

Phasengrenzkräfte an der Trennungsfläche gasförmig-flüssig.

VI. ¹ Elektrische Eigenschaften monomolekularer Schichten von ω -Bromhexadecansäure

Von *M. Gerowitsch* und *D. Vargin*

In der vorläufigen Mitteilung ² über diese Arbeit wurde festgestellt, dass Filme von ω -Bromhexadecansäure aufgetragen auf neutrale oder fast neutrale Kaliumchloridlösungen, eine sehr hohe negative Potentialdifferenz ergeben, welche — 0,87 V erreicht. Auf stärker sauren oder alkalischen Lösungen erwiesen sich diese Filme als unbeständig. In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten der Filme von ω -bromsubstituierten Fettsäuren mit langer Kette auf Lösungen mit verschiedener Wasserstoffionenkonzentration ausführlicher untersucht.

Für unsere Messungen benutzten wir die von Adam ³ vorgeschlagene Anordnung in etwas abgeänderter Form, welche aus einer mit Paraffin bedeckten Messingwanne von 60 cm Länge und 13 cm Breite und einer Torsionswaage zur Messung des Oberflächendrucks des Films mit einer Empfindlichkeit von 0,4 Dyn/cm pro 1° der Skala bestand.

Die Potentialdifferenz an der Grenze Lösung/Luft wurde mit Hilfe der radioaktiven Sonde mit einem Binantenelektrometer von 0,4 mV Empfindlichkeit pro 1 mm Skala gemessen.

¹ S. Jofa, A. Frumkin u. P. Tschugunoff, V. Teil, Acta Physicochimica URSS, 1, 883 (1935).

² M. Gerowitsch u. A. Frumkin, J. Chem. Phys., 4, 624 (1936).

³ Adam, Proc. Roy. Soc., (A), 110, 423 (1926).

Die Benzollösung, die 17,8 mg $\text{Br}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ in 25 cm³ enthielt, wurde mit Hilfe einer Kapillarpipette auf verdünnte (etwa 0,01 norm.) Pufferlösungen aufgetragen. Als Pufferlösungen benutzten wir Gemische von $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{KOH}$, und konnten das pH in den Grenzen 7,1—8,8 variieren. Der pH-Wert wurde mit einer Wasserstoffelektrode kontrolliert. Zur Erhöhung des elektrischen Leitvermögens setzten wir der Lösung Kaliumchlorid zu, bis die Konzentration 0,01 norm. betrug. Zum Zusammendrücken des Films dienten paraffinierte Glasstreifen.

Bei den Versuchen in der paraffinierten Messingwanne mit einem $\text{Br}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ -Film auf Lösungen mit $\text{pH} = 7,2\text{--}8,0$ wurde

bemerkt, dass die Grenzwerte der Potentialdifferenz und des Oberflächendruckes mit der Zeit anwachsen. Tabelle 1 zeigt den Gang dieser Änderung.

Tabelle 1

Zeit in Min. vom Moment des Einbringens der Lösung in die Wanne	Grenzwert des Oberflächen- druckes in Dyn/cm	Grenzwert der Potentialdiffe- renz in mV
0	13,3	— 679
35	13,7	— 696
170	13,7	— 723
365	18,2	— 802
1440	20,8	— 823
2800	20,8	— 823

Um die Faktoren zu klären, welche das Verhalten der Filme auf Lösungen, die sich längere Zeit in der Messingwanne befanden, verändern, wurden Potentialmessungen mit Filmen auf Lösungen mit $\text{pH} = 7,3$, die 15 Stunden lang unter verschiedenen Bedingungen gehalten wurden, ausgeführt; Lösung I — in einem Glasgefäß

$E = -0,66$ V, Lösung II — in einem paraffinierten Glasgefäß mit grosser Oberfläche $E = -0,68$ V, Lösung III — in der paraffinierten Messingwanne $E = -0,82$ V.

Betrachtet man die Ergebnisse dieser Versuche, so kommt man zu der wahrscheinlichen Annahme, dass die Änderungen des Verhaltens der Filme auf Lösungen, welche sich längere Zeit in der Messingwanne befanden, auf der Bildung von gelösten Kupfer- und Zinksalzen aus dem Messing beruhen.

Diese Annahme konnte endgültig bestätigt werden beim Vergleich der Grenzwerte der Potentialdifferenz und des Oberflächendruckes an Filmen auf Lösungen mit $\text{pH} = 7,3$, zu welchen kleine

Mengen von Kupfer- und Zinksalzen zugesetzt wurden (Tabelle 2), mit den in Tabelle 1 angeführten Messungen.

Tabelle 2

Salzkonzentration in Molen pro Liter	Grenzwert des Druckes in Dyn/cm	Grenzwert der Potentialdifferenz in mV	Grenzwert der Fläche pro Molekül in Å ²
0	10,4	— 668	20,2
$0,125 \cdot 10^{-5}$	11,2	— 693	21,0
$0,5 \cdot 10^{-5}$	28,7	— 796	21,5
$1,25 \cdot 10^{-5}$	28,7	— 767	22,2

Ohne hier ausführlicher auf den Einfluss der Salzkonzentration einzugehen, soll nur bemerkt werden, dass die Stabilität und der Grenzwert der Potentialdifferenz des Films sowohl bei Zunahme der Salzkonzentration, als auch bei Zunahme der Verweilzeit der Lösung in der Messingwanne zunehmen.

Die Kurven in Fig. 1 geben die Abhängigkeit zwischen Oberflächendruck, Grenzwert der Potentialdifferenz und Fläche pro Molekül bei Filmen von $\text{Br}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ auf Lösungen mit $\text{pH} = 7,3$ wieder.

Die Kurven I und Ia und die entsprechenden Werte von ΔE und P (in Dyn/cm) beziehen sich auf eine Lösung, welche sich in der Messingwanne befand, nur solange diese Kurven aufgenommen wurden, d. h. 20 Minuten. Die Kurven II und IIa entsprechen der Lösung, welche 15 Stunden lang in der Messingwanne stand. Die Kurven III und IIIa beziehen sich auf die Lösung, welche Kupfer- und Zinksalze in einer Konzentration von $1,5 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter enthielt.

Der parallele Gang der Kurven II, III und IIa, IIIa weist darauf hin, dass in beiden Fällen der Film eine analoge Beeinflussung erleidet. Ähnliche Salzwirkungen haben auch Myers und Harkins⁴ an Filmen von Palmitinsäure beobachtet. Unsere Versuche an Filmen von Palmitinsäure auf Lösungen mit $\text{pH} = 7,3$ zeigten, dass in Gegenwart von Kupfersalzen bei einer Konzentration von $0,5 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter der Grenzwert der positiven Potentialdifferenz

⁴ Myers u. Harkins, Nature, **139**, 367 (1937). Vergl. auch Langmuir u. Schaefer, J. Am. Chem. Soc., **59**, 2400 (1937).

Luft-Lösung von 0,25 auf 0,137 V heruntergeht, d. h. um 0,113 V absinkt, während in sauren Lösungen keine Wirkung der Salze auf die Potentialdifferenz beobachtet wird.

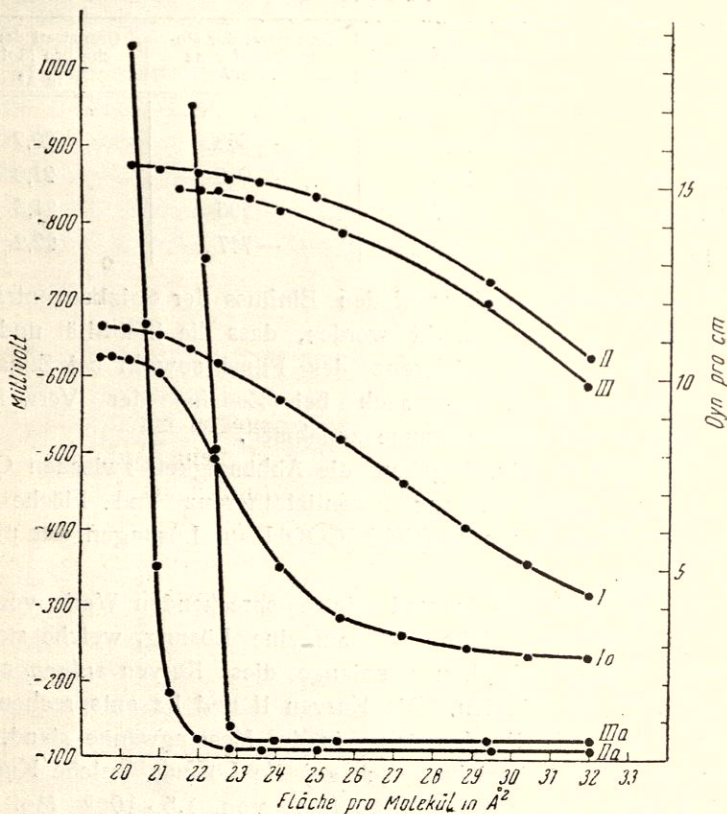


Fig. 1.

Kurve I (Potential) und Ia (Druck) sind auf einer Lösung gemessen, die sich 20 Min. in der Messingwanne befand.

Kurve II (Potential) und IIa (Druck) sind auf einer Lösung gemessen, die sich 15 St. in der Messingwanne befand.

Kurve III (Potential) und IIIa (Druck) sind auf einer Lösung gemessen, die CuSO_4 (Konzentration $1,7 \cdot 10^{-5}$ molar) enthält.

Der beschriebene Einfluss der in der paraffinierten Messingwanne auftretenden Salze auf die Potentialdifferenz und den Oberflächen-
druck von $\text{Br}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ -Filmen zwang uns, die Messingwanne durch ein Glasgefäß zu ersetzen. Das Gefäß von 10 cm Durchmesser und 240 cm³ Inhalt wurde bis zum Rand mit der zu untersu-

chenden Lösung gefüllt, auf deren gereinigter Oberfläche mit Hilfe einer Pipette der Film bis zur Sättigung der Oberflächenschicht aufgetragen wurde. Eine Kompression des Films wurde nicht durchgeführt. Bei den weiteren Versuchen beschränkten wir uns nur auf Potentialmessungen an den Filmen bei verschiedenen Flächen pro Molekül.

Ein Vergleich der Grenzwerte der Potentialdifferenz und der Grenzwerte der Flächen pro Molekül, gemessen einerseits bei der Kompression des Films in der Messingwanne und andererseits im Glasgefäß bei allmählichem Auffüllen der Oberfläche, zeigt, dass die in der Messingwanne gemessenen Potentialwerte der absoluten Grösse nach um 38 mV höher und die Grenzwerte der Fläche pro Molekül entsprechend um $2 \text{ \AA}^2$ kleiner sind, was durch eine stärkere Kompression des Films bei den Messungen in der Messingwanne zu erklären ist.

Das Verhalten von Filmen auf Lösungen mit verschiedenen pH-Werten ist sehr verschieden. So wird beim Auftragen eines Films auf 10^{-4} und 10^{-2} norm. HCl-Lösungen am Anfang, wenn die Fläche pro Molekül $70\text{--}80 \text{ \AA}^2$ erreicht, eine kleine positive Potentialdifferenz bis 0,08 V beobachtet, welche dann in dem Masse abfällt, wie die Oberfläche durch den Film stärker besetzt wird; bei genügend raschem Auftragen des Films kann auch ein negativer Wert von $-0,05 \text{ V}$ bei einer Fläche von $18\text{--}20 \text{ \AA}^2$ pro Molekül auftreten. Bei weiterem raschen Auftragen des Stoffes auf die Oberfläche bis zum Auftreten einer Linse (dies wird beim Auftragen einer fast zweimal grösseren Menge erreicht als diejenige, welche nötig ist, um die Oberfläche bis zu einer Fläche von $20 \text{ \AA}^2$ pro Molekül zu bedecken) kann die negative Potentialdifferenz $-0,15 \text{ V}$ erreicht werden. Dieselbe fällt im Moment des Verschwindens der Linse rasch ab; weiteres Auftragen des Stoffes bis zum wiederholten Auftreten der Linse auf der Oberfläche der Lösung führt zur Wiederholung dieser Erscheinung.

Beim langsamen Auftragen der Benzollösung (in Intervallen von 5 Minuten nach jedem Tropfen) wird eine negative Potentialdifferenz überhaupt nicht erreicht; ebenso bemerkt man auch kein Auftreten der Linse auf der Oberfläche der Lösung, soviel Lösung man auch aufträgt. Man bekommt den Eindruck, als ob in sauren Lösungen der Film verschwindet, indem er irgendwelche Verände-

rungen erleidet. Eine Erklärung dieser Erscheinung durch Verseifung des Films ist ausgeschlossen, wie dies in der vorläufigen Mitteilung von Gerowitsch und Frumkin¹ ausgeführt wurde, denn die Verbindung $\text{OH}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ gibt auf 10^{-4} und 10^{-2} norm. HCl-Lösungen eine Potentialdifferenz von $+0,22$ V, während der beobachtete Wert in unserem Falle $+0,08$ V betrug. Zu demselben Schlusse führten auch die folgenden Versuche:

Auf die Säurelösung wurde ein Film aufgetragen, der einige Zeit auf der Säure verweilte, wonach dann mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung die Lösung unter dem Film alkalisch gemacht wurde u. zw. so, dass der pH-Wert innerhalb der Grenzen von 7—8 blieb (was dem stabilsten Zustand des Films entspricht).

Tabelle 3

Art des Auftragens der Benzollösung auf die Säure	Schnell	Schnell	Schnell	Langsam in Intervallen von 5 Min. nach jede m Tropfen
1. Berechnete Fläche in $\text{\AA}^2$ pro Molekül	17,3	16	17,3	17,3
2. Verweilzeit des Films auf der Säure (in Min.)	1	75	40	40
3. Konzentration der Säure in g Äq/l	10^{-4}	10^{-4}	10^{-2}	10^{-2}
4. Potentialdifferenz auf der Säure im Moment des Zusatzes von Alkali (in mV) . .	—	+ 8	+ 4	+ 33
5. Maximale Potentialdifferenz nach Zusatz des Alkali (in mV)	620	621	681	680

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, dass unabhängig von der Verweilzeit des Films auf der sauren Lösung beim Übergang von saurer zu schwach alkalischer Reaktion maximale Potentialdifferenzen von $-0,6$ bis $-0,62$ V auftreten, was den beobachteten negativen Grenzwerten der Potentialdifferenzen entspricht, welche beim unmittelbaren Auftragen derselben Stoffmenge auf schwach alkalische Lösungen mit denselben pH-Werten auftreten.

Die Änderung der Potentialdifferenz beim Übergang vom sauren Medium -10^{-4} norm. HCl (Kurve 1) und 10^{-2} norm. HCl (Kurve 2) — zum alkalischen als Funktion der Verweilzeit der Filme auf diesen Lösungen ist aus Fig. 2 ersichtlich (die Punkte a_1 und

a_2 auf den Kurven entsprechen dem Moment der Zugabe von Alkali in die Lösung).

Ähnliche Resultate, die in der Tabelle 4 zusammengestellt sind, wurden beim Ausführen von analogen Versuchen auf sauren Lösun-

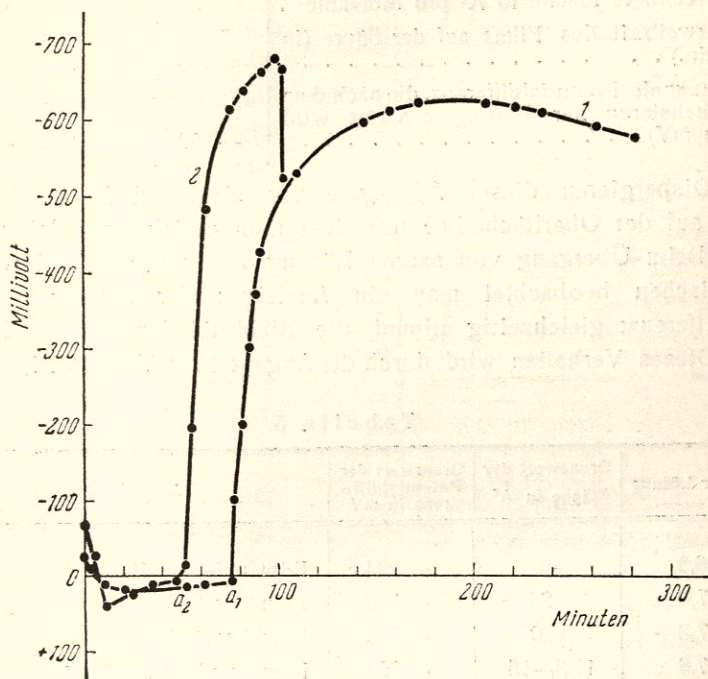


Fig. 2.

Kurve 1 — ursprüngliche Lösung 10^{-4} norm. HCl. Kurve 2 — ursprüngliche Lösung 10^{-2} norm. HCl. Die Zeit ist vom Moment des Auftragens des Films an gerechnet. In a_1 und a_2 wurde Alkali zugegeben.

gen bei Flächen von $35 \text{ \AA}^2$ pro Molekül erhalten. In diesem Falle wurde noch beim Alkalisieren Kupfersalz zugegeben, um die Stabilität der Filme zu vergrößern.

Diese Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass auf sauren Lösungen weder eine Auflösung, noch eine Verseifung der Filme vor sich geht. Wir nehmen an, dass der $\text{Br}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ -Film auf sauren Lösungen beim Vermindern der Fläche pro Molekül leicht zerstört wird unter Bildung von Aggregaten ohne chemische Änderung der Moleküle; beim Übergang zur alkalischen Reaktion geht

Tabelle 4

Art des Auftragens des Stoffes auf die Säure (10^{-4} norm).	Schnell	Schnell	Schnell
1. Berechnete Fläche in $\text{\AA}^2$ pro Moleküle .	35	35	35
2. Verweilzeit des Films auf der Säure (in Min.)	0	7	62
3. Maximale Potentialdifferenz, die nach dem Alkalisieren der Lösung erreicht wird (in mV)	— 392	— 388	— 383

ein Dispergieren dieser Aggregate vor sich, und der Stoff breitet sich auf der Oberfläche in Form einer monomolekularen Schicht aus.

Beim Übergang von sauren Lösungen zu neutralen und schwach alkalischen beobachtet man ein Ansteigen der negativen Potentialdifferenz; gleichzeitig nimmt die Stabilität der Filme bedeutend zu. Dieses Verhalten wird durch die Angaben der Tabelle 5 illustriert.

Tabelle 5

pH der Lösung	Grenzwert der Fläche in $\text{\AA}^2$	Grenzwert der Potentialdifferenz in mV	Anmerkung
6,5	—	— 294	Film unbeständig
7,0	23	— 562	Film beständig
7,3	20	— 613	Film beständig
7,6	17,3—16	— 600	Film weniger beständig
8,0	11	— 602	Film unbeständig
8,5	—	— 602	Film unbeständig

Der Stabilitätsgrad des Films auf der Lösung mit einem $\text{pH} = 7,4$ wird durch die Daten der Tabelle 6 (Fig. 3, Kurve 1) erläutert, in welcher die Änderung der Potentialdifferenzen für verschiedene Flächenwerte pro Molekül während der ersten 10 Minuten nach dem Auftragen des Films angegeben sind.

Bei Flächenwerten pro Molekül, die nahe an den Grenzwert der Fläche herankommen, nehmen die Potentialdifferenzen mit der Zeit langsam ab, und bei Flächenwerten von $20 \text{ \AA}^2$ und weniger fällt die Potentialdifferenz plötzlich fast bis Null, was auf eine Zerstörung des Films hinweist (Fig. 3, Kurve 1).

Gibt man aber zu derselben Lösung mit einem $\text{pH} = 7,4$ ein wenig Kupfersulfat ($c = 10^{-4}$ Mol/l), so wird auch bei Flächenwerten von $16 \text{ \AA}^2$ pro Molekül keine Zerstörung des Films beobachtet (Tabelle 7, Fig. 3, Kurve 2).

Die stabilisierende Wirkung von Kupfersalzen auf die Filme tritt noch schärfer hervor bei stärker alkalischen Lösungen mit einem $\text{pH} =$

Tabelle 6

Fläche pro Molekül in $\text{\AA}^2$	Potentialdifferenz in mV, gemessen eine Minute nach dem Auftragen des Stoffes	Potentialdifferenz in mV, gemessen 10 Minuten nach dem Auftragen des Stoffes
138	—100	—100
69	—123	—122
46	—255	—255
28	—570	—570
23	—617	—587
20	—620	—274

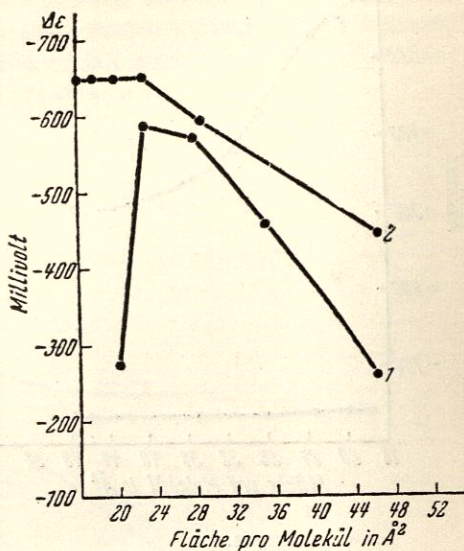


Fig. 3.

Potentialdifferenz, gemessen 10 Min. nach dem Auftragen der letzten Portion der Substanz. Kurve 1 — Lösung mit $\text{pH} = 7,4$ ohne CuSO_4 . Kurve 2 — Lösung mit $\text{pH} = 7,4$, in Gegenwart von CuSO_4 .

$= 7,9$. Die bei Abwesenheit von Kupfersalzen beim langsamen Auftragen des Stoffes in Intervallen von 10 Min. nach jedem Tropfen gemessenen Potentialwerte bleiben in diesem Falle angenähert konstant, unabhängig von der Tropfenzahl und übersteigen nicht $-0,06 \text{ V}$ (Fig. 4, Kurve 1). Bei raschem Auftragen des Stoffes, bis zum Auftreten von Linsen, erreicht die Potentialdifferenz den Grenzwert $-0,6 \text{ V}$; vom Moment an des Verschwindens der Linse fällt die Potentialdifferenz rasch ab, was auf die Auflösung des Filmes in stärker alkalischen Lösungen hinweist.

Ein Zusatz von Kupfersalzen ($1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l.) zu einer Lösung mit einem $\text{pH} = 7,9$ unter sonst gleichen Versuchsbedingungen erteilt dem Film eine grössere Stabilität, was aus dem Anwachsen

der Potentialdifferenz bei Abnahme der Fläche pro Molekül hervor-
geht (Fig. 4, Kurve 2).

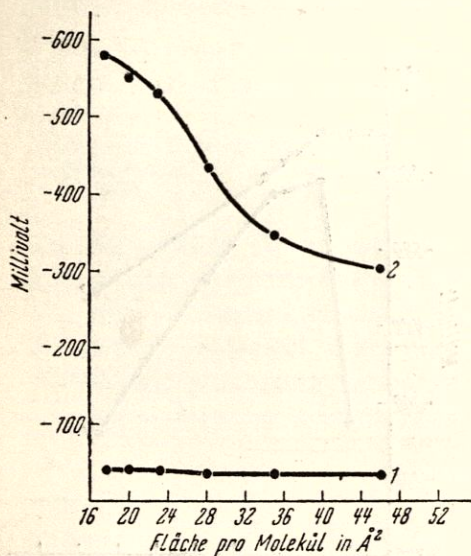


Fig. 4.

Potentialdifferenz, gemessen 10 Min. nach dem Auftragen der letzten Portion der Substanz. Kurve 1—Lösung mit $\text{pH} = 7,9$ ohne CuSO_4 . Kurve 2—Lösung mit $\text{pH} = 7,9$, in Gegenwart von CuSO_4 .

Tabelle 7

Fläche pro Mole in Å²	Potentialdifferenz in mV, gemessen eine Minute nach dem Auftragen des Stoffes	Potentialdifferenz in mV, gemessen 10 Mi- nuten nach dem Auf- tragen des Stoffes
138	— 193	— 194
69	— 270	— 270
46	— 442	— 438
35	— 453	— 442
23	— 658	— 648
20	— 650	— 645
17,3	— 645	— 643
16,0	— 639	— 636

Das zeitliche Anwachsen des Grenzwertes der Potentialdifferenz und der Stabilität der Filme auf Lösungen in der Messingwanne

weist darauf hin, dass der Grenzwert der Potentialdifferenz der Filme in Abhängigkeit von der Konzentration der gelösten Kupfersalze sich verändert. Eine quantitative Untersuchung dieser Abhängigkeit für die Salze CuSO_4 und $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ auf einer Lösung mit einem $\text{pH} = 7,3$ führte zu den Kurven der Fig. 5. Man sieht aus den Kurven, dass der maximale Grenzwert der Potentialdifferenz bei sehr geringen Konzentrationen von CuSO_4 und $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ erreicht wird, wobei bei Zunahme der Valenz des Kations die Lage des Maximums nach der Seite geringerer Konzentrationen hin verschoben wird. Bei Zunahme der Salzkonzentration in der Lösung nimmt gleichzeitig auch die Stabilität des Films zu, wobei die Salzkonzentration, bei welcher die höchste Stabilität des Films erreicht wird, diejenige Salzkonzentration übersteigt, die dem maximalen Grenzwert der Potentialdifferenz entspricht.

Bei allen Versuchen mit Lösungen, welche die erwähnten Salze enthielten, beobachtete man, falls eine stabilisierende Wirkung der letzteren auftrat, beim Überschuss der Bromhexadecansäure einen weissen Anflug auf der Oberfläche der Lösung an der Stelle, wo die Linse verschwand. Dieser Anflug ist offenbar der Bildung von Salzen der Bromhexadecansäure zuzuschreiben; einen Hinweis auf die Bildung solcher Salze findet man auch in den Arbeiten von Langmuir und Myers und Harkins.

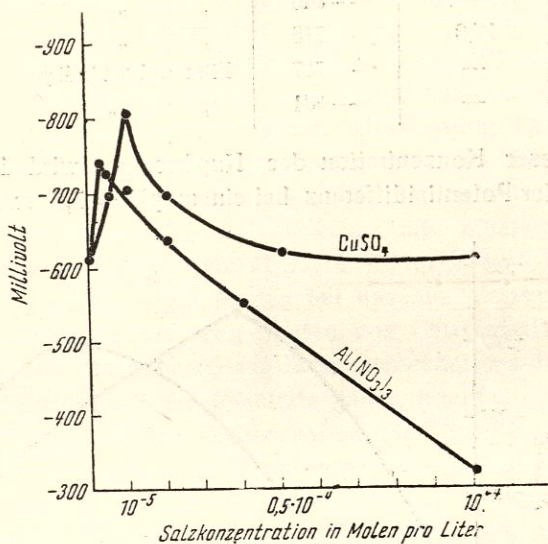


Fig. 5.

Grenzwert der Potentialdifferenz in Abhängigkeit von der Salzkonzentration.

Wie aus Tabelle 5 ersichtlich, beobachtet man bei schwach alkalischen Lösungen, die keine polyvalenten Kationen enthalten, kein merkliches Anwachsen der Grenzwerte der Potentialdifferenzen bei Zunahme des pH über den Wert von 7,3 hinaus; in Gegenwart von Kupfersalzen tritt bei einer Konzentration von $1,2 \cdot 10^{-5}$ Mol/l jedoch in diesem Intervalle eine bedeutende Änderung des Grenzwertes der Potentialdifferenz in Abhängigkeit vom pH der Lösung auf, wie dies aus Tabelle 8 und der Kurve 1 in Fig. 6 hervorgeht.

Tabelle 8

pH der Lösung	Grenzwert der Fläche pro Molekül in Å ²	Grenzwert der Potentialdifferenz in mV	Anmerkung
6,5	17,3	— 467	Film wenig beständig
7,0	23 — 28	— 711	Film beständig
7,3	20 — 23	— 791	" "
7,6	17,3—20	— 840	" "
8,0	17,3	— 775	" "
8,5	—	— 757	Film unbeständig
8,8	—	— 631	" "

Bei dieser Konzentration des Kupfersalzes wird der maximale Grenzwert der Potentialdifferenz bei einem pH = 7,6 erreicht, gleich-

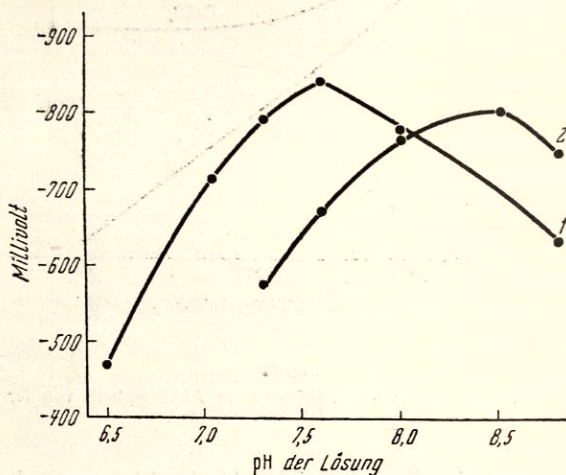


Fig. 6.

Grenzwert der Potentialdifferenz in Abhängigkeit vom pH der Lösung. Kurve 1 — CuSO_4 -Konzentration $1.2 \cdot 10^{-5}$ molar.
Kurve 2 — CuSO_4 -Konzentration $1 \cdot 10^{-4}$ molar.

zeitig erweitert sich das Intervall der pH-Werte, in welchem der Film beständig ist, bis zu Werten von 7,0—8,0.

Eine weitere Vergrößerung der Kupferkonzentration in der Lösung bis $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l verschiebt, wie die Kurve 2 in Fig. 6

zeigt, den maximalen Grenzwert der Potentialdifferenz nach größeren pH-Werten hin; gleichzeitig erweitert sich das Beständigkeitsgebiet der Filme noch mehr und erreicht die Grenzen 6,5 bis 8,5.

Es muss bemerkt werden, dass in der früher veröffentlichten vorläufigen Mitteilung¹ unsere Versuche ohne Berücksichtigung des Einflusses der Salze von polyvalenten Kationen, die in der parafinierten Messingwanne auftreten, ausgeführt wurden, da dieser Effekt uns damals noch unbekannt war. Daher sind die in der genannten Arbeit angegebenen Stabilitätsgrenzen der Filme unrichtig. Auch der in jener Arbeit angegebene Wert der Differenz zwischen den Potentialen der Filme von Palmitinsäure ($+0,39$) und $\text{Br}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ ($-0,87$), welche durch die Orientierung der C-Br-Gruppe bestimmt wird und auf 10^{-4} norm. HCl-Lösung $1,26$ V betragen sollte, muss jetzt richtiggestellt werden. Wie aus den Daten dieser Arbeit folgt, beträgt nämlich dieser Wert im Gebiete des stabilsten Zustandes des Films, d. h. auf Lösungen mit einem $\text{pH} = 7,3$ und in Gegenwart von Kupfersalz ($1,2 \cdot 10^{-5}$ Mol/l) $0,93$ V.

Es sei bemerkt, dass in den bei unseren Versuchen benutzten Lösungen die Gegenwart von Spuren von Calziumsalzen nicht ausgeschlossen ist, da dabei Glasgefäße verwandt wurden, was einen gewissen Einfluss auf die Resultate haben konnte.

Um die elektrischen Eigenschaften der Filme von ω -substituierten Verbindungen mit langer Kohlenstoffkette ausführlicher zu untersuchen, sollen in nächster Zeit Versuche mit Filmen von Cl-, J-, CN-, OH-substituierten Palmitinsäuren, sowie auch mit ω -Halogen-substituierten Verbindungen mit kürzerer Kette angestellt werden. Mehrere Präparate dieser Verbindungen, sowie die in dieser Arbeit verwendete ω -Brompalmitinsäure wurden uns in liebenswürdiger Weise von Dr. M. Stoll (Genf) zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren aufrichtigsten Dank aussprechen möchten.

Zusammenfassung

1. Es wurde gezeigt, dass Filme von $\text{Br}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ auf wässrigen Lösungen unter bestimmten Bedingungen eine hohe negative Potentialdifferenz, die $-0,87$ V erreicht, ergeben.

2. Die Eigenschaften der Filme von $\text{Br}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ sind vom pH der Lösung, auf welcher sie aufgetragen sind, stark abhängig.

3. Der stabile Zustand von Filmen auf Lösungen, die keine Salze von polyvalenten Kationen enthalten, liegt im Gebiet der pH-Werte 7,0 bis 7,6, und die entsprechende negative Potentialdifferenz beträgt $-0,60$ bis $-0,62$ V.

4. Salze polyvalenter Kationen erhöhen den Grenzwert der negativen Potentialdifferenz bis $-0,87$ V, wobei gleichzeitig die Beständigkeitsgrenzen der Filme erweitert werden.

5. Die Grösse der negativen Potentialdifferenz hängt von der Salzkonzentration, sowie auch von der Valenz des Kations ab.

6. Auf sauren Lösungen beobachtet man keine hohen negativen Potentialdifferenzen, was durch eine Zerstörung des Films unter Bildung von Aggregaten erklärt wird; bei Zugabe von Alkali geht eine Dispergierung der letzteren vor sich, und der Stoff breitet sich auf der Oberfläche in Form einer monomolekularen Schicht aus, was zu einer negativen Potentialdifferenz führt.

7. Auf alkalischen Lösungen mit einem pH über 8,5 tritt ein Auflösen des Films auf.

Zum Schluss halten wir es für unsere angenehme Pflicht, Prof. A. N. Frumkin, auf dessen Vorschlag hin vorliegende Arbeit angestellt wurde, für seine ständige Aufmerksamkeit bei ihrer Ausführung zu danken.

Elektrochemisches Laboratorium
der Staatlichen Universität,
Moskau.

Eingegangen am
13. November 1937.