

Über die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Bildung und Struktur von Molekülschichten der Arachin- und der Stearinsäure.

(Ein Beitrag zur Kenntnis der Reaktionsmöglichkeiten an der Phasengrenze zweier Flüssigkeiten.)

Von

F. Seelich und Friedl Hendler.

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz.

Mit 11 Abbildungen.

(Eingelangt am 1. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Vielfältige und bis in molekulare Bereiche sinnvoll geordnete Strukturen sind die Voraussetzungen aller biologischen Funktionen. Um diese in ihrem physikalisch-chemischen Ablauf verstehen zu lernen, müssen die Reaktionsmöglichkeiten an Phasengrenzen bekannt sein, denn die Oberflächenentwicklung jener Mikrostrukturen ist eine enorme und die Reaktionsbedingungen an Phasengrenzen entsprechen nicht denen echter Lösungen. Von besonderem biologischem Interesse sind die unter Beteiligung der Zellmembranen erfolgenden Vorgänge. Da es in erster Linie Stoffe lipoider Natur sind, die als Bauelemente der Zellgrenzschichten auftreten, so ergibt sich als notwendige Grundlagenforschung die Untersuchung der Struktur- und Reaktionsmöglichkeiten molekularer Grenzschichten an Lipoid/Wasser-Phasengrenzen. Die im nachfolgenden beschriebenen Untersuchungen hatten die Aufgabe, in Ergänzung bereits veröffentlichter Arbeiten dieser Richtung, einen weiteren Beitrag zur Kenntnis der strukturellen Änderung molekularer Adsorptionsschichten zu geben, die bei Variierung der Temperatur und der Konzentration polarer, lipoidlöslicher Stoffe an der Phasengrenze zweier Flüssigkeiten auftreten.

Frühere Messungen hatten ergeben, daß höhere Fettsäuren, gelöst in Paraffinöl, an der Grenzfläche gegen Wasser Adsorptionsfilme bilden, in denen die durchschnittliche, von einem Fettsäuremolekül beanspruchte

Fläche F_M bei gegebener Temperatur von der Größe $\Delta\sigma$, der Erniedrigung der Grenzflächenspannung durch die betreffende Säure abhängig ist. Diese Beziehung ist verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß der Wert $\Delta\sigma$ den „zweidimensionalen Druck“ P_S , den „Spreitungsdruck“ der Fettsäuremoleküle in der Grenzschicht darstellt¹.

Mit steigenden P_S -Werten verringern sich die F_M -Werte und streben einem Endwert zu, der der adsorptiven Sättigung der Grenzfläche entspricht. Weiters ergaben die betreffenden Messungen, daß die untersuchten Fettsäuren in den Lösungsmitteln Paraffinöl, Heptan und Cyclohexan im Gebiete der höheren Konzentrationen im assoziierten Zustand, und zwar vorwiegend als Doppelmoleküle, in Lösung sind.

Im Verlaufe dieser Untersuchungen wurde beobachtet, daß die Grenzflächenspannung sich im allgemeinen erstaunlich langsam einstellt: die Grenzflächenspannung-Zeitkurven streben einem Endwert zu, der oft erst nach Stunden erreicht wird. Als Ursache dieser Erscheinung wurde eine relativ langsame Adsorption und Einordnung der grenzflächenaktiven Moleküle in die Grenzschicht angenommen. Diese Auffassung erwies sich jedoch als nicht zulässig und mit den folgenden Beobachtungen unvereinbar:

1. Für die Zeitdauer t_σ zur Einstellung des Gleichgewichtswertes der Grenzflächenspannung spielt die Viskosität des Lösungsmittels nur eine untergeordnete Rolle.

2. Geringfügige Änderungen der Temperatur können den Charakter der σ/t -Kurven vollständig ändern.

3. In vielen Fällen beobachtet man mit einer Erhöhung der Konzentration der Lösung eine Zunahme der Zeit t_σ .

Die verzögerte Einstellung der Gleichgewichtswerte der Grenzflächenspannung war voraussichtlich eine Folge von Strukturänderungen in der Adsorptionsschicht. Zu deren Aufklärung untersuchten wir die Systeme: Dekalin/Phosphatpufferlösung, mit Arachinsäure und Stearinsäure als grenzflächenaktive, in der nichtwäßrigen Phase lösliche Stoffe.

Die Versuchsanordnung.

Die Messung der Grenzflächenspannung erfolgte mittels der in dieser Zeitschrift bereits beschriebenen Apparatur² unter Anwendung der dort erwähnten Methodik. Zur Konstanthaltung der Temperatur diente wieder ein Thermostat nach Höppler. Besondere Bemühungen galten der Herstellung reiner Substanzen und physikalisch einwandfreier Lösungen. Die Fettsäuren wurden bis zur Konstanz des Schmelzpunktes (Mikrobestimmung nach Kofler) aus Alkohol umkristallisiert. Das Dekalin wurde mehrmals mit konzentrierter Schwefelsäure ausgeschüttelt, mit H_2O gewaschen, neutralisiert und das emulgierte Wasser mit $NaCl$ und $CaCl_2$ entfernt. Die weitere

¹ Siehe Seelich, Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 114 (1948).

² Seelich, Mh. Chem. **79**, 348 (1948).

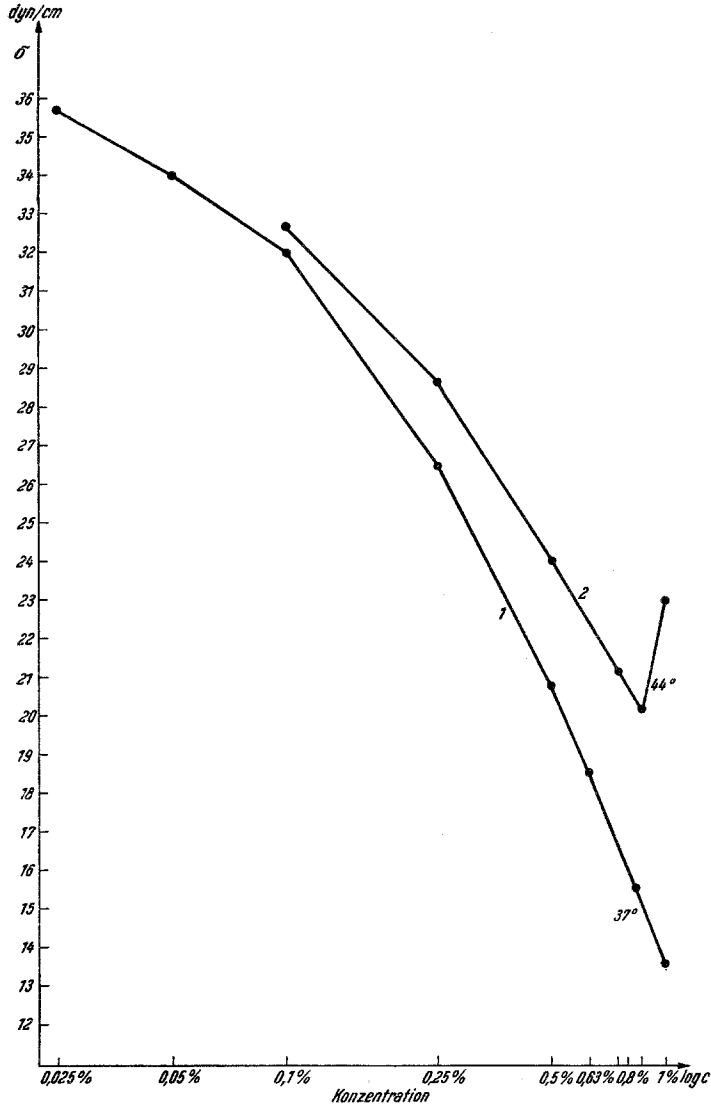


Abb. 1. System: Arachinsäure in Dekalin/Phosphatpuffer; $\sigma/\log c$ -Relation bei Einsetzung der Gleichgewichtswerte der Grenzflächenspannung.

adsorptive Reinigung mit Kaolin und Aluminiumoxyd nach *Brockmann* wurde so lange fortgesetzt, bis die Grenzflächenspannung gegen physikalisch einwandfreies Wasser (in einer Apparatur aus Jenaer Glas zweimal destilliert und von konstanter Oberflächenspannung) unverändert blieb und die Grenzflächenspannung/Zeitkurven horizontal wurden. Auch die Phosphatpufferlösungen nach *Sørensen* wurden mit physikalisch geprüfem, CO_2 -freiem

Wasser angesetzt und die Grenzflächenspannung vor Verwendung kontrolliert; es ergab sich die Notwendigkeit, sie jeden 3. bis 4. Tag zu erneuern.

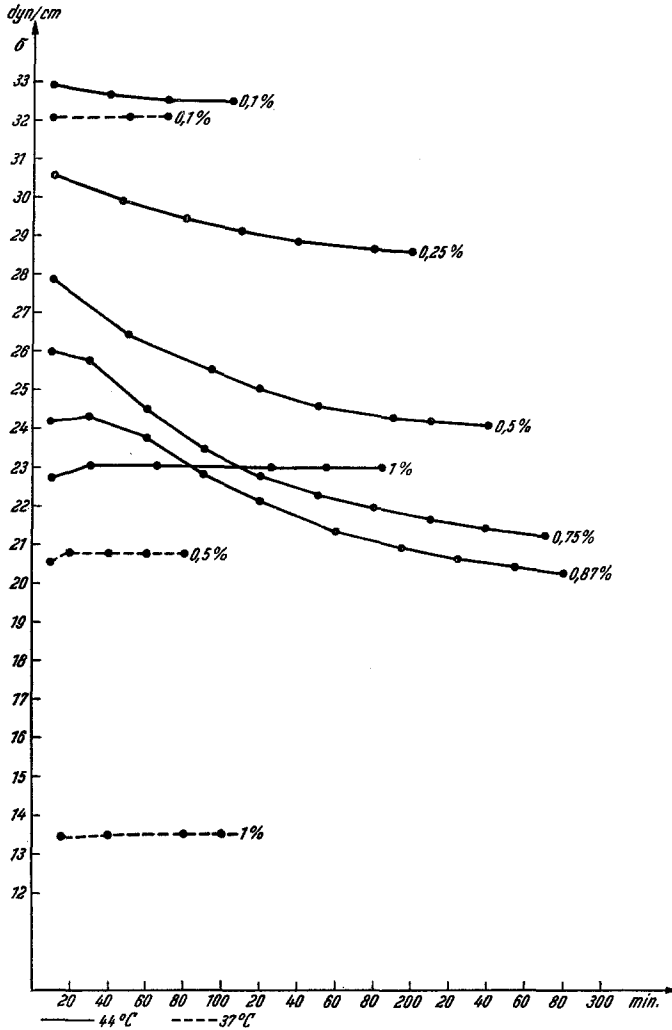


Abb. 2. System: Arachinsäure in Dekalin/Phosphatpuffer. Die Einstellung der Gleichgewichtswerte der Grenzflächenspannung bei 37 und 44°.

Stammlösung A: 9,078 g KH_2PO_4 auf 11 H_2O ;

B: 11,876 g $\text{HNa}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ auf 11 H_2O .

Verwendete Lösung: 80,8 ccm B auf 100 ccm A + B (pH 7,4);

3,1 ccm B auf 100 ccm A + B (pH 5,4).

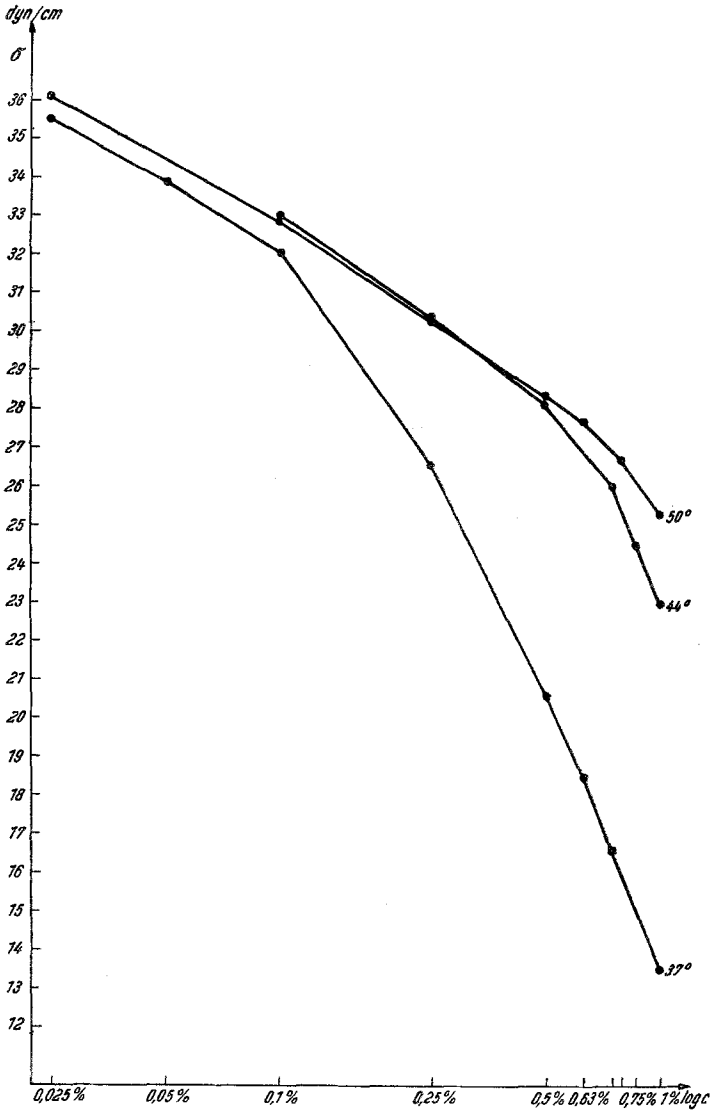


Abb. 3. System: Arachinsäure in Dekalin/Phosphatpuffer; $\sigma/\log c$ -Relation bei Einsetzung der Anfangswerte der Grenzflächenspannung.

System: Arachinsäure ($C_{19}H_{39}CO \cdot OH$) in Dekalin/Phosphatpuffer (pH 7,4).

Die geringe Löslichkeit der Arachinsäure in Dekalin bedingt eine hohe Grenzflächenaktivität. Die Grenzflächenspannung Dekalin/Puffer-

lösung beträgt bei 37° $44,3 \text{ Dyn/cm}$. Arachinsäure in der Konzentration von 1% erniedrigt diesen Wert auf $13,5 \text{ Dyn/cm}$. In diesem System kommt es bei 37° zu einer sofortigen Einstellung der Gleichgewichtswerte der Grenzflächenspannung.

Die $\sigma/\log c$ -Kurve (Abb. 1) zeigt bei Konzentrationen nahe an 1% annähernd den Verlauf einer Geraden; entsprechend der *Gibbs*schen

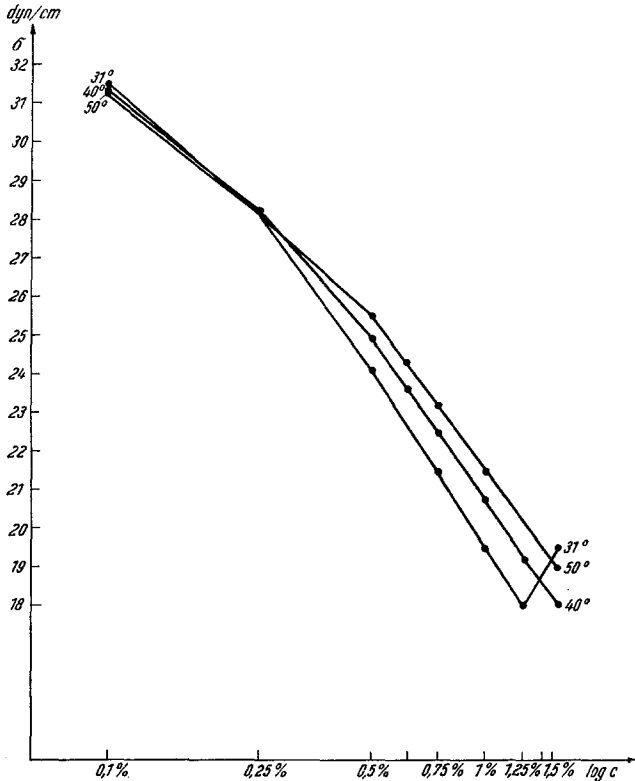


Abb. 4. System: Stearinsäure in Dekalin/Phosphatpuffer; $\sigma/\log c$ -Relation bei Einsetzung der Gleichgewichtswerte der Grenzflächenspannung.

Gleichung $a = \frac{1}{R T} \cdot \frac{d\sigma}{d \ln c}$ ³ besagt der Übergang der Kurve in eine Gerade, daß die adsorbierte Menge a annähernd konstant geworden ist, das heißt daß die adsorptive Sättigung der Grenzschicht praktisch erreicht ist. Aus der Neigung des geraden Kurventeiles berechnet sich eine molekulare Flächenbeanspruchung F_M von zirka 45 \AA^2 . Unter der

³ a = adsorbierte Menge in Mol/cm^2 ; σ = Grenzflächenspannung in Dyn/cm ; c = molare Konzentration der aktiven Stoffe in der Lösung; R = Gaskonstante $8,315 \cdot 10^7 \text{ Erg}$; T = absolute Temperatur.

wohl berechtigten Annahme, daß die höheren Fettsäuren, so wie in anderen apolaren Lösungsmitteln, auch in Dekalin bei höheren Konzentrationen vorwiegend zu Doppelmolekülen assoziiert sind, bezieht sich das Adsorptionsgleichgewicht und damit der berechnete F_M -Wert auf Doppelmoleküle

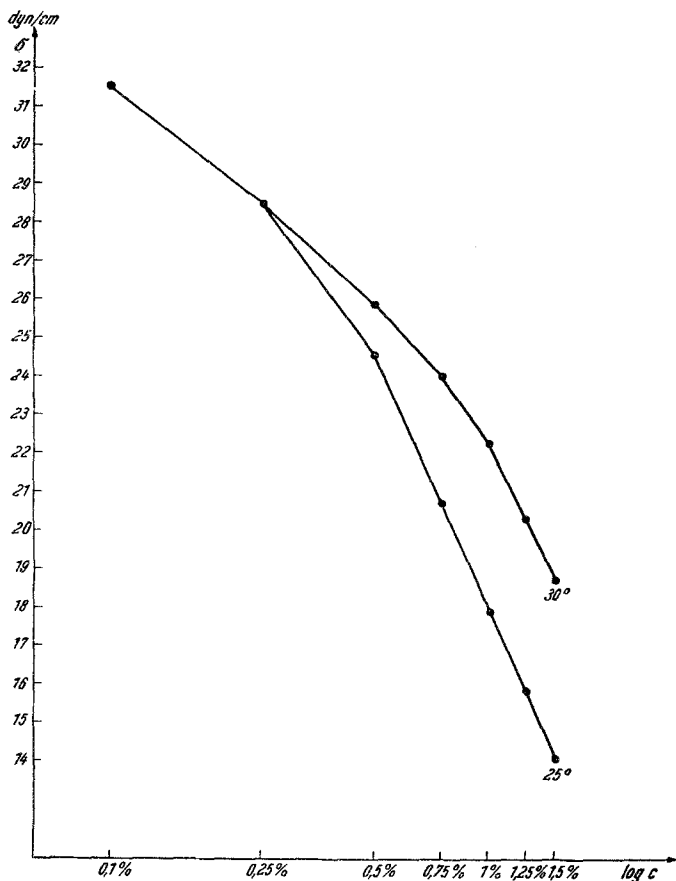


Abb. 5. System: Stearinsäure in Dekalin/Phosphatpuffer; $\sigma/\log c$ -Relation bei Einsetzung der Gleichgewichtswerte der Grenzflächenspannung.

(unabhängig davon, ob in der Grenzschicht Doppelmoleküle beständig sind oder nicht), so daß eine Grenzschicht vorliegt, in der pro Molekül eine Fläche von etwas über 20 \AA^2 beansprucht wird. Da sich die Fettsäuremoleküle bei dieser Temperatur nur bei paralleler Orientierung der Ketten und engster Packung bis auf eine molekulare Fläche von zirka 20 \AA^2 nähern können, so ist die Struktur der Grenzschicht eine „kondensierte“: der Adsorptionsfilm ist „zweidimensional kristallin“.

Wie sich aus der $\sigma/\log c$ -Kurve bei 44° ergibt (die die Gleichgewichts-

werte der Grenzflächenspannung enthält), besitzt die Grenzschicht bei dieser Temperatur eine andere Struktur. Auch hier erreicht die Kurve bei höheren Konzentrationen, bis zu dem Grenzwert von 0,87%, den Verlauf einer Geraden, aus deren Neigung sich eine Flächenbeanspruchung von zirka 76 \AA^2 berechnet. Dieser Wert entspricht — unter der Annahme, daß der Lösungszustand der Arachinsäure in Dekalin bei 44° praktisch der gleiche ist wie bei 37° — einer molekularen Flächenbeanspruchung von zirka 38 \AA^2 pro Einzelmolekül. Das ist der Größenordnung nach der Wert für die expandierte Zustandsform von Grenzflächenfilmen höherer Fettsäuren an der Phasengrenze Wasser/apolares Lösungsmittel bei adsorptiver Sättigung der Grenzschicht⁴.

Bei 44° liegt der σ -Wert für eine 1%ige Lösung beträchtlich höher als für die Konzentrationen 0,87 und 0,75%. Diese vorerst paradox anmutende Erscheinung findet eine zwanglose Erklärung bei Berücksichtigung des Kurvencharakters der Grenzflächenspannung/Zeit-Relationen (Abb. 2).

Bei 37° , das heißt bei einer Temperatur, bei der sich eine *kondensierte* Grenzschicht bildet, erfolgt eine sofortige Einstellung der Gleichgewichtswerte der Grenzflächenspannung. Bei 44° , unter Bedingungen, die zur Bildung einer *expandierten* Molekülschicht führen, ergeben sich Werte für die Zeitdauer t_σ zur Einstellung des Gleichgewichtes, von der Größenordnung mehrerer Stunden. Eine Ausnahme bildet der Wert der 1%igen Lösung, der sich auch bei 44° sofort einstellt. Seine Lage im $\sigma/\log c$ -Diagramm läßt erkennen, daß bei einer Konzentration von 1% eine andere Struktur der Grenzschicht vorhanden sein muß. Welche Struktur das ist, geht aus der Lage der $\sigma/\log c$ -Kurven bei Einsetzung der Anfangswerte der Grenzflächenspannung hervor (der Werte nach 10 Min., Abb. 3). Im Konzentrationsgebiet zwischen 0,5 und 0,75% erfolgt ein Abbiegen der $\sigma/\log c$ -Kurve (44°) und Übergang in einen geraden Ast, dessen Neigung das Bestehen einer *kondensierten* Adsorptionsschicht anzeigt, die allerdings, wie Abb. 2 erkennen läßt, nur bei der Konzentration von 1% beständig ist. (Die bei 0,75 und 0,87% primär entstehenden kondensierten Molekülschichten gehen sekundär in den expandierten Zustand über.) Es ergibt sich also die Tatsache, daß sich die Gleichgewichtswerte der Grenzflächenspannung *dann* sofort einstellen, wenn ein *kondensierter* Adsorptionsfilm gebildet wird, daß aber andererseits die Umwandlung des kondensierten Aggregatzustandes in den expandierten eine relativ lange Zeit erfordert.

Weiters ist festzustellen (Abb. 1, Kurve 2, und Abb. 2), daß die Umwandlung einer expandierten Molekülschicht in den strengen Ordnungszustand eines kondensierten Films mit einer *Erhöhung* der Grenzflächen-

⁴ Seelich, Mh. Chem. 79, 349 (1948).

spannung verbunden ist. Dies ist verständlich, da die Erniedrigung der Grenzflächenspannung $\Delta\sigma$, die der betreffende grenzflächenaktive Stoff bewirkt, dem „zweidimensionalen Druck“ oder „Spreitungsdruck“ der Moleküle in der Grenzschicht entspricht. Bei paralleler Orientierung

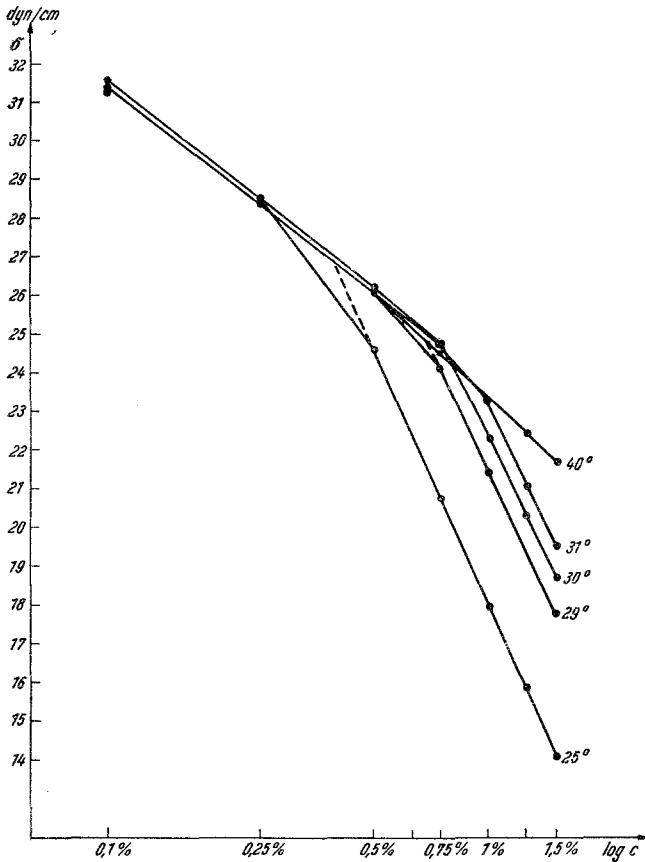


Abb. 6. System: Stearinsäure in Dekalin/Phosphatpuffer; $\sigma/\log c$ -Relation bei Einsetzung der Grenzflächenspannungswerte nach 10 Min.

der Moleküle in der Grenzschicht im kondensierten Film werden die zwischenmolekularen Kräfte in viel stärkerem Maße zur Wirkung kommen, als bei der geringen Ordnung des expandierten Zustandes. Diese Kräfte wirken aber entgegen dem Spreitungsdruck, das heißt im Sinne einer Erhöhung der Grenzflächenspannung. Die Differenz von annähernd 4 Dyn zwischen dem σ -Wert bei Extrapolation des geraden Kurvenastes der Kurve 2 bis zur Konzentration von 1% und dem gemessenen Wert bei 1%, gibt unmittelbar die Differenz der zwischenmolekularen

Anziehung bei kondensiertem und expandiertem Aggregatzustand, das heißt die *Kohäsion der Moleküle im „zweidimensionalen“ Kristallgitter des kondensierten Films.*

Die am System Arachinsäure-Dekalin/Phosphatpuffer auftretenden Erscheinungen beobachtet man auch bei Ersatz der Arachinsäure durch Stearinsäure.

System: Stearinsäure-Dekalin/Phosphatpuffer (p_H 7,4).

Die Löslichkeit der Stearinsäure in Dekalin ist etwas größer und damit deren Grenzflächenaktivität geringer als die der Arachinsäure. Bei 40 und 50° ergeben die Gleichgewichtswerte der Grenzflächenspannung eine $\sigma/\log c$ -Abhängigkeit (Abb. 4), aus der sich für das Konzentrationsgebiet der adsorptiven Sättigung ein Flächenwert von 71,5 und 73,5 Å² errechnet. Die Molekülschicht an der Phasengrenze befindet sich demnach bei diesen Temperaturen im „expandierten“ Aggregatzustand und die Fläche pro Einzelmolekül beträgt — wieder unter der Annahme, daß in der Lösung bei diesen Konzentrationen vorwiegend Doppelmoleküle vorhanden sind — 35 bis 37 Å² (größenordnungsmäßig der für höhere Fettsäuren bei adsorptiver Sättigung der Phasengrenze und Bildung expandierter Molekülschichten allgemein beobachteter Wert).

Bei Temperaturen unter 31° und Konzentrationen, die eine adsorptive Sättigung der Grenzschicht ermöglichen, ist die Molekülschicht der Stearinsäure fest, bzw. „zweidimensional kristallin“ (ersichtlich aus dem $\left(\frac{d\sigma}{d\log c}\right)$ -Wert der Abb. 5). Der Schmelzpunkt dieser Schicht liegt also unter sonst analogen Bedingungen bei der Stearinsäure tiefer als bei der Arachinsäure. Auch in diesem System stellen sich die Gleichgewichtswerte der Grenzflächenspannung dann sofort ein, wenn eine kondensierte Molekülschicht gebildet wird. Die $\sigma/\log c$ -Kurve der Stearinsäure bei 31° (Gleichgewichtswerte) zeigt dasselbe Phänomen wie die betreffende Kurve der Arachinsäure bei 44°: im Konzentrationsgebiet zwischen 1,25% und 1,5% erfolgt eine Kondensation des Grenzflächenfilms; die damit verbundene Erhöhung der zwischenmolekularen Anziehung bedingt eine Erniedrigung des Spreitungsdrukkes, bzw. eine Erhöhung der Grenzflächenspannung.

Da mit zunehmender Konzentration das Bestreben der gelösten Moleküle, in die Grenzschicht zu wandern, zunimmt, wächst mit ihr auch die Beständigkeit des Zustandes der maximalen Besetzungsdichte — der kondensierten Struktur der Adsorptionsschicht. Bei Temperaturen unter 31° ist dieser Aggregatzustand der Grenzschicht auch bei niedrigeren Konzentrationen (unter 1%) beständig. Diese Beziehung ergibt sich besonders deutlich aus den $\sigma/\log c$ -Kurven bei Einsetzen der Werte nach

10 Min. (Abb. 6). Bei den Temperaturen 40 und 50° ist der expandierte Zustand bis zur Konzentration von 1,5% stabil — es erfolgt keine Abweichung der $\sigma/\log c$ -Kurve von der normalen Relation dieser Größen; bei 31° tritt die Umwandlung in den kondensierten Zustand (Abknicken der Kurve zu den entsprechend größeren $\frac{d\sigma}{d\log c}$ -Werten) nur bei Kon-

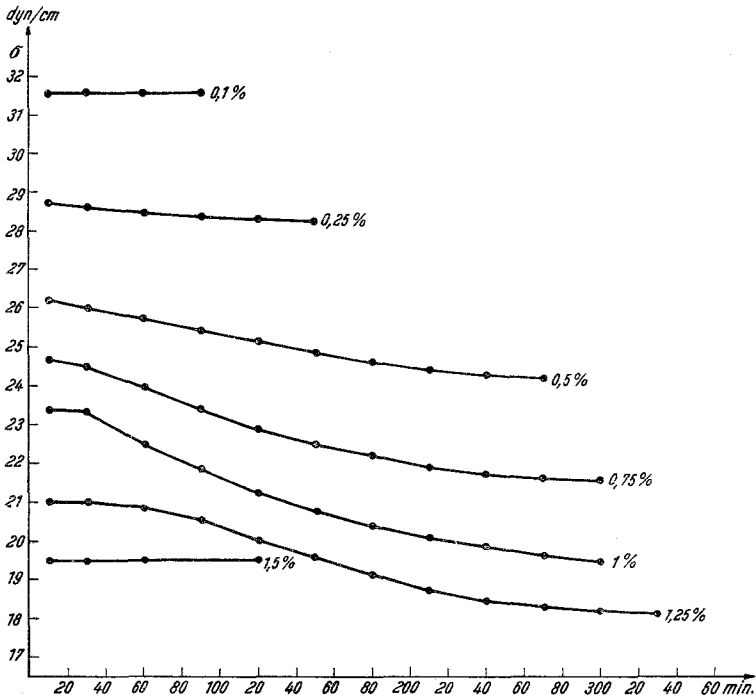


Abb. 7. System: Stearinsäure in Dekalin/Phosphatpuffer; die Einstellung der Gleichgewichtswerte der Grenzflächenspannung bei 31°.

zentrationen über 1% ein; mit sinkender Temperatur verringert sich die zur Kristallisation notwendige Konzentration.

Aus den σ/t -Kurven bei 31° (Abb. 7) ist zu entnehmen, daß die Umwandlung der anfänglich gebildeten kondensierten Schicht in den expandierten Zustand bei den Konzentrationen von 1 und 1,25% nicht sofort, sondern erst mit einer deutlichen Verzögerung einsetzt. Die gleiche Erscheinung findet man auch bei der Arachinsäure bei den Konzentrationen 0,75 und 0,87% und einer Temperatur von 44° (Abb. 2). Bei dieser Temperatur und Konzentration befindet sich der primär gebildete kondensierte Film ganz an der Grenze der Bedingungen für die Expansion. Es ist wahrscheinlich, daß in diesem Stadium der Einbau von Spuren

irgendwelcher Verunreinigungen oder eine geringfügige Änderung der H-Ionenkonzentration ein Schmelzen der Schicht bewirkt. Die Zeitdauer t_α zur Erreichung der Gleichgewichtswerte der Grenzflächenspannung, das ist für die vollständige Dissoziation in den expandierten Zustand, ist auch hier von der Größenordnung mehrerer Stunden.

Die bisherigen Ergebnisse ermöglichen noch nicht, die Form und Lage der σ/t -Kurven bei Konzentrationen und Temperaturen zu verstehen, bei welchen die primäre Bildung einer zweidimensional-kristallinen Molekülschicht und damit deren sekundäres Schmelzen nicht in Frage kommt. Auch unter diesen Bedingungen kann sich der Gleichgewichtswert der Grenzflächenspannung erst nach mehreren Stunden einstellen. Diese Erscheinung wird dann verständlich, wenn man sich klar macht, daß der Grenzschicht aus der Lösung *assoziierte* Moleküle angeboten werden, die erst sekundär, nach Hydratation der polaren Molekülgruppen — deren freie Kraftfelder ja für die Assoziation in polaren Lösungsmitteln verantwortlich sind — dissoziieren. Erst nach vollständiger Dissoziation wird der maximale Wert des Spreitungsdruckes P_s bzw. $\Delta\sigma$, der bei expandierten Filmen einem „zweidimensionalen Gasdruck“ gleichzusetzen ist, erreicht und damit auch das Minimum der Grenzflächenspannung. Daß diese Dissoziation eine so lange Zeit erfordert, ist wohl in dem Umstand begründet, daß es sich hier um ein *dynamisches* Gleichgewicht handelt, bei dessen Einstellung immer wieder Einzelmoleküle unter Bildung von Assoziaten die Grenzschicht verlassen und durch Assoziate ersetzt werden. Die Dissoziationstendenz dieser wird um so geringer sein, je mehr man sich den Bedingungen nähert, bei denen eine kondensierte Adsorptionsschicht stabil ist. Tatsächlich beobachtet man eine Zunahme der Zeit t_σ mit steigender Konzentration der Lösung. Andererseits bedingt eine Verschiebung des p_H -Wertes nach der alkalischen Seite von p_H 5,4 auf 7,4 eine Erhöhung der Ionisation der Carboxylgruppen in der Grenzschicht und bewirkt infolge der gegenseitigen Abstoßung der negativ geladenen Gruppen eine Beschleunigung der Dissoziation der in die Grenzschicht gelangenden Assoziate und damit eine Verkürzung der Zeit t_σ zur Einstellung der Gleichgewichtswerte der Grenzflächenspannung (Abb. 8).

Die Verkürzung der Zeit t_σ mit sinkender Konzentration kann allerdings auch noch eine andere Ursache haben: eine Abnahme des Assoziationsgrades oder Verringerung des assoziierten Anteiles der in Lösung befindlichen Moleküle bei abnehmender Konzentration der Lösung. Um diese Frage zu prüfen, wurde untersucht, ob sich die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung durch die Gleichung von *Szyszkowski*⁵

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = b \log \left(\frac{c}{a} + 1 \right)$$

⁵ Z. physik. Chem. **64**, 385 (1908).

darstellen läßt. σ_0 = Grenzflächenspannung an der Grenzfläche des reinen Lösungsmittels; σ = Grenzflächenspannung der Lösung; c = molare Konzentration; a und b sind Konstanten.

Diese Gleichung ist, obwohl seinerzeit empirisch gefunden, thermodynamisch begründet⁶ und beschreibt auch in sehr guter Annäherung die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung bei ver-

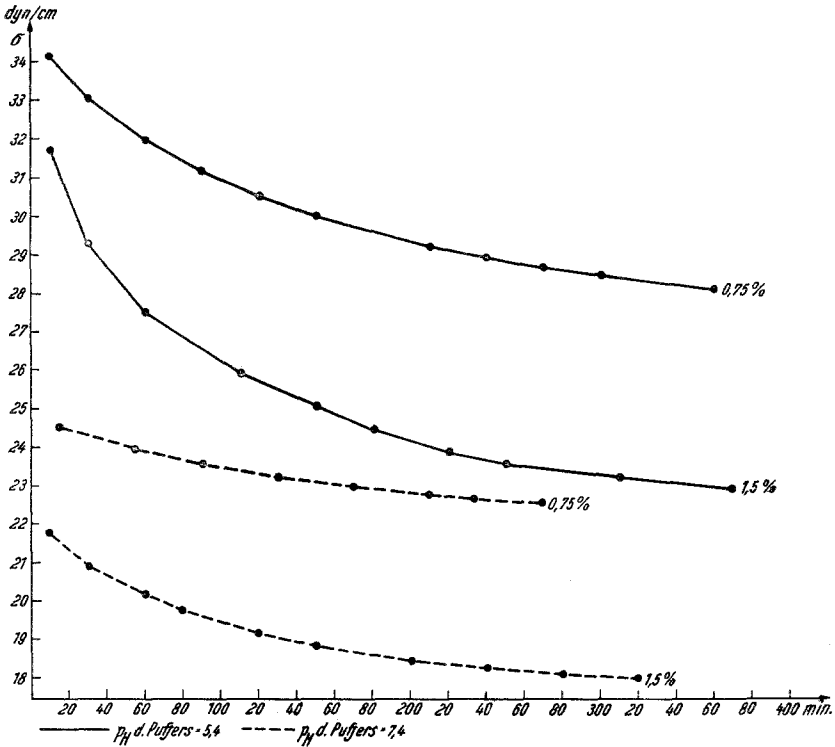


Abb. 8. System: Stearinsäure in Dekalin/Phosphatpuffer p_H 7,4 und 5,4; die Einstellung der Gleichgewichtswerte der Grenzflächenspannung bei 37°.

schiedenen grenzflächenaktiven Stoffen an der Phasengrenze zweier Flüssigkeiten; darunter auch die höherer Fettsäuren an der Paraffinöl/Wassergrenzfläche. Die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung der hier beschriebenen Systeme entspricht aber *nicht* der Gleichung von *Szyszkowski*, und zwar auch nicht bei Temperaturen, bei denen auch im Gebiete hoher Konzentrationen der expandierte Aggregatzustand stabil ist.

In Abb. 9 bringen wir die gemessenen σ -Werte (50°) bei logarithmischem

⁶ Langmuir, J. Amer. chem. Soc. 40, 1361 (1918).

Maßstab der Konzentration (Kurve 1). Die Kurven 2 und 3 sind konstruiert; ihre Bedeutung wird im nachfolgenden erläutert.

Die Konstante a der Gleichung von *Szyszkowski* ist umgekehrt proportional der Grenzflächenaktivität des betreffenden Stoffes an der jeweiligen Phasengrenze; die Konstante b steht in Beziehung zum Platzbedarf F_M der adsorbierten Moleküle im Gebiete der adsorptiven Sättigung (in dem Gebiete, in dem die $\sigma/\log c$ -Kurve annähernd zu einer Geraden

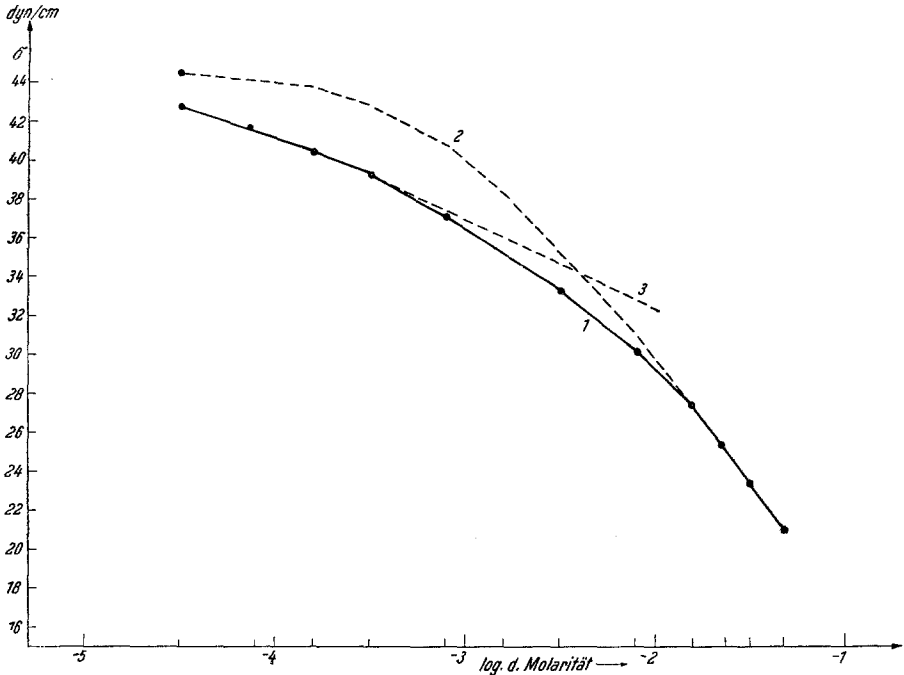


Abb. 9. System: Stearinsäure in Dekalin/Phosphatpuffer; $\sigma/\log c$ -Relation bei 50° (siehe Text!).

wird) und ist gegeben durch die Größe $\frac{R T}{N \cdot F_M \cdot \sigma_0}^2$. Auch die $\sigma/\log c$ -Kurven der Arachin- und Stearinsäure gehen in eine Gerade über, was nur dann möglich ist, wenn in diesem Konzentrationsgebiete der Assoziationszustand der Moleküle in der Lösung praktisch konstant bleibt, denn sonst wäre der Maßstab der Abszissenachse verfälscht und der „zweidimensionale Druck“ P_S , bzw. der Wert $\Delta\sigma$ bei adsorptiver Sättigung keine lineare Funktion des Logarithmus der aufgetragenen Konzentrationen. Aus der Lage dieser Geraden (bei 50°) berechnen sich die Werte 0,00068 und 0,13 für die Konstanten a und b . Bei Einsetzung dieser Werte in die Gleichung von *Szyszkowski* ergibt sich die Kurve 2. Sie entspricht einer Lösung, deren Assoziationszustand im

ganzen Konzentrationsgebiet derselbe ist wie jener im Grenzgebiete hoher Konzentrationen; aus ihrem Verlauf (der dem Charakter nach dem der $\sigma \log c$ -Kurven höherer Fettsäuren in Paraffinöl gleicht) ist zu entnehmen, daß bei niederen und mittleren Konzentrationen die Werte der Grenzflächenspannung tiefer liegen, als nach den σ -Werten bei hohen Konzentrationen zu erwarten wäre. Da nun in apolaren Lösungsmitteln Einzelmoleküle mit freiliegenden Dipolen zweifellos grenzflächenaktiver sind als Assoziate, so erklärt sich der Verlauf der gemessenen Kurve zwanglos als eine Folge der mit steigender Konzentration zunehmenden Assoziation von Einzelmolekülen.

Die Auffassung, daß der abnormale Kurvenverlauf eine Konzentrationsabhängigkeit des Assoziationsgleichgewichtes in der Lösung zur Ursache hat und nicht vielleicht eine Folge von Assoziationsvorgängen in der Grenzschicht darstellt, wird durch den Befund gestützt, daß die aus den Konstanten des Konzentrationsgebietes von 0 bis 0,000313 mol. berechnete Kurve 3 im Gebiete der adsorptiven Sättigung Werte für die molekulare Flächenbeanspruchung gibt, die unakzeptierbar sind (in der Größenordnung von 220 Å²). Der Anfangsteil der $\sigma/\log c$ -Kurve (1) verläuft sicher nicht deshalb so flach, weil hier, wie man annehmen könnte, eine mit der Konzentration zunehmende gegenseitige Anziehung der an der Phasengrenze befindlichen Moleküle den Spreitungsdruck verringert — denn in diesem Konzentrationsgebiet ist die Adsorptionsschicht zweifellos gasförmig —, sondern weil mit steigender Konzentration der Lösung der Anteil der Einzelmoleküle zugunsten der besser löslichen und weniger grenzflächenaktiven Assoziate abnimmt.

Auch dann, wenn in der Phasengrenze nur dissoziierte Moleküle beständig sind, ist die Grenzflächenaktivität der Lösung vom Assoziationsgrad der gelösten Moleküle abhängig. Der Spreitungsdruck P_S ($\Delta\sigma$)

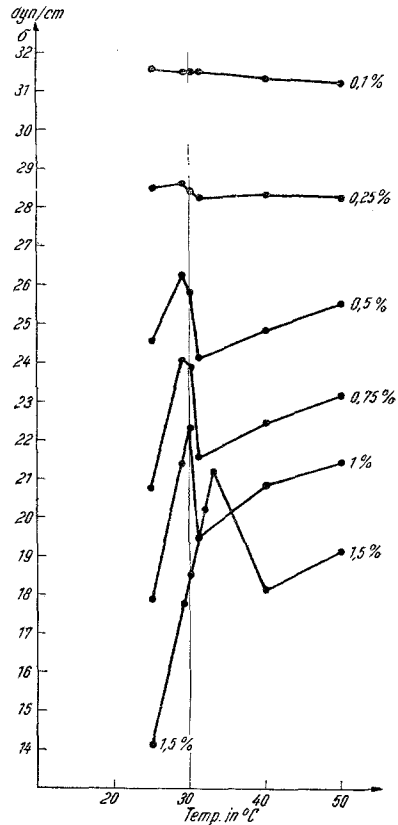


Abb. 10. System: Stearinsäure in Dekalin-Phosphatpuffer; Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung (Gleichgewichtswerte).

ist eine Funktion der Energieabnahme bei Transport der gelösten Moleküle an die Phasengrenze, bzw. des Arbeitsaufwandes beim umgekehrten Vorgang; diese Energieabnahme ist — ebenso wie der erwähnte Arbeitsaufwand — für die besser löslichen Assoziate geringer als für die Einzelmoleküle.

Aus den Kurven der Abb. 1, 3, 4 geht hervor, daß die Grenzflächenspannung von Lösungen der Arachin- und der Stearinsäure innerhalb eines gewissen Konzentrationsbereiches mit steigender Temperatur zunimmt. Diese Erscheinung, auf die wir bereits in früheren Veröffentlichungen aufmerksam machten¹, tritt immer dann auf, wenn die Löslichkeit schwerlöslicher Stoffe bei Temperatursteigerung stark erhöht wird, so daß sich das Adsorptionsgleichgewicht in der Richtung des gelösten Zustandes verschiebt. Dieser Effekt überdeckt die bei Temperaturzunahme normale Erniedrigung der Grenzflächenspannung zwischen dem Lösungsmittel und der angrenzenden Phase. Liegt der Schmelzpunkt der kondensierten Schicht im untersuchten Temperaturintervall, so macht sich in der Grenzflächenspannung/Temperatur-Kurve die bei der Expansion eintretende Zunahme des Spreitungsdruckes P_S als plötzliche Abnahme der Grenzflächenspannung bemerkbar (Abb. 10). Der Schmelzpunkt verschiebt sich mit zunehmender Konzentration der Lösung in der Richtung höherer Temperaturen. Der durch Temperaturerhöhung bewirkte Anstieg der Grenzflächenspannung wird mit abnehmender Konzentration immer geringer, um schließlich in die normale, umgekehrte Temperaturunabhängigkeit überzugehen, die auch im System Dekalin/Pufferlösung gegeben ist.

Daß es sich bei der Erhöhung der Grenzflächenspannung mit steigender Temperatur um einen reversiblen Vorgang handelt, zeigt Abb. 11. Die Temperaturerhöhung von 25 auf 35° bedingt einen beträchtlichen Anstieg der Grenzflächenspannung. Da aber damit nicht nur eine Desorption auf Grund der Löslichkeitszunahme der Stearinsäure erfolgt, sondern auch eine Umwandlung des Aggregatzustandes vom kondensierten in einen expandierten Adsorptionsfilm, erhöht sich der Spreitungsdruck P_S in dem Maße, als die Dissoziation der assoziierten Moleküle der Grenzschicht fortschreitet; daher der Abfall der σ -Werte nach dem primären Anstieg bei 35°. Nach Wiedereinstellung der Temperatur auf 25° wird der Anfangswert wieder erreicht.

Bei Ausgangstemperaturen, die sehr knapp unter dem Schmelzpunkt der kondensierten Schicht liegen, kann eine Steigerung der Temperatur auf Werte knapp über dem Schmelzpunkt zu Werten der Grenzflächenspannung führen, die nach dem primären Anstieg *unter* den Ausgangswert fallen. Unter solchen Bedingungen ist nach Wiedereinstellung der Ausgangstemperatur der Anfangswert der Grenzflächenspannung nur schwer zu erreichen, da sich der Schmelzpunkt nicht auf längere

Zeit konstant halten läßt, sondern — wohl auf Grund langsam in die Schicht eindringender Verunreinigungen — etwas absinkt.

Besprechung der Versuchsergebnisse.

Aus den erwähnten Befunden geht hervor, daß die Umwandlung des festen, „zweidimensional-kristallinen“ Aggregatzustandes der Molekülschichten an der Phasengrenze Dekalin/wäßrige Phase in den „expan-

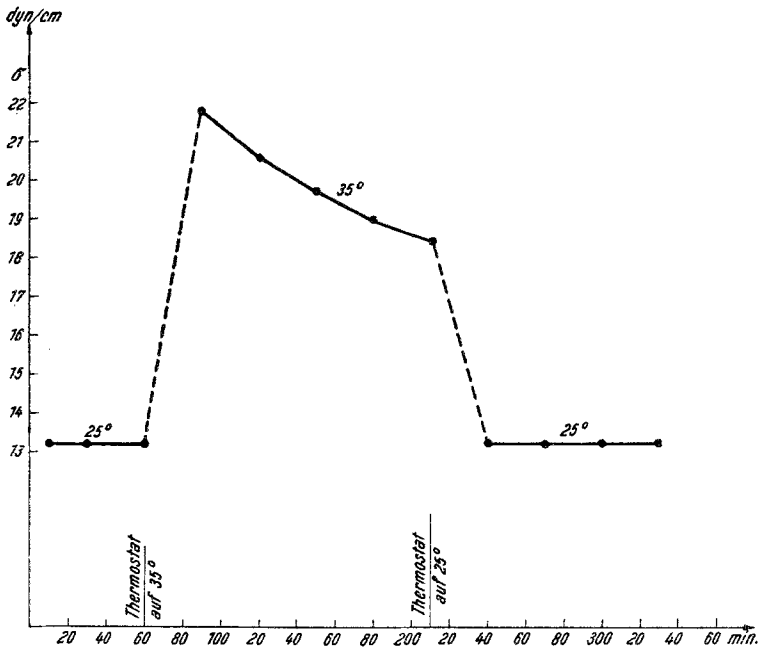


Abb. 11. System: Stearinsäure in Dekalin/Phosphatpuffer (siehe Text!).

dierten“ Zustand ein relativ langsam verlaufender Vorgang ist, während der umgekehrte Vorgang, die Kondensation, ungleich rascher eintritt und nur bei Temperaturen knapp unterhalb des Schmelzpunktes der kondensierten Schicht als geringer primärer Anstieg der σ/t -Kurve in Erscheinung tritt. Diese Tatsache wird verständlich, wenn man bedenkt, daß aus der Lösung assoziierte Moleküle adsorbiert werden, die bei Bedingungen, bei welchen eine expandierte Molekülschicht den Gleichgewichtszustand darstellt, erst in Einzelmoleküle dissoziieren müssen. Auch im Gleichgewichtszustand werden dauernd Einzelmoleküle aus der Grenzschicht in die Lösung übertreten und sich assoziieren, während aus der Lösung Assoziate in die Grenzphase wandern und dort dissoziieren.

Diese Art von Gleichgewicht ist in biologischer Hinsicht von Interesse,

da anzunehmen ist, daß in vivo analoge Systeme existieren⁷, bei denen nur die in der Grenzphase befindlichen Moleküle die biologisch aktive Form darstellen und die molekulare Struktur der betreffenden Grenzschicht für den qualitativen und quantitativen Charakter der Reaktion maßgebend ist. Bei einem derartigen System wird die Reaktionsgeschwindigkeit und die quantitative Zustandsänderung nicht allein von den Möglichkeiten der eigentlichen chemischen Reaktion abhängen, sondern in erster Linie von der Adsorption und strukturellen Eingliederung des einen Reaktionspartners in die Phasengrenze.

In ein solches Reaktionsgleichgewicht werden vor allem jene Zustandsänderungen eingreifen, die eine strukturelle Änderung der molekularen Grenzschicht zur Folge haben. So können z. B. bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes zweidimensional-kristalliner Schichten geringe Temperaturänderungen eine beträchtliche Änderung der Reaktionslage bewirken. Da andererseits die Lage des Schmelzpunktes solcher Schichten vom „zweidimensionalen Druck“ P_S ($\Delta\sigma$) abhängig ist, kann auch bei konstant bleibender Temperatur durch zusätzlichen Einbau von Molekülen in die Phasengrenze oder durch Abwanderung dort vorhandener Moleküle eine Änderung des Aggregatzustandes der Grenzphase und damit eine Umstellung der Reaktionslage für chemische Umsetzungen erfolgen — und zwar auch von solchen, bei denen die betreffenden Stoffe gar nicht als unmittelbare Reaktionspartner in Aktion treten. In dieser Beziehung ist die Tatsache von Interesse, daß geringste Substanzmengen solche Effekte auslösen können.

Auch streng spezifische, an eine bestimmte Molekülstruktur gebundene Wirkungen sind hierbei denkbar und wahrscheinlich. Versuche, um derartige Vorgänge an Modellsystemen zu realisieren, sind in Vorbereitung.

Beachtenswert ist auch die Tatsache, daß geringe Änderungen der Temperatur auf dem Umweg über die Löslichkeitsbeeinflussung der grenzflächenaktiven Stoffe und der damit verbundenen Änderung des Adsorptionsgleichgewichtes und des Spreitungsdruckes P_S die Struktur der Grenzschicht beeinflussen und die Lage des Schmelzpunktes kondensierter Schichten verändern können. Sich aller dieser subtilen Reaktionsmöglichkeiten mehrphasiger Systeme bewußt zu werden, liegt wohl im Interesse aller jener, die sich um ein Verstehen biologischer Reaktionen bemühen.

Zusammenfassung.

An der Phasengrenze Dekalin/Phosphatpufferlösung kommt es bei Verwendung von Arachin- oder Stearinsäure als grenzflächenaktive

⁷ Man darf nicht vergessen, daß die Zell-Lipoide bei Körpertemperatur flüssig sind.

Substanzen nur dann zu einer sofortigen Einstellung der Gleichgewichtswerte der Grenzflächenspannung, wenn „kondensierte“ Molekülschichten gebildet werden. Die für die Bildung „expandierter“ Schichten erforderliche Zeit von mehreren Stunden ergibt sich als Folge der nur sehr langsamen Einstellung des Gleichgewichtes zwischen den Assoziaten in der Lösung und den Einzelmolekülen in der Grenzschicht. Auch das „Schmelzen“ kondensierter Schichten ist im Gegensatz zur „Kondensation“ ein langsam verlaufender Vorgang; letztere ist mit einer Abnahme des Spreitungsdruckes, bzw. mit einer Zunahme der Grenzflächenspannung verbunden, aus der sich die Kohäsion der Moleküle im „zweidimensionalen Kristallgitter“ ermitteln läßt. Die Lage des Schmelzpunktes der Molekülschicht ist vom Spreitungsdruck P_S ($\Delta\sigma$) abhängig. Die experimentell ermittelte Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung entspricht nicht der Gleichung *Szyszkowskis*, da die Assoziation der Fettsäuren in Dekalin konzentrationsabhängig ist und die Assoziante weniger grenzflächenaktiv sind als die Einzelmoleküle.

Unter bestimmten Bedingungen kann eine Erhöhung der Temperatur eine beträchtliche Erhöhung der Grenzflächenspannung zur Folge haben; dieser Effekt ist reversibel und beruht auf der Erhöhung der Löslichkeit der Fettsäure in Dekalin bei Temperaturzunahme. Aus dem Verlauf der Grenzflächenspannung/Temperaturkurve läßt sich die Lage des Schmelzpunktes kondensierter Molekülschichten entnehmen und auf diesem Wege mit einer Fehlerbreite von zirka 1° C bestimmen.

Es wird auf die Bedeutung der beschriebenen Reaktionsmöglichkeiten mehrphasiger Systeme für das Verständnis biologischer Reaktionen hingewiesen.