

## Kurze Mitteilung

# Über eine Beziehung zwischen Spreitungsgeschwindigkeit von Flüssigkeiten und deren Molekülbau

(Eingegangen am 17. März 1978)

It is possible to apply macroscopic hydrodynamic aspects to species of molecular dimensions. By this way a correlation is established between the spreading velocity of liquids on water surfaces and their molecular structure.

Makroskopisch-hydrodynamische Gesichtspunkte können auf Teilchen molekularer Größenordnung angewandt werden. So wird hier eine Beziehung aufgestellt zwischen der Spreitungsgeschwindigkeit von Flüssigkeiten auf Wasseroberflächen und ihrer Molekülstruktur.

Spreitungsgeschwindigkeiten von Flüssigkeiten auf Wasseroberflächen sind von J. D. DAVIES und E. K. RIDEAL [1] gemessen worden. Es wurde dort versucht, die Spreitungsgeschwindigkeiten in einen quantitativen Zusammenhang zu den Spreitungskoeffizienten, welche bekanntlich die algebraische Summe der Oberflächenspannungen von Wasser, Öl und Grenzflächenspannung von Wasser/Öl sind, zu bringen. Doch zeigen die Meßwerte eine starke Streuung in bezug auf die gezogene Gerade, welche weit über der Meßgenauigkeit der einzelnen Punkte liegt.

Wir waren der Ansicht, daß die Spreitungsgeschwindigkeit, da sie eine kinetische Größe von meistens monomolekularen Schichten ist, in Zusammenhang stehen muß mit dem molekularen Bau und mit der Form der auf der Wasseroberfläche spreitenden Moleküle und nicht etwa mit physikalischen Konstanten der kompakten Flüssigkeiten. Im folgenden wird gezeigt, daß tatsächlich eine direkte Beziehung zwischen der Spreitungsgeschwindigkeit  $v$  und dem Bau des Moleküls existiert. Sie wird quantitativ durch eine Funktion  $\sigma$  der Moleküldimensionen ausgedrückt, welche einen um so größeren Wert besitzt, je mehr die Gestalt des Moleküls sich der Form einer gleichförmigen Spindel nähert. In der Formel (1), welche diese Funktion darstellt, bedeuten:  $R$  die Längsachse des Moleküls, in deren Richtung die Be-

wegung erfolgt,  $d_i$  die Abstände der Seitengruppen von der Längsachse und  $a_i$  die Entfernungen vom Achsenmittelpunkt der Schnittpunkte von  $d_i$  mit der Längsachse  $R$ :

$$\sigma = \frac{R}{\sum d_i \left(1 + \frac{2a_i}{R}\right)}. \quad (1)$$

Man weiß aus Beobachtungen in der Tierwelt, daß Fische und Vögel die Gestalt einer gleichförmigen Spindel anstreben, um durch die dadurch bedingte Wirbelfreiheit des Mediums eine möglichst reibungslose Bewegung zu erzielen.

Zur numerischen Auswertung der Formel (1) werden die Moleküldimensionen  $R$ ,  $d_i$  und  $a_i$  an Dreidingmodellen ermittelt. Hierzu wird das Moleküldrahtmodell am einen Ende seiner Längsachse aufgehängt, während das untere Ende mit einem leichten Gewicht (5 g) beschwert wird. So wird der Längszug, den das Molekül auf der Wasseroberfläche bei der Spreitung erfährt, nachgeahmt. Wegen der freien Drehbarkeit der C—C-Bindungen erlaubt aber die Flexibilität des Modelles das Auftreten von mehreren voneinander unterschiedlichen Molekülformen. Durch Anwendung jedoch der unten angegebenen Gesichtspunkte wird die unter den Bedingungen des Fließens auf der Wasseroberfläche vorherrschende Gestalt ausgewählt. Diese Kriterien sind die folgenden:

a) Die Moleküle sind auf der Wasseroberfläche derart orientiert, daß die hydrophilen Gruppen OH, COOH, NH, NH<sub>2</sub> usw. ins Innere unter die Wasseroberfläche eintauchen, während die hydrophoben Gruppen CH<sub>3</sub>, CH<sub>1</sub>, CH aus der Wasseroberfläche herausragen. Dies ist eine durch mehrere Erscheinungen bewiesene Tatsache [2].

b) Unter der Wirkung der Spreitungsbewegung orientieren sich die Gruppen des Moleküls derart, daß sie einen möglichst kleinen Reibungswiderstand zu der Bewegung bieten. Das spreitende Molekül nimmt diejenige Form an, welche den geringsten Reibungswiderstand aufweist. Als Beispiel denke man an die fallenden Regentropfen, welche anfänglich kugelförmig sind, um beim Fallen eine längliche, ovale Gestalt anzunehmen.

Die Faktoren  $a$  und  $b$  können sich gegenseitig verstärken oder auch miteinander konkurrieren. In letzterem Fall ist entscheidend der größere Abfall an freier Energie.

Die Messung der Spreitungsgeschwindigkeiten  $v$  von 45 organischen Flüssigkeiten hat ergeben, daß sie linear mit der  $\sigma$ -Funktion variieren.

In der Tab. 1 sind die gemessenen Substanzen mit den  $v$ - und  $\sigma$ -Werten zusammengestellt. In der Abb. 1 sind die Punkte in der Reihenfolge der laufenden Nummern der Tabelle eingezeichnet. Die Streuung liegt innerhalb der Meßgenauigkeit der Spreitungsgeschwindigkeit,

Tabelle 1

No.	Substanz	$v$ -Werte in cm/s bei 20°	$\sigma$ -Werte
1.	Triäthanolamin	0,50	0,15
2.	2-2'bis(2-Chlormethyl)äther	1,06	0,22
3.	Malonsäuremethylester	1,70	0,24
4.	Glycerinallyläther	2,50	0,45
5.	Dimethylformamid	3,19	0,47
6.	<i>dl</i> -Phenyläthanol	3,00	0,50
7.	1-Aminopropanol-2	3,80	0,49
8.	cis-Dekalin	3,92	0,54
9.	2-Brompropionsäure	3,33	0,54
10.	Tetrachloräthan	4,10	0,56
11.	2-Methylbuttersäure	4,55	0,59
12.	Benzoesäureäthylester	3,17	0,58
13.	Äthyljodid	4,10	0,59
14.	Methylalkohol	4,09	0,60
15.	Allylbromid	4,08	0,62
16.	sek. Butylamin	4,44	0,63
17.	Methylanilin	4,18	0,64
18.	$\alpha$ -Brombuttersäure	4,33	0,62
19.	<i>m</i> -Xylol	5,10	0,77
20.	<i>p</i> -Xylol	4,12	0,59
21.	Cyclohexanol (Sesselform)		
22.	sek.-Butylbromid	3,70	0,73
23.	Äthylalkohol	5,99	0,87
24.	Mesityloxid	5,40	0,82
25.	Methylphenylcarbinol	5,57	0,85
26.	Methylcyclohexanol (trans)	6,24	0,99
27.	Hexylbromid	6,45	1,00
28.	Crotonsäuremethylester (trans)	6,83	1,07
29.	Zimtalkohol (trans)	6,83	1,09
30.	Tetralin	6,52	1,09
31.	Propylalkohol	6,50	1,09
32.	<i>o</i> -Xylol	7,10	1,14
33.	Dibutyläther	7,20	1,23
34.	sek. Amylalkohol	7,55	1,24
35.	Diacetyl	8,04	1,29
36.	Methyläthyllessigsäure	7,99	1,31

Table 1 (Continued)

No.	Substanz	$v$ -Werte in cm/s bei 20°	$\sigma$ -Werte
37.	Äthylamin	8,16	1,32
38.	<i>n</i> -Butylalkohol	8,19	1,44
39.	Isomylalkohol	8,50	1,47
40.	<i>n</i> -Amylalkohol	9,32	1,53
41.	Triäthylamin	10,00	1,58
42.	Furfurylalkohol	12,13	1,90
43.	Phenyläthylisomyläther	12,10	1,95
44.	Ölsäure	14,21	2,40
45.	Tributylamin	15,60	2,52

welche durch den Fehler in der Zeitmessung ( $\pm 0,1$  s bei 1,5–3 s) bedingt ist. Die Spreitungsgeschwindigkeit  $v$  erweist sich somit proportional der  $\sigma$ -Funktion, wobei der Proportionalitätsfaktor  $k$  aus der

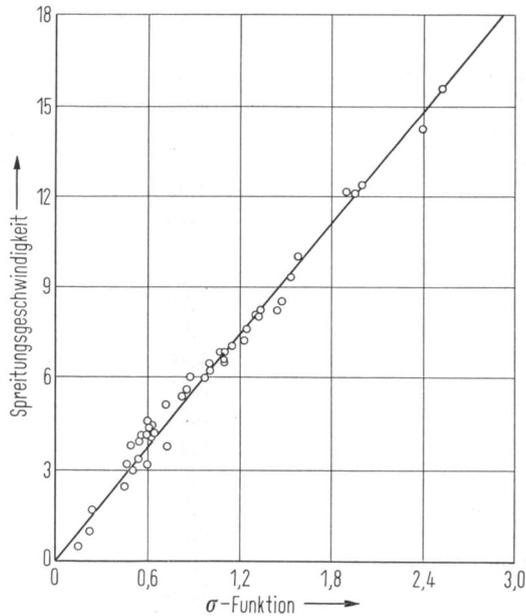


Abb. 1. Spreitungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der  $\sigma$ -Funktion für eine Reihe von Substanzen. Jeder Punkt entspricht einer Substanz in der gleichen Reihenfolge, wie sie in Tab. 1 angeführt sind

Neigung der Geraden zu 6,19 berechnet wird, d. i.:

$$v = K \cdot \sigma = 6,19 \frac{R}{\sum d_i \left(1 + \frac{2a_i}{R}\right)}. \quad (2)$$

### Experimentelles

Zur Messung der Spreitungsgeschwindigkeiten wurde ein rechteckiger Trog ( $90 \times 30 \times 2$  cm) aus Plexiglas mit Wasser gefüllt. Kurz vor der Messung wurde die Oberfläche zur Entfernung von Fettspuren wiederholt mit Plexiglasstäben „gefegt“. Eine dünne, schwarze Plastikfolie ( $29,5 \times 0,5 \times 0,003$  cm) bildet die schwimmende Barriere, welche beim Auftragen der spreitenden Flüssigkeit längs eines Maßstabes in Bewegung gerät. Diese Bewegung wird entweder mit einem 16 mm Kino-Apparat aufgenommen, oder es werden mit einer Contraflex-Zeiss-Camera zwei zeitlich aufeinander folgende Positionen der Folie photographiert, wobei zugleich ein ständig laufendes Sekundenzeigerchronometer mit aufgenommen wird. Auf der photographischen Platte erscheinen dann zwei Stellungen der Folie und dazu entsprechend zwei Stellungen des Sekundenzeigers, woraus die Spreitungsgeschwindigkeit berechnet wird (siehe Abb. 2).

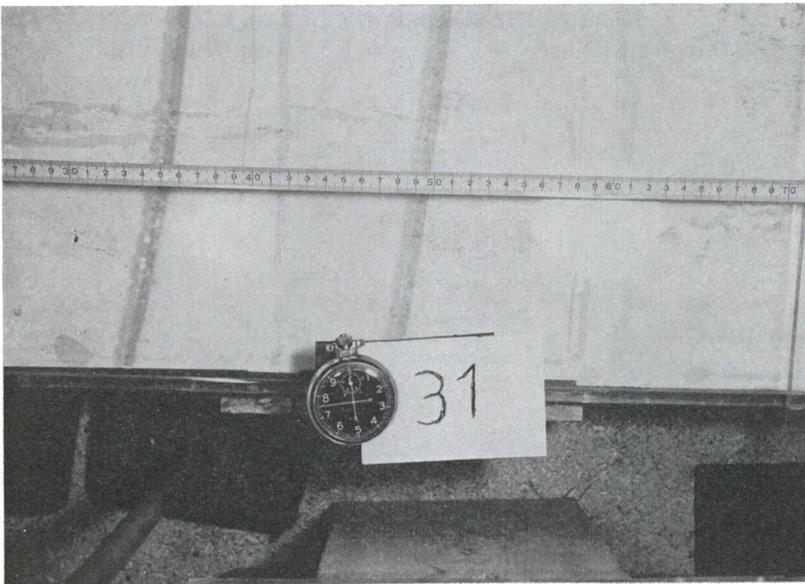


Abb. 2. Messung der Spreitungsgeschwindigkeit des Methylphenylcarbinols

### Schlußfolgerungen

Es ist gezeigt worden, daß man makroskopische hydrodynamische Gesichtspunkte auf Moleküldimensionen übertragen kann. Dadurch wird eine Korrelation zwischen der Spreitungsgeschwindigkeit von organischen Flüssigkeiten auf Wasseroberflächen und deren Molekülbau ermöglicht. Die experimentell ermittelte  $\sigma$ -Gerade kann benutzt werden, um stereochemische Schlüsse zu ziehen bzw. zwischen Konfigurationsisomeren zu entscheiden. Darüber und über eine verfeinerte Meßtechnik soll in einer ausführlichen Publikation berichtet werden.

Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Dr. STAVROPOULOS, Direktor der Vioryl AG. (Kiphissia), unseren verbindlichsten Dank aussprechen für die kostenlose Überlassung eines großen Teiles der hier benutzten Substanzen.

### Literatur

1. J. T. DAVIES and E. K. RIDEAL, *Interfacial Phenomena*, S. 28. Academic Press, New York 1961.
2. N. K. ADAMS, *The Physics and Chemistry of Surfaces*, S. 24, 3. Auflage. Oxford Univ. Press 1941.
3. I. LANGMUIR, J. Amer. Chem. Soc. **39** (1917) 1848.

G. KARAGOUNIS und D. BERSIS

Kiphissia-Laboratorium von G. Karagounis,  
Leoforos Kiphissias 333, Kiphissia bei Athen, Griechenland