

**KWI. für Physikalische Chemie und Elektrochemie
Berlin-Dahlem.**

Colloquium am 15. Juli 1943.

W. v. Engelhardt, Göttingen: *Zur Grenzflächenenergie zwischen Kristallen und Flüssigkeiten¹⁾.*

Versuche über die Schleifhärte von Quarz-Kristallen in verschiedenen Flüssigkeiten ergeben, daß die Schleifhärte von der Art der Schleifflüssigkeit beträchtlich abhängig ist (Schleifhärte in Wasser = 100):

H	H	H			
Hexan	109	Methylformiat	95	n-Buttersäure	73
Benzol	103	Methanol	87	Isopentanol	71
Tetrachlorkohlenstoff ..	100	Äthanol	87	n-Butanol	67
Wasser	100	Essigsäure	83	n-Pentanol	63
Nitrobenzol	95	n-Butylacetat	77	sek. Oktanol	59
Aceton	95	n-Amylacetat	77		

Diese verschiedenen Schleifhärten werden auf verschiedene Grenzflächenspannungen des Quarz-Kristalls gegenüber den verschiedenen Flüssigkeiten zurückgeführt, derart, daß der Quarz gegen diejenigen Flüssigkeiten die höchste Grenzflächenspannung hat, in denen er die größte Schleifhärte zeigt. Aus der Tatsache, daß die Grenzflächenspannung gegen unpolare Flüssigkeiten größer ist als gegen polare, wird gefolgert, daß die Grenzflächenenergie an der Grenze Quarz/Flüssigkeit als die Energie eines elektrischen Feldes aufzufassen ist, das an der Oberfläche des Quarz-Kristalls besteht. Polare Moleküle können den Energiegehalt dieses Feldes und damit die Grenzflächenenergie stärker herabsetzen als unpolare. Die polaren Flüssigkeiten erniedrigen jedoch nicht, wie man zunächst erwarten sollte, die Grenzflächenenergie gemäß ihrer Dielektrizitätskonstante. Das sieht man besonders deutlich am Beispiel des Wassers. Es kommt hier vielmehr auf die Assoziation der stöchiometrischen Moleküle zu größeren Übermolekülen an. Eine polare Flüssigkeit wirkt um so stärker härtemindernd, je weniger assoziiert sie ist, d. h. je größer die Anzahl der in ihr befindlichen Einzelmolekülen mit frei zugänglichen Dipolgruppen ist. Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß das Grenzflächenfeld einen sehr steilen Abfall hat. So können nur freie Einzelmolekülen ihren Dipol nahe genug an das Quarz-Gitter im Bereich hoher Feldstärke und steilen Feldstärkeabfalls heranbringen, wo die Grenzflächenenergie stark beeinflußt wird. Dipolassoziate besitzen entweder überhaupt keinen wirksamen Dipol mehr oder enthalten ihr restliches Moment innerhalb eines größeren Gebildes, so daß dieses Restmoment aus räumlichen Gründen nicht nahe genug an die Quarz-Fläche herantreten kann.

Die Bestätigung dieser Vorstellungen wird durch die Berechnung eines Maßes für den Assoziationsgrad der polaren Flüssigkeiten gewonnen. Dieses Maß wird durch die durch Dielektrizitätskonstante, Molgewicht und Dichte gegebene Molpolarisation P_{M1} und durch eine auf Grund der Debyeschen Theorie aus Dipolmoment und Lichtbrechung berechnete Polarisation P_0 erhalten. Die Polarisation P_0 stellt diejenige „Molpolarisation“ dar, die vorhanden sein müßte, wenn die Flüssigkeit aus lauter freien Einzelmolekülen bestände, wie sie in den Dämpfen bei niedrigem Druck vorkommen. Das Verhältnis $P_{M1}:P_0$ ist dann ein angenehmeres Maß für die Assoziation der betreffenden Flüssigkeit. Es ist gleich 1, wenn keine Assoziation vorliegt, und es ist um so kleiner als 1, je stärker die Assoziation ist. Für reine Flüssigkeiten besteht eine recht gute Proportionalität zwischen dem Assoziationsmaß $P_{M1}:P_0$ und der Schleifhärte.

In unpolaren Flüssigkeiten wirken bereits sehr kleine Beimengungen polarer Moleküle stark härtemindernd. So wird die Quarz-Härte in Benzol durch 0,01 Vol.-% Buttersäure um etwa 20% herabgesetzt. Die experimentell gefundene Abhängigkeit der Schleifhärte des Quarzes von der Buttersäure-Konzentration in benzolischer Lösung läßt sich rechnerisch unter der Annahme deuten, daß praktisch nur die freien Buttersäure-Einermoleküle an der Grenzfläche in monomolekularer Schicht adsorbiert werden und dadurch die Schleifhärte herabsetzen. Die Adsorption härtemindernder polarer Stoffe aus benzolischer Lösung läßt sich experimentell nachweisen. Die natürliche Beimengung polarer Stoffe im Leuchtöl oder Rohöl bewirkt, daß die Quarz-Härte in diesen Flüssigkeiten geringer ist als in Wasser. Dies ist der Grund für die Verwendung von Petroleum beim Schneiden harter Gesteine. Man kann die Wirkung durch geringe Zusätze, z. B. von Oktanol, noch weiterhin erhöhen.

In wässriger Lösungen sind die Verhältnisse recht kompliziert. In geringen Konzentrationen erhöhen Zusätze von Elektrolyten oder anderen polaren Stoffen zunächst die Schleifhärte. Bei höheren Konzentrationen wird eine meist geringe Härteherabsetzung gegenüber reinem Wasser beobachtet. Unter einer

¹⁾ Vgl. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., 1942.

größeren Zahl untersuchter Elektrolyte beeinflussen in $m/10$ -Lösung alle solche Salze die Schleifhärte in günstigem Sinne, die in der Lage sind, Ionen zu liefern, die denen des Quarz-Gitters kristallchemisch ähnlich sind (z. B. PO_4 , Al, B, Ge, Si). Man muß sich vorstellen, daß diese Ionen das Kristallgitter sozusagen noch ein Stück in die Flüssigkeit hinein fortsetzen und damit die Grenzflächenenergie herabsetzen. Außerdem scheinen organische Moleküle großer Kettenlänge in wässriger Lösung besonders wirksam zu sein. So wird die Quarz-Härte in 50%iger Lösung von Sulfitalbauge um etwa 30% gegenüber reinem Wasser herabgesetzt.

Versuche mit einigen anderen Kristallarten und Gläsern ergeben bisher, daß auch bei anderen festen Körpern ähnliche Effekte bestehen, die allerdings nicht so groß sind wie die am Quarz beobachteten.

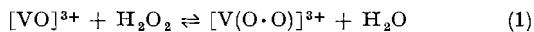
Die aus den Beobachtungen über die Schleifhärte abgeleiteten Vorstellungen lassen sich auf die Theorie der Thixotropie von Kristallpulvern in verschiedenen Flüssigkeiten anwenden²⁾. Es zeigt sich, daß der mittlere Abstand der Teilchen voneinander im thixotropen Gel (und damit die Thixotropie) in unpolaren Flüssigkeiten größer ist als in polaren und daß dieser Abstand in polaren Flüssigkeiten um so kleiner ist, je mehr freie Einzelmoleküle in der Flüssigkeit vorliegen. Man kann diese Tatsache, deren theoretische Begründung a. a. O. ausführlich gegeben wurde, durch die Feststellung beschreiben, daß ein System um so stärker thixotrop ist, je größer die Grenzflächenspannung Fest/Flüssig ist.

Anorgan.-chem. Institut der T. H. Berlin.

Colloquium am 21. Juli 1943.

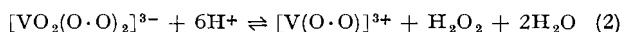
Dipl.-Ing. G. Kakabadse, Charlottenburg: *Über die Peroxyverbindungen des fünfwertigen Vanadins* (nach Untersuchungen von K. F. Jahr u. G. Kakabadse).

Das in mineralsaurer Lösung als blaßgelbes Vanadyl-Ion, $[\text{VO}]^{3+}$, vorliegende fünfwertige Vanadin reagiert nach J. Meyer u. A. Pawletta (1927) mit Wasserstoffperoxyd augenblicklich unter Bildung des tief rotbraunen Monoperoxo-vanadyl-Ions:



Die Reaktion eignet sich bei richtiger Ausführung (saure Lösung, wenig H_2O_2) zum Mikronachweis des Vanadins.

Die in verdünnten, schwach alkalischen bis schwach sauren Alkalivanadat-Lösungen vorliegenden Vanadat- und Polyvanadat-Ionen bilden³⁾ mit H_2O_2 augenblicklich die gelben Diperoxo-orthovanadat-Ionen, $[\text{VO}_2(\text{O-O})_2]^{3-}$; sie stehen mit den rotbraunen Monoperoxovanadyl-Ionen in einem von der H-Ionen- und H_2O_2 -Konzentration abhängigen Gleichgewicht:



Vanadinpertoxyd löst sich in wässriger H_2O_2 -Lösung als freie Diperoxo-orthovanadinsäure, deren Neutralisation mit Alkalilauge colorimetrisch bzw. elektrometrisch aufgenommene Titrationsskurven ergab, aus denen geschlossen werden muß, daß es sich um eine dreibasische Säure von der Stärke der Phosphorsäure handelt. Es gelang, das primäre Kalium- und das primäre Rubidium-Salz sowie das sekundäre Ammonium-Salz präparativ zu gewinnen. Tertiäre Salze der gelben Säure konnten jedoch nicht zur Kristallisation gebracht werden, da die Hydrogen-diperoxo-orthovanadat-Ionen in alkalischen, an Vanadin und H_2O_2 konzentrierter Lösungen in die blauvioletten Tetraperoxo-orthovanadat-Ionen übergehen:



Durch photometrische Messungen wurde der Einfluß der Hydroxyl-Ionenkonzentration sowie der H_2O_2 -Konzentration auf das Gleichgewicht systematisch untersucht und der mitgeteilten Reaktionsgleichung entsprechend gefunden. Ferner wurde beobachtet, daß Reaktion (3) langsam verläuft, und daß die Bildung der blauvioletten Verbindung aus Vanadat-Ionen und H_2O_2 stets über die gelbe Verbindung als Zwischenstufe verläuft. Das Lithium-, Natrium-, Ammonium- und Kalium-Salz der Tetraperoxo-orthovanadinsäure konnten präparativ dargestellt werden. Die Bindungsfestigkeit des peroxydischen Sauerstoffs im Kristallgitter nimmt mit steigendem Kationenradius stark ab.

In wässriger Lösung sind die Verbindungen um so zersetzungsfähiger, je mehr peroxydisch gebundenen Sauerstoff sie enthalten. Die Tetraperoxo-orthovanadat-Ionen sind daher nur bei niedrigen Temperaturen darstellbar und für kurze Zeit haltbar, ein Umstand, der ihre Untersuchung sehr erschwert.

²⁾ Vgl. Kolloid-Z. 102, 217 [1943].

³⁾ Vgl. K. F. Jahr, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 810 [1941].