

Phasengrenzkräfte und Adsorption an der Trennungsfläche Luft | Lösung anorganischer Elektrolyte.

Von

A. Frumkin.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. I. 24.)

Unsere Kenntnisse über die Phasengrenzkräfte an der Trennungsfläche zwischen Luft und wässrigen Lösungen verdanken wir einer Arbeit Kenricks¹⁾. Letzterer hat gezeigt, dass folgendermassen zusammengestellte Ketten:

$+Hg | n. KCl, Hg_2Cl_2 | n. KCl | \text{Luft} | n. KCl + A | n. KCl, Hg_2Cl_2 | Hg^-$, wo A eine oberflächenaktive Substanz ist, gut definierte und recht beträchtliche EMK besitzen. Im Falle der von Kenrick untersuchten organischen Substanzen (Buttersäure, Isoamylalkohol usw.) hatten diese ein positives Zeichen; mit anorganischen Salzen (Na_2SO_4 , KOH , KCl) erhielt Kenrick keine bestimmten Resultate, während anorganische Säuren (HCl , HNO_3) P. D. vom entgegengesetzten Zeichen gaben; im letzteren Falle war also der äussere Teil der Oberflächenschicht negativ geladen. Die beobachteten P. D. waren von der Natur des Gases (Luft, H_2 , Leuchtgas) unabhängig. Es ist das Verdienst Freundlichs²⁾, die Kenrickschen P. D. als Adsorptionspotentiale gedeutet zu haben; durch Kenricks etwas unklare Ausdrucksweise irre geführt, schrieb aber Freundlich seinen EMK ein Zeichen zu, dass dem wirklich beobachteten gerade entgegengesetzt ist³⁾; die speziellere Deutung, die

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 625 (1896).

²⁾ Kapillarchemie, 1. Aufl., S. 251 (1909).

³⁾ Um sich das Zeichen der von Kenrick beobachteten P. D. klar zu machen, genügt es einen Blick auf seine Aufzeichnung bekannter Diffusionspotentiale, z. B. $KCl | HCl$, zu werfen.

Freundlich den Kenrickschen P. D. gegeben hat, ist dementsprechend unzutreffend. Es schien mir im Zusammenhange mit der neueren Theorie der Wechselwirkung zwischen Ionen und Lösungsmittel einerseits, und mit den Langmuirschen Ansichten über die Struktur der Oberflächenschicht andererseits, recht interessant, die Kenricksche Methode zur Erforschung des Baues von Flüssigkeitsoberflächen zu verwenden. In diesem Teile der Arbeit sollen die Resultate wiedergegeben werden, die sich auf wässrige Lösungen anorganischer Elektrolyte beziehen.

Experimenteller Teil.

Die Apparatur, deren ich mich bediente, war im grossen und ganzen der Kenrickschen nachgebildet. Den wesentlichen Teil davon bildete das 12 cm lange und 13 mm breite Rohr A (Fig. 1), an dessen äusserer Oberfläche das Glasbecherglas B angeschmolzen ist. Die aus L_1 fliessende Flüssigkeit füllte dieses Becherglas bis zur Mündung des Rohres A und floss dann den inneren Wänden des Rohres A entlang, einen flüssigen Zylindermantel bildend. Diese Flüssigkeit kam aus einem Kolben, dessen Inhalt durch einen Heber mit einem Zwischengefäss und weiterhin mit einer zur Erde abgeleiteten Dezinormalkalomelektrode verbunden wurde. Die zweite Flüssigkeit floss in einem feinen Strahle aus der Kapillarspitze, mit der das Rohr L_2 endete; der entsprechende Behälter war durch einen Heber, ein Zwischengefäss und eine Dezinormalkalomelektrode mit dem isolierten Quadrantenpaar eines Quadrantenelektrometers verbunden, dessen zweites Quadrantenpaar zur Erde abgeleitet war. Die Niveaudifferenz zwischen der Flüssigkeit im Behälter und der Kapillarspitze war etwa 80 cm gleich; die Dimensionen der Spitze wurden so gewählt, dass die Länge des Strahles bis zur Zerfallstelle etwa 4 cm betrug, und das Volumen der pro Sekunde ausströmenden Flüssigkeit gleich 0.3 bis 0.4 ccm war. Unter diesen Bedingungen stellte sich das Elektrometer recht gut ein und die Unsicherheit bei der Ablesung überstieg nicht 2 bis 3 Millivolt.

Bei der Aufzeichnung der gemessenen EMK wollen wir stets die aus L_1 fliessende Flüssigkeit an erster Stelle, die aus L_2 fliessende an zweiter schreiben; dabei werden die Dezinormalkalomelektroden, die in allen Fällen an beiden Enden der Kette sich befanden, stets fortgelassen; die angeführten Zahlen geben Millivolt an. Von den zwei

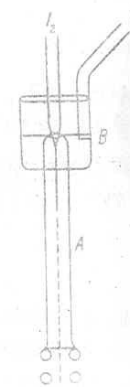
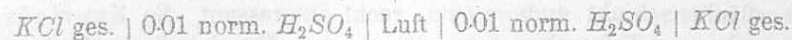
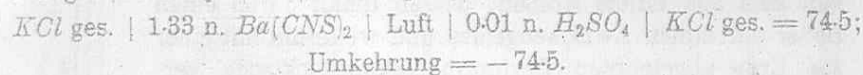
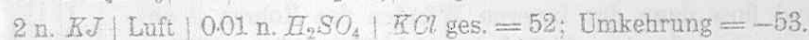


Fig. 1.

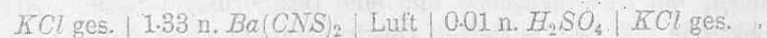
Flüssigkeiten, die jedesmal verglichen wurden, bestand die eine immer aus 0.01 norm. H_2SO_4 . Hat die andere auch diese Zusammensetzung und sind die Zwischengefäße mit ges. KCl gefüllt, so bekommen wir eine symmetrische Kette:



Die EMK dieser Kette sollte gleich Null sein; man beobachtet aber gewöhnlich kleine positive Werte, im Durchschnitt etwa 1.5 Millivolt. Der Ausschlag des Elektrometers, der einer solchen symmetrischen Kette entspricht, wurde jeden Tag bestimmt und diente als Nullpunkt bei den darauf folgenden Messungen. Der Versuch zeigt, dass es gleichgültig ist, ob die Lösung, die man mit der 0.01 norm. H_2SO_4 vergleicht, aus l_1 oder aus l_2 fließt; mit anderen Worten, beim Kommutieren der Flüssigkeiten ändert sich das Zeichen, nicht aber die Grösse der beobachteten EMK, worauf schon Kenrick hingewiesen hat. Zum Beleg seien die Resultate einiger Versuche solcher Art angeführt:



Die beobachteten EMK sind von den Ausflussgeschwindigkeiten beider Flüssigkeiten weitgehend unabhängig. Dieses gilt ganz besonders für Flüssigkeit 1. So blieb in einem Versuche die EMK der Kette



konstant gleich 74.5, während die Ausflussgeschwindigkeit der $Ba(CNS)_2$ -Lösung von 5.6 ccm pro Sekunde bis 49 ccm pro Sekunde variierte. Ja, die Flüssigkeit 1 kann überhaupt abgestellt werden — solange an den Wänden des Rohres A ein zusammenhängender Flüssigkeitsmantel bleibt, bleibt auch der Elektrometerschlag konstant (allmählich wird aber die Flüssigkeit 1 durch die von dem Strahle seitlich abgeschleuderten Tröpfchen weggespült und Nachlieferung der Flüssigkeit wird erforderlich). Die Ausflussgeschwindigkeit der Flüssigkeit 2 kann selbstverständlich nicht beliebig vermindert werden, da nur dank der Kollektorstörung der Tropfenelektrode der Einfluss der äusseren elektrischen Störungen eliminiert wird und die Aufladung des Elektrometers erfolgt. Immerhin kann man auch diese Ausflussgeschwindigkeit durch Veränderung des Druckes und der Kapillarspitze ziemlich stark variieren,

wobei die gemessene EMK praktisch konstant bleibt. So betrug in einem Versuche mit der Kette



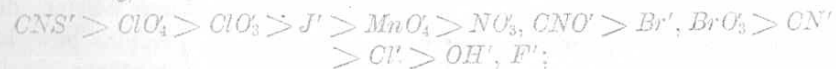
die Ausflussgeschwindigkeit der $Ba(CNS)_2$ -Lösung in ccm pro Sekunde: 1.8, 4, 4.5, 6.2, während die entsprechenden EMK bzw. — 72, — 76, — 76, — 74.5, gleich waren. Ähnliche Resultate ergaben auch andere Ketten. Diese Versuche, sowie die Umkehrversuche, zeigen wohl, dass der Einfluss eines eventuellen „balloelektrischen“ Effektes, wie ihn Freundlich¹⁾ für möglich hält, wohl zu vernachlässigen ist. Eine nicht zu beseitigende Fehlerquelle bilden in diesen Versuchen die Diffusionspotentiale an der Grenzfläche zwischen der untersuchten Lösung und der Lösung im Zwischengefäß. Um diese möglichst klein zu machen, wurden die Zwischengefäße mit ges. KCl (auch KJ) oder ges. NH_4NO_3 gefüllt. In einigen Fällen (die entsprechenden Zahlen in der nachfolgenden Tabelle sind mit einem * bezeichnet) wurde noch eine Korrektur nach der Formel von Henderson oder nach der Bjerrumschen Methode angebracht. Es ist allerdings nicht zu verneinen, dass diese Berechnungsmethoden bei den hier in Betracht kommenden Konzentrationen nur eine rohe Annäherung geben können. In allen Versuchen war eine von den beiden Flüssigkeiten 0.01 n. H_2SO_4 (meist war es die Flüssigkeit 1); die beobachteten EMK ergeben also die P. D. Luft | Lösung bezogen auf die P. D. Luft | 0.01 n. H_2SO_4 . Es wurden auf diese Weise eine Anzahl Salze und Säuren bei verschiedenen Konzentrationen (Zimmertemperatur) untersucht. Da das gesamte Beobachtungsmaterial an anderer Stelle²⁾ veröffentlicht wird, so gebe ich hier nur einen Auszug aus meinen Daten. In Tabelle 1 sind die Zahlen angeführt, welche sich auf Lösungen beziehen, die im Liter ein bzw. zwei Mole des Anions enthielten. Es werden also in bezug auf das Anion gleichkonzentrierte Lösungen miteinander verglichen. Die entsprechenden EMK sind teils unmittelbar beobachtet worden, teils aus Daten, die sich auf andere Konzentrationen beziehen, interpoliert.

Aus Tabelle 1 ergibt sich folgendes: Die untersuchten Stoffe, Ammoniak ausgeschlossen, laden den äusseren Teil der Oberflächenschicht des Wassers negativ auf (auf die kleinen positiven Aufladungen, die in konzentrierten Lösungen einiger Salze, wie KOH , KF , K_2CO_3 ,

¹⁾ Kapillarchemie, 2. Aufl., S. 382 (1922).

²⁾ Arbeiten aus dem Gebiete der reinen und angew. Chemie, herausgegeben vom Karpow-Institut, Nr. 2 1924 (russ.).

auftreten, kommen wir noch weiter unten zurück). Die Grösse dieser Aufladung hängt von der Natur des Anions ab; im Falle einwertiger Anionen haben wir die Reihenfolge (nach abnehmender Grösse der Aufladung):



im Falle zweiwertiger:

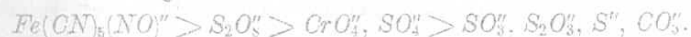


Tabelle 1.

KCNS	-57	-87	RbCl	—	-7
NH ₄ CNS	-54	-87	CsCl	—	-6
1/2 Ba(CNS) ₂	-57	-87	NH ₄ Cl	-5	-9
KCNSe	-52	—	LiCl	—	-9.5*
NaClO ₄	-57	-80	1/2 CaCl ₂	—	-6
1/2 Ba(ClO ₄) ₂	-51	-69	1/2 ZnCl ₂	—	-13
HClO ₄	-82*	—	HCl	-23	-55
NaClO ₃	-41	-67	KF	—	5*
KJ	-34	-52	HF	-71	-103
NaJ	-39	-53	KOH	0*	5*
NH ₄ J	-33.5	-52	NH ₄ OH	78	128
1/2 CdJ ₂	-27	-142	Na ₂ FeCy ₅ (NO)	-58	—
HJ	-61*	-112*	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	—	-35
NaMnO ₄	—	-47.5	K ₂ CrO ₄	—	-1
NaNO ₃	-17	-23	(NH ₄) ₂ SO ₄	-1	-2
NH ₄ NO ₃	-12	-21	Na ₂ SO ₄	3	—
LiNO ₃	-21	-34	CuSO ₄	2.5	—
AgNO ₃	-22	-30	1/3 Al ₂ (SO ₄) ₃	0	6
HNO ₃	-48*	-96*	H ₂ SO ₄	-13.5*	-55* (2)
KBr	-10	-16	Na ₂ S ₂ O ₃	—	5
NH ₄ Br	-14	-22	Na ₂ SO ₃	2.5	—
1/2 MgBr ₂	—	-17.5	Na ₂ S	—	5
HBr	-34*	-78*	Na ₂ CO ₃	3	5
KCNO	-13.5	-21	K ₂ CO ₃	—	3
KCN	—	-13	K ₃ FeCy ₆	-15	—
KCl	-2	-6	H ₃ PO ₄	-0.5*	—
NaCl	-1	-4			

Es seien noch einige Zahlen angegeben, die sich auf andere Konzentrationen beziehen:

0.3 norm. KClO ₃	-17	0.3 norm. KJ + 0.1 norm. J	-152
0.3 norm. KBrO ₃	-8	norm. H ₂ SO ₄	2*
0.3 norm. KJO ₃	-1.5	0.5 norm. K ₄ FeCy ₆	6.5

Bei gleichen Anionen geben die Salze von K, Na, NH₄, Rb, Cs, Mg, Ca, Ba Effekte, deren Unterschiede innerhalb der Beobachtungsfehler liegen (merkliche Abweichungen treten erst in sehr konzentrierten Lösungen auf); etwas grössere Effekte beobachtet man im Falle der Li-, Ag- und Zn-Salze und ganz aus der Reihe fällt CdJ₂. Die Säuren laden durchweg stärker auf, als es die entsprechenden Salze tun; auch solche Säuren, deren Salze vollkommen inaktiv sind (H₂SO₄, HF), laden die Wasseroberfläche sehr merklich auf.

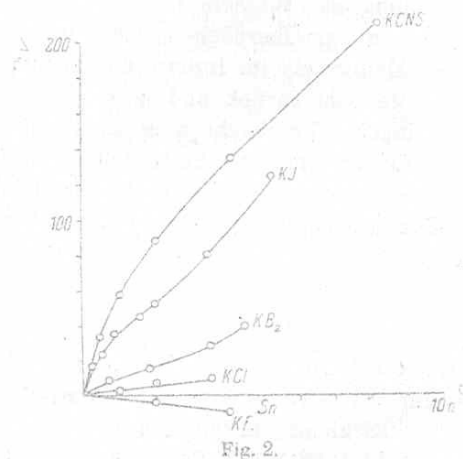


Fig. 2.

Theoretischer Teil.

Wir wollen jetzt nach der physikalischen Natur der beobachteten P. D. fragen und zu deren Aufklärung einen Vergleich zwischen diesen P. D. und den Ergebnissen der Messungen der Oberflächenspannung γ wässriger Salzlösungen anstellen. Es gilt nach Gibbs:

$$\Gamma = - \frac{\partial \gamma}{\partial \mu}$$

oder auch

$$\Gamma = - \frac{1}{2RT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln F_a c_1}$$

wo Γ die adsorbierte Salzmenge in Molen pro qcm, μ das thermodynamische Potential, F_a der Aktivitätskoeffizient und c_1 die Konzentration des gelösten Salzes (in Molen pro 1000 g Wasser) sind. Folglich:

$$RT\Gamma = - \frac{1}{2} \frac{\partial \gamma}{\partial c_1} \frac{1}{\frac{1}{c_1} + \frac{\partial \ln F_a}{\partial c_1}} \quad (1)$$

Vernachlässigen wir die Grösse $\frac{\partial \ln F_a}{\partial c_1}$ und setzen statt $\frac{\partial \gamma}{\partial c_1} \frac{\gamma - \gamma_0}{c_1}$, wo γ_0 die Oberflächenspannung des reinen Wassers ist, so bekommen wir aus der exakten Gleichung (1) die angenäherte Gleichung:

$$RT\Gamma = \frac{1}{2} (\gamma_0 - \gamma), \quad (2)$$

die wir zunächst benutzen wollen. Wie bekannt, erhöhen alle Salze die Oberflächenspannung des Wassers und es ist daher stets $\Gamma < 0$; mit anderen Worten, in der Oberflächenschicht ist die Konzentration des gelösten Salzes kleiner als im Innern der Lösung; das Lösungsmittel hält das gelöste Salz zurück und lässt es nicht in die Oberflächenschicht eindringen. Vergleicht man aber die zuverlässigsten $(\gamma_0 - \gamma)$ -Werte, die für verschiedene Salze gelten, so sieht man, dass die Grösse dieser negativen Adsorption recht verschieden sein kann. So hat nach der Zusammenstellung von Heydweiller¹⁾ in normalen Lösungen die Grösse $\gamma - \gamma_0$ folgende Werte (auf absolute Einheiten umgerechnet):

$$KF = 1.88; KCl = 1.46; KNO_3 = 1.12; KBr = 1.06.$$

Weiterhin ist nach Röntgen und Schneider²⁾ für norm. KOH $\gamma - \gamma_0$ gleich 1.8 und für norm. Jodide (Durchschnitt der K-, Na-, Li- und NH₄-Werte) um 0.3 kleiner als für norm. Nitrate. Schliesslich ist nach Freundlich und Seal³⁾ für norm. KONS $\gamma - \gamma_0$ gleich 0.1. Wir sehen also, dass je stärker das Salz die Oberfläche aufladet, desto schwächer seine negative Adsorption ist, d. h. desto mehr Salz dringt in die Oberflächenschicht ein. Im Falle der Rhodansalze, die die stärkste negative Aufladung ergeben, ist die Grösse Γ praktisch gleich Null; im zweiten Teile dieser Arbeit wird gezeigt werden, dass Salze starker organischer Säuren (z. B. KCO₂.CCl₃), die noch viel grössere Effekte aufweisen, das γ_0 des Wassers schon erniedrigen (Γ positiv). Die Tatsache der verschiedenen Einwirkung verschiedener gelöster Salze auf die Oberflächenspannung des Wassers war schon lange bekannt; sie wurde aber meist so gedeutet, als ob verschiedene Salze, sich in gleichen Mengen in der Oberflächenschicht befindend, auf die Oberflächenspannung verschieden stark einwirken können. Eine solche Deutung steht im direkten Widerspruch zu der Gibbsschen Gleichung, während meine Messungen ganz

¹⁾ Ann. d. Physik (4) 33, 154 (1910).

²⁾ Wied. Ann. 29, 165 (1886).

³⁾ Kolloidzeitschr. 11, 257 (1912).

eindeutig zeigen, dass im Falle der Rhodanide und Jodide das gelöste Salz in die Oberflächenschicht merklich eindringt, während im Falle der Karbonate und Fluoride ein solches Eindringen ausbleibt¹⁾; aus dem Zeichen der beobachteten EMK folgt ausserdem, dass dieses Eindringen durch das Anion eingeleitet wird — mit anderen Worten, die beobachteten P.D. werden durch die Adsorption des Anions bewirkt.

Vergleicht man aber die Wirkung der Salze verschiedener Alkalimetalle, so stösst man zunächst auf einen scheinbaren Widerspruch. Nach den zuverlässigsten Beobachtungen erhöhen nämlich die Li-Salze das γ_0 des Wassers stärker als die Na-Salze und diese wiederum stärker als die K-Salze, während, soweit man nach der Aufladung beurteilen kann, die K- und Na-Salze gleich stark, die Li-Salze sogar etwas stärker adsorbiert werden. Dieser Widerspruch verschwindet aber, sobald man statt der angenäherten Gleichung (2) die exakte Gleichung (1) nimmt. Bei der Durchführung der Rechnung bediente ich mich der Interpolationsformeln, die Harned²⁾ für die Grösse $\lg F_a$ gibt; die Grösse $\frac{\partial \gamma}{\partial c}$ wurde graphisch bestimmt aus den Daten von Heydweiller (c = Konzentration in Molen pro Liter Lösung), während die Grösse $\frac{\partial c}{\partial c_1}$ aus den Dichtetabellen berechnet wurde. Die Rechnung

¹⁾ Es erhöhen also das γ_0 des Wassers die Salze am stärksten, die die Oberflächenschicht vollständig leer lassen. Dieses kann unverständlich erscheinen (siehe z. B. Freundlich, loc. cit., S. 103); folgende Betrachtung verhilft zum Verständnis dieser Verhältnisse. Eine vollkommen dissoziierte Lösung sei durch eine bis zur Oberfläche reichende semipermeable Wand von der Länge und Breite 1 vom reinen Lösungsmittel getrennt. Es sei P der osmotische Druck der Lösung, c ihre Konzentration, P_x , c_x die entsprechenden Werte im Abstände x von der Oberfläche. Die gesamte auf die Wand wirkende Kraft ist dann $P - (\gamma - \gamma_0)$ gleich; dieselbe Kraft kann man aber auch

$$\int_0^1 P_x dx$$

gleichsetzen. Nun ist

$$P_x = 2RTc_x = 2RTc + 2RT(c_x - c) = P + 2RT(c_x - c)$$

und folglich

$$P - (\gamma - \gamma_0) = P + 2RT \int_0^1 (c_x - c) dx = P + 2RT\Gamma.$$

Hätten wir also keine negative Adsorption, so würde die Salzmenge Γ , eine bestimmte, $2RT\Gamma$ gleiche, osmotische Wirkung auf die Wand ausüben; tatsächlich ist die gesamte osmotische Wirkung um diesen Wert vermindert und diese Verminderung ist eben das, was wir als Erhöhung der Oberflächenspannung messen.

²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 252 (1922).

wurde für doppelnormale Lösungen durchgeführt, also $c=2$; die entsprechenden c_1 -Werte sind selbstverständlich jedesmal etwas verschieden. Wir haben also nach Gleichung (1):

$$RT\Gamma = -\frac{1}{2} \frac{\partial \gamma}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial c_1} \frac{1}{\frac{1}{c_1} + 2.30 \frac{\partial \lg F_a}{\partial c_1}}$$

$$\text{KCl. } \lg F_a = 0.070 c_1 - 0.292 c_1^{0.306};$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial c} = 1.53; c_1 = 2.123; \frac{\partial c}{\partial c_1} = \frac{1}{1.13}; 2.30 \frac{\partial \lg F_a}{\partial c_1} = -0.008;$$

$$RT\Gamma = -1.44.$$

$$\text{NaCl. } \lg F_a = 0.100 c_1 - 0.286 c_1^{0.407};$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial c} = 1.64; c_1 = 2.077; \frac{\partial c}{\partial c_1} = \frac{1}{1.09}; 2.30 \frac{\partial \lg F_a}{\partial c_1} = 0.058;$$

$$RT\Gamma = -1.40.$$

$$\text{LiCl. } \lg F_a = 0.200 c_1 - 0.288 c_1^{0.434};$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial c} = 1.99; c_1 = 2.08; \frac{\partial c}{\partial c_1} = \frac{1}{1.08}; 2.30 \frac{\partial \lg F_a}{\partial c_1} = 0.228;$$

$$RT\Gamma = -1.30.$$

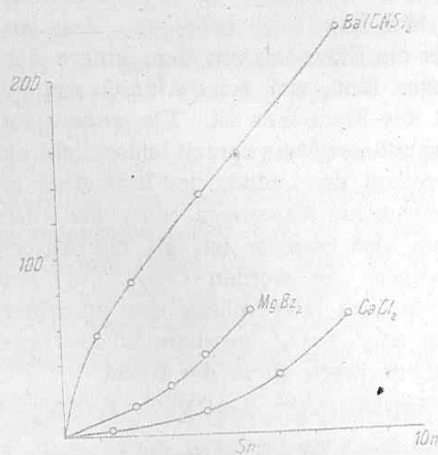


Fig. 3.

LiCl wird also tatsächlich nicht weniger, sondern etwas mehr als KCl adsorbiert. Der höhere $(\gamma - \gamma_0)$ -Wert hängt im Falle der Li -Salze mit dem Ansteigen des Aktivitätskoeffizienten in konzentrierten Lösungen zusammen. Eine exakte Durchrechnung nach Gleichung (1) wäre auch für die Salze verschiedener Anionen sehr erwünscht, obwohl die oben festgestellte Reihenfolge dadurch sicherlich nicht beeinflusst werden kann.

Aus den angeführten Zahlen lässt sich auch der Absolutwert von Γ für KCl leicht berechnen; wir bekommen $\Gamma = -6 \cdot 10^{-11}$ Mol pro qcm und für eine normale Lösung $\Gamma = -3 \cdot 10^{-11}$. Diesem Γ -Wert entspricht eine zwei Millivolt gleiche Aufladung, während KCNS , welches, nach der Oberflächenspannung urteilend, einen etwa 15 mal kleineren Γ -Wert ergibt, die Oberflächenschicht auf 57 Millivolt aufladet. Daraus lässt sich die Aufladung E berechnen, die dem Eindringen eines Mols Salz in die Oberflächenschicht entsprechen würde:

$$E = -\frac{0.057 - 0.002}{(30 - 2) \cdot 10^{-12}} = -2 \cdot 10^9 \frac{\text{Volt} \times \text{qcm}}{\text{Mol}}$$

Wegen der Unsicherheit des γ -Wertes für norm. KCNS ist diese Zahl leider recht ungenau.

Die Salze, die das γ_0 des Wassers am stärksten erhöhen, geben in konzentrierten Lösungen kleine Effekte vom entgegengesetzten Zeichen — der äussere Teil der Oberflächenschicht wird positiv aufgeladen. Diese Effekte dürfen aber nicht als Folge einer Kationenadsorption gedeutet werden, da sie von der Natur des Kations nicht abzuhängen scheinen. Wahrscheinlich handelt es sich um eine Veränderung des Potentialsprunges, der von den Wassermolekülen der Oberflächenschicht herrührt. Von ganz anderer Art ist die starke positive Aufladung, die in Ammoniaklösungen beobachtet wird, und die mit der sehr merklichen Adsorption des Ammoniaks in Zusammenhang zu bringen ist (Ammoniak erniedrigt bekanntlich das γ_0 des Wassers). Die Wirkung des Ammoniaks ist der Wirkung der aliphatischen Amine durchaus analog und wird gleichzeitig mit dieser im zweiten Teile der Arbeit besprochen werden.

Autokomplexbildung scheint die Adsorption des Anions zu begünstigen, denn CdJ_2 (auch ZnCl_2) ladet die Oberfläche viel stärker auf, als es die entsprechenden Alkalimetallsalze tun.

Wir wollen jetzt zur Besprechung der Wirkung anorganischer Säuren übergehen. Bei gleicher Konzentration der Lösung ergeben alle untersuchten Säuren eine weit stärkere negative Aufladung, als es die entsprechenden Salze tun. In bester Übereinstimmung hiermit

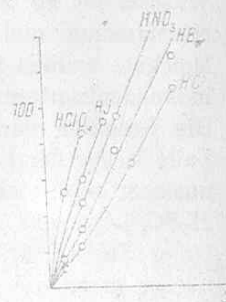


Fig. 4.

steht die Tatsache, dass die Säuren (H_2SO_4 ausgenommen, siehe weiter unten), das γ_0 des Wassers nicht wie die Salze erhöhen, sondern es erniedrigen (also $\Gamma > 0$). Die Erniedrigung wächst in der Reihenfolge $HCl < HBr < HNO_3 < HJ$ [nach Traube¹] in norm. Lösung bzw. 0.5, 0.75, 1.1, 1.45 abs. Einh.], was vollkommen mit den Resultaten meiner Beobachtungen übereinstimmt. Vergleicht man aber die Salz- und Säureeffekte bei gleichen Konzentrationen der adsorbierten Substanz in der Oberflächenschicht, so sieht man, dass die Säureeffekte die kleineren sind. So ergibt sich für HCl $E = -0.65 \cdot 10^9$ und für HJ $E = -1.0 \cdot 10^9$. Das Dipolmoment eines H^+ , Cl^- oder H^+ , J^- Ionenpaares in der Oberflächenschicht ist also kleiner als das Dipolmoment eines K^+ , CNS^- oder K^+ , J^- Ionenpaares. Man könnte sagen, dass im ersten Falle undissoziierte Moleküle, im zweiten Ionen adsorbiert werden, oder dass die Elektronenhülle des Anions durch das H^+ -Ion weitgehend deformiert wird. Es muss jedenfalls die erhöhte Adsorbierbarkeit der Säuren mit dieser Verkleinerung des Dipolmoments im nahen Zusammenhange stehen; den grössten Unterschied zwischen Adsorbierbarkeit der Säure und der Salze beobachtet man dementsprechend beim HF , dessen Moleküle höchstwahrscheinlich in der Reihe der Halogenwasserstoffe das kleinste Dipolmoment besitzen.

Nach Röntgen und Schneider erhöht Schwefelsäure das γ_0 des Wassers bis zu einer bestimmten Konzentration; dann geht γ durch ein Maximum und fängt an zu fallen. Mit anderen Worten, die H_2SO_4 Moleküle werden aus verdünnten Lösungen nicht adsorbiert und nur in konzentrierteren Lösungen bilden sich adsorptionsfähige Moleküle. Die Resultate der elektrometrischen Beobachtungen, die in diesem Falle wegen der beträchtlichen Diffusionspotentiale allerdings ziemlich unsicher sind, stehen hiermit in bester Übereinstimmung. Verdünnte H_2SO_4 -Lösungen (norm.) verhalten sich nämlich wie Lösungen neutraler Sulfate, während in konzentrierteren (4 norm.) die Aufladung ebenso gross wie in HCl -Lösungen wird.

Wie im zweiten Teile dieser Arbeit gezeigt wird, hat die P.D.-Konzentrationskurve organischer Nichtelektrolyte im allgemeinen die typische Form einer Adsorptionsisotherme; die Aufladung wächst zunächst proportional der Konzentration und strebt dann einem Grenzwerte zu. Im Falle anorganischer Elektrolyte wirken zwei Ursachen auf diese Kurven formverändernd ein. Es müssen erstens zwischen den adsorbierten Ionen abstossende Kräfte existieren; es wird daher auch bei kleinen Konzentrationen die adsorbierte Menge langsamer

¹) Verh. d. d. Physik. Ges. 10, 889 (1908).

als C anwachsen und bei steigender Konzentration keinem Grenzwerte zustreben. Dieser Einfluss wird desto mehr hervortreten, je besser das Salz adsorbiert wird: ein typisches Beispiel gibt die P.D.-Konzentrationskurve des $KCNS$ (Fig. 2).

Die andere hier wirkende Ursache ist das Anwachsen des Aktivitätskoeffizienten gelöster Elektrolyte in konzentrierten Lösungen, welches insbesondere bei Säuren und stark hydratisierten Salzen beobachtet wird; letzteres bewirkt ein entsprechend rasches Ansteigen der adsorbierten Menge: das Anion (oder das ganze Molekül) werden in konzentrierten Lösungen in die Oberflächenschicht „ausgesalzen“. Als typische Beispiele der Wirkung dieser zweiten Ursache können die $CaCl_2$ - und HCl -Kurven gelten (Fig. 3 und 4). Die übrigen Kurven liegen zwischen diesen zwei Extremen.

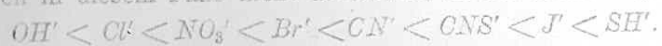
Die Anionenreihenfolge von CNS^- bis F^- , die bei der Adsorption an der Grenzfläche Lösung | Luft massgebend ist, fällt im grossen und ganzen mit der „lyotropen“ Reihe zusammen, in der sich nach Freundlich die verschiedenen Anionen nach steigender Hydrophilie einordnen lassen. Streng bewiesen ist jedenfalls das Ansteigen der Affinität zum Wasser in der Reihe J^-, Br^-, Cl^-, F^- , da es Fajans²) gelungen ist, für diese Ionen die Differenzen der Hydrationswärmen einwandfrei zu berechnen. Man kann also behaupten, dass ein Jod-Ion sich deshalb leichter als ein Fluor-Ion aus dem Innern der Lösung auf deren Oberfläche bringen lässt, weil seine Affinität zum Wasser viel geringer als die Affinität des Fluor-Ions ist. Für andere Ionen lässt sich die Grösse der Hydrationswärme zurzeit leider nicht angeben; man weiss nur, dass letztere mit der Ladung des Ions stark anwächst. Dementsprechend zeigen meine Messungen, dass die Adsorbierbarkeit zweiwertiger Anionen viel geringer ist, als die Adsorbierbarkeit analog gebauter einwertiger. So werden ClO_3^- , NO_3^- einerseits und ClO_4^- , MnO_4^- andererseits gut oder mässig gut adsorbiert, während weder SO_3^{2-} , CO_3^{2-} noch SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} messbare Effekte ergeben. Analog fällt die Adsorbierbarkeit rasch ab in der Reihe:



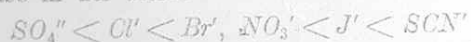
¹) Naturwissenschaften 9, 729 (1921); Verh. d. d. Physik. Ges. 21, 549, 709, 714 (1919).

²) Das Ansteigen der Adsorbierbarkeit in der Reihe F^-, Cl^-, Br^-, J^- (J_3^-) ist dem Ansteigen der Adsorbierbarkeit in homologen Reihen organischer Verbindungen (Traubesche Regel) vollkommen analog. In der Reihe ClO_3^-, BrO_3^-, JO_3^- beobachtet man dagegen ein Abfallen der Adsorbierbarkeit, also ein Ansteigen der hydrophilen Wirkung. Letztere Tatsache ist sicherlich mit dem bekannten Ansteigen der Zahl salzbildender H-Atome in den Hydraten der Sauerstoffverbindungen mehrwertiger Metalloide, welches in den vertikalen Reihen des periodischen Systems beobachtet wird (HNO_3 und H_3PO_4 , $HClO_4$ und H_5IO_6 usw.), im Zusammenhang zu bringen.

Die Ionenreihen, die man beim Studium verschiedenartiger Erscheinungen erhält, sind im allgemeinen merklich verschieden. Dieses hängt damit zusammen, dass es in den meisten Fällen nicht nur auf die Wechselwirkung zwischen den Ionen und dem Lösungsmittel, sondern auch auf die Wechselwirkung zwischen den Ionen und einer dritten Substanz ankommt. So steigt die Adsorbierbarkeit der Anionen an der Grenzfläche Quecksilber | Lösung (anorganische Kationen werden auch in diesem Falle nicht adsorbiert) in der Reihenfolge¹⁾:



Die Anionen CN' , J' und ganz besonders S'' werden in diesem Falle stärker als an der Grenzfläche Luft | Lösung adsorbiert, was zweifellos durch die chemische Verwandtschaft dieser Ionen zum Quecksilber erklärt werden muss. Die Verhältnisse an der Trennungsfläche Wasser | organische Lösungsmittel scheinen von solchen Störungen weniger beeinflusst zu sein. Eine solche Trennungsfläche wird bekanntlich (bei gleichen Kationen) von einem Salze desto stärker negativ aufgeladen, je grösser der Verteilungskoeffizient des Anions zwischen organischem Lösungsmittel und Wasser ist. Nun ist wohl anzunehmen, dass ein Anion, welches sich leichter aus dem Innern der Lösung auf deren Oberfläche bringen lässt, sich auch leichter aus der wässrigen in die nicht wässrige Phase überführen lassen wird. In der Tat zeigen Beutners²⁾ Versuche, dass die negative Aufladung der nicht-wässrigen Phase in der Reihe



stark ansteigt. Versuche, die diese Beziehungen an einem grösseren Beobachtungsmaterial prüfen sollen, sind im Gange.

Aus den angeführten Daten folgt, dass anorganische Kationen, auch solche wie Rb' und Cs' , an der Wasseroberfläche nicht adsorbiert werden³⁾. Man kann aus dieser Tatsache den Schluss ziehen, dass die Verwandtschaft der Kationen zum Wasser grösser als die Verwandtschaft der Anionen ist. Dieser Schluss widerspricht den Resultaten der Berechnungen von Fajans⁴⁾, welcher, teils von einer empirischen Löslichkeitsregel ausgehend, teils auf einem anderen, von

¹⁾ Nach Gouy, Ann. de chim. et de phys. (7) 29, 145 (1903); CN' nach eigenen Messungen.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 87, 385 (1914).

³⁾ Dagegen werden organische Kationen des $N(C_2H_5)_4$ Typus vorzüglich adsorbiert; die entsprechenden Salze laden die Wasseroberfläche stark positiv auf und erniedrigen das η des Wassers.

⁴⁾ Loc. cit.

Born verbesserten Wege¹⁾, zu folgenden Werten für die Hydratationswärmen W gasförmiger Ionen gelangte:

$$W_{K'} = 82 \text{ k cal.}, \quad W_{Cl'} = 88 \text{ k cal.}$$

Eine Entscheidung dieser überaus wichtigen Frage ist wohl weiterer Forschungsarbeit vorbehalten.

Ich habe noch einige Versuche angestellt, um die Frage zu entscheiden, ob die P. D. an den Grenzflächen Luft | 0.01 norm. H_2SO_4 oder Luft | 0.1 norm. KCl von der P. D. Luft | destilliertes Wasser verschieden ist. Die ersten Versuche zeigten, dass die Kette:



eine beträchtliche, wenn auch schwankende, EMK besitzt. Es stellte sich aber bald heraus, dass der Sitz der beobachteten EMK sich nicht an den Trennungsflächen Luft | Lösungen, sondern im Glasrohre I_2 befand (Strömungsströme). Liess man nämlich das destillierte Wasser aus der Kapillarspitze nicht in Luft-, sondern unmittelbar in die KCl -Lösung fliessen, so blieb die beobachtete EMK unverändert. Es seien hier die Resultate einiger Versuche dieser Art angeführt:

1. 0.01 norm. KCl | Luft | dest. Wasser | 0.01 norm. KCl = 101.5
0.01 „ KCl | dest. Wasser | 0.01 norm. KCl = 101.5
2. 0.01 „ KCl | Luft | dest. Wasser | 0.01 norm. KCl = 29
(andere Probe Wasser)
0.01 „ KCl | dest. Wasser | 0.01 norm. KCl = 30.
3. 0.01 „ KCl | Luft | $2 \cdot 10^{-5}$ m. $Th(NO_3)_4$ | 0.01 norm. KCl = -12
0.01 „ KCl | $2 \cdot 10^{-5}$ m. $Th(NO_3)_4$ | 0.01 norm. KCl = -10.

¹⁾ Bei dieser zweiten Methode muss allerdings die Rechnung in zwei Punkten korrigiert werden. Erstens benutzte Fajans für die Ionisierungsarbeit des gasförmigen HCl die Zahl von Foote und Mohler, die nach den neueren Daten um 10 k cal. zu hoch ist; hält man an der Zahl 82 k cal. für $W_{K'}$ fest, so muss dementsprechend die Zahl für $W_{Cl'}$ um 10 k cal. erniedrigt werden. Weiterhin macht Fajans vom Ostwaldschen Werte (0.56) für das absolute Potential der Normalkalomelektrode Gebrauch, welcher bekanntlich aus der Lage des Maximums der Elektrokapillarkurve bestimmt wurde. Nun hängt die Lage dieses Maximums, gegen eine wässrige Normalkalomelektrode gemessen, von der Wahl des Lösungsmittels ab (siehe Frumkin, Zeitschr. f. physik. Chemie 103, 68 (1922)); nimmt man statt Wasser Äthylalkohol, so bekommt man nicht 0.56, sondern etwa 0.3. Wie im zweiten Teile dieser Arbeit gezeigt wird, liegt der richtige Wert wohl zwischen diesen Grenzen. Verschiebt man aber die Lage des absoluten Nullpunktes um etwa 0.2 Volt, so muss die Zahl für $W_{K'}$ um 4 k cal. vergrössert und die Zahl für $W_{Cl'}$ also um ebensoviel verkleinert werden. Man erhält so Zahlen (etwa 84 k cal. für $W_{K'}$ und 76 k cal. für $W_{Cl'}$), die erheblich besser mit meinen Resultaten übereinstimmen.

Besonders kennzeichnend sind die Resultate, die man bei der Zugabe einer kleinen $Th(NO_3)_4$ -Menge zum Wasser beobachtet: die Wände des Glasrohres werden umgeladen, und das Zeichen des Strömungsstromes kehrt sich um; die P.D. Luft | Wasser bleibt aber nach wie vor der P.D. Luft | 0.01 norm. KCl gleich. Dieses Resultat ist recht bemerkenswert, da die Versuche von Mc. Taggart¹⁾ über die Kataphorese von Luftblasen (sowie zahlreiche Beobachtungen aus dem Gebiete „balloelektrischer“ Erscheinungen²⁾) darauf hinweisen, dass in diesem Konzentrationsintervalle die Verteilung der Ladungen in der Oberflächenschicht sich merklich verändert. Es muss also ein Mechanismus existieren, der die gesamte P.D. Luft | Lösung konstant hält, solange die Zusammensetzung der Oberflächenschicht durch die Adsorption des gelösten Stoffes nicht verändert wird. Solange wir über diesen Mechanismus nichts bestimmtes wissen, können wir auch den Zusammenhang zwischen den kataphoretisch und elektrometrisch gemessenen P.D. nicht näher formulieren.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass die Entstehung von Potentialdifferenzen zwischen Luft und Lösungen anorganischer Elektrolyte durch die Adsorption des Anions bedingt wird. Die Adsorbierbarkeit des Anions ist desto grösser, je kleiner seine Verwandtschaft zum Wasser (seine Hydratationsenergie) ist. Säuren laden durchweg stärker auf, als es die entsprechenden Salze tun. Die Resultate der elektrometrischen Messungen stimmen mit den Resultaten der Oberflächenspannungsmessungen wässriger Lösungen vollkommen überein: die Salze, die die grösste Aufladung der Wasseroberfläche bewirken, erhöhen die Oberflächenspannung des Wassers am wenigsten, dringen also in die Oberflächenschicht am stärksten ein.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist im Karpow-Institut für Chemie des obersten Volkswirtschaftsrates ausgeführt worden. Dem Direktor dieses Instituts, Herrn Prof. A. Bach, möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank für sein lebenswürdiges Entgegenkommen aussprechen.

¹⁾ Phil. Mag. (6) 27, 297; 28, 367 (1914).

²⁾ Siehe z. B. Coehn, Kontaktpotentiale, Erg. d. exakten Naturwiss. I. Bd. (1922).