

Zur Theorie der Elektrokapillarität. I.¹⁾

Kapillarelektische Erscheinungen in nichtwässerigen Lösungsmitteln.

Von

A. Frumkin.

(Eingegangen am 9. 8. 22.)

In der Literatur lagen bis jetzt nur vereinzelte Angaben über kapillarelektische Erscheinungen in nichtwässerigen Lösungsmitteln vor²⁾. Da diese Frage in mehreren Beziehungen mir interessant erschien, führte ich eine Reihe von Messungen mit den Lösungsmitteln Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton und Pyridin aus.

1. Die Versuchsanordnung.

Die Lösungsmittel.

CH_3OH . Methylalkohol Marke „Kahlbaum“ wurde über CaO getrocknet und zweimal über Ca unter peinlichstem Ausschlusse von Feuchtigkeit fraktioniert. Das gereinigte Präparat ging bei 64.6° (758 mm) über. $d_4^{20} = 0.80997$ (nach Klasson $d_4^{20} = 0.80999$).

¹⁾ Die vorliegenden zwei Abhandlungen sind kurze Auszüge aus meiner in russischer Sprache erschienenen Dissertation: „Kapillarelektische Erscheinungen und Elektrodenpotentiale“, Odessa, 1919, 280 S.

²⁾ Paschen, Wied. Ann. **40**, 44 (1890); Campetti, Atti Acc. Sc. Torino **29**, 62, 228 (1893–1894); Bouty, Ann. Chim. Phys. (7) **3**, 195 (1894); Luther, Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 567 (1896); Kučera, Drud. Ann. **11**, 704 (1903); Gouy, Ann. Chim. Phys. (8) **9**, 133 (1906); Luggin, Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 686 (1895); Reboul, Ann. Chim. Phys. (8) **14**, 433 (1908); Compt. rend. **148**, 221, 617 (1909); Hevesy und Lorenz, Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 456 (1910); Newbery, Journ. Chem. Soc. **105**, 2553 (1914); **107**, 852, 1520 (1915); Polara und Maresca, C. B. I, 608, 815 (1918); Polara, C. B. I, 896 (1919).

C_2H_5OH . Bester Handelsalkohol wurde ebenso wie CH_3OH behandelt. $d_4^{25} = 0.78512$ nach Mendelejew $d_4^{25} = 0.78511$).

CH_3COCH_3 . „Acétone purifié“ von Poulenc wurde getrocknet und zweimal über $CaCl_2$ fraktioniert. Kp. $56.2-56.4^\circ$ (763 mm); $d_4^0 = 0.8135$ [nach Timmermans¹⁾] $d_4^0 = 0.81248$].

C_5H_5N . Das Präparat wurde aus Mercks „Pyridinum purissimum“ durch wiederholte Fraktionierung über KOH erhalten. Es ging in den Grenzen $115-115.1^\circ$ (760 mm) über.

Messungen mit Isobutyl- und Isoamylalkohol erwiesen sich wegen der kleinen Beweglichkeit des Meniskus als unausführbar.

Die gelösten Salze.

Diese waren beste Präparate von Kahlbaum, die vor dem Gebrauche sorgfältig getrocknet und wenn nötig aus absolutem Alkohol umkristallisiert wurden.

Das Kapillarelektrometer.

Das Kapillarelektrometer war dem von Gouy²⁾ beschriebenen nachgebildet. Die benutzten Kapillaren hatten einen Durchmesser von etwa 50μ . Das Gefäß mit der Lösung wurde, um Feuchtigkeit auszuschliessen, mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch eine Öffnung wurde die Kapillare eingeführt, durch die andere ging ein enges mit der Lösung gefülltes Röhrchen, das die Verbindung mit einem zweiten, mit derselben Lösung gefüllten Gefässe herstellte. In dieses tauchte das Ableitungsrohr der unpolarisierbaren Elektrode. Die dritte Öffnung hatte den Zweck, den Druck im Innern des Gefässes dem Atmosphärendrucke gleichzuhalten.

Die unpolarisierbare Elektrode.

Diese tauchte immer in eine Lösung mit dem entsprechenden Lösungsmittel; zur Verwendung kamen $Hg | LiCl$, Hg_2Cl_2 - und $Ag | AgNO_3$ -Elektroden. Wenn an der Grenze der $AgNO_3$ -Lösung und der untersuchten Lösung die Bildung eines schwerlöslichen Silbersalzes zu befürchten war, wurde eine NH_4NO_3 -Lösung dazwischen geschaltet.

Die Messungen.

In Pyridin und in Methylalkohol stellt sich der Meniskus recht gut ein, schwieriger ist die Arbeit mit Äthylalkohol und besonders mit

¹⁾ Timmermans, C. B. II, 442 (1910).

²⁾ Gouy, Ann. Chim. Phys. (7) 29, 145 (1903).

Aceton, da in den letzterwähnten Lösungsmitteln der Meniskus die Tendenz hat, an den Wänden des Kapillarrohrs zu haften, und ausserdem manchmal kleine systematische Unterschiede zwischen verschiedenen Beobachtungsreihen auftreten.

Die weiter unten angeführten Zahlen sind Mittelwerte aus mehreren Messungsreihen; bei der Berechnung wurde der Maximalwert der Oberflächenspannung γ an der Grenzfläche $Hg |$ Wasser gleich 100 angenommen. Die φ -Werte sind die kathodischen Polarisationen, der Punkt $\varphi = 0$ entspricht dem Potentiale der unpolarisierbaren Elektrode.

2. Die Elektrokapillarkurven.

Tabelle 1.

CH_3OH ; $t = 8^\circ$; unpolarisierbare Elektrode $Ag | 0.1 \text{ norm. } AgNO_3$.

φ	0.1 n. NH_4NO_3 (3 Reihen)	norm. NH_4NO_3 (3 Reihen)	norm. $NaBr$ (2 Reihen)	norm. NaJ (2 Reihen)
0.200	74.5	69.25	—	—
0.300	79.55	76.1	—	—
0.400	83.6	81.05	—	—
0.500	86.7	85.0	—	—
0.600	89.4	87.55	—	—
0.700	90.85	89.75	—	—
0.750	91.15	90.55	—	—
0.800	91.45	91.1	82.55	—
0.850	91.65	91.4	—	—
0.900	91.9	91.55	87.8	—
0.950	91.9	91.7	89.1	—
1.000	91.9	91.65	89.75	78.65
1.050	91.6	91.45	90.2	—
1.100	91.45	91.25	90.5	85.35
1.150	91.2	90.95	90.3	87.1
1.200	90.8	90.5	90.1	87.95
1.250	—	90.05	89.75	88.4
1.300	89.9	89.5	89.3	88.45
1.350	—	—	88.8	88.3
1.400	88.8	88.4	88.2	87.9
1.450	—	—	—	87.3
1.500	87.45	87.05	86.7	86.6
1.600	85.8	85.25	85.05	84.95
1.700	84.1	83.25	83.25	83.15
1.800	82.15	81.05	81.05	81.0
1.900	79.8	78.5	78.65	78.45
2.000	77.1	75.4	75.8	75.65
2.100	—	71.85	72.5	72.60
2.200	—	—	68.95	69.05
2.300	—	—	65.25	65.15
2.400	—	—	—	60.9
$\varphi_{\text{max.}} =$	0.95	0.97	1.11	1.27

Tabelle 2.

C_2H_5OH ; $t = 10^\circ$; unpolarisierbare Elektrode $Ag \mid 0.1 \text{ norm. } AgNO_3$.

φ	0.2 n. NH_4NO_3 (4 Reihen)	norm. NaJ (2 Reihen)	φ	0.2 n. NH_4NO_3 (4 Reihen)	norm. NaJ (2 Reihen)
0.200	72.8	—	1.200	89.2	87.45
0.300	78.75	—	1.300	88.4	87.85
0.400	82.6	—	1.400	87.45	87.25
0.500	85.65	—	1.500	86.2	86.1
0.600	88.2	—	1.600	84.75	84.35
0.700	89.75	—	1.700	83.15	82.65
0.750	90.15	—	1.800	81.2	80.7
0.800	90.35	—	1.900	78.8	78.4
0.850	90.5	—	2.000	—	75.7
0.900	90.5	—	2.100	—	72.8
0.950	90.45	—	2.200	—	69.2
1.000	90.3	78.95	2.300	—	65.1
1.050	90.1	—	2.400	—	60.2
1.100	89.9	85.0	$\varphi_{\text{max.}} =$		
				0.89	1.28

Tabelle 3.

C_2H_5OH und $C_2H_5OH + H_2O$; $t = 10^\circ$; unpolarisierbare Elektrode $Hg \mid$ untersuchte Lösung, Hg_2Cl_2 . Die zwei Kurven für norm. $LiCl$ in abs. Alkohol sind mit verschiedenen Kapillaren erhalten; die zweite ist die genauere. $\%$ bedeutet Volumenprocente.

φ	norm. $LiCl$ in 100% C_2H_5OH	norm. $LiCl$ in 95% C_2H_5OH	norm. $LiCl$ in 80% C_2H_5OH
0.000	82.2	81.95	82.1
0.100	87.3	87.5	87.85
0.200	89.2	89.15	90.15
0.300	90.0	90.3	90.7
0.400	90.1	90.2	90.7
0.500	89.6	89.65	90.3
0.600	88.9	89.0	89.75
0.700	88.0	88.05	88.7
0.800	86.8	86.95	87.65
0.900	85.55	85.75	86.7
1.000	84.0	84.15	85.0
1.100	82.3	82.45	83.05
1.200	80.3	80.40	81.15
1.300	78.0	78.1	78.9
1.400	75.45	75.55	76.3
1.500	72.75	72.75	73.05
1.600	69.5	69.25	69.05
1.700	65.95	65.65	64.4
1.800	62.15	60.7	58.1
1.900	58.15	55.8	50.9
2.000	53.6	50.1	—

Tabelle 3.
(Fortsetzung.)

φ	norm. <i>LiCl</i> in 100% <i>C₂H₅OH</i> (10 Reihen)
0.100	87.14
0.200	89.03
0.250	89.61
0.300	89.92
0.350	90.00
0.400	90.00
0.450	89.83
0.500	89.45
0.600	88.80
0.700	87.79
$\varphi_{\max.} =$	0.36

Tabelle 4.

CH₃COCH₃; $t = 8^\circ$;

unpolarisierbare Elektrode *Ag* | 0.008 norm. *AgNO₃*.

φ	0.9 norm. <i>LiNO₃</i> (3 Reihen)	0.5 norm. <i>LiCl</i> (2 Reihen)	norm. <i>NH₄CNS</i> (3 Reihen)
0.400	81.85	—	—
0.500	85.65	—	—
0.600	88.3	—	—
0.650	89.55	—	—
0.700	90.15	—	—
0.750	90.6	—	—
0.800	90.8	86.0	82.1
0.850	90.75	—	—
0.900	90.7	87.5	85.2
0.950	90.55	—	86.5
1.000	90.25	88.65	87.35
1.050	89.85	—	87.9
1.100	89.55	89.15	88.25
1.150	89.15	—	88.25
1.200	88.7	88.7	88.05
1.250	—	—	87.6
1.300	87.4	87.4	87.05
1.350	—	—	86.35
1.400	85.95	85.95	85.5
1.500	84.25	84.4	84.1
1.600	82.45	—	82.45
1.700	80.4	—	80.2
1.800	78.25	—	78.05
$\varphi_{\max.} =$	0.83	1.10	1.13

Tabelle 5.

C_5H_5N ; $t = 19^\circ$; unpolarisierbare Elektrode $Ag \mid 0.1 \text{ norm. } AgNO_3$.

φ	norm. NH_4CNS	1.6 norm. NH_4J
0.200	79.8	—
0.300	82.8	—
0.350	83.55	—
0.400	84.2	—
0.450	84.55	—
0.500	84.55	77.95
0.550	84.3	79.1
0.600	83.95	80.4
0.650	83.6	81.5
0.700	83.2	81.9
0.750	82.55	81.95
0.800	81.85	81.65
0.900	80.2	80.05
1.000	78.45	78.3
1.100	76.25	76.25
1.200	74.15	74.0
1.300	71.6	71.4
$\varphi_{\text{max.}} =$	0.48	0.72

3. Das Maximum.

Die erhaltenen Werte von $\gamma_{\text{max.}}$ sind in der Tabelle 6 zusammengestellt; die Zahlen, die sich auf reine Lösungsmittel beziehen, sind den Messungen von Gouy entnommen.

Tabelle 6.

	$\gamma_{\text{max.}}$		$\gamma_{\text{max.}}$
CH_3OH	92.0	CH_3COCH_3	91.0
$CH_3OH + 0.1 \text{ norm. } NH_4NO_3$	91.9	$CH_3COCH_3 + 0.9 \text{ norm. } LiNO_3$	90.8
$CH_3OH + \text{norm. } NH_4NO_3$. .	91.7	$CH_3COCH_3 + 0.5 \text{ norm. } LiCl$	89.15
$CH_3OH + \text{norm. } NaBr$. . .	90.5	$CH_3COCH_3 + \text{norm. } NH_4CNS$	88.25
$CH_3OH + \text{norm. } NaJ$. . .	88.45	C_5H_5N	85.2
C_2H_5OH	90.7	$C_5H_5N + \text{norm. } NH_4CNS$. .	84.55
$C_2H_5OH + 0.0054 \text{ norm. } NaCl$	90.65	$C_5H_5N + 1.6 \text{ norm. } NH_4J$. .	81.95
$C_2H_5OH + 0.2 \text{ norm. } NH_4NO_3$	90.5		
$C_2H_5OH + \text{norm. } LiCl$. . .	90.0		
$C_2H_5OH + \text{norm. } NaJ$. . .	87.85		

Nach Tabelle 6 wächst die Aktivität der Anionen in nichtwässriger Lösung wie folgt: $NO_3' < Cl' < Br' < SCN' < J'$. In wässrigen Lösungen ist $Cl' < NO_3'$, im übrigen hat man dieselbe Reihenfolge.

Genau wie das mit wässrigen Lösungen der Fall ist, entspricht auch hier einer Erniedrigung der Grösse $\gamma_{\max.}$ eine Verschiebung des Maximums nach rechts (in das Gebiet grösserer kathodischer Polarisationen). In Tabelle 7 sind unter $\Delta \varphi_{\max.}$ die Grössen dieser Verschiebungen angegeben, auf den Wert von $\varphi_{\max.}$ bezogen, das dem grössten Werte von $\gamma_{\max.}$ entspricht. Unter $(\Delta \varphi_{\max.})_{H_2O}$ sind dieselben Werte für wässrige Lösungen entsprechender Zusammensetzung angegeben, die den Tabellen von Gouy entnommen oder aus ihnen extrapoliert sind.

Tabelle 7.

	$\varphi_{\max.}$	$\Delta \varphi_{\max.}$	$(\Delta \varphi_{\max.})_{H_2O}$
$CH_3OH + 0.1 \text{ norm. } NH_4NO_3$	0.95	—	—
$CH_3OH + \text{norm. } NH_4NO_3$	0.97	0.02	0.04
$CH_3OH + \text{norm. } NaBr$	1.11	0.16	0.14
$CH_3OH + \text{norm. } NaJ$	1.27	0.32	0.31
$C_2H_5OH + 0.2 \text{ norm. } NH_4NO_3$	0.89	—	—
$C_2H_5OH + \text{norm. } LiCl$	0.98 ¹⁾	0.09	0.02
$C_2H_5OH + \text{norm. } NaJ$	1.28	0.39	0.30
$CH_3COCH_3 + 0.9 \text{ norm. } LiNO_3$	0.83	—	—
$CH_3COCH_3 + 0.5 \text{ norm. } LiCl$	1.10	0.27	— 0.01
$CH_3COCH_3 + \text{norm. } NH_4CNS$	1.13	0.30	0.17
$C_5H_5N + \text{norm. } NH_4CNS$	0.48	—	—
$C_5H_5N + 1.6 \text{ norm. } NH_4J$	0.72	0.24	0.12

Das Cl' -Ion verschiebt das Maximum in Alkohol und Aceton viel stärker als in Wasser, wie man nach den Werten von $\gamma_{\max.}$ auch erwarten sollte; bei den übrigen Anionen sind die Verschiebungen in alkoholischen Lösungen denen in wässrigen ungefähr gleich; in Aceton und Pyridin sind sie etwa doppelt so gross.

Um den Vergleich der Werte von $\varphi_{\max.}$ in verschiedenen Lösungsmitteln auszuführen, muss man diese auf eine gemeinschaftliche Vergleichselektrode, etwa auf eine wässrige Normalkalomelektrode, beziehen. Dazu bedarf man aber Kenntnis des Potentialsprunges an der Grenze zwischen einer wässrigen und nichtwässrigen Lösung. Dieser ist in erster Annäherung

$$\frac{RT}{2F} \ln \frac{k_K}{k_A}$$

gleich, wenn man mit k_K den Verteilungskoeffizienten des Kations zwischen Wasser und Lösungsmittel, mit k_A den des Anions bezeichnet.

¹⁾ $0.98 = 0.36 + 0.622$; 0.622 ist die EMK der Kette $Ag | 0.1 \text{ norm. } AgNO_3 | 0.2 \text{ norm. } NH_4NO_3 | \text{norm. } LiCl, Hg_2Cl_2 | Hg$.

Nun lassen sich experimentell wohl die Verhältnisse zweier k_K - oder zweier k_A -Werte, nicht aber die Grösse des Verhältnisses $\frac{k_K}{k_A}$ bestimmen.

Für den Fall der Alkohole und des Acetons zeigt aber das Experiment, dass die Stellen, die verschiedene Anionen und Kationen in der elektrochemischen Spannungsreihe einnehmen, beim Übergange vom Wasser zu diesen Lösungsmitteln nicht wechseln, die Grössen

$$\frac{RT}{F} \ln \frac{k_{K1}}{k_{K2}} \quad \text{und} \quad \frac{RT}{F} \ln \frac{k_{A1}}{k_{A2}}$$

also durchweg klein sind. Wir wollen dasselbe von der Grösse

$$\frac{RT}{2F} \ln \frac{k_K}{k_A}$$

voraussetzen, was darauf hinauskommt, anzunehmen, dass die Ursache der Veränderung der Lösungstension beim Übergange vom Wasser zu den nichtwässrigen Lösungsmitteln bei allen Ionen eine gemeinsame und der Potentialsprung an der Grenze der wässrigen Lösungen einerseits und alkoholischen und Acetonlösungen andererseits zu vernachlässigen sei. Diese Annahme auf Pyridinlösungen auszudehnen wäre unstatthaft, da in diesem Falle Messungen von EMK auf ganz abnorme Verteilungskoeffizienten bei einigen Ionen, so z. B. beim Ag^+ -Ion, hinweisen ¹⁾.

Um die Umrechnung der in Tabelle 7 angegebenen $\varphi_{\max.}$ -Werte auf eine wässrige Normalkalomelektrode durchzuführen, wollen wir von folgenden Werten der EMK Gebrauch machen:

$Ag \mid 0.1 \text{ norm. } AgNO_3 \text{ (Aceton)} \mid 0.008 \text{ norm. } AgNO_3 \text{ (Aceton)}$ etwa 0.055;

$Ag \mid 0.1 \text{ norm. } AgNO_3 \text{ (nichtwässrige Lösung)} \mid 0.1 \text{ norm. } AgNO_3 \text{ (Wasser)}$ $\mid Ag = 0.097$ für CH_3OH , 0.100 für C_2H_5OH und 0.171 für CH_3COCH_3 (nach Getman und Gibbons)²⁾;

$Ag \mid 0.1 \text{ norm. } AgNO_3 \parallel \text{norm. } KCl, Hg_2Cl_2 \mid Hg = 0.458$ (nach meinen Messungen).

Wir bekommen jetzt leicht die in der ersten Spalte der Tabelle 8 angeführten Zahlen; die Zahlen der zweiten Spalte beziehen sich auf wässrige Lösungen gleicher Zusammensetzung; sie sind den Tabellen von Gouy entnommen oder aus ihnen extrapoliert.

¹⁾ Diese Erörterungen mögen hier genügen; ich hoffe auf die Theorie der Potentialsprünge an der Grenze von Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln in einem anderen Zusammenhang näher eingehen zu können. Vgl. auch die zitierte russische Arbeit.

²⁾ Getman und Gibbons, Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1648 (1914).

Tabelle 8.

	CH_3OH	H_2O		CH_3COCH_3	H_2O
0.1 norm. NH_4NO_3	0.39	0.52	0.9 norm. $LiNO_3$	0.26	0.55
norm. NH_4NO_3 . .	0.41	0.56	0.5 norm. $LiCl$. .	0.53	0.54
norm. $NaBr$. . .	0.55	0.66	norm. NH_4CNS .	0.56	0.72
norm. NaJ . . .	0.71	0.83			

	C_2H_5OH	H_2O
0.2 norm. NH_4NO_3	0.33	0.53
norm. $LiCl$. . .	0.42	0.55
norm. NaJ . . .	0.72	0.83

Wie aus Tabelle 8 ersichtlich ist, sind sämtliche Werte von $\varphi_{\max}$ in den nichtwässrigen Lösungen nach links verschoben; das heisst, sie entsprechen, mit den Werten in den wässrigen Lösungen verglichen, kleineren kathodischen Polarisationen¹⁾.

¹⁾ Die Forscher, die sich mit kapillarelektischen Erscheinungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln bis jetzt befasst haben, wählten meistens eine Betrachtungsweise, die der meinigen gerade entgegengesetzt ist: indem sie annahmen, dass die P. D. zwischen der Lösung und einem bis zum Maximum polarisierten Quecksilbermaniskus oder einer Tropfelektrode gleich Null ist, berechneten sie aus kapillarelektischen Daten die P. D. zwischen wässrigen und nichtwässrigen Lösungen. Zu diesem Zwecke führte Campetti (loc. cit.) Tropfelektrodenversuche mit verschiedenen alkoholischen Lösungen, Luther (loc. cit.) Bestimmungen von $\varphi_{\max}$ in alkoholisch-wässrigen Lösungen einiger Sulfate und schliesslich Newbery (loc. cit.) Messungen nach der Methode der Nulllösungen und Bestimmungen von $\varphi_{\max}$ in alkoholischen Lösungen aus. Dass dieses Verfahren völlig unstatthaft ist, sieht man am besten aus den Zahlen Luthers, die sich auf verdünnte alkoholische Lösungen beziehen. Interpoliert man z. B. aus diesen (loc. cit., S. 567) die P. D., die zwischen Wasser und einer molaren Lösung von C_2H_5OH bestehen soll, so findet man etwa 0.06 Volt, wobei die Natur des gelösten Elektrolyts ziemlich belanglos ist. Nun hat Gouy die Elektrokapillarkurve einer molaren C_2H_5OH -Lösung, die ausserdem in bezug auf Na_2SO_4 normal war, aufgenommen. Vergleicht man diese Kurve mit der Kurve einer wässrigen Lösung von Na_2SO_4 , die keinen Alkohol enthält, so sieht man, dass sie in einiger Entfernung vom Maximum genau zusammenfallen; es lässt sich nicht einmal eine Verschiebung von 0.002 Volt nachweisen; von einer merklichen P. D. zwischen der rein wässrigen und alkoholisch wässrigen Lösung kann also keine Rede sein.

Berechnet man die Lage des Maximums aus den experimentellen Resultaten, die Campetti, Luther und Newbery in seiner ersten Arbeit angeben, in der Weise, wie es im Text getan ist, so kommt man zu einem Resultat, das mit Tabelle 8 vollständig übereinstimmt: das Maximum und das Potential der Tropfelektroden (siehe den zweiten

4. Der absteigende Ast.

Die absteigenden Äste der γ - φ -Kurven der Lösungen, die gleiche Kationen, aber verschiedene Anionen enthalten, fallen zusammen, wie man an den Beispielen NaBr und NaJ in CH_3OH , LiCl und LiNO_3 in CH_3COCH_3 , NH_4CNS und NH_4J in $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ sieht; es gilt also hier dieselbe Regelmässigkeit, die auch auf wässrige Lösungen anwendbar ist. Vermindert man die Konzentration, so verschiebt sich der absteigende Ast nach rechts (NH_4NO_3 in CH_3OH); die Verschiebung hat so ziemlich denselben Wert, den man auch in wässrigen Lösungen beobachtet.

5. Der aufsteigende Ast.

Die Form des aufsteigenden Astes ist in nichtwässrigen wie in wässrigen Lösungen durch das Anion bedingt; aktiven Anionen entsprechen im Gebiete des aufsteigenden Astes kleinere Werte von γ . In allen untersuchten Fällen, LiCl in Aceton ausgenommen, war der aufsteigende Ast steiler als der absteigende. In alkoholischen Lösungen wächst die Steilheit des aufsteigenden Astes mit der Aktivität des Anions; in Aceton- und Pyridinlösungen ist dieser Zusammenhang viel weniger ausgeprägt.

6. Die zweite Ableitung.

Die Grösse $-\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \varphi^2}$ ist bekanntlich der Kapazität der Doppelschicht gleich. Da diese Grösse im Gebiete des absteigenden Astes angenähert konstant ist, so kann man für diesen Teil der Kurve $-\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \varphi^2}$ gleich $\frac{D}{4\pi\delta}$ setzen, wo D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und δ die Dicke der Oberflächenschicht ist. Letztere variiert von Lösungsmittel

Teil dieser Arbeit) erweisen sich in nichtwässrigen Lösungsmitteln nach rechts, kleineren kathodischen Polarisationen entsprechend, verschoben. Insbesondere bekommt man auch eine sehr genaue quantitative Übereinstimmung mit den Zahlen der Tabelle 8, wenn man die Resultate von Luthers Messungen, die bis zu 50% Alkohol reichen, auf absoluten Alkohol extrapoliert. Im Gegensatz dazu stehen die Resultate der letzten Arbeit Newberys, aus der man folgern müsste, dass eine solche Verschiebung für eine gesättigte alkoholische Lösung von NaCl nicht existiert. Es war mir unmöglich, Newberys Resultate nachzuprüfen, da es mir nicht gelang mit dieser Lösung, deren Widerstand sehr gross ist, eine einigermaßen sichere Aufnahme der Elektrokapillarkurve auszuführen. Jedenfalls erwecken die Zahlen Newberys kein Vertrauen, da er auch für wässrige Lösungen von den gewöhnlich angegebenen recht abweichende $\varphi_{\text{max.}}$ -Werte findet.

zu Lösungsmittel wohl nur wenig, man müsste also eine angenäherte Proportionalität zwischen $-\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \varphi^2}$ und D erwarten. Wie Tabelle 9 zeigt, ist das aber durchaus nicht der Fall; man muss also annehmen, dass die Dielektrizitätskonstante in der Doppelschicht eine von der gewöhnlichen Dielektrizitätskonstante völlig verschiedene Grösse ist.

Tabelle 9.

	$-\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \varphi^2}$	D
$H_2O + \text{norm. } NaCl$	18.0 mf/qcm	81
$H_2O + \text{norm. } LiCl$	17.1 „	81
$CH_3OH + \text{norm. } NH_4NO_3$	12.8 „	31
$C_2H_5OH + \text{norm. } LiCl$	11.5 „	26
$CH_3COCH_3 + 0.9 \text{ norm. } LiNO_3$. .	9.6 „	21
$C_5H_5N + \text{norm. } NH_4CNS$	10.8 „	12

Um die Grösse $-\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \varphi^2}$ zu berechnen, nahm ich an, dass der absteigende Ast sich durch eine Gleichung von der Form

$$\gamma = A + B\varphi - C\varphi^2$$

ausdrücken lässt und bestimmte C nach der Methode der kleinsten Quadrate.

7. Der Einfluss eines Wassergehaltes.

Aus den Messungen, deren Resultate in Tabelle 3 angeführt sind, ist ersichtlich, dass ein Gehalt von 5% Wasser eine kaum merkliche Erhöhung von γ im mittleren Teile der Kurve und eine starke Erniedrigung am kathodischen Ende hervorruft; mit 20% Wasser hat man dieselben Effekte, aber viel stärker ausgeprägt. Es wird also Wasser an einer Quecksilberoberfläche nur dann adsorbiert, wenn diese stark geladen ist, im frappanten Gegensatze zum Verhalten von organischen Substanzen in wässriger Lösung, die gerade an einer ungeladenen Quecksilberoberfläche mit Vorliebe adsorbiert werden. Der gelöste Stoff scheint also von den elektrischen Kräften in die Doppelschicht hineingezogen zu werden, wenn seine Dielektrizitätskonstante grösser als die des Lösungsmittels ist; ist sie kleiner, so wird er von diesen umgekehrt aus der Doppelschicht herausgepresst.

Zusammenfassung.

Es wurden die Elektrokapillarkurven folgender Lösungen aufgenommen: 0.1 norm. und norm. NH_4NO_3 , norm. $NaBr$, norm. NaJ in CH_3OH ; 0.2 norm. NH_4NO_3 ; norm. $LiCl$, norm. NaJ in C_2H_5OH ; norm. $LiCl$ in $C_2H_5OH + H_2O$; 0.9 norm. $LiNO_3$, 0.5 norm. $LiCl$, norm. NH_4CNS in CH_3COCH_3 ; norm. NH_4CNS , 1.6 norm. NaJ in C_5H_5N . Es zeigte sich dabei, dass die Aktivität der Anionen sich in diesen Lösungen in derselben Weise äussert, wie dieses in wässrigen Lösungen der Fall ist. Das Maximum in diesen Lösungen, mit wässrigen Lösungen gleicher Zusammensetzung verglichen, entspricht kleineren kathodischen Polarisationen, ist also nach links verschoben.

Moskau, August 1922.