

## T7 - Bestimmung der Oberflächenspannung homologer wässriger Alkohollösungen (*Traubese* Regel)

### Aufgaben:

1. Messung der Oberflächenspannung von verschiedenen konzentrierten wässrigen Lösungen der homologen Alkohole n-Propylalkohol, n-Butylalkohol, und n-Amylalkohol bei 20 °C.
2. Graphische Darstellung der Ergebnisse  $\sigma_c = f(c)$ .
3. Berechnung der Konstanten a und b der *von Szyskowskischen* Gleichung, des Verhältnisses der b-Werte aufeinanderfolgender Alkohole und  $\Gamma$ .

### Literaturhinweise:

- Försterling / Kuhn: Kap.5.1
- C. Führer und E. Kilb „Zur Messtechnik der Ober- bzw. Grenzflächenspannung“ Zeitschrift für Instrumentenkunde, 71 (1963), Heft 2 (im Auszug hier in Skript)

### Grundlagen:

Lösungen, deren Oberflächenspannung nur relativ wenig gegenüber der des reinen Lösungsmittels geändert ist, bezeichnet man als "kapillarinaktiv". Lösungen, deren Oberflächenspannung sich selbst bei geringen Konzentrationen erheblich von der des reinen Lösungsmittels unterscheidet (hier kommt stets nur eine Erniedrigung in Frage), als "kapillaraktiv".

Kapillarinaktiv sind im Allgemeinen die wässrigen Lösungen sämtlicher anorganischer Substanzen sowie einer Reihe organischer Substanzen (z.B. der verschiedenen Zuckerarten), deren Moleküle sich durch eine gewisse Gleichförmigkeit des Baus auszeichnen.

Demgegenüber erweisen sich solche Stoffe als kapillaraktiv, deren Moleküle unsymmetrisch gebaut sind, wie z.B. die aliphatischen Alkohole und Säuren, die auf der eine Seite die hydrophile OH- bzw. COOH-Gruppe, auf der anderen Seite den hydrophoben Paraffinrest enthalten. Hier bedingt schon ein geringer Zusatz zum Wasser eine beträchtliche Herabsetzung der Oberflächenspannung.

Für die Veränderung der Oberflächenspannung  $\sigma_c$  einer Lösung mit der Konzentration hat *von Szyskowski* eine empirische Gleichung aufgestellt:

$$(BC -2 -1): \quad \sigma_0 - \sigma_c = a \cdot \ln[1 + b \cdot c],$$

in der a und b zwei individuelle Konstanten und  $\sigma_0$  die Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels sind. a ändert sich von Substanz zu Substanz nur wenig; dagegen ist b recht erheblichen und, wenn man verwandte Stoffe (z.B. Glieder homologer Reihen) vergleicht, systematischen Änderungen unterworfen. Hierbei ändert sich b ungefähr um den gleichen Faktor. Speziell bei den homologen Reihen organischer Substanzen, deren Glieder sich um eine CH<sub>2</sub>-Gruppe unterscheiden, beträgt das Verhältnis der Konstanten b zweier aufeinander

folgender Glieder etwa 3-4 (*Traubensche Regel!*).  $b$  wird die "spezifische Kapillaraktivität" genannt.

Diese Herabsetzung der Oberflächenspannung tritt immer dann auf, wenn die Wechselwirkung zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels gering ist und sich die Substanz daher an der Oberfläche des Lösungsmittels anreichern kann.

Für diese Zusammenhänge zwischen Anreicherung bzw. Verarmung von gelöster Substanz in der Oberfläche und Oberflächenspannungsänderung gilt die *Gibbssche Adsorptionsisotherme*:

(BC -2 -2): 
$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial c}$$

$$\Gamma: \text{Oberflächenkonzentration in mol} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$c: \text{Volumenkonzentration des gelösten Stoffes in mol} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Dass hier eine wirkliche Adsorption an der Flüssigkeitsoberfläche vorliegt, lässt sich dadurch zeigen, dass man nach Ermittlung und Einsetzen des Differentialquotienten  $\frac{\partial \sigma}{\partial c}$  die *Langmuirsche Adsorptionsisotherme* als  $c = f(c)_T$  erhält.

(BC -2 -3): 
$$\frac{d(\sigma_0 - \sigma_c)}{dc} = -\frac{d\sigma_c}{dc} = \frac{a \cdot b}{1 + b \cdot c}$$

(BC -2 -4): 
$$\Gamma = \frac{1}{RT} \cdot \frac{a \cdot b \cdot c}{1 + b \cdot c}$$

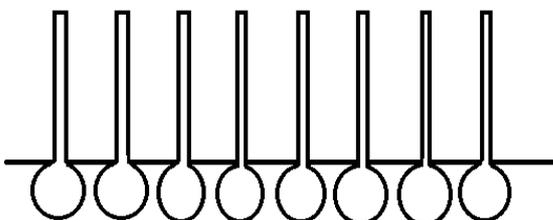
Dies ist die Gleichung der Adsorptionsisotherme; ihre Form ist die gleiche wie die der *Langmuirschen Isotherme*. Bei genügend kleinen Konzentrationen, wenn  $b \cdot c \ll 1$  ist, nimmt  $\Gamma$  proportional mit der Konzentration zu. Bei hinreichend großen Konzentrationen, wenn umgekehrt  $b \cdot c \gg 1$  ist, erfolgt eine Sättigung der Oberfläche, und  $\Gamma$  erreicht seinen maximalen Wert,

(BC -2 -5): 
$$\lim_{c \rightarrow \infty} \Gamma = \frac{a}{RT}$$

der sich bei weiterer Erhöhung der Konzentration nicht mehr ändert.

Werte der Konstanten  $a$  und  $b$  für einige Fettsäuren bei 18 °C, die von *von Szyskowski* bestimmt wurden, sind in der Tabelle angegeben.

Säure	$a$ in $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$	$b$ in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\frac{1}{b}$ in $\text{mol} \cdot \Gamma^{-1}$
Propionsäure	29.8	6.07	0.165
Buttersäure	29.8	19.64	0.051
Valeriansäure	29.8	66.7	0.015
Capronsäure	29.8	232.7	0.0043



Der Umstand, dass die Konstante  $a$  hier nicht von der Länge der Kohlenstoffkette abhängt, lässt eine wichtige Schlussfolgerung über die Orientierung der an der Oberfläche

adsorbierten Moleküle zu. Nach der Beziehung für  $\lim_{c \rightarrow \infty} \Gamma$  beträgt die Sättigungs-Oberflächenkonzentration  $5.35 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ , d.h. an  $1 \text{ cm}^2$  sind unabhängig von der Länge der Kohlenstoffkette  $3.22 \cdot 10^{14}$  Moleküle der Fettsäure adsorbiert. Ein Molekül nimmt also immer eine Fläche von  $0.31 \text{ nm}^2$  ein. Hieraus muss gefolgert werden, dass die Kohlenstoffketten senkrecht zur Oberfläche orientiert sind, wobei die hydrophilen Carboxylgruppen der Lösung zugewendet sind (siehe Abbildung links).

Die Kettenlänge beeinflusst nur die Konzentration, bei der die Sättigung der Oberfläche erreicht wird; diese hängt von der Konstanten  $b$  ab. Je länger die Kette ist, desto kleiner ist die zur Sättigung ausreichende Konzentration. Im Falle der Capronsäure wird die Sättigung praktisch bei der Konzentration  $0.043 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  erreicht, während bei der Propionsäure die Konzentration  $1.65 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  erforderlich ist. Die Konstante  $b$  wird deshalb auch als "spezifische Kapillaraktivität" bezeichnet; sie wächst innerhalb einer homologen Reihe von Glied zu Glied etwa um einen Faktor 3-4 (Traubesche Regel).

#### Versuchsdurchführung:

Die Messung erfolgt mit einem Interfacial-Tensiometer. Man füllt 20ml tridest. Wasser in die Schale und temperiert auf  $20^\circ\text{C}$ .

Der Thermostat bleibt für die ganze Messung auf  $20^\circ\text{C}$  eingestellt.

Nachdem der Temperaturengleich zwischen Bad und Flüssigkeit eingetreten ist, beginnt man mit der Messung (siehe Gebrauchsanweisung im Platzskript!). Messen Sie vor jeder Messreihe wieder die Oberflächenspannung des reinen Wassers, da durch das Herausnehmen und Wiedereinsetzen des Rings sich die Geometrie der Messanordnung leicht ändert.

(BC -2 -6): 
$$\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72,5 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2} \text{ bei } 20^\circ\text{C}$$

Dann gibt man zu den 20ml Wasser aus der Mikropipette mehrmals (insgesamt fünfmal) je  $\Delta V$  des betreffenden Alkohols, rührt mit dem Thermometer gut durch und bestimmt  $\sigma$ .

Die zugegebenen Mengen  $\Delta V$  sollen beim n-Propylalkohol ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) 0.2ml beim n-Butylalkohol ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ) 0.1ml und beim n-Amylalkohol ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ ) 0.05ml betragen.

Die jeweiligen Konzentrationen errechnet sich aus der Gesamtmenge des Alkohols

$V = \sum \Delta V$  zu:

(BC -2 -7): 
$$c = \frac{V \cdot \rho \cdot 1000}{(20 + V) \cdot M} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$\rho$ : Dichte des Alkohols  
 $M$ : Molmasse des Alkohols

Folgende  $\frac{\rho}{M}$ -Werte sind einzusetzen:

Alkohol	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$
$\frac{\rho}{M}$	$2.473 \cdot 10^{-2}$	$1.652 \cdot 10^{-2}$	$1.337 \cdot 10^{-2}$	$1.093 \cdot 10^{-2}$	$9.30 \cdot 10^{-3}$

Hinweise zur Auswertung:

Zunächst zeichnet man die Kurven  $\sigma_c = f(c)$ . Die Ermittlung der Konstanten a und b bereitet einige Schwierigkeiten, da b unter dem Logarithmus steht. Zunächst wird die *von Szyskowskische* Gleichung nach c differenziert:

$$(BC -2 -8): \quad \frac{d(\sigma_0 - \sigma_c)}{dc} = -\frac{d\sigma_c}{dc} = \frac{a \cdot b}{1 + b \cdot c}$$

und der Kehrwert gebildet:

$$(BC -2 -9): \quad -\frac{dc}{d\sigma_c} = \frac{1 + b \cdot c}{a \cdot b} = \frac{1}{a \cdot b} + \frac{c}{a}$$

An Stelle des Differentialquotienten wird nun aus der Kurve  $\sigma_c = f(c)$  für die einzelnen Abschnitte der jeweilige Differenzenquotient ermittelt und als Funktion der zugehörigen mittleren Konzentration  $\bar{c} = \frac{1}{2} \cdot (c_1 + c_2)$  aufgezeichnet:

$$(BC -2 -10): \quad -\frac{\Delta c}{\Delta \sigma_c} = \frac{1}{a \cdot b} + \frac{1}{a} \cdot \bar{c}$$

$-\frac{\Delta c}{\Delta \sigma_c}$  ist eine lineare Funktion von  $\bar{c}$ . Aus dem Anstieg m der Geraden erhält man die

Konstante  $a = \frac{1}{m}$ , aus dem Abschnitt n auf der Ordinate die Konstante  $b = \frac{1}{a \cdot n} = \frac{m}{n}$ . Man

wähle für die graphische Darstellung geeignete Maßstäbe. Zuletzt wird das Verhältnis der b-Werte von aufeinanderfolgenden Alkoholen bestimmt und der Mittelwert gebildet.

Man bestimme zusätzlich die Sättigungs-Oberflächenkonzentration nach Gleichung (BC -2 -5)

Literaturwerte:

- E. Mangold, Allgemeine und Angewandte Kolloidkunde, Straßenbau, Chemie und Technik Verlagsgesellschaft mbH, Band I, S. 709, Heidelberg(1956)

## Anhang 1:

Zitat aus:

C. Führer und E. Kilb  
Zur Messtechnik der Ober- bzw. Grenzflächenspannung  
Zeitschrift für Instrumentenkunde, 71 (1963), Heft 2

...

„Die zu untersuchende temperierte Probe wird in das Probengefäß eingebracht und der Tisch, nachdem alle Teile der Torosionswaage in Nulllage gebracht wurden, solange angehoben, bis der Ring ungefähr 5mm unter die Oberfläche taucht. Dann lässt man die Flüssigkeit zur Ausbildung der Oberfläche eine bestimmte Zeit zur Ruhe kommen. Durch langsames Senken des Tisches kommt der Ring allmählich in den Bereich der Oberfläche. Nun gibt es zwei Möglichkeiten, die jedoch zu dem gleichen Ergebnis führen. Entweder senkt man den Tisch zunächst weiter, wobei durch die Oberflächenspannung der Ring mitgezogen wird und spannt den Torosionsdraht solange nach, bis der Ring wieder in seiner alten Lage ist, oder man spannt zunächst den Torosionsdraht etwas, wobei sich der Ring leicht anhebt und senkt dann den Tisch, bis der Ring wieder seine ursprüngliche Lage gezogen ist.

Auf der Skala kann dann erforderlichenfalls jeweils die zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichtes aufzuwendende Kraft unmittelbar in  $[\text{dyn} * \text{cm}^{-1}]$  abgelesen werden. Das abwechselnde Senken des Tisches und Nahcspannen des Torosionsdrahtes wird solange fortgesetzt, bis der am Ring angreifende Zug nach oben die Oberflächenspannungskräfte völlig überwindet und der Ring aus der Oberfläche nach oben abreißt.“

...

Anhang 2:

Die folgenden Fotos sollen Ihnen einen Eindruck von der verwendeten Apparatur verschaffen.

Der Versuchsaufbau



Einstellung / Ablesung:



Die Ringmethode:

