

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. RAKOVSKY, E. SCHPOLSKY, N. SEMENOFF,  
D. TALMUD, B. WYROPAJEFF

Vol. 1

1935

No 6

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

MOSCOW

MOSCOU

MOSKAU

THE STATE SCIENTIFIC AND TECHNICAL PRESS—ONTI

ACTA  
PHYSICOCHEMICA

U.R.S.S.

Board of Editors

A. BACH, A. BRODSKY, J. FRENKEL, A. FRUMKIN, I. GREBENŠČIKOV,  
N. KURNAKOW, A. RABINOWITSCH (RABINOVITCH), A. RAKOVSKY,  
N. SEMENOFF, D. TALMUD, B. WYROPAJEFF

E. SCHPOLSKY, Editor

Permanent contributors

A. Balandin — Moscow, W. Chlopin — Leningrad, M. Dubinin — Moscow,  
A. Dumanski — Woronesh, W. Finkelstein — Dnjepropetrowsk, J. Frenkel —  
Leningrad, A. Frost — Leningrad, A. Grünberg — Leningrad, A. Joffé — Le-  
ningrad, N. Isgarischew — Moscow, Iv. Kablukoff — Moscow, A. Kapustinsky —  
Moscow, I. Kasarnowsky — Moscow, Wl. Kistiakowsky — Leningrad, N. Ko-  
bosew — Moscow, V. Kondratjew — Leningrad, G. Kurdjumow — Dnjepro-  
petrowsk, P. Lukirsky — Leningrad, A. Monossohn — Moscow, B. Nikolsky —  
Leningrad, N. Peskow — Moscow, L. Pissarschewski — Dnjepropetrowsk, W. Plot-  
nikow — Kiew, A. Predwoditelew — Moscow, M. Rabinowitsch — Leningrad,  
P. Rehbindler — Moscow, S. Roginsky — Leningrad, G. Rumer — Moscow,  
J. Shukoff — Leningrad, A. Schükarew (Sčukarev) — Charkow, S. Shchukarew —  
Leningrad, W. Ssementschenko — Moscow, N. Stepanoff — Leningrad, J. Syr-  
kin — Moscow, A. Terenin — Leningrad, M. Ussanowitsch — Tomsk, S. Wos-  
nessensky — Moscow.

One volume comprises 6 issues.

Volume I is issued monthly beginning from september 1934.

All Manuscripts and proofs to be forwarded to Prof. E. Schpolsky, Editorial  
Office „Acta Physicochimica U.R.S.S.“, Malaja Pirogovskaja, 1, Moscow 21.

1935

ACTA PHYSICOCHEMICA U.R.S.S.

VOL. I. No 6

Phasengrenzkräfte an der Trennungsfläche  
gasförmig — flüssig

V. Teil. <sup>1</sup> Halogensubstituierte Fettsäuren

Von S. Jofa, A. Frumkin und P. Tschugunoff

Messungen der Potentialdifferenzen Gas/Lösung in Gegenwart halogen-  
substituierter Fettsäuren. Abhängigkeit der beobachteten Effekte von der  
Natur des Halogens und seiner Stellung im Molekül. Diskussion der erhaltenen  
Resultate im Zusammenhang mit Oberflächenspannungsdaten und Schlüsse  
über die Orientierung der Moleküle in der Oberflächenschicht. Kapillarele-  
ktrische Messungen an der Trennungsfläche Hg/Lösung.

In der 2. und 4. Abhandlung dieser Serie wurde die Methode  
von Bichat und Blondlot und von Kenrick zur Untersuchung  
der Potentialdifferenzen (P. D.) an der Trennungsfläche zwischen Luft  
und Lösungen von organischen Verbindungen angewandt und eine  
Reihe von Zusammenhängen zwischen den beobachteten Potential-  
sprüngen und der Verteilung der Ladungen im adsorbierten Molekül  
aufgestellt. In der 3. Abhandlung wurde die zuerst von Guyot <sup>2</sup>  
vorgeschlagene Methode der radioaktiven Sonde verwendet, welche  
auch die Untersuchung monomolekularer Schichten unlöslicher Sub-  
stanzen ermöglicht, und die Resultate der verschiedenen Messmethoden  
verglichen, wobei sich eine befriedigende Übereinstimmung ergab.  
Die Anwendung der Methode der radioaktiven Sonde hat u. a. fest-  
zustellen erlaubt, dass die Schichten vieler unlöslicher organischer  
Verbindungen räumlich inhomogen sind, solange die Zahl der Mole-  
küle pro qcm einen gewissen Grenzwert nicht überschreitet. <sup>3</sup> Diese  
Methode hat dann in späteren Arbeiten anderer Forscher bei der  
Untersuchung unlöslicher monomolekularer Schichten eine weite Anwen-  
dung gefunden. Die ersten Arbeiten von Shulman und Rideal <sup>4</sup>

<sup>1</sup> Z. physik. Chem., **109**, 34 (1924); **111**, 190 (1924); **116**, 485 (1925);  
**123**, 321 (1926).

<sup>2</sup> Ann. Physique, [10] **2**, 50 (1924).

<sup>3</sup> Z. physik. Chem., **116**, 489 (1925).

<sup>4</sup> Shulman und Rideal, Proc. Roy. Soc., (A) **130**, 259, 270, 284  
(1930).

ergaben allerdings zum Teil Abweichungen gegenüber den Resultaten von Frumkin; wie sich dann <sup>5</sup> herausstellte, rührten diese im Wesentlichen daher, dass die vorhin erwähnte Inhomogenität zunächst nicht berücksichtigt wurde. Trotzdem lässt die Übereinstimmung zwischen den Daten verschiedener Forscher, wie besonders am Beispiel der mehrfach untersuchten Myristinsäure ersichtlich ist, noch viel zu wünschen übrig.

Im Gegensatz zu der Methode der radioaktiven Sonde hat die Kenrick'sche Anordnung in späteren Arbeiten nur selten Anwendung gefunden. Bühl <sup>6</sup> hat nach dieser Methode verdünnte Lösungen anorganischer Elektrolyte untersucht; auf die Diskussion der Resultate von Bühl wollen wir aber hier nicht näher eingehen, da diese in einer anderen Abhandlung demnächst ausführlich erörtert werden sollen. Nach Williams und Vigfusson <sup>7</sup> wird die Genauigkeit der Resultate der Kenrick'schen Methode durch das Auftreten von Strömungspotentialen, balloelektrischen Effekten und Potentialdifferenzen zwischen angrenzenden Lösungen beeinträchtigt. Die Strömungspotentiale können in der Tat bei den Messungen nach Kenrick grosse Schwierigkeiten verursachen, aber nur in dem Falle, wenn die Elektrolytkonzentration der Lösung 0,001 norm. nicht übersteigt. Störungen durch balloelektrische Effekte sind bis jetzt bei diesen Messungen noch nie festgestellt worden; was schliesslich die P. D. zwischen den angrenzenden Flüssigkeiten anbelangt, so ist ihr störender Einfluss selbstverständlich von der Wahl der Methode, die zur Messung der P. D. Luft/Lösung verwendet wird, unabhängig, und besteht im gleichen Masse bei den Messungen mit radioaktiver Sonde, insofern es sich um lösliche Substanzen handelt. Nach unseren Erfahrungen verdienen die nach der Kenrick'schen Methode erhaltenen Resultate mindestens ebenso viel Vertrauen wie die Resultate

<sup>5</sup> Adam und Harding, Proc. Roy. Soc., (A) **133**, 411, (1932); Shulman und Hughes, *ibid.* **430**, Vgl. auch Harkins und Fischer, J. chem. Physics, **1**, 852 (1933). Weitere Literatur über elektrische Eigenschaften monomolekularer Schichten: Shulman und Rideal, Biochemical J., **27**, 1581 (1933); Hughes und Rideal, Proc. Roy. Soc. (A), **137**, 62 (1932); Hughes, J. Chem. Soc. **1930**, 340; Harding und Adam, Trans. Faraday Soc., **29**, 837 (1933); Jamins und Zisman, J. Chem. Physics, **1**, 656 (1933); Fosbinder und Lessig, J. Franklin Inst., **215**, 425 (1933); Adam, Danielli und Harding, Proc. Roy. Soc., London, **147**, 491 (1934).

<sup>6</sup> Bühl, Ann. Physik, [4] **84**, 211 (1927).

<sup>7</sup> Williams und Vigfusson, J. phys. Chem., **35**, 348 (1931).

der Messungen mit der Sonde, solange die Konzentration der kapillaraktiven Substanz nicht zu klein ist, sodass sich das Adsorptionsgleichgewicht an der fliessenden Oberfläche einstellen kann. Diese Methode besitzt auch den Vorteil einer viel kleineren Empfindlichkeit zufälligen Verunreinigungen gegenüber, als die Methoden, welche von ruhenden Oberflächen Gebrauch machen. Wir haben übrigens nochmals beide Methoden an zweckmässig ausgewählten Objekten verglichen und gute Übereinstimmung bekommen; diese Resultate, nebst einer eingehenden Diskussion der Schwierigkeiten, welche bei der Anwendung der Kenrick'schen Methode auf sehr verdünnte Elektrolytlösungen auftreten, werden demnächst in anderen Abhandlungen veröffentlicht.

In der zweiten und dritten Arbeit wurde an einer Reihe von Beispielen gezeigt, dass die Einführung von Halogenatomen in organische Verbindungen eine charakteristische Veränderung des Potentialsprunges Luft/Lösung hervorruft: während die unsubstituierten Verbindungen positive P. D. ergeben, die von der Orientierung der C-O-Bindung in Bezug auf die Oberfläche der Lösung herrühren, beobachtet man nach Einführung des Halogens eine Verschiebung der P. D. in der Richtung nach negativen Werten, deren Grösse von der Länge der Kohlenstoffkette und von der Zahl der Halogenatome abhängt. Dieser Effekt hängt zweifellos mit dem dipolartigen Charakter der C-Hlg-Bindung zusammen, in der das Halogen die negative Ladung trägt, da Oberflächenspannungsmessungen an Salzen der Chloressigsäuren zeigen, dass die Einführung des Halogens die Adsorptionsarbeit vergrössert (s. w. u.), das Halogenatom also von den Oberflächenkräften nach aussen gerichtet werden muss. Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, den Einfluss der Lage des Halogens im Molekül im Falle einer bestimmten Verbindungsklasse zu untersuchen, um daraus Schlüsse über die Orientierung der Moleküle in der Oberfläche zu ziehen. Die Hauptschwierigkeit bestand dabei in der Beschaffung der notwendigen Präparate in einem Zustande genügender Reinheit. In dieser Hinsicht haben wir der Freundlichkeit von Dr. E. Bergmann, Berlin, z. Zeit in Rehoboth, Palästina, sehr viel zu verdanken, der uns eine Reihe von Verbindungen zur Verfügung gestellt hat. Wir möchten es nicht unterlassen, ihm auch an dieser Stelle unseren wärmsten Dank auszusprechen.

### Experimenteller Teil

Die Anordnung, welche bei diesen Messungen zur Verwendung kam, ist von der in der ersten Abhandlung beschriebenen nicht wesentlich verschieden, die Messgenauigkeit war aber jetzt grösser. Der mit dem Elektrometer verbundene Flüssigkeitsstrahl floss unter einem Drucke von 110 cm Wassersäule; die Ausflussgeschwindigkeit betrug 12—16 ccm pro Minute, der Strahl zerfiel in einem Abstände von 2 cm von der kapillaren Öffnung des Ausflussrohres in einzelne Tröpfchen. Die aus der kapillaren Öffnung fliessende Lösung (Innenflüssigkeit) war fast immer 0,01 norm.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; die organische Verbindung wurde der Aussenflüssigkeit zugesetzt, welche die inneren Wände eines 12 cm langen und 1 cm breiten Rohres berieselte (vgl. Abb. 1 in der ersten Abhandlung); gute Benetzung der Glaswände ist dabei sehr wesentlich. Das Schälchen, aus dem die Aussenflüssigkeit in das Rohr floss, war mittels eines Hebers, eines Gefässes mit gesätt. KCl und einer Normalkalomelektrode über ein Potentiometer geerdet und der Strahl über der gesätt. KCl und der Kalomelektrode mit einem Binanten des Elektrometers verbunden; der zweite Binant wurde geerdet. Das Binantenelektrometer von G. Bartels, Göttingen, hatte eine Empfindlichkeit von 0,3 Millivolt pro Skalenteil. Die Messung erfolgte so, dass der grösste Teil des Ausschlages mittels des zwischen Aussenflüssigkeit und Erde eingeschalteten Potentiometers auskompensiert wurde. Die Einschaltung des Potentiometers zwischen der zu untersuchenden Oberfläche und der Erde ist ein wesentlicher Umstand, der in anderen Arbeiten nicht immer beachtet wurde. Bei dieser Anordnung macht man sich nämlich von Fehlern frei, die davon herrühren könnten, dass der Wasserkollektor den Änderungen des Potentials des Aussenraumes nicht zu 100% folgt<sup>8</sup>. Alle mit dem Elektrometer verbundenen Teile der Apparatur waren auf das sorgfältigste elektrostatisch geschützt und mit Bernstein isoliert. Die Zahlen in den Tabellen ( $\epsilon$ ) geben die P. D. an den Enden der Kette

Hg,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , norm. KCl | gesätt. KCl | 0,01 norm.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  | Luft | 0,01 norm.  $\text{N}_2\text{SO}_4$  + organische Substanz | gesätt. KCl | norm. KCl,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , Hg

<sup>8</sup> Gerade bei der Kenrick'schen Methode ist allerdings diese Voraussetzung mit ziemlicher Genauigkeit erfüllt. Verwendet man aber eine radioaktive Sonde über einer horizontalen Flüssigkeitsoberfläche, so kann die Nichtbeachtung dieses Umstandes zu wesentlichen Fehlern führen, insbesondere wenn der Abstand zwischen Sonde und Oberfläche nicht sehr klein ist.

an;  $c$  bedeutet die Konzentration der organischen Substanz in Molen pro Liter. In Abwesenheit der organischen Substanz lag die Grösse  $\epsilon$  in den Grenzen  $\pm 1$  mV. Korrekturen auf Flüssigkeitspotentiale wurden nicht angebracht; bei der angegebenen Zusammensetzung der Lösungen konnten diese auch nicht gross gewesen sein, abgesehen vielleicht von einigen Messungen, die sich auf höhere Konzentrationen der organischen Substanz beziehen. Die Messung wurde immer möglichst schnell und mit frisch hergestellten Lösungen ausgeführt, denn der Versuch zeigte, dass diese sich beim Stehen während einiger Tage wahrscheinlich in Folge von Hydrolyse merklich veränderten. Ausser den Messungen der P. D. Luft/Lösung wurden an einigen Systemen Messungen der Oberflächenspannung  $\sigma$  nach der Methode des maximalen Blasendruckes ausgeführt. Die Resultate dieser Hilfsmessungen können keine grossen Ansprüche auf Genauigkeit erheben.  $\Delta\sigma$  bedeutet die durch die organische Substanz hervorgerufene Erniedrigung der Oberflächenspannung.

1.  $\alpha$ -Chlorpropionsäure. Aus Milchsäure durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$ , Zerlegung mit Wasser und Fraktionierung unter vermindertem Druck erhalten.  $K_{p_{13}}$  84°, nach Wurtz<sup>9</sup>  $K_{p_{13}}$  83,5—84,5°.

|            |        |        |        |        |        |        |       |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| $c$        | 0,0022 | 0,0043 | 0,0173 | 0,0347 | 0,0462 | 0,0693 | 0,104 |
| $\epsilon$ | 0      | 2      | 5      | 8,5    | 12     | 14,5   | 17,5  |
| $c$        | 0,139  | 0,208  | 0,26   | 0,341  | 0,452  | 0,602  | 1,0   |
| $\epsilon$ | 22     | 25     | 25     | 24     | 20,5   | 17     | (10)  |

Ein Präparat von E. Bergmann, welches nach derselben Methode hergestellt war, ergab eine Kurve von ähnlicher Gestalt, die  $\epsilon$ -Werte lagen aber um 3—4 mV höher.

2.  $\beta$ -Chlorpropionsäure (Eastman Kodak). Sp. 37—38°, nach Simpson<sup>10</sup> 39°. Das Präparat wurde unter vermindertem Druck destilliert und der Hauptanteil gesammelt.

|            |        |        |       |       |       |       |       |       |
|------------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $c$        | 0,0102 | 0,0205 | 0,041 | 0,083 | 0,166 | 0,276 | 0,414 | 0,828 |
| $\epsilon$ | —6     | —10,5  | —21   | —39   | —61,5 | —77   | —89,5 | —104  |

Das nicht umdestillierte Präparat wurde auch durchgemessen und ergab etwas negativere Werte; bei höheren Konzentrationen betrug der Unterschied 4—5 mV.

<sup>9</sup> Wurtz, Liebigs Ann. Chem., **107**, 199 (1858).

<sup>10</sup> Simpson, J. Amer. Chem. Soc., **40**, 674 (1918).



Mit  $\beta$ -Chlorpropionsäure wurden auch Messungen der Oberflächenspannung ausgeführt. Die Ausgangslösung war dabei 1 norm.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $t = 25^\circ$ ).

|                |      |       |       |       |       |
|----------------|------|-------|-------|-------|-------|
| $c$            | 0,3  | 0,5   | 0,8   | 1,0   | 1,5   |
| $\Delta\sigma$ | 12,4 | 17,31 | 21,65 | 23,67 | 27,24 |

Die Berechnung nach der Formel von Gibbs  $\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial \ln c}$  ergibt daraus folgende adsorbierte Mengen  $\Gamma$ :

|                         |         |         |         |         |
|-------------------------|---------|---------|---------|---------|
| $c$                     | 0,3—0,5 | 0,5—0,8 | 0,8—1,0 | 1,0—1,5 |
| $\Gamma \times 10^{10}$ | 3,88    | 3,73    | 3,65    | 3,56    |

Da eine Korrektur auf die Aktivität der Säure nicht angebracht werden konnte, ist es unsicher, ob der Abnahme der Grösse  $\Gamma$  mit der Konzentration eine reelle Bedeutung zukommt.

3.  $\alpha$ -Brompropionsäure (Kahlbaum).  $K_{p13} = 112^\circ$ .

|               |      |       |       |       |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $c$           | 0,04 | 0,105 | 0,154 | 0,200 | 0,317 | 0,545 | 1,0   |
| $\varepsilon$ | -3   | -8,5  | -15,5 | -26,5 | -36,5 | -48   | -61,5 |

4.  $\beta$ -Brompropionsäure (Eastman Kodak).

Zweimal aus warmem Wasser umkristallisiert. Sp.  $62^\circ$ . Nach Lederer <sup>11</sup> Sp.  $62,5^\circ$ .

|               |       |       |       |       |       |       |       |      |      |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| $c$           | 0,035 | 0,053 | 0,079 | 0,118 | 0,149 | 0,222 | 0,355 | 0,71 | 1,09 |
| $\varepsilon$ | -1    | -3    | -4,5  | -10,5 | -13   | -26   | -48,5 | -85  | -109 |

5.  $\alpha$ -Jodpropionsäure. Hergestellt aus  $\alpha$ -Brompropionsäure nach Abderhalden <sup>12</sup> und zweimal umkristallisiert aus Petroläther. Sp.  $43^\circ$ , nach Abderhalden  $44,5$ — $45,5^\circ$ .

|               |      |      |       |       |       |       |       |       |       |      |
|---------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| $c$           | 0,03 | 0,06 | 0,079 | 0,102 | 0,143 | 0,178 | 0,238 | 0,397 | 0,715 | 1,19 |
| $\varepsilon$ | -1,5 | -3   | -5    | -8    | -14   | -18,5 | -28,5 | -41   | -49   | -48  |

Ein nach derselben Methode aus  $\alpha$ -Chlorpropionsäure hergestelltes Präparat (Sp.  $42^\circ$ — $43^\circ$ ) ergab etwas negativere Werte.

|               |      |     |      |     |       |     |     |     |
|---------------|------|-----|------|-----|-------|-----|-----|-----|
| $c$           | 0,05 | 0,1 | 0,15 | 0,2 | 0,278 | 0,4 | 0,5 | 0,8 |
| $\varepsilon$ | -3,5 | -9  | -16  | -26 | -36   | -45 | -50 | -56 |

<sup>11</sup> Lederer, J. prakt. Chem., [2] 42, 384 (1890).

<sup>12</sup> Abderhalden, Ber. dtsh. chem. Ges., 41, 2855 (1908).

6.  $\beta$ -Jodpropionsäure (Kahlbaum). Zweimal umkristallisiert aus warmem Wasser. Sp.  $85^\circ$ . Nach Wightman Jones <sup>13</sup> Sp.  $85^\circ$ .

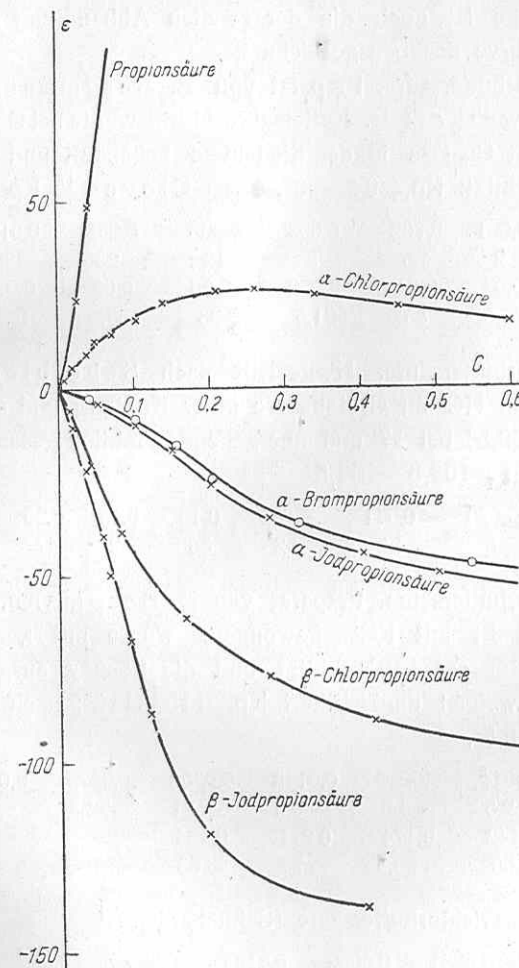


Abb. 1.

|               |        |        |        |        |        |        |       |       |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
| $c$           | 0,0043 | 0,0085 | 0,0171 | 0,0342 | 0,0571 | 0,0667 | 0,089 | 0,114 |
| $\varepsilon$ | -2     | -4,5   | -10,5  | -22,5  | -40,5  | -50    | -67,5 | -87   |
| $c$           | 0,190  | 0,40   |        |        |        |        |       |       |
| $\varepsilon$ | -119   | -139,5 |        |        |        |        |       |       |

<sup>13</sup> Wightman Jones, J. Amer. chem. Soc., 46, 76 (1924).

Die Kurven der substituierten Propionsäuren, ausser der  $\beta$ -Brompropionsäure, welche aus der Reihe fällt, sind in Abb. 1 aufgetragen. Zum Vergleiche ist noch die der zweiten Abhandlung entnommene Propionsäurekurve daneben gezeichnet.

7.  $\alpha$ -Chlorbuttersäure. Präparat von E. Bergmann, hergestellt nach Markownikoff<sup>14</sup>. Buttersäurechlorid wurde bei Gegenwart von etwas Jod mit  $\text{Cl}_2$ -Gas in der Siedehitze behandelt und das Chlorid mit Wasser erhitzt:  $Kp_{16}$  94—95°. Nach Cloves<sup>15</sup>  $Kp_{15}$  101,2°.

|            |        |       |       |       |       |       |        |        |
|------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| <i>c</i>   | 0,0005 | 0,001 | 0,002 | 0,003 | 0,005 | 0,008 | 0,0125 | 0,0208 |
| $\epsilon$ | 1      | 2     | 4,5   | 8     | 12    | 23    | 35,5   | 55     |
| <i>c</i>   | 0,024  | 0,03  | 0,04  | 0,052 | 0,06  | 0,08  | 0,096  | 0,16   |
| $\epsilon$ | 60     | 71,5  | 85    | 91,5  | 98    | 103,5 | 104    | 105    |

8.  $\beta$ -Chlorbuttersäure. Hergestellt nach Scheibler<sup>16</sup> durch Anlagerung von HCl an Crotonsäure unter Kühlung und die zwischen 108,5° und 109,5° bei 17 mm übergehende Fraktion gesammelt. Nach Lichty<sup>17</sup>  $Kp_{17}$  108,5—109,5°

|            |       |       |       |       |      |      |      |      |      |
|------------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|
| <i>c</i>   | 0,010 | 0,020 | 0,041 | 0,082 | 0,10 | 0,15 | 0,20 | 0,25 | 0,30 |
| $\epsilon$ | 1,5   | 8     | 16    | 32    | 36   | 42   | 47   | 47,5 | 48   |

9.  $\gamma$ -Chlorbuttersäure. Präparat von E. Bergmann. Das Nitril, aus Cl  $(\text{CH}_2)_3$  Br mit KCN gewonnen, wurde mit konz. HCl in der Druckflasche auf 100° erhitzt und die Lösung ausgeäthert. Die Säure wurde zweimal umdestilliert.  $Kp_{14}$  115—116°; nach Cloves<sup>18</sup>  $Kp_{13}$  115—115,5°.

|            |        |        |        |        |        |        |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| <i>c</i>   | 0,0044 | 0,0089 | 0,0178 | 0,0356 | 0,0475 | 0,0712 |
| $\epsilon$ | — 2,5  | — 4,5  | — 9,5  | — 21   | — 28   | — 38   |
| <i>c</i>   | 0,142  | 0,174  | 0,241  | 0,434  |        |        |
| $\epsilon$ | — 60   | — 65,5 | — 73   | — 83   |        |        |

#### 10. $\alpha, \alpha, \beta$ -Trichlorbuttersäure (Schuchardt).

|            |         |        |        |        |       |        |      |
|------------|---------|--------|--------|--------|-------|--------|------|
| <i>c</i>   | 0,0016  | 0,0031 | 0,0062 | 0,0125 | 0,025 | 0,05   | 0,10 |
| $\epsilon$ | — 12    | — 20   | — 30   | — 50   | — 73  | — 86,5 | — 95 |
| <i>c</i>   | 0,25    | 0,333  | 0,50   | 0,666  | 0,75  | 1,2    |      |
| $\epsilon$ | — 114,5 | — 118  | — 128  | — 133  | — 134 | — 134  |      |

<sup>14</sup> Markownikoff, Liebigs Ann. Chem., **153**, 241 (1870).

<sup>15</sup> Cloves, Liebigs Ann. Chem., **319**, 357 (1901).

<sup>16</sup> Scheibler, Ber. dtsch. chem. Ges., **48**, 1443 (1915).

<sup>17</sup> Lichty, Liebigs Ann. Chem., **319**, 370 (1901).

<sup>18</sup> Cloves, Liebigs Ann. Chem., **318**, 360 (1901).

#### 11. $\alpha$ -Brombuttersäure (Schuchardt).

|            |        |        |        |        |        |        |        |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| <i>c</i>   | 0,0014 | 0,0028 | 0,0056 | 0,0112 | 0,0224 | 0,0448 | 0,0896 |
| $\epsilon$ | 2,5    | 5,5    | 12     | 22,5   | 48,5   | 65     | 75     |
| <i>c</i>   | 0,157  | 0,314  |        |        |        |        |        |
| $\epsilon$ | 80     | 75     |        |        |        |        |        |

Die Kurven der monosubstituierten Buttersäuren (nebst norm. Buttersäure) sind in Abb. 2 gezeigt. Abb. 3 gibt die Erniedrigung der Oberflächenspannung durch Buttersäure und die Chlorbuttersäuren wieder. Die Ausgangslösung war bei diesen Messungen 1 norm.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $t = 25^\circ$ ).

12.  $\alpha$ -Chlorcapronsäure. Präparat von E. Bergmann. Aus Capronsäure wurde das Chlorid ( $Kp_{13}$  52°) durch Kochen mit  $\text{SOCl}_2$  gewonnen, nach Zusatz von Jod unter Durchleiten von Chlor gekocht, in Wasser gegossen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Aceton + Wasser geschüttelt, in Wasser gegossen, wieder ausgeäthert, abgedampft und destilliert. Schliesslich wurde die Säure noch mit Ag-Pulver geschüttelt und zweimal destilliert.  $Kp_{19}$  136°.

|            |         |         |         |         |         |         |
|------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| <i>c</i>   | 0,00027 | 0,00054 | 0,00108 | 0,00216 | 0,00431 | 0,00862 |
| $\epsilon$ | 5,5     | 10      | 50,5    | 77      | 110     | 138     |
| <i>c</i>   | 0,0172  | 0,0345  | 0,069   |         |         |         |
| $\epsilon$ | 140     | 148,5   | 147,5   |         |         |         |

### Diskussion der Resultate

Bei dem Vergleich der erhaltenen Daten treten zunächst folgende empirische Regelmässigkeiten auf:

1. Der negativierende Einfluss des Halogens tritt um so stärker auf, je weiter das Halogen von der Carbonylgruppe steht. So beobachten wir im Falle der substituierten Propionsäuren bei  $c = 0,4$  folgende  $\epsilon$ -Werte:

|                             |         |
|-----------------------------|---------|
| $\alpha$ -Chlorpropionsäure | 22      |
| $\beta$ -Chlorpropionsäure  | — 88    |
| $\alpha$ -Brompropionsäure  | — 42    |
| $\beta$ -Brompropionsäure   | — 55    |
| $\alpha$ -Jodpropionsäure   | — 45    |
| $\beta$ -Jodpropionsäure    | — 139,5 |

Im Falle der Chlorbuttersäuren haben wir bei  $c = 0,1$ :

|                                        |       |
|----------------------------------------|-------|
| $\alpha$ -Chlorbuttersäure . . . . .   | 104,5 |
| $\beta$ -Chlorbuttersäure . . . . .    | 36    |
| $\gamma$ -Chlorbuttersäure . . . . .   | - 49  |
| ( $\alpha$ -Brombuttersäure . . . . .) | 77)   |

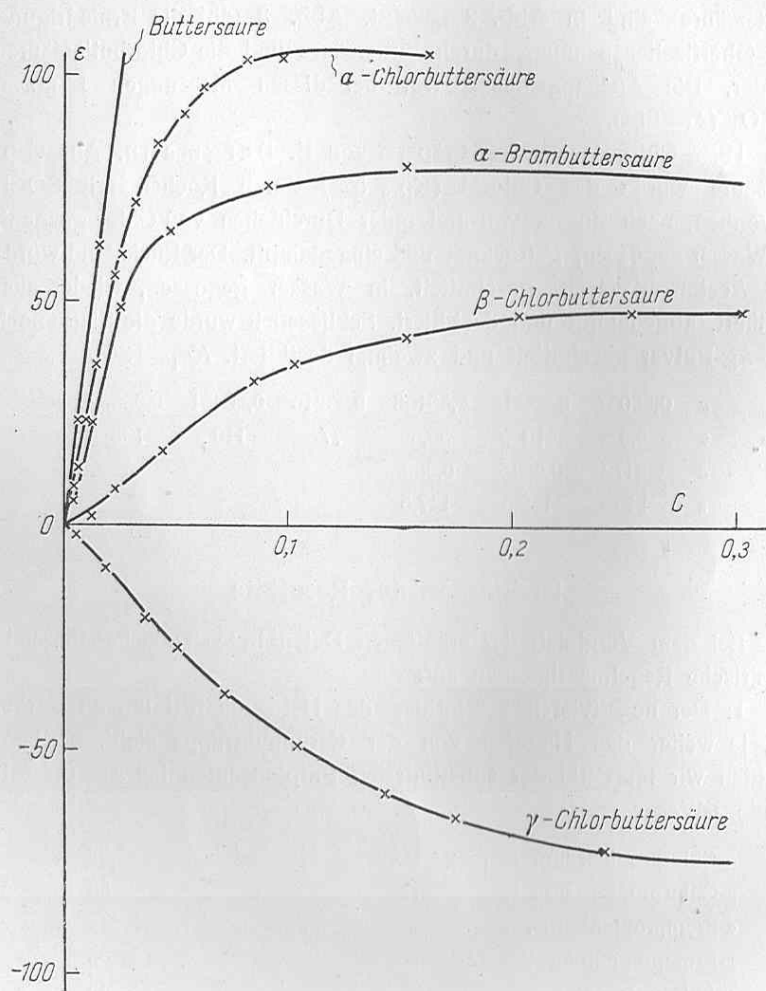


Abb. 2.

2. Die Verschiebung der P. D. nach negativen Werten wächst in der Reihenfolge  $\text{Cl} < \text{Br}, \text{J}$ , wie aus den unter I. angeführten Zahlen ersichtlich ist.  $\beta$ -Brompropionsäure fällt dabei aber vollständig aus der Reihe<sup>19</sup>;  $\alpha$ -Brompropionsäure und  $\alpha$ -Jodpropionsäure geben fast zusammenfallende Kurven.

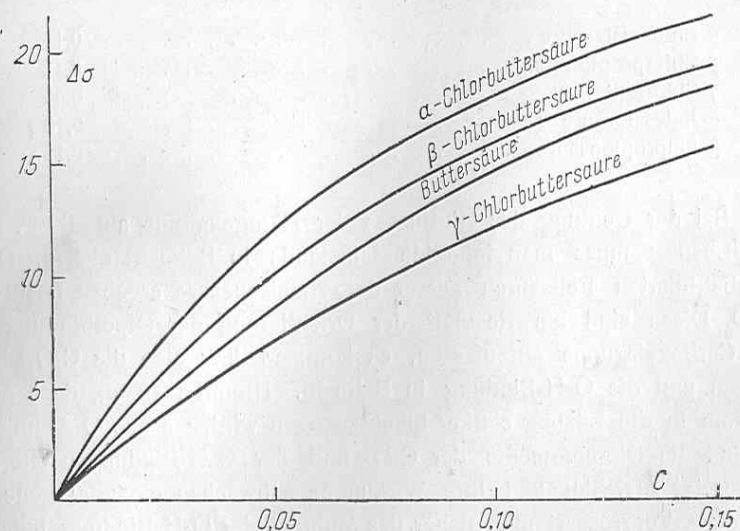


Abb. 3.

3. Der Einfluss des Halogens in  $\alpha$ -Stellung nimmt mit steigender Länge der Kette ab. Beim Vergleiche der Verbindungen mit verschiedener Länge der Kohlenstoffkette haben wir wegen des grossen Unterschiedes in der Adsorbierbarkeit nicht von Daten, die sich auf gleichkonzentrierte Lösungen beziehen, Gebrauch gemacht, sondern näherungsweise auf eine gesättigte Oberfläche extrapoliert. Die Grenzwerte für die gut löslichen Säuren sind dabei allerdings ziemlich unsicher.

|                                                   |              |
|---------------------------------------------------|--------------|
| $\alpha$ -Chloressigsäure <sup>20</sup> . . . . . | - 0,15 V     |
| $\alpha$ -Chlorpropionsäure . . . . .             | + 0,02 — 0,0 |
| $\alpha$ -Chlorbuttersäure . . . . .              | 0,11         |
| $\alpha$ -Chlorcapronsäure . . . . .              | 0,15         |

<sup>19</sup> Das abweichende Verhalten der  $\alpha$ -Brompropionsäure macht die Reinheit des von uns verwandten Präparats verdächtig; da wir aber keine anderen Beweise für die Annahme einer Verunreinigung haben, so muss die Frage zunächst offen bleiben.

<sup>20</sup> Aus der 2. und 3. Abhandlung.

|                                                    |        |
|----------------------------------------------------|--------|
| $\alpha$ -Brompropionsäure . . . . .               | — 0,07 |
| $\alpha$ -Brombuttersäure . . . . .                | + 0,07 |
| $\alpha$ -Bromstearinsäure <sup>20</sup> . . . . . | 0,22   |

Vergleicht man dagegen die  $\omega$ -substituierten Verbindungen, so tritt der Einfluss der Länge der Kette viel weniger auf:

|                                                 |        |
|-------------------------------------------------|--------|
| $\alpha$ -Chloressigsäure . . . . .             | — 0,15 |
| $\beta$ -Chlorpropionsäure . . . . .            | — 0,12 |
| $\gamma$ -Chlorbuttersäure . . . . .            | — 0,09 |
| $\alpha$ -Jodessigsäure <sup>20</sup> . . . . . | — 0,13 |
| $\beta$ -Jodpropionsäure . . . . .              | — 0,15 |

Bei der Deutung des Einflusses der Halogenatome auf die P. D. Luft/Lösung muss man folgende Umstände in Betracht ziehen. Die unsubstituierten Fettsäuren ausser der Ameisensäure ergeben positive P. D. Diese sind als Resultat der Orientierung der Dipolbindungen der Carboxylgruppe aufzufassen, es kommen hier also die C-O-Bindungen und die O-H-Bindung in Betracht. Nimmt man an, dass das H-Atom in die Lösung stärker hineingezogen wird, als das O-Atom <sup>21</sup>, so sind die Dipolmomente der C-O- und der O-H-Bindungen entgegengesetzt gerichtet und ihre Wirkungen schwächen einander gegenseitig ab. Vergrössert man daher das Moment der O-H-Bindung, indem man z. B. das H-Atom durch Na ersetzt, so nimmt die positive P. D. ab und geht sogar in eine schwach negative über. Eine ähnliche Wirkung muss die Einführung eines Halogenatoms in eine der CH<sub>2</sub>-Gruppen haben, insofern es die Dissoziationskonstante der Säuren vergrössert, die Bindung des H-Atoms also lockert. Dieser Effekt, wenn auch zweifellos vorhanden, scheint aber auf die P. D. einen nur geringen Einfluss zu haben, denn die Wirkung des Halogens auf die Carboxylgruppe nimmt bekanntlich mit dem Abstände des Halogens vom Carboxyl schnell ab, während die beobachtete Verschiebung der P. D. nach negativen Werten im Gegenteil von der  $\alpha$ -Verbindung zur  $\gamma$ -Verbindung stark ansteigt. Es bleibt also nur die Annahme übrig, dass die Verschiebung der P. D. von der Orientierung der C-Hlg-Bindung selbst herrührt, indem das Halogenatom mehr oder weniger nach aussen gerichtet wird.

<sup>21</sup> Vgl. II. Teil und Adam und Harding, loc. cit.

Die hier angegebenen Regeln stehen mit dieser Deutung in guter Übereinstimmung. In der Tat werden die Orientierungen der C-Hlg-Bindung und der Kohlenstoffkette einander um so mehr stören, je näher sich das Halogen dem an der Wasseroberfläche verankerten Teile des Moleküls befindet. Die gegenseitige Behinderung wird am kleinsten, wenn das Halogen in der  $\omega$ -Stellung steht. Diese Beziehungen müssen insbesondere dann gelten, wenn es sich um eine gesättigte Schicht handelt. Aber auch im Falle einzelner, sich in einer verdünnten Oberflächenschicht befindender Moleküle, wird die Orientierung des Halogenatoms mit der Entfernung von dem Carboxylende erleichtert, wenn man annimmt, dass die Kohlenstoffkette auf der Wasseroberfläche nicht ganz flach liegt, sondern am Carboxylende in das Lösungsinere etwas hereingezogen wird, was für die von uns untersuchten, nicht allzu langen Moleküle, wohl richtig ist. Die Störung der Orientierung der Kohlenstoffkette durch die Halogenatome äussert sich auch in einer Abnahme der maximalen Menge der Moleküle, die pro qcm Oberfläche Platz finden. So fand Adam <sup>22</sup>, dass der Flächenbedarf eines Moleküls einer  $\alpha$ -bromsubstituierten Fettsäure in einer „kondensierten“ Schicht  $27,2 - 32,8 \cdot 10^{-16}$  ausmacht, gegen  $20,5 \cdot 10^{-16}$  für die nicht substituierten Säuren. Zu einem ähnlichen Resultat führt der Vergleich der von uns berechneten  $\Gamma$ -Werte für die  $\beta$ -Chlorpropionsäure mit den entsprechenden Zahlen für Propionsäure. Für  $\beta$ -Chlorpropionsäure liegen die nach Gibbs berechneten adsorbierten Mengen im Intervall 0,3—1,5 norm. zwischen  $3,9$  und  $3,5 \cdot 10^{-10}$ , für Propionsäure dagegen in demselben Konzentrationsintervall zwischen  $4,2$  und  $5,0 \cdot 10^{-10}$ . Obgleich diese Zahlen wegen der Verwendung der Gibbs'schen Gleichung in der vereinfachten Form keine Ansprüche auf Genauigkeit machen können, so ist der Unterschied doch zweifellos real.

Die Orientierungsmöglichkeiten der Moleküle der Halogensäuren scheinen sich mit steigender Besetzung wesentlich zu ändern, und zwar in der Weise, dass bei grösserer Besetzung das Halogenatom mehr nach aussen gerichtet wird, sodass die P. D. Luft/Lösung mit steigender Konzentration in einigen Fällen über ein Maximum geht, wie dies besonders deutlich im Falle der  $\alpha$ -Chlorpropionsäure, aber auch bei  $\alpha$ -Brombuttersäure und vielleicht bei  $\alpha$ -Chlor-

<sup>22</sup> Adam, Physics and chemistry of surfaces, Oxford, p. 50, 1930.



capronsäure der Fall ist (ähnlicher Gang auch bei Äthylenchlorhydrin, siehe II. Teil).

Es liegt nahe anzunehmen, dass die Tendenz der C-Hlg-Bindung, sich nach aussen zu orientieren, mit steigendem Atomvolumen des Halogens, also in der Reihenfolge Cl, Br, J anwachsen muss, und entsprechend müssten die P. D. negativer werden, was auch in den meisten Fällen stimmt; diese Beziehung könnte aber durch die Abnahme des Dipolmomentes der C-Hlg-Bindung von Chlor zu Jod zum Teil gestört werden. Die Annahme, wonach die Halogenatome von den Oberflächenkräften ausgestossen werden, wurde im 2. Teil durch den Vergleich der Oberflächenaktivitäten der Na-Salze von Chloressigsäuren bekräftigt, welche mit der Zahl der Chloratome im Molekül regelmässig ansteigen. Die Chloressigsäuren geben aber eine unregelmässige Reihe, was dadurch erklärt wurde, dass sich hier der Erhöhung der Adsorptionsarbeit durch das Chloratom eine Erniedrigung durch Verstärkung des polaren Charakters der Carboxylgruppe überlagert. Die Oberflächenspannungsmessungen, die an den drei Monochlorbuttersäuren ausgeführt worden sind, führen zu dem Schlusse, dass es eine energetisch meist begünstigte Lage der C-Hlg-Bindung in der Oberflächenschicht gibt, denn  $\alpha$ -Chlorbuttersäure wird stärker adsorbiert als Buttersäure, während die Adsorbierbarkeit der  $\gamma$ -Säure etwas kleiner ist. Auch im Falle der Propionsäuren liegen die Verhältnisse ähnlich; wir fanden nämlich, dass  $\alpha$ -Chlorpropionsäure etwas stärker und die  $\beta$ -Säure etwas schwächer auf die Oberflächenspannung einwirken, als die unsubstituierte Säure. Die genauere Erforschung dieser Verhältnisse würde weitere Messungen insbesondere an den entsprechenden Salzen erfordern.

Es hat in der Literatur an Versuchen nicht gefehlt, aus Messungen von Potentialdifferenzen die Dipolmomente einzelner Moleküle zu berechnen. Diese Berechnungen ergeben aber stets viel zu niedrige Werte. Die physikalischen Ursachen dieser Erscheinung sind von Frumkin und Williams<sup>23</sup> ausführlich diskutiert worden, sodass wir auf diese Frage nicht im vollen Umfange eingehen wollen. Insbesondere kann hier die freie Drehbarkeit der verschiedenen Bindungen im Molekül eine grosse Rolle spielen, worauf Adam und Harding<sup>24</sup>

<sup>23</sup> Frumkin und Williams, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 15, 400 (1929).

<sup>24</sup> Harding, loc. cit.

hingewiesen haben. Da parallel orientierte Dipole einander mit einer Kraft abstossen, welche dem Quadrat des Dipolmomentes proportional ist, so muss die Wechselwirkung zwischen benachbarten Dipolen bei deren Annäherung das effektive Dipolmoment des Moleküls zu verringern suchen, indem solche gegenseitige Orientierungen der verschiedenen Bindungen im Molekül bevorzugt werden, die einem möglichst kleinen resultierenden Moment entsprechen. Die Untersuchung der P. D.  $\omega$ -substituierter Verbindungen ist von diesem Standpunkte aus besonders interessant, da hier, wenigstens insofern es sich um gesättigte Schichten handelt, einige Schwierigkeiten bei der Deutung des Effektes wegfallen, denen man sonst begegnet. Insbesondere braucht man in diesem Falle die Wechselwirkung zwischen der polaren Bindung und den Wassermolekülen nicht zu berücksichtigen. Wären sämtliche C-Cl-Bindungen senkrecht zu der Oberfläche orientiert und könnte man die gegenseitige Polarisierung der benachbarten Moleküle vernachlässigen, so sollte die Verschiebung der P. D. beim Übergange von der Propionsäure zur  $\beta$ -Chlorpropionsäure bei einer Besetzung von  $3,9 \cdot 10^{-10}$  Mole pro qcm

$$300 \cdot 4\pi \cdot 3,9 \cdot 10^{-10} \cdot 6,06 \cdot 10^{23} \cdot 1,9 \cdot 10^{-18} = 1,7 \text{ V}$$

betragen. In Wirklichkeit beobachtet man auch bei den grössten realisierbaren Besetzungen nur 0,42 V, also einen ca. viermal kleineren Wert. Der Unterschied kann von zwei Ursachen herrühren: 1) Die C-Cl-Bindungen sind nicht senkrecht zur Oberfläche orientiert, 2) Die endständigen Gruppen polarisieren einander gegenseitig. Quantitativ lassen sich zur Zeit beide Faktoren nicht abschätzen, es muss aber beiden eine gewisse Rolle zukommen. Dass die Richtung der C-Cl-Bindung nicht senkrecht zur Oberfläche steht, folgt aus der vorher erwähnten Vergrösserung der Platzbeanspruchung beim Übergange von der Propionsäure zur  $\beta$ -Chlorpropionsäure, denn der Querschnitt des Cl-Atoms ist viel kleiner als der Querschnitt der Kohlenwasserstoffkette und wenn sich das Cl-Atom in der Oberflächenschicht direkt über dem Kohlenstoff befinden würde, wären keine Gründe zur Vergrösserung der Platzbeanspruchung des Moleküls vorhanden. Im folgenden soll versucht werden, diese Verhältnisse an Hand von Messungen an  $\omega$ -substituierten Fettsäuren mit längerer Kohlenstoffkette, die Schichten mit besser definierten sterischen Verhältnissen geben müssen, quantitativ zu ergründen.

### Adsorption an der Trennungsfläche Hg/Lösung

Ausser den beschriebenen Versuchen wurden mit Hilfe eines Kapillarelektrometers<sup>25</sup> auch einige Messungen der Grenzflächenspannung  $\gamma$  Hg/Lösung in Gegenwart halogensubstituierter Fettsäuren durchgeführt.

Abb. 4 gibt die Erniedrigung der Grenzflächenspannung durch Propionsäure und  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlorpropionsäure an. Die Grundlösung

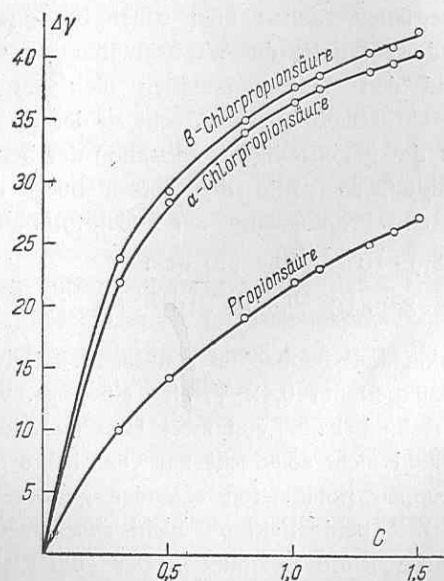


Abb. 4.

war dabei 1 norm.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Abb. 5 bezieht sich auf Buttersäure und die drei Chlorbuttersäuren. In diesem Falle war die Grundlösung 1 norm.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Alle Versuche sind bei einer Polarisation von 0,5 V (gegen eine norm. Kalomelektrode) und  $t=25^\circ$  ausgeführt. Wie ersichtlich, übt hier die Einführung des Cl-Atoms einen viel stär-

<sup>25</sup> Vgl. z. B. Frumkin, Gorodetskaja und Tschugunoff diese Zeitschr., 1, 12, (1934).

keren Einfluss auf die Adsorbierbarkeit aus, als im Falle der Trennungsfläche Lösung/Luft. Das Maximum der Elektrokapillarkurve<sup>26</sup> liegt für 1 norm. Propionsäure bei 0,37, für 1 norm.  $\beta$ -Chlorpropionsäure bei 0,50, für 0,15 norm.  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Chlorbuttersäure bzw. bei 0,48, 0,50 und 0,47 V. Die Tatsache, dass die drei Chlorbuttersäuren Kurven ergeben, deren Maxima praktisch bei derselben Polarisation liegen, ist wohl nur durch Annahme einer flachen Lagerung der Moleküle der substituierten Fettsäuren an der

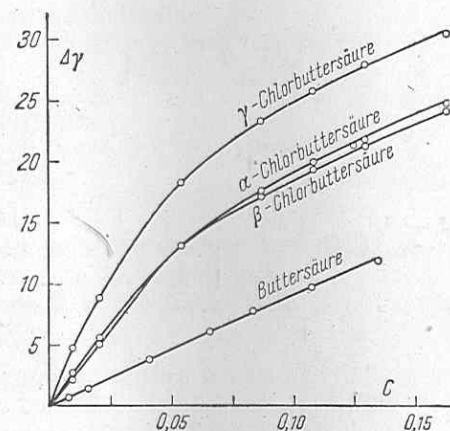


Abb. 5.

Trennungsfläche Hg/Lösung zu deuten. Die charakteristischen Unterschiede, die im Falle der Trennungsfläche Luft/Lösung zwischen den verschiedenen Isomeren beobachtet werden, müssten in diesem Falle zum grössten Teil verschwinden. Ähnliches beobachtet man auch bei anderen Körperklassen, z. B. bei Phenolen<sup>27</sup>. Die Annahme einer flachen Lagerung widerspricht im Falle dieser verhältnismässig kurzen Moleküle nicht der beobachteten Grösse der Platzbeanspruchung und steht mit einigen anderen Besonderheiten der an der Trennungs-

<sup>26</sup> Über den Zusammenhang zwischen der Lage des Maximums der Elektrokapillarkurve und der P. D. Luft/Lösung vgl. Frumkin. Ergebn. exakten Naturwiss., 7, 256 (1928); Colloid Symposium Monograph, 7, 89 (1930).

<sup>27</sup> Ergebn., loc. cit., S. 263.

fläche Hg/Lösung adsorbierten Fettsäureschichten (geringfügige Verschiebung des Maximums durch die unsubstituierte Fettsäure, Bildung von polymolekularen Schichten in der Nähe des Sättigungspunktes) in Übereinstimmung.

Elektrochemisches Laboratorium der Universität und  
Karpow-Institut für physikalische Chemie,  
Moskau.

*Eingegangen am*  
*5. Dezember 1934.*

#### Subscription price:

1 vol.—6 issues . . . . 4.00 \$

1 issue . . . . . 1.00 \$

Orders will be entered receipt of the subscription fee.

#### Orders to be placed with:

##### U. S. S. R.

Mezhdunarodnaya Kniga.  
Moscow, Kuznetski Most, 18 (Current Account № 263  
State Bank of the USSR. Moscow, Neglinnaya 12).

##### U. S. A.

Amkniga Corporation.  
258 Fifth Avenue, New York, N. Y.

##### England

Knige Ltd.  
Bush House, Aldwych, London, W. C. 2.

##### Deutschland

Kniga.  
Buch- und Lehrmittelges, m. b. H.  
Berlin, W. 35, Kurfürstenstr. 33.  
Postscheckkonto Berlin 12610.

##### France

Représentation Commerciale de l'USSR.  
Section des Livres, 25, Rue de la Ville  
l'Evêque, 25, Paris VIII<sup>e</sup>.

##### Č. S. R.

Obchodní Zastupitelství SSSR v Československu.  
Lützowova, 21 Praha, 11.  
Postcheckkonto 33510.  
Nakladatelství Melantrich, A. G.  
Abt. Buchverlag.  
Husova ul. 20. Praha, Smichov.

##### Polska

Gebethner & Wolff, Filja 1.  
Krakowskie Przedm. 15 Warszawa.

##### Latvia

Valters & Rapa, A. G.  
Opernplatz, II Riga.

##### Lietuva

„Mokslo“ Knygynas.  
Laisves Aleja, 26. Kaunas.