

155. Constantin Belcot: Über die Oberflächenspannung an der Grenzschicht zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten (VI. Mitteil.).

[Aus d. Chem.-techn. Institut d. Universität Bukarest.]

(Eingegangen am 10. Februar 1938.)

Beim Studium der Emulsionen hat Donnan besonders die Oberflächenspannung zwischen Öl und Wasser untersucht. Dabei beobachtete er, daß diese beim Zusatz von NaOH und Na_2CO_3 stark abnimmt.

Zur Erklärung dieser Erscheinung nahmen wir an¹⁾, daß die Erniedrigung der Oberflächenspannung an der Oberfläche zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten auf die Wirksamkeit der OH-Ionen zurückzuführen ist. Um unsere Hypothese zu beweisen, haben wir zunächst folgendes untersucht: A) Den Einfluß der OH-Ionen auf die Oberflächenspannung zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten, d. h. einerseits wäßriger Lösungen von Ammoniak, Diäthylamin oder Natriumhydroxyd, andererseits Stearinsäurelösungen in Benzol. B) Den Einfluß verschiedener Fettsäuren mit langer Kette: Stearin-, Palmitin- und Oleinsäure. Zu diesem Zwecke bedienten wir uns²⁾ der Tropfenmethode, die sich auf die Tatesche Formel gründet, was für unsere Untersuchung von hinreichender Genauigkeit ist. Wir haben dazu die Tropfenzahl von 5 ccm einer Fettsäure-Lösung in einem organischen Lösungsmittel, die in wäßrige Alkalilösungen ausfloß, bestimmt.

Gleichzeitig haben wir untersucht, welche Faktoren bei den Versuchen die Oberflächenspannung beeinflussen können; das sind: a) der Durchmesser der Capillare, b) die Temperatur, c) die Ausströmungsgeschwindigkeit, d) der Druck, e) die Menge der wäßrigen Flüssigkeit, f) die vorhergehende Sättigung von Benzol mit Wasser.

Diese Einflüsse sind von anderen Forschern an der Grenze Flüssigkeit/Luft geprüft worden.

a) Wir haben kleine Tropfen benutzt, um konstante Ergebnisse zu erhalten.

b) Wir fanden, daß der Einfluß der Temperatur etwa 8% im Intervall von 20° beträgt; wir haben jedesmal bei der konstanten Temperatur von 25° gearbeitet.

c) Um den Capillarkräften genügend Zeit zur Ausübung ihres Einflusses zu lassen, wurde eine Ausflußgeschwindigkeit von ungefähr 2 Sek. pro Tropfen gewählt.

e) Das Fassungsvermögen des Gefäßes, das die alkalischen Lösungen enthielt, betrug ungefähr 500 ccm.

f) Die vorhergehende Sättigung des Benzols mit Wasser hatte keinen großen Einfluß.

Die Versuchsanordnung.

Wir benutzten einen Holztrog mit doppelten Wänden aus Asbestpappe und elektrischer Beheizung und arbeiteten mit einfachen Pipetten, die in einer capillaren Spitze endigten und am anderen Ende mit einem Hahn versehen waren. Da Chloroform und Schwefelkohlenstoff eine größere Dichte als Wasser haben, erzielten wir mit einer geraden Pipette gute Ergebnisse. Auf diese Weise fallen die Tropfen, die sich von der Capillarspitze lösen, direkt auf den Boden des Gefäßes. Auch trafen wir besondere Vorkehrungen, um die

¹⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **35**, 635 [1924].

²⁾ B. **61**, 355 [1928].

vollkommene Sauberkeit, die richtige Trocknung der Gefäße usw. zu gewährleisten.

Bereitung der Lösungen: Wir haben alkalische Lösungen von gleicher ionaler Verdünnung hergestellt.

Der Einfluß des organischen Lösungsmittels.

Man weiß, daß das Lösungsmittel den Molekularzustand der Körper beeinflusst. In mittleren Konzentrationen bilden die organischen Säuren Doppelmoleküle. Gelöste Körper, die die Gruppen $-\text{OH}$ oder $-\text{CN}$ enthalten, bilden leicht Assoziate.

Fügt man einen Elektrolyten zu einem kolloidalen System, so wird ein Teil an den kolloiden Partikeln adsorbiert, während der andere Teil in Lösung bleibt. Letzterer kann das Kolloid beeinflussen, jedoch nur indirekt, durch Vermittlung des Lösungsmittels, denn es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den Ionen des Lösungsmittels und den kolloiden Teilchen ein.

Diesen Effekt nennt man nach Freundlich „Lyotropie“, weil er von einer Reaktion mit dem Lösungsmittel herrührt. Die lyotropen Eigenschaften sind für das Ion spezifisch und hängen mit der Hydratation und dem Lösungsmittel zusammen. Es besteht keine bestimmte Verbindung, man kann hier vielmehr von einer allgemeinen Anziehungskraft aller Moleküle des Wassers, die das Ion umgeben, sprechen. Ihre Wirkung auf die positiven Ionen nimmt indirekt proportional dem Atomdurchmesser ab. Die Ionen reagieren mit dem Lösungsmittel, wobei sie dessen inneres Gleichgewicht stören, und die kolloiden Teilchen müssen sich ihrerseits mit dem neuen Zustand des Lösungsmittels in Gleichgewicht setzen. Bei seinen Untersuchungen über das Zweiphasensystem Wasser—Benzol findet Stieglitz, daß nach Erreichung des Gleichgewichts die aufgelöste Buttersäure in beiden Phasen ihre höchste Konzentration in der Zwischenschicht haben muß, da sich dann die Kohlenwasserstoffgruppen in der organischen Phase auflösen können und die Carboxylgruppen im Wasser.

Wenn das Lösungsmittel so polar wie Wasser ist, werden die gelösten Substanzen im allgemeinen an der Oberfläche positiv adsorbiert; sind sie weniger polar als Wasser, so ist das weniger polare Ende des Moleküls nach außen gerichtet. Die Verbindungen, die stärker polar als Wasser sind, werden negativ adsorbiert. In der Grenzschicht zweier reiner Flüssigkeiten ordnen sich die Moleküle derart an, daß ihre ähnlichen Teile einander zugekehrt sind. So zeigt an der Grenzschicht von organischem Mittel und Wasser das organische Radikal nach der organischen Flüssigkeit und die polare Gruppe nach dem Wasser.

Nach W. B. Hardy³⁾ hängt die Größe der Adhäsionsarbeit σ_A von der chemischen Beschaffenheit der beiden Flüssigkeiten ab. Ist Wasser eine der Flüssigkeiten, so sind die Werte von σ_A verhältnismäßig groß, sofern die andere Flüssigkeit ein Alkohol oder eine Säure ist, und klein, wenn die andere Flüssigkeit ein Kohlenwasserstoff oder eine analoge Verbindung ist.

Da Wasser eine sehr polare Flüssigkeit ist, hat es ein großes σ_A . Schwefelkohlenstoff besitzt ein symmetrisches Molekül und zweiwertigen nicht polaren Schwefel. Indessen ist die Anziehungskraft zwischen Schwefelkohlenstoff und Wasser und auch zwischen den Schwefelatomen der verschiedenen Moleküle

³⁾ Proceed. Roy. Soc. London (A) 88, 303 [1913].

des Schwefelkohlenstoffs selbst viel größer als die Anziehung zwischen organischen Radikalen wie $-C_2H_5$.

Die allgemeine Wirkung der Doppelbindung an den Enden des Moleküls besteht in einer Vergrößerung der Adhäsionsarbeit, aber nicht der Kohäsionsarbeit. Die Doppelbindungen des Benzols sind mit derartigen Symmetrie verteilt, daß sie die Adhäsionsarbeit und Kohäsionsarbeit zugleich vergrößern.

Nernst und Thomson⁴⁾ haben unabhängig voneinander die Dissoziationskraft eines Lösungsmittels in Beziehung zu seiner Dielektrizitätskonstante gesetzt.

Im folgenden sind die Werte dieser Konstante nach Grimm und Patrick⁵⁾ angegeben:

	ϵ		ϵ
Benzol	2.17	Chloroform	4.23
Toluol	2.17	Schwefelkohlenstoff	2.58

Es scheint jedoch, daß ϵ nicht der einzige Faktor ist, der in Betracht gezogen werden muß. (A. N. Meldrum und W. E. S. Turner⁶⁾, Walden⁷⁾, Reddle und Turner⁸⁾, H. C. Jones und F. H. Getman⁹⁾.)

In den Abbild. 1—4 haben wir die Ergebnisse dargestellt, die man erhält, wenn man das Lösungsmittel verändert, d. h. wenn man Lösungen von Stearinsäure verschiedener Konzentrationen in Benzol, Toluol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff herstellt. Wie immer haben wir auch hier Versuche mit wäßriger Natronlauge gemacht. Wir haben mit einer Verdünnung $v/\gamma = 100$ begonnen und sind in Abständen von je 50 zu 50 bis zu $v/\gamma = 1000$ fortgeschritten. Um jedoch die Darstellung nicht zu komplizieren, haben wir nur die bei den Verdünnungen: $v/\gamma = 100$, $v/\gamma = 300$, $v/\gamma = 600$ und $v/\gamma = 1000$ erhaltenen Werte gebracht.

Man sieht, wie die Natur dieser Lösungsmittel von Einfluß ist, was durch die obigen Betrachtungen verständlich wird.

1) Bei Toluol, dem Homologen des Benzols, differieren die Ergebnisse nicht. Die geringen beobachteten Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenze.

2) Die Ergebnisse mit Chloroformlösungen sind ähnlich, die Verringerung der Oberflächenspannung ist jedoch kleiner als beim Benzol.

3) Dasselbe beobachtet man mit Lösungen von Säuren in Schwefelkohlenstoff. Die Verringerung der Oberflächenspannung ist dagegen größer.

4) Wie immer sind die Erscheinungen bei großen Verdünnungen regelmäßiger.

Aus den Versuchen ergibt sich, daß organische Lösungsmittel mit größerer Dielektrizitätskonstante die Oberflächenspannung weniger herabsetzen. Natürlich ist die Tropfenzahl, die man bei reinen Körpern (Benzol, Chloroform,

⁴⁾ Ztschr. physik. Chem. **13**, 531 [1894].

⁵⁾ Tafeln des Landolt-Börnstein (5. Aufl.), S. 1560.

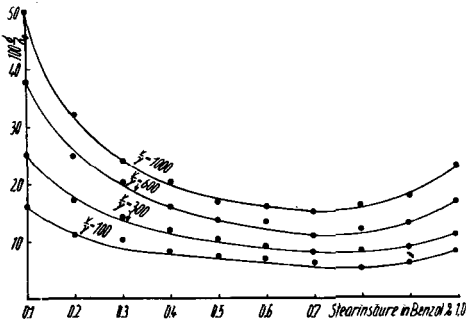
⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **97**, 1805 [1910].

⁷⁾ Trans. Faraday Soc. **6**, 71 [1910].

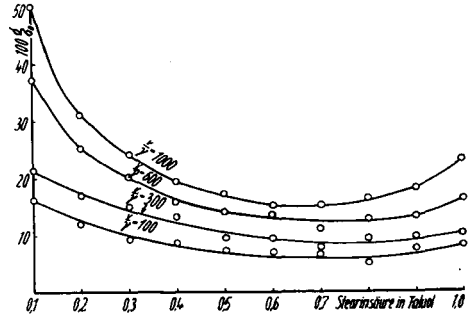
⁸⁾ Journ. chem. Soc. London **99**, 685 [1912].

⁹⁾ Amer. chem. Journ. **32**, 329 [1904].

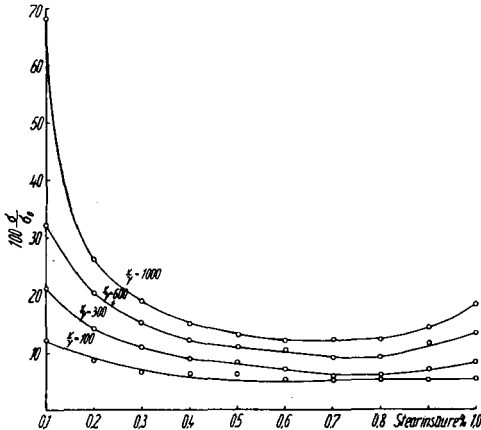
Schwefelkohlenstoff) in Wasser erhält, verschieden, denn die Oberflächenspannungen betragen an der Oberfläche Benzol—Wasser $\sigma = 32.6$ dyn und an der Oberfläche Chloroform—Wasser $\sigma = 27.7$ dyn (Freundlich).



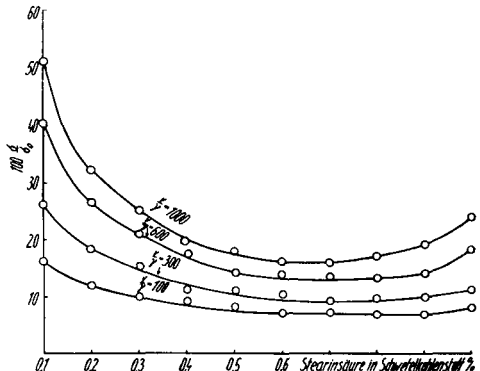
Abbild. 1. Stearinsäure in Benzol.
 v/γ = Ionenverdünnung der alkalischen
Lösungen.



Abbild. 2. Stearinsäure in Toluol.
 v/γ = Ionenverdünnung der alkalischen
Lösungen.



Abbild. 3. Stearinsäure in Chloroform.
 v/γ = Ionenverdünnung der alkalischen
Lösungen.



Abbild. 4. Stearinsäure in Schwefelkohlenstoff.
 v/γ = Ionenverdünnung der
alkalischen Lösungen.

Der Einfluß der Elektrolyte.

Wenn man einem gegebenen Volumen einer kolloiden Lösung eine solche Menge eines Elektrolyten hinzufügt, daß sie zur Koagulation der dispersen Phase hinreicht, und wenn man mit c die molekulare Konzentration des Elektrolyten in der Mischung bezeichnet, so ist $1/c$ das Koagulationsvermögen des betrachteten Kolloids.

Vergleicht man das Koagulationsvermögen verschiedener Elektrolyte für verschiedene Kolloide, so macht man zwei bemerkenswerte Feststellungen: 1) Die Koagulation hängt fast ausschließlich von dem Ion ab, das eine Ladung trägt, die der des kolloiden Teilchens entgegengesetzt ist. 2) Die Lösungen von Salzen dreiwertiger Ionen haben im allgemeinen ein verhältnismäßig großes Koagulationsvermögen gegenüber denjenigen zweiwertiger Ionen, und diese wieder übertreffen die einwertigen Ionen. Säuren und Basen wirken viel stärker als die entsprechenden Salze (Schulze-Linder-Picton).

Die Verringerung der Konzentration des Elektrolyten, der nötig ist, um die Koagulation hervorzurufen, nimmt annähernd mit dem Quadrat der Wertigkeit ab (Regel von Hardy-Schulze). J. Loeb¹⁰⁾ ist derselben Meinung, er stellt jedoch die p_H -Konstanz als Bedingung auf.

Die Wirkung ist jedoch keine einfache Frage der Wertigkeit, denn die Wirkung der H^+ - und der OH^- -Ionen unterscheidet sich im allgemeinen von derjenigen der anderen einwertigen Ionen, sie ähnelt vielmehr derjenigen der dreiwertigen Ionen. Das Problem wird komplizierter durch die Tatsache, daß es in vielen Fällen schwierig ist, die Konzentration des in Frage stehenden Ions zu variieren, ohne gleichzeitig diejenige des Wasserstoffs zu verändern.

Es besteht keine einfache Beziehung zwischen der Konzentration des hinzugefügten Elektrolyten und dem an die Kolloidteilchen gebundenen Anteil. Die Ergebnisse werden am besten durch die Exponentialgleichung der Adsorption dargestellt. Wie Freundlich gezeigt hat, ist es daher nicht möglich, den Anteil des an die Kolloidteilchen gebundenen Elektrolyten aus seiner Gesamtkonzentration herzuleiten.

Nach Barbaudy¹¹⁾ scheint, die chemische Bindungsenergie von Ölsäure an Natrium die Bildung der Grenzschicht zu erleichtern und an der freien Grenzflächenenergie teilzuhaben.

Der gebundene Ionenanteil ruft einen direkten elektrostatischen Effekt hervor, der im wesentlichen vom elektrischen Zustand des Ions, also von der Wertigkeit abhängt; die spezifisch chemischen Eigenschaften des Ions treten nicht in Erscheinung.

Nach der Stabilitätstheorie kolloider Suspensionen tritt die Koagulation auf, wenn die Kohäsionskraft die Adhäsionskraft übertrifft. Das Wesen der letzteren ist uns unbekannt; viele Autoren glauben, daß sie eine Oberflächenkraft ist oder eine Capillarscheinung, und Billitzer¹²⁾, Michaelis¹³⁾ usw. behaupten, daß die Veränderung des Potentials ein einfaches Maß für die Veränderung der Oberflächenspannung ist.

Wir haben eine Mischung von $NaOH$ und Na_2CO_3 oder von $NaOH$ und $NaHCO_3$ hergestellt, um den Einfluß, den das Carbonat-Ion während der Versuche auf die Lösungen des Natriumhydroxydes ausübt, zu studieren. Die Ergebnisse findet man in den Abbild. 5 und 6. Man beobachtet, daß CO_2 keinen großen Einfluß hat. Doch ist die Form der Kurve recht interessant. Wie man sieht, handelt es sich um ein Puffergemisch, das nach Kolthoff¹⁴⁾ in der Biologie eine Rolle spielt. Mit Natriumbicarbonat wird eine kleinere OH^- -Konzentration erreicht; deshalb ist auch die Oberflächenspannung größer als in reiner Natronlauge.

Abbild. 7 endlich zeigt die Ergebnisse, die wir erhielten, als wir der wäßrigen Phase, d. h. der Natronlauge, Chlornatrium zufügten. Man sieht, daß dann die Verringerung der Oberflächenspannung noch größer ist, was auch von anderen Forschern beobachtet worden ist. Um die Versuche nicht

¹⁰⁾ „Théorie des phénomènes colloïdaux. Les Protéines“. (F. Alcan, Paris 1925); in Zusammenarbeit mit M. Kunitz, Journ. gen. Physiol. 5, 633 [1922/23]; 5, 123 [1922/23] usw.

¹¹⁾ nach Rob. H. Bogue, „Traité de chimie colloïdale“, Tl. I, S. 186 (Hermann, Paris 1928). ¹²⁾ Ztschr. physik. Chem. 51, 128 [1905].

¹³⁾ „Die Wasserstoffionenkonzentration“ (Berlin, 1930).

¹⁴⁾ Bull. Soc. roum. Physique 35, 157 [1933] (Chem. Abstr. 28, 2962 [1934]).

zu sehr auszudehnen, haben wir nur mit 1 ccm Fettsäure-Lösung in Benzol gearbeitet. Ähnliche Ergebnisse erhielten wir mit Chlorammonium in Ammoniaklösungen.

Man kann diese Wirkung in folgender Weise erklären: Chlornatrium hat eine ausfällende Wirkung auf die sich bildende Seife an der Oberfläche des Benzoltropfens. Deshalb wird die Spannung in der Grenzschicht verringert.

Was die OH-Ionen-Konzentration betrifft, so sollte die Einführung eines Elektrolyten mit demselben Kation wie NaOH oder NH_4OH die Konzentration

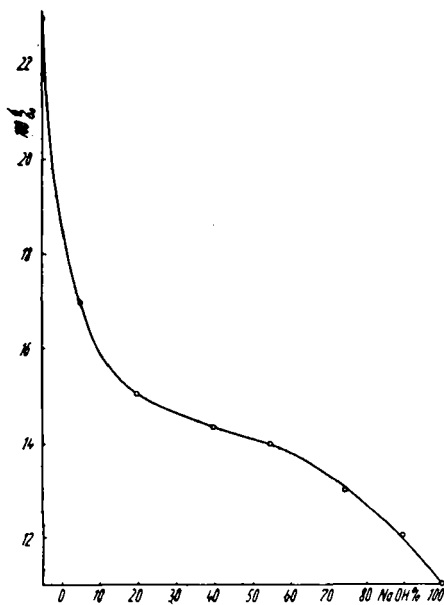


Abbildung 5. Einfluß von CO_2 . Abszisse: Vol.-% NaOH in der Mischung ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$). $V = 500 \text{ l}$ ($V = \text{Gesamtverdünnung}$).

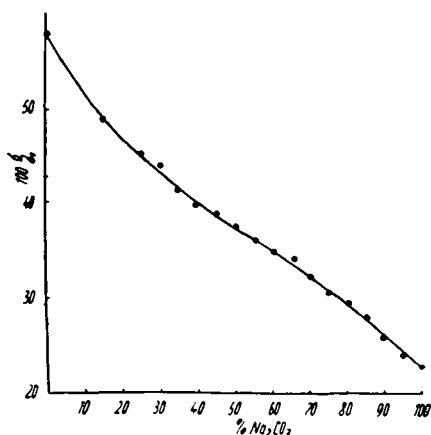


Abbildung 6. Einfluß von CO_2 . Abszisse: Vol.-% Na_2CO_3 in der Mischung ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$). V (Gesamtverdünnung) $= 500 \text{ l}$.

der OH' -Ionen erniedrigen, und demzufolge müßte die Oberflächenspannung wachsen. Man beobachtet jedoch die entgegengesetzte Erscheinung. Dieser Vorgang läßt sich durch eine erhöhte Wirksamkeit des (OH')-Ions in Gegenwart von (Na') und (Cl') oder von (HN_4') und (Cl') erklären oder durch die Hydratation von NaCl und NH_4Cl . Wir sind der Meinung, daß das erstere wahrscheinlicher ist.

Folgerungen.

- 1) In alkalischen Lösungen von Ammoniak, Diäthylamin und Natriumhydroxyd von gleicher Ionenverdünnung (zwischen $v/\gamma = 50$ und $v/\gamma = 1000$), wobei jedoch die Gesamtverdünnungen v sehr verschieden sind (die Dissoziationskonstanten der Alkalien sind sehr verschieden), erhält man praktisch dieselbe Tropfenzahl, d. h. dieselbe Verringerung der Oberflächenspannung.
- 2) In alkalischen Lösungen gleicher Gesamtkonzentration ist die Tropfenzahl und folglich die Erniedrigung der Oberflächenspannung sehr verschieden.
- 3) Am stärksten wirken auf die Oberflächenspannung Stearinsäure, dann Palmitinsäure und Oleinsäure, was von der kolloidalen Natur ihrer Salze,

von der molekularen Ausrichtung in der Oberflächenschicht und ihren Löslichkeiten in Wasser herrührt.

4) Das Kation der Base hat keinen Einfluß auf die Oberflächenspannung.

5) Die Erniedrigung der Oberflächenspannung wird durch die an der Oberfläche erfolgende Neutralisation der Fettsäure der organischen Flüssigkeit durch die Base der wäßrigen Lösung verursacht; bei dieser Neutralisation entsteht ein capillaraktives Salz. Dieser Vorgang ist eine Funktion der OH-Ionen-Konzentration, welche die Menge des gebildeten Salzes bedingt.

6) Die Erniedrigung der Oberflächenspannung ist eine Funktion der Konzentration der Fettsäuren; sie durchschreitet ein Minimum, das für die Stearinsäure am deutlichsten ausgeprägt ist, da die Löslichkeit ihrer Salze und damit die Bildung kolloidaler Micellen geringer ist, woraus sich ein Maximum der Oberflächenspannung ergibt.

7) Die Erniedrigung der Oberflächenspannung hängt von der organischen Flüssigkeit ab, in der man die Fettsäure löst. Die Größe dieser Erniedrigung nimmt in folgender Ordnung ab: Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

8) Kohlendioxyd hat keinen großen Einfluß auf die Erniedrigung der Oberflächenspannung; die erhaltene Kurve hat dieselbe Form wie die Titrationskurve.

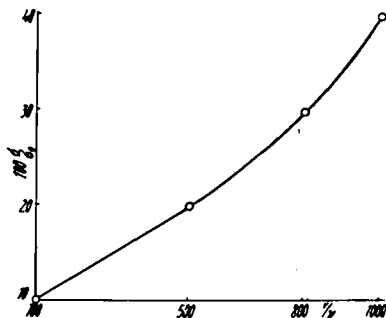
9) Natriumchlorid (oder Ammoniumchlorid), das in die wäßrige Phase eingeführt wird, verringert die Oberflächenspannung noch mehr, da es eine ausfällende Wirkung auf die gebildete Seife hat, d. h. es vergrößert die Konzentration der Moleküle an der Oberfläche des organischen Lösungsmittels.

10) Man kann an eine Bestimmung von Salzspuren in verdünnten alkalischen Lösungen nach dieser Methode denken — ähnlich der Bestimmung der Naphthensäuren in den Fraktionen des Petroleums.

11) Wir haben eine Methode zur Untersuchung der Hydrolyse angegeben (vergl. III. Mitteil.)¹⁵⁾.

12) Auf Grund unserer Beobachtungen läßt sich die bei den Ammoniaklösungen festgestellte Abweichung durch die neuen Theorien der Ionisation starker Elektrolyte (vergl. IV. Mitteil.)¹⁶⁾ erklären.

Es ist uns eine Freude, den HHrn. Professoren E. Angelescu, N. Dănăilă und G. G. Longinescu an unserer Universität und J. Popescu an der Universität von Cernăuți für ihre lebenswürdigen Ratschläge und ihre Hilfe unseren besten Dank auszudrücken.



Abbild. 7. Der Einfluß von NaCl. 1 ccm 0,7-proz. Stearinsäurelösung in Benzol. v/g = Ionenverdünnung der NaOH-Lösungen.

¹⁵⁾ Bull. Soc. roum. Physique **85**, 119 [1933] (Chem. Abstr. **28**, 251 [1934]).

¹⁶⁾ Bull. Soc. roum. Physique **35**, 157 [1933] (Chem. Abstr. **28**, 2962 [1934]).