

## EINFACHE VERSUCHE ZUR PRÜFUNG DER ORIENTIERUNG VON MOLEKÜLEN AN DER OBERFLÄCHE DES WASSERS UND DER WÄSSERIGEN LÖSUNGEN.

Von Bun-ichi TAMAMUSHI.

Eingegangen am 6. März, 1934. Ausgegeben am 28. April, 1934.

Eine einfache Methode, die von Frumkin<sup>(1)</sup> zur Prüfung des Gibbsschen Satzes angegeben worden ist, wird ohne weiteres auch zur Prüfung der Orientierung von Molekülen an der Oberfläche des Wassers angewandt, soweit die Oberflächenschicht monomolekular angenommen werden kann. Löst man also z. B. etwas Laurinsäure in Benzol und bringt die Lösung tropfenweise auf das Wasser, so beobachtet man folgendes: solange die Oberflächenschicht noch nicht gesättigt ist, wird jeder Tropfen in eine flache Scheibe auseinandergezogen, die sich amöbe-artig bewegt und von deren Rändern fortwährend kleine Tröpfchen fortgerissen werden, bis der ganze Tropfen verschwunden ist. Bringt man aber einen Tropfen der Lösung auf eine Oberfläche, die schon gesättigt ist, so verbreitet er sich nicht mehr und das Lösungsmittel verdampft ganz langsam. Misst man die Zeitdauer bis zum Verschwinden des Tropfens mittels einer Stoppuhr, so erkennt man den Übergang ganz scharf.

Auf diese Weise fand ich, dass zur Sättigung einer 243 qcm. grossen Oberfläche des Wassers 0.4 ccm. einer  $1 \cdot 10^{-4}\%$ -igen Laurinsäure-lösung notwendig ist. Die Lösung wurde dabei aus einer kalibrierten 1.00 ccm. Pipette tropfenweise auf das Wasser gebracht. Daraus ergibt sich die Sättigungsmenge der Säure zu

---

(1) *Z. physik. Chem.*, **116** (1925), 498.

$$\frac{4 \cdot 10^{-5}}{243 \cdot 200} = 8.2 \cdot 10^{-10} \text{ Mol/qcm.}$$

Es ergibt sich weiter für das Flächenbedürfnis eines Moleküls der Säure zu

$$\frac{1}{8.2 \cdot 10^{-10} \cdot 6.06 \cdot 10^{23}} = 20 \cdot 10^{-16} \text{ qcm/Molekül.}$$

Ähnliche Versuche habe ich mit Palmitinsäure, Cetylalkohol, Cetylpalmitat und Myrizylpalmitat einmal an der Oberfläche des reinen Wassers und ein anderesmal an der Oberfläche der wässrigen Lösungen (Rohrzucker-, HCl-, KCl-, KBr-, KJ-, LiCl-, NaCl-,  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen) ausgeführt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Die Laurinsäure war das Kahlbaumsche Präparat, die Palmitinsäure das Mercksche, die Cetylalkohol und Cetylpalmitat wurden von Firma Kojima (Tokio) geliefert, und die Myrizylpalmitat wurde in meinem Laboratorium aus Bienenwachs hergestellt. Alle wurden in Benzol gelöst. Die Versuchstemperatur war  $15^\circ\text{C}$ .

Die Ergebnisse zeigen, dass bei Laurinsäure, Palmitinsäure und Cetylalkohol die Grösse des Flächenbedarfs des einzelnen Moleküls an der Oberfläche des Wassers mit der bekannten Grösse von Langmuir sowie von Adam übereinstimmt, also entspricht sie einer senkrechten Orientierung des Moleküls an der Oberfläche, während sie bei Cetylpalmitat und Myrizylpalmitat das 2-bis 3-fache von der Grösse eines Kettenkopfes ergibt. Die letzten Ergebnisse führen mich zur Annahme, dass sich die Moleküle von Cetylpalmitat sowie von Myrizylpalmitat an der Oberfläche um ihre polare Gruppe, die vom Wasser stark angezogen wird, biegen und infolgedessen die beiden Ketten nebeneinander parallel und beide senkrecht zur Oberfläche stehen, ohne aber miteinander zusammengedrückt zu sein. Diese Betrachtung über Cetylpalmitat unterscheidet sich von der Langmuirschen.<sup>(2)</sup>

In bezug auf die Dehydratationswirkung des gelösten Stoffes auf die polaren Gruppen, ist die Frage der Orientierung von Molekülen an der Oberfläche der wässrigen Lösungen von neuem Interesse.<sup>(3)</sup> Von den oben aufgestellten Ergebnissen sollen einige Tatsachen genannt werden. Der Rohrzucker beeinflusst kaum den Zustand der Oberflächenschicht, was aus seiner geringen Dehydratationswirkung verständlich ist. Die Salzsäure veranlasst in allen Fällen die Schicht sich merklich auszudehnen. Ebenso veranlassen die Salze (KCl, KBr, KJ, KCNS, LiCl, NaCl,  $\text{MgCl}_2$ ) die Schicht sich mehr oder weniger auszudehnen und zwar steigt ihre Wirkung in den folgenden Reihen an:

(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, **39** (1917), 1867.

(3) Vgl. Bresler, Chariton, Talmud, u. Talmud, *Z. physik. Chem.*, **A. 165** (1933), 195.

Tabelle 1. Laurinsäure

Oberfläche	Sättigungsmenge $10^{-10}$ Mol/qcm	Flächenbedarf $10^{-16}$ qcm/Molekül
Wasser	8.2	20
N/2 KCl-Lös.	6.2	27

Tabelle 2. Palmitinsäure

Oberfläche	Sättigungs- menge $10^{-10}$ Mol/qcm	Flächen- bedarf $10^{-16}$ qcm/Molekül	Oberfläche	Sättigungs- menge $10^{-10}$ Mol/qcm	Flächen- bedarf $10^{-16}$ qcm/Molekül
Wasser	8.0	21	N/2 KJ-Lös.	7.2	23
3% Rohrzucker- Lös.	8.0	21	N/2 KCNS-Lös.	8.0	21
N/2 HCl-Lös.	6.4	26	N/2 LiCl-Lös.	7.2	23
N/2 KCl-Lös.	6.4	26	N/2 NaCl-Lös.	8.0	21
N/2 KBr-Lös.	7.2	23	N/2 MgCl <sub>2</sub> -Lös.	7.2	23

Tabelle 3. Cetylalkohol

Oberfläche	Sättigungs- menge $10^{-10}$ Mol/qcm	Flächen- bedarf $10^{-16}$ qcm/Molekül	Oberfläche	Sättigungs- menge $10^{-10}$ Mol/qcm	Flächen- bedarf $10^{-16}$ qcm/Molekül
Wasser	7.6	22	N/2 KJ-Lös.	6.8	24
3% Rohrzucker- Lös.	7.6	22	N/2 KCNS-Lös.	7.6	22
N/2 HCl-Lös.	6.2	28	N/2 LiCl-Lös.	7.6	22
N/2 KCl-Lös.	6.2	28	N/2 NaCl-Lös.	7.6	22
N/2 KBr-Lös.	6.8	24	N/2 MgCl <sub>2</sub> -Lös.	6.8	24

Tabelle 4. Cetylpalmitat

Oberfläche	Sättigungs- menge $10^{-10}$ Mol/qcm	Flächen- bedarf $10^{-16}$ qcm/Molekül	Oberfläche	Sättigungs- menge $10^{-10}$ Mol/qcm	Flächen- bedarf $10^{-16}$ qcm/Molekül
Wasser	3.4	48	N/2 KJ-Lös.	2.6	64
3% Rohrzucker- Lös.	3.4	48	N/2 KCNS-Lös.	3.0	55
N/2 HCl-Lös.	3.0	55	N/2 LiCl-Lös.	3.2	52
N/2 KCl-Lös.	2.1	77	N/2 NaCl-Lös.	3.4	48
N/2 KBr-Lös.	3.0	55	N/2 MgCl <sub>2</sub> -Lös.	3.0	55

Tabelle 5. Myrizylpalmitat

Oberfläche	Sättigungs- menge $10^{-10}$ Mol/qcm	Flächen- bedarf $16^{-16}$ qcm/Molekül	Oberfläche	Sättigungs- menge $10^{-10}$ Mol/qcm	Flächen- bedarf $10^{-16}$ qcm/Molekül
Wasser	2.1	77	N/2 KBr-Lös.	1.9	83
3% Rohrzucker- Lös.	2.1	77	N/2 KJ-Lös.	1.9	88
N/2 HCl-Lös.	1.9	88	N/2 LiCl-Lös.	2.1	77
N/2 KCl-Lös.	1.3	123	N/2 NaCl-Lös.	1.9	88
			N/2 MgCl <sub>2</sub> -Lös.	1.9	88

KCNS < KBr, KJ < KCl

NaCl, LiCl < MgCl<sub>2</sub> < KCl

Bei Anionen findet man also auch in diesem Fall die bekannte Lyotrope Reihe, während sich bei Kationen das Kalium-ion merkwürdigerweise abnorm zu verhalten scheint.

Bringt man einen Tropfen auf die Oberfläche der Lösung von solcher Substanz wie KCl und MgCl<sub>2</sub>, die auf die Oberflächenschicht stark ausdehnend wirkt, so beobachtet man, dass sich der Tropfen ganz schnell und glatt in eine grosse Scheibe ausbreitet, die sich bald ringartig teilt und von den Rändern reissen sich dann kleine Tröpfchen los. Man beobachtet auch schöne Interferenzfarben, die bei der Ausbreitung des Tropfens auftreten. Sonst verhält sich der Tropfen an der Oberfläche der Lösung solcher Substanz von geringer Dehydratationswirkung, analog wie beim reinen Wasser, aber das Lösungsmittel verdampft etwas schneller.

Von dieser einfachen Methode dürfte man nicht sehr umfangreiche Resultate erwarten. Aber man kann immerhin mittels dieser Methode so schön die Orientierung von Molekülen an der Grenzfläche prüfen und demonstrieren.

#### Zusammenfassung.

Es wurde eine einfache Methode zur Prüfung der Orientierung von Molekülen an der Oberfläche des Wassers und der wässrigen Lösungen angegeben.

Mittels dieser Methode ergab sich die Grösse eines einzelnen Moleküls an der Oberfläche des Wassers zu  $20 \cdot 10^{-16}$  qcm. für Laurinsäure,  $21 \cdot 10^{-16}$  qcm. für Palmitinsäure,  $22 \cdot 10^{-16}$  qcm. für Cetylalkohol,  $48 \cdot 10^{-16}$  qcm. für Cetylpalmitat, und  $77 \cdot 10^{-16}$  qcm. für Myrizylpalmitat.

Es wurde mittels dieser Methode die Ausdehnungswirkung von gelösten Stoffen auf die Oberflächenschicht untersucht und wurde gefunden dass die Anionen sich in ihrer Wirkung in der lyotropen Reihe anordnen, während sich bei Kationen das Kalium-ion abnorm verhält.

*Chemisches Laboratorium  
d. Musashi Hochschule, Tokio.*

---