

Phasengrenzkräfte an der Trennungsfläche gasförmig | flüssig.

III. Teil. Elektrische Eigenschaften monomolekularer Schichten von unlöslichen Substanzen.

Von

A. Frumkin.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 4. 25.)

Die Kenricksche Methode zur Bestimmung des Potentialsprunges an der Trennungsfläche gasförmig | flüssig¹⁾ gibt für Lösungen sehr brauchbare Resultate, solange das Adsorptionsgleichgewicht in der untersuchten Lösung sich genügend schnell einstellt; fordert aber diese Einstellung einen grösseren Zeitraum, oder haben wir eine Oberfläche vor uns, die nur im ruhenden und nicht im fließenden Zustande untersucht werden kann, so ist diese Methode nicht verwendbar. Da es mir aber darauf ankam, meine Untersuchungen über die elektrischen Eigenschaften der Oberflächenschichten auch auf die höheren Glieder der homologen Reihen auszudehnen, so bemühte ich mich, eine in allen Fällen brauchbare Methodik auszuarbeiten. Es kam dabei zuerst eine Anordnung zur Verwendung, in welcher das Potential in dem Raume über der untersuchten Flüssigkeit mittels eines durch ein kleines Gasflämmchen angeheizten Platindrahtes bestimmt wurde. Mit dieser Anordnung, die ich a. a. O. schon beschrieben habe²⁾, lassen sich Messungen mit Lösungen ausführen, die mit den nach der Kenrickschen Methode erhaltenen Resultaten vergleichbare Zahlen ergeben (siehe

¹⁾ Siehe I. und II. Teil dieser Arbeit, Zeitschr. f. physik. Chemie **109**, 34 und **111**, 190 (1924).

²⁾ Nature, 2. August 1924; Kolloidzeitschr. **35**, 340 (1924).

weiter unten); auch mit unlöslichen Schichten kann man definierte Effekte beobachten, aber nur solange, als die Schichten die Oberflächenspannung des Wassers noch merklich vermindern. Ist die Dichte der Oberflächenschicht so klein, dass die Oberflächenspannung nicht mehr beeinflusst wird, was bei Oleinsäure bekanntlich eintritt, wenn die Oberfläche mit Oleinsäuremolekülen etwa halb gesättigt ist, so verschwindet der elektrische Effekt. Weitere Versuche zeigten, dass die Erklärung dieses Verhaltens in den Luftströmungen zu suchen ist, die von der Flamme kommen und die Ölschicht von der Oberfläche wegblasen. Ihre Wirkung wird selbstverständlich desto stärker ausgesprochen

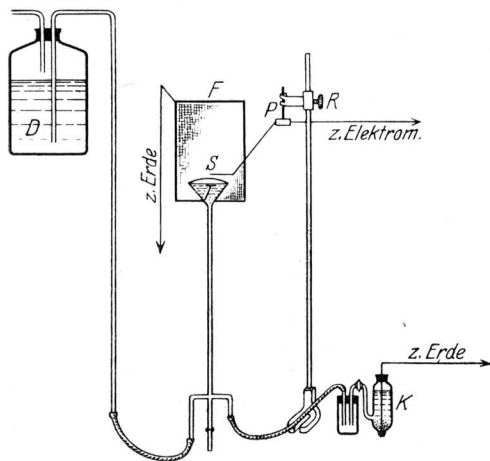


Fig. 1.

sein, je weniger die Ölschicht die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigt, kann aber auch bei merklichen Erniedrigungen nicht vernachlässigt werden. Es erwies sich also auch diese Methode im Falle unlöslicher Substanzen als ungenügend. Brauchbare Resultate erhielt ich schliesslich bei der Anwendung von Sonden, auf deren Oberfläche einige Körnchen eines Ioniumpräparates mit Schellack befestigt waren¹⁾. Die Anordnung ist auf Fig. 1 schematisch abgebildet. Die mit dem

Ioniumpräparat bedeckte Platinsonde *S* befand sich während der Messung in einer Höhe von 2 bis 3 mm über der Wasseroberfläche im paraffinierten Trichter *T*. Die Sonde war auf einer Paraffinscheibe *P* be-

¹⁾ Als diese Arbeit schon fast vollendet war, erschien die äusserst sorgfältige und ausführliche Arbeit von Guyot, *Ann. d. physique* (10) **2**, 501 (1924), welcher sich mit derselben Frage befasst hat und sich einer ähnlichen Methodik bediente (Guyot bestimmt die P. D. zwischen einer mit der radioaktiven Substanz bedeckten Metallscheibe und der Wasseroberfläche). Die von mir erhaltenen Resultate stimmen im grossen und ganzen mit den Beobachtungen von Guyot überein; Guyot hat aber nur unlösliche Substanzen (Säuren und Fette) untersucht, so dass die Frage über den Zusammenhang zwischen den Erscheinungen, die bei den niedrigeren Gliedern und denen, die bei den höheren Gliedern beobachtet werden, bei ihm unerörtert geblieben ist. Eine vorläufige Mitteilung von Guyot [*Compt. rend.* **159**, 307 bis 311 (1914)], deren Kenntnis mir viel Mühe bei der Ausarbeitung der Methode gespart hätte, war mir leider früher entgangen.

festigt, welche mittels der Schraube R gehoben und gesenkt werden konnte, und mit dem isolierten Quadrantenpaare eines Quadrantenelektrometers verbunden. Die Wasseroberfläche in T konnte durch Nachfliessenlassen von Wasser aus der Zehnliterflasche D nach jedem Versuche beliebig erneuert werden. Das Wasser in T wurde mittels der Kalomelelektrode K zur Erde abgeleitet; zwischen Kalomelelektrode und Erde konnte man noch mittels einer potentiometrischen Anordnung, die auf der Zeichnung nicht abgebildet ist, eine beliebige elektromotorische Kraft einschalten. Die Sonde wurde von oben mittels des geerdeten Drahtnetzzyllinders F elektrostatisch geschützt. Die Messungen werden wie folgt ausgeführt: Zunächst öffnet man den Hahn und lässt das Wasser aus D einige Zeit fließen. Dann wird der Hahn geschlossen und nach 2 Minuten das Potential der Sonde am Elektrometer abgelesen. Werden jetzt auf die Wasseroberfläche einige Tropfen einer Lösung der untersuchten Substanz in Petroläther gebracht, so muss man, um den beobachteten Elektrometerausgang zu kompensieren, zwischen Kalomelelektrode und Erde eine bestimmte EMK einschalten, deren Grösse uns die Veränderung des Potentialsprungs an der Trennungsfläche Wasser | Luft angibt. Wenn man statt den Ausgang auf diese Weise zu kompensieren, den Effekt aus dem Elektrometerausgang direkt berechnet, so bekommt man zu kleine Werte, da die Sonde nicht die ganze Veränderung des Potentialsprungs an der Oberfläche, sondern nur etwa 93% bis 97% angibt. Die Petrolätherlösung enthielt meistens etwa 20 bis 30 mg unlöslicher Substanz pro 50 ccm Lösung; sie wurde mittels einer Kapillarpipette aufgetragen, wobei ein Tropfen $\frac{1}{280}$ ccm Lösung entsprach. Die Grösse der Wasseroberfläche in T betrug 47.7 qcm. Aus diesen Daten konnte die Menge Γ der aufgebrachten Substanz in Molen pro qcm leicht berechnet werden.

Die Konstanz der Elektrometereinstellung hängt von drei Faktoren ab: 1. Von zufälligen Schwankungen, herrührend vom unvollständigen elektrostatischen Schutz; 2. von der Konstanz des Eigenpotentialsprungs an der Oberfläche der Sonde; 3. von der Konstanz des Potentialsprungs an der Flüssigkeitsoberfläche. Die Grösse der zufälligen Schwankungen betrug bei dieser Anordnung etwa 2 bis 3 Millivolt. Um ihren Einfluss möglichst auszuschalten wurden immer 6 Beobachtungen in Abständen von 10 Sekunden gemacht und ein Mittelwert genommen. Misst man das Potential über einer reinen Wasseroberfläche mittels derselben Sonde an verschiedenen Tagen, so bekommt man Werte, die nicht ganz konstant sind. Die Veränderung binnen 24 Stunden kann 30 bis 50 Millivolt betragen. Diese Veränderung kann nur von der Veränderung

des Potentialsprungs an der Oberfläche Sonde | Luft (zum Teil auch an der Oberfläche des Drahtnetzes) herrühren. Um ihren Einfluss auszuschalten, wurde vor und nach jeder Messung der einer reinen Wasseroberfläche entsprechende Ausschlag des Elektrometers neu bestimmt. Die grösste Schwierigkeit ergibt die Änderung des Potentialsprungs der Wasseroberfläche infolge ihrer Verunreinigung. Beobachtet man eine reine Wasseroberfläche im Trichter *T*, so sieht man, dass die P. D. Luft | Lösung allmählich immer positiver wird, wie beim Aufbringen einer Fettschicht. Eine Vorstellung von diesem Effekte gibt Tabelle 1; in der ersten Spalte sind die Zeiten, in der zweiten die entsprechenden Elektrometerschläge in Millivolt angegeben.

Tabelle 1.

Zeit	Elektrometerschlag in Millivolt	Zeit	Elektrometerschlag in Millivolt
Oberfläche erneuert			
1 Uhr 37 Min.	— 77.5	2 Uhr 15 Min.	— 76.4
1 „ 39 „	— 76.8	2 „ 19 „	— 77.8
1 „ 41 „	— 77.5	2 „ 31 „	— 76.1
1 „ 43 „	— 76.8	2 „ 43 „	— 73.0
1 „ 45 „	— 76.1	2 „ 52 „	— 70.9
1 „ 48 „	— 74.7	Oberfläche erneuert	
1 „ 52 „	— 71.9	2 „ 58 „	— 77.5
1 „ 54 „	— 74.4	3 „ 1 „	— 76.4
1 „ 56 „	— 73.8	3 „ 8 „	— 75.8
1 „ 59 „	— 72.5	3 „ 16 „	— 71.8
2 „ 10 „	— 69.7	3 „ 21 „	— 68.5
		3 „ 28 „	— 66.0

Die Veränderung der P. D. binnen einer Stunde beträgt im Durchschnitt etwa 15 Millivolt. Ich habe eine ganze Reihe Versuche angestellt zu dem Zwecke, diese Erscheinung zu beseitigen. Es wurde zunächst der Einfluss der Gefässwände bei verschiedener Vorbehandlung untersucht, aber auch in Porzellan und Glasgefässen, die auf das sorgfältigste mit heisser Chromschwefelsäure gereinigt waren, beobachtete man dieselbe Erscheinung. Auch ein Ersatz des gewöhnlichen destillierten Wassers durch mit Permanganat destilliertes Leitfähigkeitswasser blieb erfolglos. Die Verunreinigungen müssen also dem Staube der Luft entstammen. Leider liess sich die ganze Apparatur nur schwer ganz luftdicht machen, ein teilweiser Luftabschluss brachte aber nicht viel Nutzen. Ich musste mich deshalb auf Versuchsserien beschränken, deren Dauer 20 bis 30 Minuten nicht überstieg¹⁾.

¹⁾ In der vorangehenden Abhandlung „Die Kapillarkurve der höheren Fettsäuren usw.“ sind Oberflächenspannungsmessungen an Laurinsäurelösungen beschrieben, bei denen die Versuchsdauer mehrere Stunden, ja bis 24 Stunden betrug; dessen unge-

Die Messungen mit unlöslichen Substanzen können nur dann ausgeführt werden, wenn die ganze Oberfläche von einer gleichmässigen Schicht konstanter Dicke bedeckt ist. Ist dieses nicht der Fall, haben wir etwa eine Substanz wie Stearinsäure vor uns, die bei Zimmertemperatur „kondensierte“ Schichten bildet, welche sich nur wenig ausdehnen können, so bekommen wir beim Aufbringen einer ungenügenden Menge Stearinsäure Flecke, die nur einen Teil der Wasseroberfläche bedecken, und unter dem Einflusse von Luftströmungen usw. ihren Platz ständig wechseln. In diesem Falle zeigt das Elektrometer zeitlich sich schnell verändernde Potentialwerte an, auch durch Verschieben der Sonde kann man eine Veränderung des Potentials hervorrufen. Schichten solcher Substanzen wie Oleinsäure, die bei Zimmertemperatur schon einphasig sind, die aber, solange die Dichte einen gewissen Grenzwert nicht übersteigt, die Oberflächenspannung nur wenig erniedrigen, erweisen sich auch nach dieser Methode als zeitlich und räumlich inhomogen; bei der ausserordentlich grossen Kompressibilität der Schicht genügen die unvermeidlichen Luftströmungen und Temperaturschwankungen, um grosse Veränderungen der Schichtdichte hervorzurufen. Daher sind solche Substanzen, die wie die Ester auch bei kleinen Schichtdichten die Oberflächenspannung merklich erniedrigen¹⁾, zu Messungen bei kleinen Dichten mehr geeignet. Im folgenden sind nur zeitlich streng konstante Potentialwerte berücksichtigt worden. Hat man es mit genügend leicht löslichen Substanzen zu tun und will man die Sonde verwenden, so ist es vorteilhaft, statt der beschriebenen Apparatur die Kenricksche Anordnung (I. Teil, Fig. 1) zu benutzen, wobei man statt der Wassertropfelektrode (auf der Figur l_2) die Sonde in den von der untersuchten Flüssigkeit umspülten zylindrischen Raum einführen kann. Die in der letzten Spalte der Tabelle 2 angegebenen Zahlen sind auf diese Weise erhalten worden.

Ich führte zuerst eine Reihe von Messungen aus, um die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Zahlen zu vergleichen. Die Resultate dieser Messungen sind in Tabelle 2 angeführt. Die Zahlen

achtet war von diesen Schwierigkeiten nichts zu merken. Wenn die Oberflächenspannungsmethode gegen fettartige Verunreinigungen auch viel weniger empfindlich ist als die Methode der Potentialbestimmung, so ist dieser Unterschied in dem Verhalten der Wasseroberflächen zum Teil sicher reell. Er lässt sich wahrscheinlich dadurch erklären, dass die erwähnten Versuche im Jahre 1920 in einem sehr grossen Laboratoriumsraume, wo weder geheizt noch gearbeitet wurde, die jetzt beschriebenen Messungen aber unter normalen Laboratoriumsverhältnissen, überdies bei ziemlich schlechter Ventilation, ausgeführt wurden.

¹⁾ Adam, Proc. Roy. Soc. A **101**, 522 (1922).

der ersten Spalte sind mit der Kenrickschen Anordnung, die der zweiten mittels der Glüh elektrode, die der dritten mittels der radio-aktiven Sonde gemessen worden.

Tabelle 2.

		I	II	III
Trichloressigsäure . . .	0.05 norm.	— 57	— 49	—
	0.122 "	— 124	—	— 128
	0.130 "	— 132	— 133	—
	0.25 "	— 220	—	— 207
	0.30 "	— 250	— 233	—
	0.50 "	— 341	—	— 325
	0.52 "	— 352	— 338	—
	1.20 "	— 444	— 440	—
Essigsäure	0.303 "	79	—	80
	0.607 "	123	—	117
	2.56 "	227	—	213
	8.0 "	284	294	—
Buttersäure	0.0151 "	60	55	—
	0.0302 "	118	115	—
	0.42 "	330	312	—
Capronsäure	0.0024 "	124	—	126
	0.0048 "	195	—	192
	0.0069 "	230	213	—
	0.048 "	332	—	298
	0.069 "	339	325	—
Benzoessäure	0.0123 "	126	—	120
	0.0247 "	312	—	305
	0.0255 "	319	306	—
Trichloressigsäures Kalium	0.132 "	— 71	—	— 67
	0.52 "	— 146	—	— 121
Rhodankalium	2.78 "	— 106	— 98	—

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, stimmen die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate gut überein, womit die physikalische Realität dieser P. D. wohl als endgültig bewiesen angesehen werden kann. Allerdings sind die mit der Sonde und der Glüh elektrode erhaltenen Zahlen im Durchschnitt um etwa 5% kleiner als die Zahlen, die die Kenricksche Methode ergibt. Eine Erklärung dieser systematischen Abweichung, die wohl ausserhalb der Fehlergrenze liegt, bleibt noch aus, vielleicht spielt hier die Ionisation der Luft eine Rolle. — Wir wollen jetzt zu den Resultaten übergehen, die mit Hilfe der auf der Fig. 1 abgebildeten Anordnung erhalten wurden. Die bei diesen Messungen benutzten Präparate waren beste Kahlbaum-sche Marken, mit Ausnahme des Heptadecylamins, das aus Stearin-säureamid nach Jeffreys¹⁾ dargestellt wurde. Die Temperatur schwankte in den Grenzen von 15° bis 20°.

¹⁾ Amer. Chem. Journ. **22**, 31.

1. Fettsäuren.

Heptylsäure. Maximaleffekt auf 0.01 norm. HCl (durch Aufbringen eines Tropfens auf die Oberfläche) 332.

Caprylsäure. Maximaleffekt auf 0.01 norm. HCl (wie Heptylsäure) 334.

Abhängigkeit von der Konzentration (alle Lösungen waren 0.01 norm. bezüglich HCl).

$10^3 c$	ϵ
0.064	24
0.096	55
0.128	108
0.255	193
0.800	255
1.600	290
3.19	327

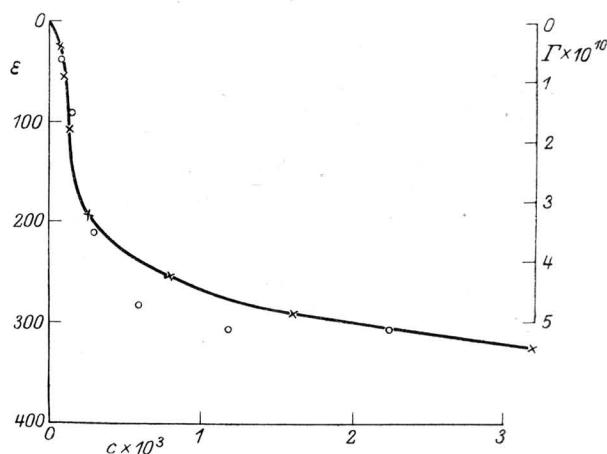


Fig. 2.

Die erhaltenen Zahlen haben zur Konstruktion der ϵ , c -Kurve (ϵ -P. D. Luft | Oberfläche, auf die P. D. Luft | reines Wasser bezogen, in Millivolt) auf Fig. 2 gedient (Kreuze). Daneben sind die nach der aus Oberflächenspannungsmessungen abgeleiteten Adsorptionsformel für Caprylsäure¹⁾ berechneten Γ -Werte aufgetragen (Kreise, Massstab rechts). Der Parallelismus im Gange beider Kurven tritt deutlich hervor; an der ϵ , c -Kurve kann man den Wendepunkt, der für das Auftreten von Attraktionskräften charakteristisch ist, sehr gut beobachten (man vergleiche mit der Propionsäurekurve, II. Teil, Fig. 1).

¹⁾ Siehe die vorangehende Abhandlung.

Caprinsäure. Maximaleffekt auf 0.01 norm. KCl (durch Aufbringen eines Kryställchen auf die Oberfläche) 329.

Die genaue Aufnahme einer ϵ , c -Kurve für Caprinsäure gelang unter den beschriebenen Versuchsbedingungen nur schlecht, weil die beobachteten Effekte mit der Zeit allmählich anstiegen; bei mittleren Konzentrationen war auch nach 1 Stunde die Einstellung nicht konstant. Der Einfluss von fremden Verunreinigungen, der sich beim reinen Wasser bemerkbar macht, muss hier erst recht zum Vorschein kommen, denn wird ein Teil der Wasseroberfläche von einer unlöslichen Verunreinigung bedeckt, so muss der entstehende Fleck auf Kosten von Caprinsäuremolekülen der Lösung weiter wachsen. Immerhin konnte man feststellen, dass die Caprinsäure eine ϵ , c -Kurve mit einem noch stärker als bei der Caprylsäurekurve ausgesprochenen Wendepunkte ergibt.

Laurinsäure. Maximaleffekt auf 0.01 norm. HCl (wie bei Caprinsäure) 319.

Bringt man eine bestimmte Menge in Petroläther gelöster Laurinsäure auf die Wasseroberflächen, so verschwindet die aufgebrachte Schicht wegen der geringen Löslichkeit der Laurinsäure nur ziemlich langsam, so dass man den langsam abfallenden Elektrometerausschlag stundenlang beobachten kann. Immerhin lässt sich eine genaue ϵ , Γ -Kurve mit Laurinsäure noch nicht aufnehmen. — Aus den angeführten Zahlen sieht man, dass die Maximaleffekte für die Säuren mit 8 bis 12 C -Atomen in den Grenzen 320 bis 335 liegen, während nach der Kenrickschen Methode für die Säuren mit 4 bis 6 C -Atomen im II. Teil (S. 200) ein Maximaleffekt gleich 350 gefunden wurde. Bedenkt man noch, dass die Kenricksche Methode um etwa 5% höhere Werte ergibt als die Sondenmethode, so kann man behaupten, dass der Maximaleffekt von Buttersäure bis zur Laurinsäure sich nicht merklich verändert. Nun habe ich gezeigt¹⁾, dass auch die der Sättigung entsprechenden Grössen Γ für diese Säuren praktisch denselben Wert und zwar $5.4 \cdot 10^{-10}$ Mol pro Quadratcentimeter haben (speziell über die Verhältnisse bei Laurinsäure siehe auch in der nächsten Abhandlung). Wir kommen also zu dem Schlusse, dass das Verhältnis $\epsilon : \Gamma$ für alle Säuren von Buttersäure bis zur Laurinsäure fast denselben Wert hat (im Durchschnitt $65 \cdot 10^{10}$), dass also bei der Verlängerung der Kohlenstoffkette von 4 bis zu 12 Kohlenstoffatomen das Moment der $O-C$ -Bindung fast konstant bleibt (wahrscheinlich nimmt es von Buttersäure

¹⁾ Loc. cit.

bis zur Laurinsäure etwa um 10% ab; für eine genauere Entscheidung sind die Γ -Werte bei den höheren Gliedern zu unsicher).

Myristinsäure. Die Löslichkeit der Myristinsäure ist so gering, dass man die ε , Γ -Kurve schon gut aufnehmen kann (Fig. 3, Kurve II).

Auf 0.01 norm. HCl .

$10^{10} \Gamma$	ε
3.53	163
4.24	201
4.94	242
5.65	282
6.35	316
7.06	354
7.77	382
8.47	381
9.18	382

Wie aus der Kurve ersichtlich ist, steigen die ε -Werte nur solange, bis die Oberflächenschicht mit Myristinsäure gesättigt ist; weiteres Aufbringen von Myristinsäure verursacht, wie das zu erwarten war, keine Änderung der P. D. an der Flüssigkeitsoberfläche. Der Sättigungszustand entspricht einem $\Gamma = 7.6 \cdot 10^{-10}$, während aus den Daten von Adam¹⁾ man einen $7.9 \cdot 10^{-10}$ gleichen Wert findet. Der entsprechende elektrische Maximaleffekt ist gleich 382. Bringt man auf eine reine Oberfläche einige Kryställchen Myristinsäure, so beobachtet man Effekte, die hinter diesem Maximaleffekte etwas zurückstehen.

Palmitinsäure. Maximaleffekt auf 0.01 norm. HCl (Petrolätherlösung im Überschuss) 390. Bringt man auf eine reine Oberfläche bei Zimmertemperatur feste Palmitinsäure, so beobachtet man keinen elektrischen Effekt, die Palmitinsäureschicht breitet sich also nicht freiwillig aus.

Stearinsäure. Maximaleffekt auf 0.01 norm. HCl (wie Palmitinsäure) 385.

Cerotinsäure. Desgleichen, 290.

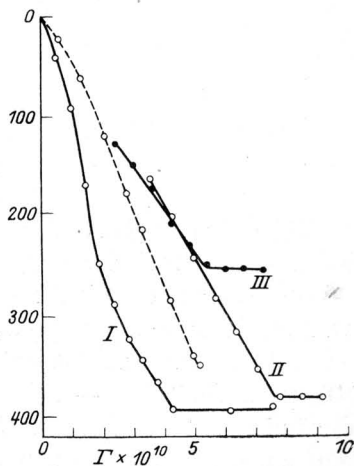


Fig. 3.

¹⁾ Proc. Roy. Soc. A **101**, 517 (1922).

Die drei Säuren mit 14, 16 und 18 *C*-Atomen ergeben also gleiche Aufladungen wie sie nach Adam im Sättigungszustande auch gleiche Γ -Werte haben. Das Verhältnis $\varepsilon : \Gamma$ ist jetzt aber merklich kleiner, als bei den niedrigeren Gliedern und beträgt etwa $50 \cdot 10^{10}$. Die starken Attraktionskräfte, die eine dichtere Packung und dementsprechend eine Vergrößerung des Γ -Wertes hervorrufen, verkleinern also die Grösse des elektrischen Moments pro adsorbiertes Molekül (Deformation der Elektronenbahnen?). Die gleiche Erscheinung wird auch in anderen homologen Reihen beobachtet. Um diese Verhältnisse zu veranschaulichen, ist auf Fig. 3 (punktiert) eine ε, Γ -Kurve für Buttersäure aufgezichnet, wobei die Γ -Werte aus der Oberflächenspannungskurve nach Gibbs berechnet wurden (siehe II. Teil, S. 204).

Bei Cerotinsäure ist die Grösse des elektrischen Effektes noch kleiner, vielleicht sind aber diese Schichten nicht mehr ganz stabil. Oleinsäure auf 0.01 norm. *HCl* (Fig. 3, Kurve III).

$10^{10} \Gamma$	ε
2.4	128
3.0	149
3.6	173
4.2	208
4.8	231
5.4	249
6.0	254
6.6	253
7.2	255

Die Oleinsäurekurve fällt mit der Myristinsäurekurve fast zusammen, der kleinere Wert des Maximaleffekts wird nur durch den kleineren Γ -Wert bestimmt. Die Grösse der durch die Säuren bewirkten Aufladungen hängt von dem p_H der Lösungen ab. Auf destilliertem Wasser beobachtet man mit Oleinsäure einen Maximaleffekt gleich 85, auf 0.01 norm. *NaOH* = - 108. Im letzten Falle verschwindet der Effekt allmählich mit der Zeit, weil die entstehende Seife sich löst. Bringt man auf die Oberfläche von Wasser *K*-Oleat, so beobachtet man auch negative Aufladungen von derselben Grössenordnung (- 135). Die Verhältnisse liegen hier ganz wie bei den löslichen Säuren (II. Teil, S. 207); die durch die Adsorption des Säureanions bedingte negative Aufladung superponiert sich mit der durch die Orientierung des Säuremoleküls bedingten positiven und der Einfluss des ersten Faktors überwiegt bei steigender Alkalinität den Einfluss des zweiten.

Elaidinsäure. Maximaleffekt auf 0.01 norm. *HCl* (Kriställchen) 239, also von Oleinsäure nur unwesentlich verschieden.

α -Bromstearinsäure. Maximaleffekt auf 0.01 norm. *HCl* (Petroleumätherlösung im Überschuss) 221. Der negativierende Einfluss des Bromatoms äussert sich auch hier in einer Verkleinerung des Verhältnisses $\varepsilon : \Gamma$ (den dem Sättigungszustande entsprechenden Γ -Wert bestimmte ich zu $5.3 \cdot 10^{-10}$), man sieht aber, dass der Einfluss des Halogenatoms mit steigender Länge der Kette stark abnimmt: während man bei α -Chlor- und α -Jodessigsäure starke negative Aufladungen beobachtet, ladet α -Chlorpropionsäure nicht merklich auf (II. Teil, S. 193—194 und 207) und α -Bromstearinsäure gibt eine ganz beträchtliche positive Aufladung.

Ester und Glyceride.

Oleinsaures Äthyl auf 0.01 norm. *HCl* (Fig. 3, Kurve I).

$10^{10} \Gamma$	ε
0.47	41
0.94	92
1.41	109
1.88	248
2.35	288
2.82	323
3.29	344
3.76	366
4.23	393
6.41	395
7.52	391

$\varepsilon : \Gamma$ im Sättigungszustande gleich $95 \cdot 10^{10}$. Bringt man auf eine mit oleinsauerm Äthyl gesättigte Oberfläche ein Tröpfchen Oleinsäure, so wird das oleinsäure Äthyl von der Oleinsäure verdrängt und das Elektrometer geht auf den Oleinsäurewert zurück.

Triolein auf 0.01 norm. *HCl* oder 0.01 norm. *KCl*.

$10^{10} \Gamma$	ε
1.17	274
1.47	307
1.76	341
2.05	341
2.34	338

$\varepsilon : \Gamma$ pro Kohlenstoffkette $67 \cdot 10^{10}$.

Tripalmitin. Maximaleffekt auf 0.01 norm. *HCl* (Petrolätherlösung im Überschuss) 604, woraus sich ein pro Kohlenstoffkette etwa $80 \cdot 10^{10}$ gleicher $\varepsilon : \Gamma$ -Wert berechnen lässt.

Die $\varepsilon : \Gamma$ -Werte der Ester und Glyceride liegen höher als die der entsprechenden Säuren, wie das auch bei den löslichen Körpern der

Fall ist (II. Teil, S. 200), aber beträchtlich niedriger als die $\varepsilon : \Gamma$ -Werte der löslichen Ester (z. B. Äthylacetat $\varepsilon : \Gamma = 136 \cdot 10^{10}$, II. Teil, S. 204). Wir haben hier wahrscheinlich dieselbe Erscheinung wie in der Säurereihe vor uns; möglicherweise spielt hier noch der Umstand eine Rolle, dass die durch die Attraktion der langen Ketten verursachte dichtere Packung die Orientierung der kürzeren Kette hemmt. Dementsprechend zeigt eine gesättigte Schicht von stearinsäurem Propyl, wo die Verhältnisse für die Orientierung der Propylkette besonders ungünstig sind, einen Effekt von nur 372, also nicht grösser als bei Stearinsäure.

Alkohole.

Cetylalkohol. Maximaleffekt auf 0.01 norm. *HCl* (Petrolätherlösung im Überschuss) 411.

Myricilalkohol, desgleichen, 373.

Die Verhältnisse in der Alkoholreihe scheinen also ähnlich wie in der Fettsäurenreihe zu liegen.

Amide, Amine.

Stearinsäureamid. Maximaleffekt auf 0.01 norm. *HCl* (Petrolätherlösung im Überschuss) 410.

Heptadecylamin. Maximaleffekt auf 0.01 norm. *NaOH* (Petrolätherlösung im Überschuss) 462; auf 0.01 norm *HCl* 691; auf 0.0001 norm. *HCl* etwa 905; auf Leitfähigkeitswasser 855.

Auf 0.01 norm. *HCl*.

$10^{10} \Gamma$	ε
0.04	19
0.08	28
0.40	83
0.79	126
1.58	209
2.27	273
3.15	329
3.94	384
4.73	524
5.52	599
6.30	644
7.09	670

Die Kurve zeigt bei $\Gamma = 4 \cdot 10^{-10}$ einen Knick, der in allen Beobachtungsreihen immer wieder hervortrat. Eine Erklärung für diese Erscheinung bleibt noch aus. Der Maximaleffekt auf 0.01 norm. *NaOH* ist grösser als der bei den Säuren und Alkoholen auf 0.01 norm. *HCl* beobachtete; der Unterschied ist aber nicht so gross wie bei den löslichen Gliedern (II. Teil, S. 209). Geht man von 0.01 norm. *NaOH* zu

0.01 norm. HCl über, so beobachtet man eine starke Erhöhung des Effektes, weil in diesem Falle das Adsorptionspotential des Kations dem Orientierungspotential gleichgerichtet ist (die Verhältnisse liegen gerade umgekehrt wie bei den Säuren). Die Adsorption des Kations ergibt eine diffuse Doppelschicht, deren Moment pro adsorbiertes Molekül desto grösser ist, je kleiner die Ladungsdichte und die Konzentration der Lösung sind. Dementsprechend steigt der Maximaleffekt noch mehr beim Übergang von 0.01 norm. HCl zu 0.0001 norm. HCl ; der hier beobachtete 0.9 Volt gleiche Wert ist der grösste, der bis jetzt konstatiert wurde. Prinzipiell könnte man aus einem Salze, das aus einem löslichen und einem unlöslichen, aber adsorbierbarem Ion besteht, auf einer genügend elektrolytarmen Flüssigkeit eine Doppelschicht mit einem beliebig grossen Potentialsprunge erzeugen. Der diffuse Charakter der Heptadecylaminhydrochloriddoppelschicht erklärt auch das Auftreten von sehr hohen $\epsilon : \Gamma$ -Werten am Anfange der Kurve (bis zu $500 \cdot 10^{10}$), wo die Bedingungen für die Ausbildung einer besonders diffusen Struktur realisiert sind. Die Grösse des Verhältnisses $\epsilon : \Gamma$ erlaubt den Nachweis von ausserordentlich kleinen Mengen der Base: $5 \cdot 10^{-10}$ g pro Quadratcentimeter geben noch einen sehr gut messbaren Effekt von 10 Millivolt. Die Schichten auf 0.01 norm. HCl sind zeitlich nur wenig veränderlich, auf 0.0001 norm. HCl lösen sie sich aber ziemlich schnell auf.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Methode beschrieben, die die Messung des Potentialsprungs an der Oberfläche Luft | monomolekulare Schichten unlöslicher Substanzen bequem gestattet und die im Falle von löslichen Substanzen mit denen nach der Kenrickschen Methode gewonnenen übereinstimmende Resultate ergibt. Die nach dieser Methode ausgeführten Messungen zeigen, dass auch die bei den höheren Gliedern der homologen Reihen beobachteten elektrischen Effekte sich auf Grund der Langmuirschen Orientierungsvorstellungen deuten lassen, dass aber die pro Molekül beobachteten Effekte in diesem Falle etwas kleiner sind als bei den niedrigeren Gliedern.

Herrn Prof. Dr. R. Pohl in Göttingen möchte ich für den Hinweis auf die Verwendung des Ioniums, Herrn Dr. G. Landsberg für die Überlassung des Ioniumpräparats und Herrn Dr. S. Medwedjew für die Herstellung des Heptadecylamins meinen wärmsten Dank aussprechen.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie.

April 1925.