronsäure an den Grenzflächen Lösung/Hg und Lösung/Luft bei 25°.

Konzentrationsintervall c_1, c_2	$\Gamma(c_1, c_2) \cdot 10^{10}$ (Mole/qcm)	Konzentrationsintervall $c_1 - c_2$	$\Gamma(c_1, c_2) \cdot 10^{10}$ (Mole/qcm)
Lösung/Hg		Lösung/Luft	
0,10 — 0,0	2,4	0,25 — 0,0	4,9
0,25 — 0,10	5,1	0,50 — 0,25	5,9
0,50 — 0,25	5,4	0,80 — 0,50	6,0
0,80 — 0,50	6,0	0,90 — 0,80	5,7
0,90 — 0,80	6,9	0,95 — 0,90	6,7
0,95 — 0,90	8,1	1,0 — 0,95	6,5
0,975 — 0,95	9,6		
1,0 — 0,975	15,2		

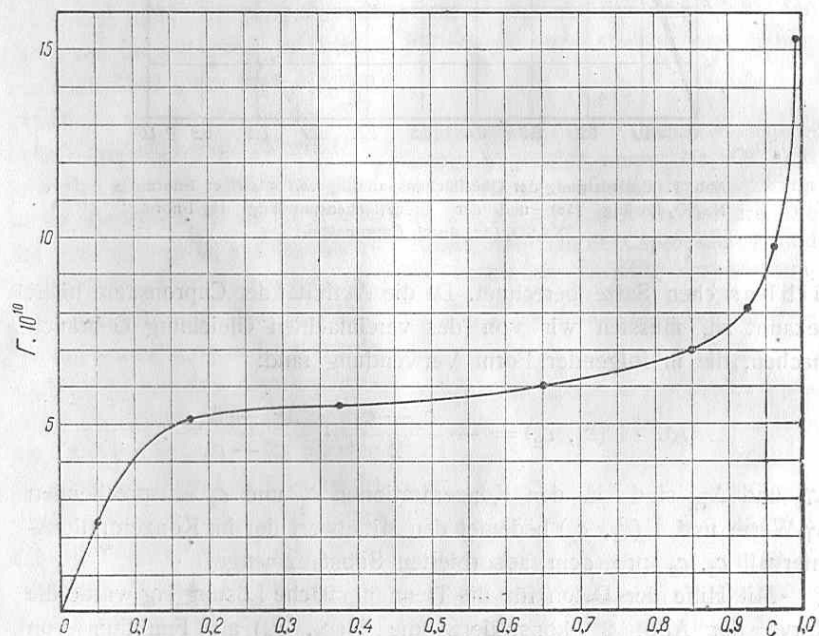


Abb. 2. Adsorption von Capronsäure an der Grenzfläche Hg/Lösung.

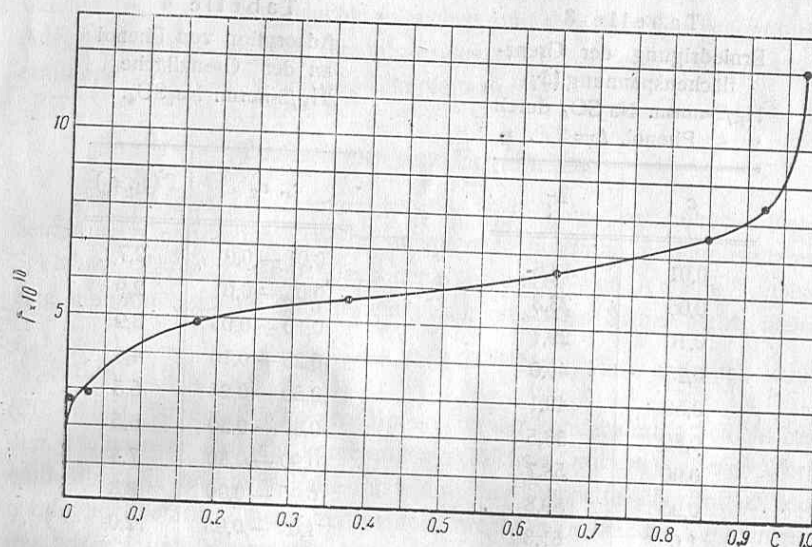


Abb. 3. Adsorption von Phenol an der Grenzfläche Hg/Lösung.

Phenol. Tabelle 3 enthält die bei 0,4 V aufgenommenen Erniedrigungen der Grenzflächenspannung Hg/Lösung und Tabelle 4 die daraus berechneten Γ -Werte (Abb. 3).

Die Daten für Phenol sind nur einer Beobachtungsserie entnommen und dementsprechend weniger genau als die für Capronsäure; da der allgemeine Gang der Γ, c -Kurve auch in diesem Falle ein durchaus ähnlicher ist, werden die mit Phenol gemachten Beobachtungen hier zur Bestätigung der mit Capronsäure erhaltenen Resultate dennoch angeführt. Im Falle des Phenols haben wir auch versucht, die genaue Form der Gibbs'schen Gleichung anzuwenden. Es liegen zwar Messungen der Aktivität von Phenol in Gegenwart von Na_2SO_4 nicht vor, aber die Messungen von Goard und Rideal⁸ erlauben die Aktivitäten von Phenol in Lösungen, die wechselnde Mengen NaCl enthalten, mit denen in rein wässrigen Lösungen zu vergleichen. Wir haben angenommen, dass die Phenolaktivität in Gegenwart von Na_2SO_4 bei allen Phenolkonzentrationen der Aktivität in Gegenwart von NaCl gleich wird, wenn die Aktivitäten in den entsprechenden gesättigten Lösungen zusammenfallen, d. h. wenn die Konzentration des NaCl so

⁸ J. chem. Soc. London, 127, 1668 (1925).

Tabelle 3

Erniedrigung der Grenzflächenspannung ($\Delta\gamma$) Hg/2-norm. Na_2SO_4 durch Phenol. $t = 25^\circ$.

c	$\Delta\gamma$
0,01	13,6
0,05	23,3
0,10	29,7
0,25	40,0
0,50	49,1
0,80	56,5
0,90	58,7
0,95	59,8
1,0	61,3

Tabelle 4

Adsorption von Phenol an der Grenzfläche Hg/2-norm. Na_2SO_4 .

c_1, c_2	$\Gamma(c_1, c_2)$
0,01 — 0,0	2,7
0,05 — 0,01	2,9
0,10 — 0,05	3,9
0,25 — 0,10	4,8
0,50 — 0,25	5,5
0,80 — 0,50	6,5
0,90 — 0,80	7,4
0,95 — 0,90	8,3
1,0 — 0,95	12,0

gewählt wird, dass die Löslichkeiten von Phenol in den Na_2SO_4 - und NaCl -Lösungen gleich werden. Unter dieser Annahme konnten wir mit Hilfe der Daten von Goard und Rideal die Phenolaktivitäten in den 2-norm. Na_2SO_4 enthaltenden Lösungen mit denen in rein wässrigen Lösungen vergleichen. Für letztere liegen aber genaue Daten von Jones und Bury⁹ vor. Das Endresultat dieser Rechnung, deren Einzelheiten hier nicht angeführt werden sollen, da sie doch nicht auf ganz sicherer Grundlage beruhen, war, dass die Aktivität von Phenol in Na_2SO_4 -haltiger Lösung praktisch dessen Konzentration proportional gesetzt werden kann, sodass die Einführung der Aktivitäten an Stelle der Konzentrationen in die Gleichung von Gibbs in diesem Falle die Resultate der Berechnung der adsorbierten Mengen nicht merklich beeinflussen kann.

Es sei hier noch erwähnt, dass die Konzentrationen der Phenollösungen und insbesondere der Capronsäurelösungen in Bezug auf die kapillaraktive Substanz klein genug sind, dass man die Unsicherheit, die mit der Wahl der Lage der Trennungsfläche Gas/Lösung¹⁰ ver-

⁹ Phil. Mag. [7] 4, 1125 (1927).

¹⁰ Vgl. Guggenheim und Adam, Proc. Roy. Soc. (A), 139, 218 (1933); Butler und Wightman, J. chem. Soc. London, 2089 (1932).

bunden ist, nicht in Betracht zu ziehen braucht. Die hier angeführte Adsorptionsisotherme des Phenols erinnert sehr an die von Cassel ermittelte Isotherme von CCl_4 -Dämpfen an Hg.

Diskussion der Ergebnisse

Die im Falle der Trennungsfläche Hg/Lösung bei höheren Konzentrationen ermittelten Γ -Werte entsprechen bestimmt polymolekularen Schichten. Es folgt nämlich aus den Messungen von Adam¹¹, dass eine monomolekulare Schicht einer aliphatischen Säure nicht mehr als
$$\frac{1}{6,06 \cdot 10^{23} \cdot 20 \cdot 10^{-16}} = 8,3 \cdot 10^{-10} \text{ Mole/qcm}$$
 enthalten kann ($20 \cdot 10^{-16}$ ist die Fläche pro Molekül in der kondensierten Schicht bei den höchsten in Betracht kommenden seitlichen Drucken). Dieser Wert wird aber in unserem Falle fast um das Doppelte übertroffen und würde noch stärker überboten werden, wenn man bei der Berechnung der adsorbierten Menge von Aktivitäten und nicht von Konzentrationen ausgehen würde. Aus den Resultaten der Messungen an der Trennungsfläche Luft/Lösung könnte man schliessen, dass die Sättigung der monomolekularen Capronsäureschicht schon bei einem Γ -Wert von etwa $6 \cdot 10^{-10}$ Mol/qcm eintritt. Im Falle des Phenols ergibt eine der oben angeführten analoge Berechnung der maximalen Menge, die in einer monomolekularen Schicht noch Platz finden kann, einen Wert von ca. $7,7 \cdot 10^{-10}$ Mol/qcm; auch diese Zahl wird durch die an der Grenzfläche Hg/Lösung tatsächlich beobachteten Werte mehr als um das 1,5-fache übertroffen. Die Adsorption von Phenol an der Trennungsfläche Lösung/Luft ist von Goard und Rideal⁸ ausführlich untersucht worden; Anzeichen der Ausbildung von polymolekularen Schichten liegen hier nicht vor.

Über die Orientierung der Moleküle in den polymolekularen Schichten lässt sich zur Zeit noch nichts Bestimmtes aussagen. Es ist aber wenig wahrscheinlich, dass die Verdickung der monomolekularen Schicht über eine dimolekulare Schicht geht. In diesem Falle müsste sich nämlich der durch die Orientierung der Dipolmoleküle bedingte Potentialsprung bei der Annäherung an den Sättigungspunkt stark verändern. Die Bestimmung der Lage des Maximums der Elektro-

¹¹ Physics and Chemistry of Surfaces, S. 49.

kapillarkurven bei verschiedenen Konzentrationen zeigt aber, dass dies nicht der Fall ist, insbesondere liegt das Maximum einer gesättigten Capronsäurelösung innerhalb der Versuchsfehler bei demselben Potentialwert wie das von Lösungen mit einer nur monomolekularen adsorbierten Schicht.

Die einfachste Deutung dieser Tatsache besteht in der Annahme, dass die Anlagerung von Molekülen der organischen Substanz an die ursprünglich monomolekulare Schicht in Form von Doppelmolekülen erfolgt, deren Dipolmomente gegen einander gerichtet sind. Mit anderen Worten, die monomolekulare Schicht geht nicht in eine dimolekulare über, sondern es treten auf ihr inselartig Stellen auf, die mindestens drei Molekülschichten dick sind. In diesem Falle wird die Verdickung ohne Veränderung des Potentialsprunges erfolgen.

Der Grund für das gegensätzliche Verhalten der Grenzflächen Luft/Lösung und Lösung/Hg könnte darin bestehen, dass im ersten Falle alle Moleküle der organischen Substanz in der monomolekularen Schicht mit ihren polaren Gruppen der wässrigen Phase zugewendet sind, was die Anlagerung der Kohlenwasserstoffgruppen der hinzukommenden Doppelmoleküle erschwert. Im Falle der Grenzfläche Hg/Lösung ist diese Orientierung der monomolekularen Schicht wahrscheinlich weniger vollkommen¹² und deshalb geht die Anlagerung weiterer Moleküle leichter vor sich.

Die Ausbildung von polymolekularen Schichten in der Nähe des Sättigungspunktes steht in einem gewissen Zusammenhang mit dem Problem der Entstehung einer neuen Phase, das in der Arbeit von Frumkin, Gorodetskaja, Kabanow und Nekrassow schon erörtert wurde¹³. Bei den Potentialen, auf die sich unsere Messungen der Grenzflächenspannung beziehen, zerfliessen Tropfen von Capronsäure und Phenol an der Grenzfläche Lösung/Hg vollkommen. Der Randwinkel ist also von der Wasserseite aus gerechnet praktisch gleich 180°, oder von der Seite der organischen Substanz gleich Null * (im Folgenden wollen wir diese Bezeichnung beibehalten). In diesem Falle kann man annehmen, dass der Übergang von der adsor-

bierten Schicht zur Volumphase stetig erfolgt und dass alle möglichen * intermediären Schichtdicken realisierbar sind. Die neue Phase würde als Grenzgebilde für die in der Nähe des Sättigungspunktes sich allmählich verdickende Oberflächenschicht auftreten. Im Falle eines endlichen Randwinkels ist ein kontinuierlicher Übergang dieser Art nicht mehr möglich, es sei denn, dass man annehmen würde, dass der Randwinkel für sehr kleine Tropfen von Null nicht merklich verschieden ist und erst mit wachsender Tropfengrösse einen endlichen Wert annimmt. Für eine solche Annahme liegen aber wenigstens im Falle grösserer Randwinkel keine genügenden Gründe vor und es ist wohl wahrscheinlicher, dass in diesen Fällen, in denen die adsorbierende Oberfläche von der neuen Phase unter einem von Null merklich verschiedenen Randwinkel benetzt wird, ein intermediäres Gebiet instabiler Schichtdicken existiert. In diesen Fällen ist das Auftreten von polymolekularen adsorbierten Schichten weniger wahrscheinlich aber doch möglich, nämlich wenn die untere Grenze des Instabilitätsgebietes bei grösseren als monomolekularen Schichtdicken liegt (das ist scheinbar der Fall bei Wasserdämpfen auf Quecksilber¹⁸).

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass in der Nähe des Sättigungspunktes Capronsäure und Phenol an der Grenzfläche Hg/wässrige Lösung in polymolekularen Schichten adsorbiert werden. An der Grenzfläche Lösung/Luft wird das Auftreten dieser Schichten dagegen nicht beobachtet.

Karpow-Institut
für physikalische Chemie,
Moskau

Eingegangen am
5. Oktober 1933

* Dagegen haben Capronsäuretropfen an der Grenzfläche Lösung/Luft, wo die Bildung von polymolekularen Schichten nicht festgestellt werden konnte, nach Fuchs¹⁴ einen Randwinkel von etwa 80°.

¹² Frumkin, Ergebnisse der exakten Naturwiss. 7, 259 (1928).

¹³ Loc. cit., S. 268 und 275.

¹⁴ Kolloid-Z., 52, 266 (1930).

* Wahrscheinlich mit der Beschränkung, die sich auf zweifach-, vierfach- u. s. w. -molekulare Schichten bezieht; vgl. oben.