

# Zur Kenntnis der Zusammensetzung der Oberflächenschichten wässriger Lösungen.

Von

Jan von Zawidzki.

(Mit einer Figur im Text.)

Obwohl die Frage nach der Verteilung eines Stoffes zwischen dem Lösungsmittel und dessen Oberflächenschicht vom theoretischen Standpunkte bereits vielfach erörtert wurde (so z. B. von W. Gibbs<sup>1</sup>), J. J. Thomson<sup>2</sup>) und W. Ostwald<sup>3</sup>), so fehlen darüber noch vollständig die entsprechenden experimentellen Messungen. Die einzigen mir bekannten qualitativen Beobachtungen in dieser Richtung stammen von J. J. Thomson und Monckman<sup>4</sup>) und W. Ramsden<sup>5</sup>). Leider beziehen sich die Beobachtungen von Thomson auf Oberflächenschichten zwischen Flüssigkeiten und festen Körpern, und die von Ramsden studierte Erscheinung der Koagulierung von Eiweissstoffen beim Schütteln ihrer Lösungen stellt einen ziemlich komplizierten Vorgang dar, der jedenfalls nicht umkehrbar zu sein scheint.

Da nun über die Zusammensetzung von Oberflächenschichten, welche sich zwischen Flüssigkeiten und Gasen ausbilden, keine Beobachtungen vorlagen, so hatte ich, auf Anregung des Herrn Professors W. Ostwald, einige dahinzielende Versuche angestellt. Es sind dies nur vorläufige Beobachtungen, deren Veröffentlichung einzig und allein den Zweck verfolgt, die Aufmerksamkeit der Forscher auf die genannte Frage zu lenken.

Die Messungen wurden mit wässrigen Säurelösungen vom bekannten Titer ausgeführt, denen man so viel Saponin hinzusetzte, dass sie beim Schütteln einen dauerhaften Schaum bildeten. Der benutzte Apparat war sehr einfach, er bestand nämlich aus einem grösseren Probierglas *a*,

<sup>1</sup>) Thermodynamische Studien, Seite 258 ff. Leipzig 1892.

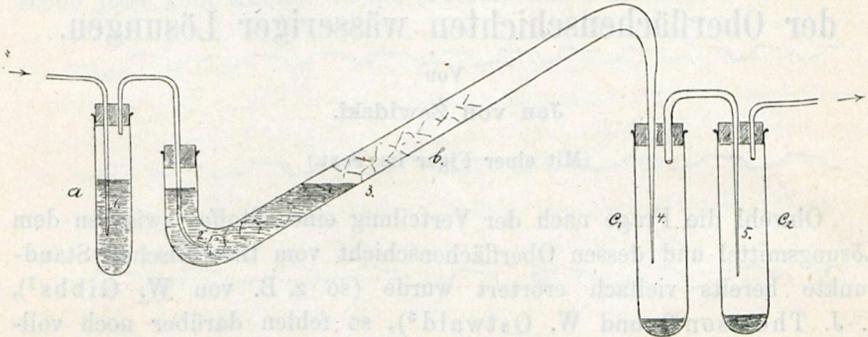
<sup>2</sup>) Anwendungen der Dynamik auf Physik und Chemie, S. 226, 277. Leipzig 1890.

<sup>3</sup>) Diese Zeitschr. 15, 703 Referat (1894); 32, 173. 175 Referat (1900).

<sup>4</sup>) Chemisches Centralblatt, 1889, I, 662.

<sup>5</sup>) Archiv für Anatomie und Physiologie, Physiolog. Abtlg. 1894, 517.

das mit der betreffenden Säurelösung (ohne Saponinzusatz) teilweise beschickt wurde, aus dem weiten Rohr *b*, welches zur Aufnahme der zu untersuchenden Säure-Saponinlösung diente, und schliesslich aus zwei weiten und langen Probierringläsern  $C_1$ ,  $C_2$ , in denen sich der Schaum kondensierte. Mittels einer Wasserpumpe<sup>1)</sup> wurde durch den Apparat Luft sehr langsam durchgesogen, so dass bei 2 einzelne grosse Blasen



aufstiegen, welche beim Verlassen der Lösung in 3 Flüssigkeitslamellen (die Farben dünner Blätter zeigten) emporhoben. Beim Durchgang durch die engen Röhrchen 4, 5, hatten sich diese Häutchen teilweise verflüssigt, und die Flüssigkeit sammelte sich auf dem Boden der Probiergläser  $C_1$ ,  $C_2$  an. Man entnahm aus jedem Probierglas je 1 ccm der Flüssigkeit zur Analyse, ersetzte darauf die Probiergläser  $C_1$ ,  $C_2$  durch neue, trockene und führte den Versuch weiter fort.

Auf diese Weise wurden mehrere Versuchsreihen mit wässrigen Lösungen von Essigsäure und Salzsäure bei Zimmertemperatur ausgeführt, von denen ich in der folgenden Tabelle zwei Reihen anführe.

Essigsäure		Salzsäure	
Lösung	Schaum	Lösung	Schaum
33-50	33-62	20-04	20-19
33-50	33-61	20-02	20-18
	33-60	20-04	20-21
	33-60		20-18
Mittel 33-50	33-61	20-03	20-19

Die mitgeteilten Zahlen geben ccm einer 0-0394-norm. Barytlösung an, welche von 1 ccm der Lösung, resp. des kondensierten Schaumes verbraucht wurden. Wie man sieht, sind die beobachteten Konzentra-

<sup>1)</sup> W. Ostwald, Hand- und Hilfsbuch, Seite 226, Fig. 137.

tionsunterschiede viel zu klein, damit man aus ihnen sichere Schlüsse über die Zusammensetzung der Oberflächenschichten ziehen könnte. Jedenfalls sind sie aber bedeutend grösser als die eventuellen Analysefehler, und auch ihr Sinn entspricht vollkommen den Forderungen der Theorie, da ebenso Salzsäure wie Essigsäure die Oberflächenspannung des Wassers vermindern und dementsprechend in die Oberflächenschichten wandern müssen. Würden die beobachteten Konzentrationsunterschiede allein durch eine teilweise Verdampfung des Schaumes bedingt, so müssten sie bei Salzsäurelösungen entgegengesetztes Vorzeichen zeigen als bei Essigsäurelösungen. Wässrige Lösungen der Salzsäure zeigen nämlich ein Minimum, dagegen diejenigen der Essigsäure ein Maximum ihrer Totaldampfdruckkurven, und dementsprechend sollte man erwarten, dass infolge der Verdampfung der Schaum im ersten Falle reicher an Salzsäure und im zweiten ärmer an Essigsäure wird, was nicht der Fall zu sein scheint. Trotzdem ist ein bedeutender Einfluss der Verdampfung auf die Ausbildung der beobachteten Konzentrationsunterschiede nicht zu leugnen, denn je nachdem man die Luft durch den Apparat in rascherem oder langsamerem Tempo hindurchtreten liess, wurden die Konzentrationsunterschiede kleiner oder grösser gefunden, obwohl sie bei denselben Versuchsbedingungen genügend konstant blieben.

Nun ist es mir gelungen, in einem anderen Falle die Verschiedenheit der Zusammensetzung der Lösung und ihrer Oberflächenschicht in unzweideutiger Weise nachzuweisen. Leitet man nämlich durch eine wässrige Saponinlösung Luft hindurch und entfernt den gebildeten Schaum, so hört die Lösung nach einer gewissen Zeit auf, Schaum zu bilden, dagegen kommt diese Fähigkeit dem kondensierten Schaum in verstärkter Masse zu. Hieraus wäre zu schliessen, dass der Lösung durch den Schaum alles Saponin entzogen wurde. Leider wurde damals diese Erscheinung analytisch nicht verfolgt, und erst nachträglich hatte ich mich überzeugt, dass dies auf refraktometrischem Wege sehr bequem auszuführen wäre.

Ferner möchte ich noch erwähnen, dass wenn man zu einer wässrigen Saponinlösung allmählich Alkohol hinzufügt, es einen bestimmten Punkt giebt, bei welchem die Schaumbildung beim Schütteln verschwindet. Dieser Punkt scheint ziemlich scharf zu sein, denn hat man denselben einmal erreicht, so genügt ein Überschuss von wenigen Tropfen Wasser oder Alkohol, um die Schaumbildung hervorzurufen oder zu unterdrücken. Diese Erscheinung würde derart zu deuten sein, dass Alkohol die Oberflächenspannung des Wassers in stärkerer Masse vermindert als das Saponin. Hat also die Lösung einen bestimmten Ge-

halt an Alkohol erreicht, so ist ihre Oberflächenspannung kleiner als diejenige des Saponins, und somit wandert dieses letztere aus der Oberfläche in das Innere der Lösung hinein, oder mit anderen Worten, der Alkohol verdrängt das Saponin aus den Oberflächenschichten. Dieselben Verdrängungserscheinungen, richtiger gesagt Gleichgewichtsercheinungen, beobachtet man bei Lösungen der Isobuttersäure. Da diese Säure die Oberflächenspannung des Wassers sehr stark vermindert, so geben ihre Lösungen auch bei reichlichem Saponinzusatz keinen dauerhaften Schaum. Wird aber die Säure mit einer Base neutralisiert, so bekommt man einen sehr beständigen Schaum.

Indem ich auf eine weitere Erforschung dieser Erscheinungen keinen Anspruch erheben will, benutze ich noch die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor W. Ostwald, den wärmsten Dank für die Anregung und freundliche Unterstützung auszusprechen.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.

