

# Über Oberflächenspannung und Grenzflächenüberschuß in binären flüssigen Mischungen.

Von

J. W. Breitenbach und H. Edelhauser.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 27. Febr. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 12. März 1953.)

Es wird die Auswertung von Oberflächenspannungsmessungen an binären flüssigen Systemen über den ganzen Mischungsbereich zur Ermittlung von Grenzflächenüberschüssen nach *Gibbs* beschrieben.

Die Berechnung wird für 7 Systeme, deren eine Komponente immer Wasser ist, mit den aus der Literatur bekannten Aktivitäten durchgeführt.

Bei den Systemen Wasser—Aceton, Wasser—Dioxan und Wasser—Triäthylamin liegen die beobachteten Maximalwerte für  $|\partial\sigma/\partial \ln a_2|$  zu hoch, um eine Adsorption in einer streng monomolekularen Grenzflächenschicht als möglich erscheinen zu lassen.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung in binären Systemen kann nach *Gibbs* zur Berechnung von Grenzflächenkonzentrationen ausgewertet werden. Solange in solchen Systemen die eine Komponente in sehr viel geringerer Menge anwesend ist (verdünnte Systeme), bereitet die physikalische Interpretation dieser Grenzflächenkonzentration bezüglich der verdünnten Komponente keine Schwierigkeit: sie kann mit guter Näherung, je nach Vorzeichen, dem Über- oder Unterschluß der Grenzfläche an dieser Komponente gleichgesetzt werden.

Geht man aber zu höheren Konzentrationen über oder betrachtet man gar ein binäres System über den ganzen Mischungsbereich, so ist diese einfache Deutung nicht mehr möglich<sup>1</sup>. Im folgenden wollen wir die in diesem Fall auftretenden Verhältnisse klarlegen und einige typische Systeme, an denen teils schon Messungen vorliegen, teils von uns aus-

<sup>1</sup> E. A. Guggenheim, *Thermodynamics*. 1949.

geführt wurden, auswerten. Wir legen hier das Hauptgewicht darauf, die über die thermodynamischen Beziehungen hinausgehenden Annahmen, die bei einer solchen Betrachtung gemacht werden müssen, jeweils im geringst nötigen Ausmaß einzuführen und nicht von vornherein ein möglichst vollständiges molekulares Modell für die Grenzschicht zu benutzen. Indem wir so uns schrittweise von dem streng thermodynamisch Gegebenen entfernen, glauben wir eine größere Klarheit in diesem begrifflich etwas spröden Gebiet erreichen zu können.

Betrachten wir eine binäre flüssige Mischung im Gleichgewicht mit ihrem Dampf. Der thermodynamischen Behandlung des Grenzflächengleichgewichts nach *Gibbs* liegt die Einführung der Größe der Grenzfläche als unabhängige Variable für die Gleichgewichtsbedingung zugrunde. Es ergibt sich, wenn wir nur den Beitrag der flüssigen Phase zum Grenzflächengleichgewicht berücksichtigen, die folgende Differentialbeziehung bei konstantem Druck und konstanter Temperatur:

$$\left(\frac{\partial n_1}{\partial f}\right)_{n_2, \mu_1} = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_1}\right)_{n_2, f},$$

$$\left(\frac{\partial n_2}{\partial f}\right)_{n_1, \mu_2} = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_2}\right)_{n_1, f}.$$

Zur Abkürzung wollen wir  $\left(\frac{\partial n_1}{\partial f}\right)_{n_2, \mu_1}$  mit  $n_1'$  und  $\left(\frac{\partial n_2}{\partial f}\right)_{n_1, \mu_2}$  mit  $n_2'$  bezeichnen.

- $n_1$  Molzahl der Komponente 1;
- $n_2$  Molzahl der Komponente 2;
- $f$  Grenzfläche ( $\text{cm}^2$ );
- $\sigma$  Grenzflächenspannung ( $\text{erg}/\text{cm}^2$ );

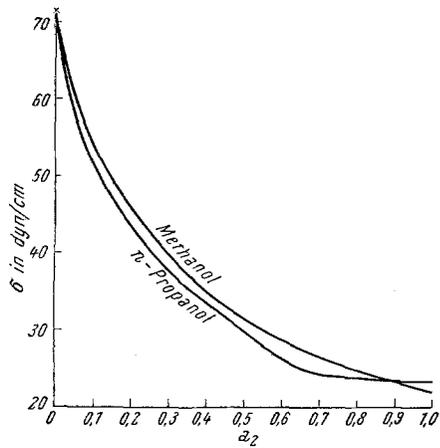


Abb. 1. Oberflächenspannung als Funktion der Aktivität der zweiten Komponente in binären Mischungen mit Wasser.

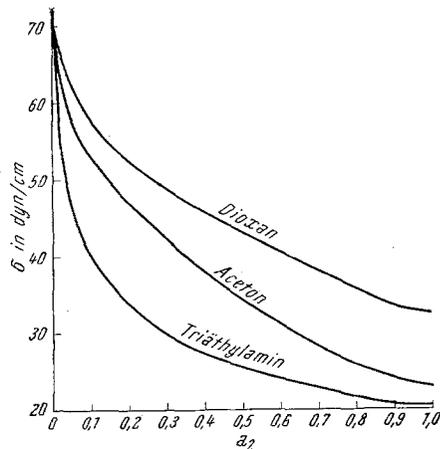


Abb. 2. Oberflächenspannung als Funktion der Aktivität der zweiten Komponente in binären Mischungen mit Wasser.

$\mu_1$  chemisches Potential der Komponente 1;  
 $\mu_2$  chemisches Potential der Komponente 2.

Diese Beziehungen, die nur die Beiträge der flüssigen Phase zum Grenzflächengleichgewicht enthalten, sind mit genügender Genauigkeit erfüllt, solange die Dampfdrucke genügend klein sind, was für alle hier untersuchten Fälle zutrifft. Wir betrachten im folgenden Systeme, bei denen eine Komponente Wasser ist, das wir, um mit der Bezeichnung bei verdünnten wäßrigen Lösungen konform zu gehen, als Komponente 1 bezeichnen wollen. Der Differentialquotient  $\left(\frac{\partial n_2}{\partial f}\right)_{n_1, \mu_2}$  bedeutet die

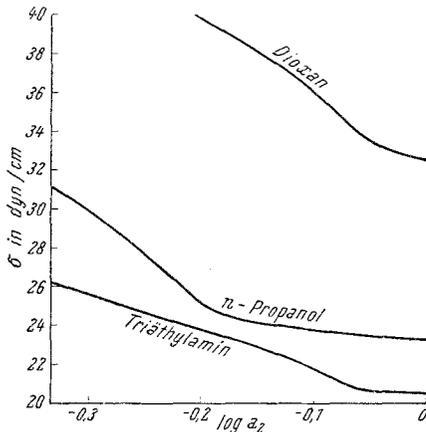


Abb. 3. Oberflächenspannung als Funktion des Logarithmus der Aktivität der zweiten Komponente in der Umgebung des Wendepunkts.

Menge der Komponente 2, die dem System zugesetzt (oder entzogen) werden muß, um bei Vergrößerung der Grenzfläche um  $1 \text{ cm}^2$  die Zusammensetzung im Flüssigkeitsinneren konstant zu halten. Für Systeme, bei denen  $\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_2}$  negativ ist und die die Komponente 2 in sehr geringer Konzentration enthalten (verdünnte Systeme), ist diese Menge praktisch mit der an  $1 \text{ cm}^2$  Grenzfläche adsorbierten Menge der Komponente 2 identisch. Es wird daher  $n_2'$  auch als Adsorptionskoeffizient be-

zeichnet. Es wird natürlich auch hier eine entsprechende Menge der Komponente 1 aus der Grenzflächenschicht ins Flüssigkeitsinnere verdrängt, und zwar im einfachsten Fall, wenn die Größenverhältnisse für beide Molekelarten etwa die gleichen sind, die gleiche Molzahl; aber eben wegen des großen Überschusses der Komponente 1 im Flüssigkeitsinneren hat das praktisch keinen Einfluß auf die Zusammensetzung.

Sobald die beiden Komponenten aber in vergleichbarer Menge vorliegen, kann dieser Beitrag nicht mehr vernachlässigt werden, und die Größe, die man in solchen Systemen aus der Abhängigkeit der Grenzflächenspannung vom chemischen Potential einer Komponente erhält, ist nicht mehr gleich dem Adsorptionskoeffizienten dieser Komponente. Die Menge der Komponente 2, die zugesetzt werden muß, um die Konzentration konstant zu halten, ist größer als die adsorbierte Menge, da auch noch die Konzentrationsänderung, die durch die ins Flüssigkeitsinnere tretende Komponente 1 bewirkt wird, ausgeglichen werden muß.

Um hier zu quantitativen Angaben zu kommen, müssen Annahmen über den relativen Platzbedarf der beiden Molekelarten in der Grenzflächenschicht gemacht werden; dieser wird mit ihrem Größenverhältnis zusammenhängen. Legt man das Bild der Adsorption an einer Trennungsfäche zugrunde, so wird der molekulare Flächenbedarf, betrachtet man dagegen die Grenzflächenschicht als eine räumlich ausgedehnte Phase, so wird das molekulare Volumsverhältnis ausschlaggebend sein.

Ohne uns in dieser Richtung zunächst festzulegen, bezeichnen wir das Größenverhältnis der Komponente 2 zu Komponente 1 mit  $\varphi$ . Das bedeutet, daß eine in die Grenzflächenschicht tretende Molekel 2 daraus  $\varphi$  Molekel 1 ins Phasennere verdrängt. Ist das Phasennere aus  $n_1$  Molen 1 und  $n_2$  Molen 2 gebildet und werden durch die Vergrößerung der Grenzfläche um  $1 \text{ cm}^2$   $n_2''$  Mole 2 an der Grenzfläche adsorbiert, so ändert sich das Konzentrationsverhältnis im Phasenneren von  $\frac{n_1}{n_2}$  auf  $\frac{n_1 + \varphi \cdot n_2''}{n_2 - n_2''}$ . Durch Zufügung der schon früher definierten Molzahl  $n_2'$  wird dieses Verhältnis wieder auf seinen ursprünglichen Wert gebracht.

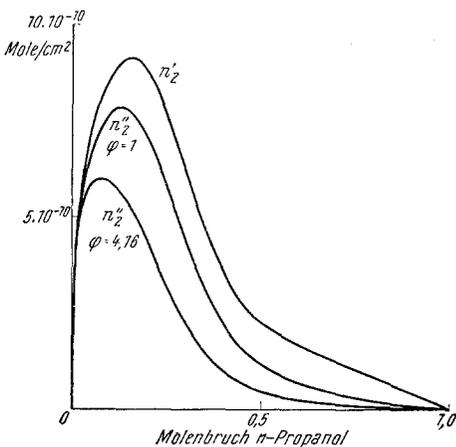


Abb. 4. Grenzflächenüberschuß an n-Propanol im System Wasser—n-Propanol.

Der Grenzflächenüberschuß der Komponente 2 ist also nicht wie im verdünnten System  $n_2'$ , sondern

$$n_2'' = -\frac{x_1}{x_1 + \varphi \cdot x_2} n_2';$$

für die Komponente 1 gilt entsprechend

$$n_1'' = -\varphi n_2'' = -\frac{\varphi x_1}{x_1 + \varphi \cdot x_2} n_2'.$$

Diese zweite Beziehung bildet ein Kriterium, um die Brauchbarkeit eines molekularen Modells für die Grenzflächenschicht zu beurteilen. Der Absolutwert von  $n_1''$  kann höchstens gleich der Molzahl der Komponente 1 sein, die sich bei homogen gedachter Zusammensetzung (also entsprechend der Zusammensetzung des Flüssigkeitsinneren) in  $1 \text{ cm}^2$  Grenzflächenschicht befindet. Betrachten wir die Grenzflächenschicht als eine monomolekulare Schicht, in der die Komponente 1 einen molaren Flächenbedarf von  $f_1 \text{ cm}^2/\text{Mol}$  und eine Molzahl  $n_1^\circ \text{ Mole/cm}^2$ ,

die Komponente 2 entsprechend  $f_2$  und  $n_2^\circ$  hat, so ergibt sich für eine Schichte mit der Zusammensetzung des Flüssigkeitsinnern

$$n_1^\circ = \frac{x_1}{x_1 + x_2 \varphi} \frac{1}{f_1}.$$

Das ist also auch der oberste mögliche Wert für  $|n_1''|$ .

Im Rahmen dieses einfachen Modells ist daher, wenn  $\frac{f_2}{f_1} = \varphi$ ,

$$f_1 = \frac{1}{\varphi n_2'}.$$

der größtmögliche Wert für  $f_1$  oder

$$f_2 = \frac{1}{n_2'}$$

der größtmögliche Wert für  $f_2$ . Der Reziprokwert des größten in einem System auftretenden Differentialquotienten  $\left(-\frac{\partial \sigma}{\mu_2}\right)$  gibt daher die obere mögliche Grenze für  $f_2$  an.

Zur Ermittlung von  $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_2}\right)$  ist nicht nur die Kenntnis der Grenzflächenspannung des Systems, sondern auch die des chemischen Potentials einer Komponente über den ganzen Mischungsbereich notwendig. Solange man die koexistenten

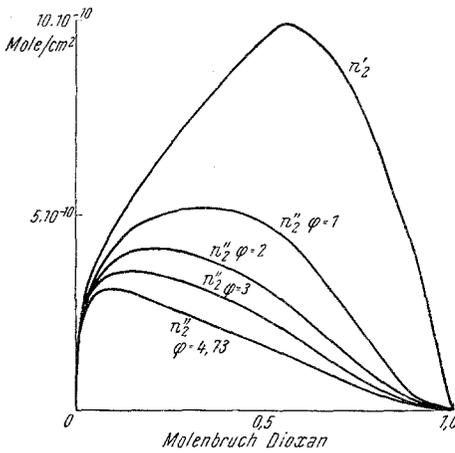


Abb. 5. Grenzflächenüberschuß an Dioxan im System Wasser—Dioxan.

Dämpfe als ideale Gase betrachten kann, gilt z. B. für das chemische Potential der Komponente 2

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + R T \ln \frac{p_2}{p_2^\circ} = \mu_2^\circ + R T \ln a_2.$$

$\mu_2^\circ$  chemisches Potential der reinen Komponente 2;

$p_2^\circ$  Dampfdruck der reinen Komponente 2;

$p_2$  Partialdruck der Komponente 2 in der Mischung;

$a_2$  Aktivität der Komponente 2 in der Mischung.

Damit erhält man

$$n_2' \equiv \frac{\partial n_2}{\partial f} = - \frac{\partial \sigma}{\partial \ln p_2} \frac{1}{R T} = - \frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_2} \frac{1}{R T}.$$

Für den Bereich der Gültigkeit sowohl des *Henryschen* als auch des *Raoult'schen* Gesetzes vereinfacht sich diese Beziehung zu

$$n_2' \equiv \frac{\partial n_2}{\partial f} = - \frac{\partial \sigma}{\partial \ln x_2} \frac{1}{R T}.$$

Für die von uns ausgewerteten binären Systeme, nämlich Wasser mit Methanol<sup>2</sup>, Äthanol<sup>1</sup>, n-Propanol<sup>2</sup>, n-Butanol<sup>2</sup>, Aceton<sup>2</sup>, Dioxan<sup>3</sup> und Triäthylamin<sup>4</sup>, sind die Partialdrucke bekannt. Die Grenzflächenspannungen wurden ebenfalls der Literatur entnommen<sup>2</sup>, nur für das Dioxan-, n-Propanol- und n-Butanolssystem wurden eigene Messungen herangezogen. Die Messungen wurden nach der Ringabreißmethode mit einem *Cenco-du Nouy*-Interfacialtensiometer ausgeführt.

In Tabelle 1 sind die von uns gemessenen Oberflächenspannungen zusammengestellt.

Tabelle 1. Oberflächenspannung von Wasser-Dioxan-, Wasser-n-Propanol und Wasser-n-Butanol-Gemischen in Abhängigkeit vom Molenbruch  $x_2$  der zweiten Komponente.

Molenbruch $x_2$	Oberflächenspannung		
	Wasser—Dioxan bei 26° C	Wasser—n-Propanol 25° C	Wasser—n-Butanol 30° C
0	71,81	71,97	71,18
0,0001	—	—	69,33
0,0005	—	—	65,17
0,001	69,83	67,10	60,38
0,005	65,64	56,18	42,63
0,01	62,45	49,30	33,96
0,025	56,90	39,15	$x_2$ 26,79
			0,0167
0,05	51,57	30,10	Mischungslücke
0,1	45,30	26,08	„
0,2	39,37	25,25	„
0,3	36,95	24,82	„
0,4	35,80	24,55	„
0,5	35,00	24,34	$x_2$ 23,69
			0,52
0,6	34,45	24,15	23,47
0,7	33,95	23,87	23,34
0,8	33,60	23,66	23,29
0,9	33,10	23,41	23,25
1,0	32,50	23,28	23,12

Daraus und aus den zitierten Literaturangaben kann man die Grenzflächenspannung als Funktion der Aktivität der Komponente 2 berechnen. In Abb. 1 und 2 ist diese Abhängigkeit für Methanol und n-Propanol bzw. für Aceton, Dioxan und Triäthylamin dargestellt.

<sup>2</sup> Die Zahlenwerte wurden dem *Landolt-Börnstein* und den International Critical Tables entnommen.

<sup>3</sup> *A. Niimi*, Ann. Acad. Sci. Fenn., Ser. A 55, Nr. 8 (1940).

<sup>4</sup> *F. Kohler*, Mh. Chem. 82, 913 (1952).

Die für uns wichtigen Verhältnisse erkennt man besser aus einer Darstellung des  $\sigma$  in Abhängigkeit von  $\log a_2$ . Das Charakteristische dieser Abhängigkeit sind die bei einem bestimmten  $\log a_2$ -Wert auftretenden Wendepunkte. In Abb. 3 ist für einige Fälle der Funktionsverlauf um den Wendepunkt dargestellt.

Der Absolutwert der Neigung der Wendetangente gibt den Maximalwert für  $n_2'$  in dem betreffenden System an.

Der Gesamtverlauf von  $n_2'$  in Abhängigkeit vom Molenbruch ist in Abb. 4, 5 und 6 für die Systeme n-Propanol—Wasser, Dioxan—Wasser und Triäthylamin—Wasser dargestellt.

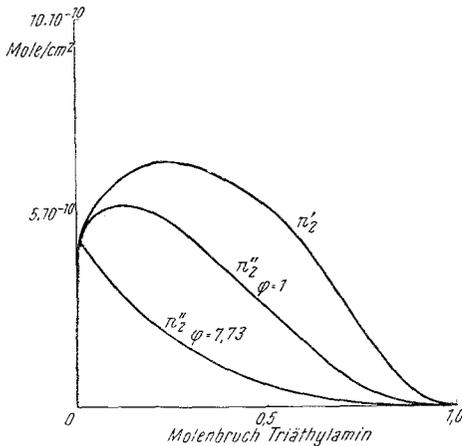


Abb. 6. Grenzflächenüberschuß an Triäthylamin im System Wasser—Triäthylamin.

den Kurvenverlauf erkennen lassen. Man sieht, daß die in einem System wirklich auftretenden Grenzflächenüberschüsse über den größten Teil des Konzentrationsbereiches bedeutend kleiner sind als  $\left| \frac{\partial n_2}{\partial f} \right|$  und daß insbesondere die Lage des Maximums stark gegen kleinere  $x_2$ -Werte verschoben ist.

Für eine quantitative Theorie der Adsorption an einer Grenzfläche ist die Kenntnis des molaren Flächenbedarfs der Komponenten notwendig. In Tabelle 2 sind zwei Werte dafür angegeben. Der erste ist als Seitenfläche des Molekülwürfels, der zweite als kleinste Seitenfläche eines einem Atomkalottenmodell entsprechenden Prismas berechnet, beide unter Zugrundelegung des makroskopischen Molvolumens.

Hier ist der Vergleich mit den in der letzten Spalte eingetragenen Reziprokwerten des in jedem System auftretenden maximalen  $n_2'$  interessant. Dieses gibt ja nach dem früher Ausgeführten den maximalen, mit einer monomolekular adsorbierten Schicht verträglichen molaren Flächenbedarf der Komponente 2 an. Man sieht, daß für Methanol

und Äthanol tatsächlich genügend Platz für alle adsorbierten Molekel an der Grenzfläche vorhanden ist. Beim n-Propanol wird die Fläche schon recht knapp, leider läßt sich aber wegen der schon beim n-Butanol auftretenden Mischungslücke diese Erscheinung in der Reihe der n-Alkohole nicht weiter verfolgen.

Tabelle 2.  
Flächenbedarf  $\text{cm}^2/\text{Mol} \cdot 10^{-10}$ .

	Würfel	Prisma	$\varphi$ Würfel	$\varphi$ Prisma	$\frac{1}{n_s' \text{Max.}}$
Wasser .....	0,059	0,047	—	—	—
Methanol .....	0,102	0,082	1,73	1,76	0,13
Äthanol .....	0,129	0,106	2,19	2,26	0,14
n-Propanol .....	0,152	0,106	2,60	2,26	0,11
n-Butanol .....	0,175	0,106	2,98	2,26	—
Aceton .....	0,151	0,137	2,57	2,94	0,11
Dioxan .....	0,166	0,136	2,83	2,91	0,1
Triäthylamin .....	0,231	0,284	3,93	6,1	0,16

Bei den drei weiteren untersuchten Stoffen zeigt sich aber der Effekt ziemlich eindeutig: immer ist in der Grenzfläche, auch bei möglichst günstiger Orientierung, zu wenig Platz, um alle adsorbierten Molekel aufzunehmen. Mit anderen Worten, man kommt hier mit der Annahme einer streng monomolekularen Schicht zur Deutung der beobachteten Grenzflächeneffekte nicht aus.

Alle hier betrachteten Stoffe sind verhältnismäßig wenig grenzflächenaktiv; daher mag es rühren, daß die beobachteten Abweichungen von dem monomolekularen Modell verhältnismäßig gering sind. Es hat daher ein gewisses Interesse, analoge Untersuchungen an stärker grenzflächenaktiven Substanzen auszuführen, was vorderhand noch an dem Fehlen entsprechender Aktivitätsmessungen scheitert. Das Ziel unserer Arbeit war es, einen rationellen Weg für die Durchführung solcher Untersuchungen zu zeigen.