

Über die Beeinflussung der Adsorption von Neutralkmolekülen durch ein elektrisches Feld.

Ein Beitrag zur Theorie der Elektrokapillarkurven.

Von A. Frumkin in Moskau.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 11. Dezember 1925.)

Es wird eine quantitative Theorie der Beeinflussung der Adsorption von Neutralkmolekülen durch das elektrische Feld an der Oberfläche entwickelt, die die Deutung der Form der in Gegenwart von kapillaraktiven organischen Substanzen beobachteten Elektrokapillarkurven gestattet.

Wie Gouy¹⁾ zuerst beobachtet hat, haben die in Gegenwart von kapillaraktiven organischen Substanzen aufgenommenen Elektrokapillar-

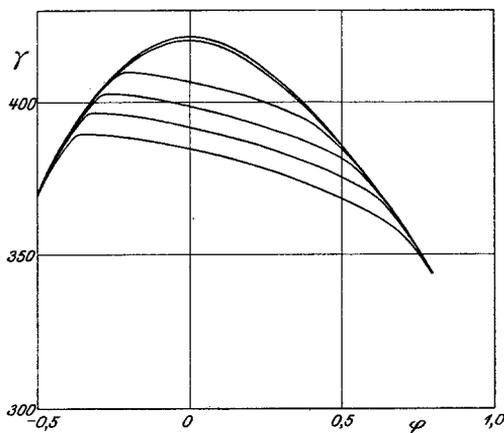


Fig. 1.

kurven eine sehr charakteristische Form. Als typisches Beispiel können wir die Elektrokapillarkurven von tertiärem Amylalkohol anführen, welcher von Gouy und später von mir²⁾ ausführlich untersucht worden ist. In Fig. 1 sind die nach meinen Messungen aufgezeichneten Kurven angegeben. Die höchstliegende Kurve bezieht sich auf die Grundlösung,

n-NaCl, die nachfolgenden Kurven sind mit Lösungen erhalten worden die außer n-NaCl tertiären Amylalkohol in folgenden Konzentrationen enthielten: $c = 1/100, 1/20, 1/10, 2/10, 4/10$ Mol/Liter. Die Ordinaten geben die mit einem Kapillarelektrometer nach Gouy³⁾ gemessenen Grenzflächenspannungen der Trennungsfäche Quecksilber/Lösung γ (in absoluten Einheiten), die Abszissen die Potentialdifferenz zwischen Lösung und Quecksilber ϕ (in Volt) an, wobei die Potentialdifferenz im Maximum

¹⁾ Ann. chim. phys. (8) 8, 294, 1908.

²⁾ Kapillarelektische Erscheinungen und Elektrodenpotentiale, S. 152. Odessa 1919 (russ.)

³⁾ Ann. chim. phys. (7) 29, 148, 1903.

der Kurve der Grundlösung gleich Null gesetzt wurde. Wie ersichtlich, erleidet die ursprüngliche annähernd parabolische Kurve in Gegenwart des Alkohols eine tiefgehende Deformation, indem die Grenzflächen-
spannung durch den Alkohol erniedrigt wird. Charakteristisch für die
Gestalt der deformierten Kurve ist dabei, 1. daß diese Erniedrigung bei
genügend großen Absolutwerten von φ auf Null herabsinkt, so daß die
deformierten Kurven mit der undeformierten schließlich zusammenfallen,
2. daß die Richtungsänderung der deformierten Kurven sich in einem
sehr engen Intervall vollzieht, so daß man von richtigen Knickpunkten
sprechen kann. Diese Knickpunkte sind um so schärfer ausgeprägt, je
höher die Konzentrationen der kapillaraktiven Substanz und des Elek-
trolyten¹⁾ sind; in einer homologen Reihe werden die Knickpunkte
desto ausgesprochener, je größer die Zahl der C-Atome im Molekül ist²⁾.
Die Eigentümlichkeiten
der Amylalkoholkurven
findet man bis auf wenige
Ausnahmen auch bei
anderen Substanzen, die
in sehr großer Zahl
von Gouy untersucht
worden sind, wieder. Die
Lage des Maximums, die
Neigung im mittleren
Teile der Kurven
können allerdings sehr
verschieden sein, die
Richtungsänderung der
Kurven vollzieht sich

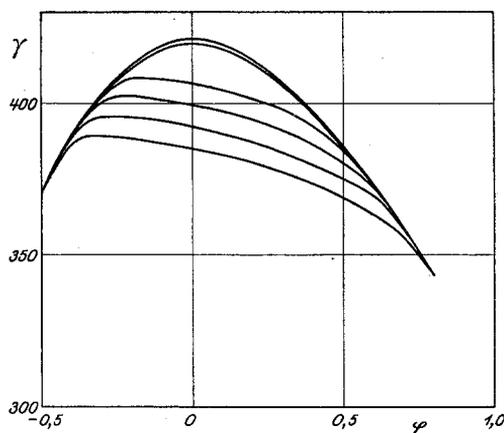


Fig. 2.

auch öfters in einem viel größeren Intervalle, in allen Fällen ist aber die
Erniedrigung der Grenzflächenspannung auf den mittleren Teil der Kurve
beschränkt und die deformierten Kurven schließen sich den Kurven der
Grundlösung bei genügend großen Absolutwerten von φ an. Gouy³⁾ wies
darauf hin, daß dieses Verhalten durch den Antagonismus zwischen dem
Bestehen eines elektrischen Feldes und der Adsorption der Neutralmole-
küle zu erklären ist; es fehlte aber bis jetzt an Versuchen, diese Er-
scheinungen quantitativ zu behandeln und das Auftreten von schroffen

¹⁾ Frumkin, l. c. S. 155.

²⁾ Gouy, Ann. chim. phys. (8) 8, 311, 1906.

³⁾ Ann. de phys. (9) 7, 175, 1917.

Richtungsänderungen rechnerisch zu deuten. Nachfolgende Auseinandersetzungen sollen diese Lücke ausfüllen. Um den Verlauf der deformierten Elektrokapillarkurven vorausberechnen zu können, müssen wir wissen, wie der Adsorptionsvorgang der kapillaraktiven Substanz durch das elektrische Feld beeinflusst wird. Wir wollen zunächst die Abhängigkeit der Adsorptionsarbeit W , d. h. der Arbeit, die beim Übergange eines Mols aktiver Substanz aus dem Innern der Lösung in die Grenzfläche gewonnen wird, von φ feststellen. In Abwesenheit eines elektrischen Feldes sei $W = W_0$. Ist nun φ von Null verschieden, so kommen zwei Glieder dazu, die von φ abhängen. Zunächst einmal muß bei der Adsorption der Moleküle der organischen Substanz gegen die elektrischen Kräfte eine Zusatzarbeit geleistet werden, da diese Moleküle eine kleinere Dielektrizitätskonstante und eine größere Länge als die Wassermoleküle haben. Will man also diese Moleküle in das elektrische Feld der geladenen Hg-Oberfläche statt der Wassermoleküle hineinpressen, so muß Arbeit geleistet werden¹⁾. Ist die Kapazität der Doppelschicht pro Flächeneinheit in Abwesenheit der adsorbierten Moleküle gleich C^2 , und dieselbe Kapazität für eine mit diesen Molekülen gesättigte Oberfläche gleich C' , so beträgt die gegen die elektrischen Kräfte zu leistende Arbeit pro Flächeneinheit

$$\frac{1}{2}(C - C')\varphi^2.$$

Es kommt noch ein Glied hinzu, das von dem Dipolmoment der adsorbierten Moleküle abhängt. Um diesem Rechnung zu tragen, führen wir die Größe φ_N ein; es sei dieses die Potentialdifferenz, die zwischen der Lösung und einer ungeladenen Hg-Oberfläche besteht, wenn letztere vollkommen mit den adsorbierten Molekülen bedeckt ist; diese Potentialdifferenz ist also ausschließlich durch die Orientierung der Moleküldipole bestimmt. Die Existenz der Dipolmomente bedingt nun, wie eine einfache Rechnung zeigt, eine Zusatzarbeit gleich $C'\varphi_N\varphi$. Im ganzen

¹⁾ Setzen wir Wasser zu einer alkoholischen Elektrolytlösung, so werden im Gegenteil die Wassermoleküle vom elektrischen Felde hineingezogen; die Adsorption des Wassers tritt dementsprechend, wie ich zeigen konnte (ZS. f. phys. Chem. 103, 53, 1922), nur bei großen $|\varphi|$ -Werten auf (W_0 ist hier negativ). Das Herauspressen der Moleküle mit der kleineren Dielektrizitätskonstante (l. c.) durch das elektrische Feld an der Oberfläche ist der aussalzenden Wirkung von konzentrierten Elektrolytlösungen, wie sie von der Theorie von Debye gedeutet wird (Phys. ZS. 26, 22 1925), weitgehend analog.

²⁾ Wir nehmen hier an, daß C von φ unabhängig ist; inwieweit dieses gestattet ist, siehe Stern, ZS. f. Elektrochem. 30, 508, 1924.

haben wir, wenn wir mit S die Größe Ns bezeichnen ($N = \text{Avogadro'sche Zahl}$, $s = \text{Flächenbeanspruchung eines adsorbierten Moleküls}$):

$$\left. \begin{aligned} W &= W_0 - \frac{1}{2}(C - C') \varphi^2 S - C' \varphi_N \varphi S = W_0 - \mathcal{A}_e S \\ &+ \frac{1}{2} C' \varphi (\varphi - 2 \varphi_N) S, \end{aligned} \right\} (1)$$

da \mathcal{A}_e , die durch das elektrische Feld verursachte Erniedrigung der Grenzflächenspannung in der Grundlösung, unter der Voraussetzung konstanter Kapazität gleich $\frac{1}{2} C \varphi^2$ ist. Nehmen wir nun an, daß die Zahl der Plätze, die von den adsorbierten Molekülen eingenommen werden, und die Kräfte, die zwischen ihnen wirken, vom elektrischen Felde unabhängig sind, so folgt aus dem Boltzmannschen Verteilungsprinzip, daß die Veränderung der Adsorptionsarbeit um

$$- \mathcal{A}_e S + \frac{1}{2} C' \varphi (\varphi - 2 \varphi_N) S = \Phi S \frac{\varphi S}{eRT}$$

einer Veränderung der Konzentration im Verhältnisse $e^{\frac{\Phi S}{eRT}}$ entspricht. Solange also die Zustandsgleichung der adsorbierten Schicht als vom elektrischen Felde unabhängig betrachtet werden kann, ist die Herstellung einer Potentialdifferenz φ zwischen Lösung und Metall der Verdünnung

der ursprünglichen Lösung im Verhältnisse $e^{\frac{\Phi S}{eRT}}$ gleichbedeutend.

Dieser Beweis läßt sich auch mehr thermodynamisch durchführen. Aus den allgemeinen Gleichungen, die Gibbs gegeben hat, folgt nämlich, wie leicht zu zeigen¹⁾, für die Trennungsfläche Quecksilber/Lösung bei konstanter Elektrolytkonzentration

$$d\gamma = \varepsilon d\varphi - RT \Gamma d \ln c,$$

wo ε die Ladung der Quecksilberoberfläche pro Flächeneinheit und Γ die adsorbierte Menge der aktiven Substanz in Molen/qcm sind, während φ und c die frühere Bedeutung haben. Wir bekommen also

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \ln c} \right)_{\varphi} = - \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi} \right)_c, \quad (2)$$

eine Gleichung, die zuerst von Gouy²⁾ abgeleitet wurde.

Aus (2) folgt

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma} \right)_{\varphi} = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi} \right)_c \left(\frac{\partial \ln c}{\partial \Gamma} \right)_{\varphi} = \left(\frac{\partial \ln c}{\partial \varphi} \right)_{\Gamma}. \quad (3)$$

Unter den Voraussetzungen, die wir früher gemacht haben, ist nun

$$\varepsilon = -C(1 - \Gamma S) \varphi - C' \Gamma S (\varphi - \varphi_N) \quad (4)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma} = (C - C') \varphi S + C' \varphi_N S.$$

¹⁾ Frumkin, ZS. f. phys. Chem. **103**, 56, 1922.

²⁾ Ann. de phys. (9) **7**, 134, 1917.

Führen wir diesen Ausdruck in (3) ein, so bekommen wir nach Integration für den Logarithmus des Verhältnisses zweier c -Werte, die einem gleichen Γ -Werte entsprechen,

$$|\ln c|_0^{\varphi} = -\frac{\Phi S}{RT}. \quad (5)$$

Ist C mit φ veränderlich, so können wir statt (4) schreiben:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= (1 - \Gamma S) \varepsilon_{\Gamma=0} - C' \Gamma S (\varphi - \varphi_N) = - (1 - \Gamma S) \frac{\partial \mathcal{A}_e}{\partial \varphi} \\ &\quad - C' \Gamma S (\varphi - \varphi_N); \\ \frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma} &= \frac{\partial \mathcal{A}_e}{\partial \varphi} S + C' (\varphi_N - \varphi) S; \end{aligned}$$

nach Integration dieser Gleichung bekommen wir wiederum Gleichung (5). Kennen wir also die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration für $\varphi = 0$, so können wir bei passender Wahl der Konstanten C' und φ_N die Erniedrigung der Oberflächenspannung durch die aktive Substanz \mathcal{A} für alle φ -Werte berechnen, da gleichen Γ -Werten unter den gemachten Voraussetzungen auch gleiche \mathcal{A} -Werte entsprechen. Die \mathcal{A}, c -Kurve, von der wir dabei ausgehen, kann sowohl graphisch als in Form einer Gleichung gegeben werden; wir wollen den letzteren Weg einschlagen, da er uns eine bessere Übersicht über die möglichen Formen der Elektrokapillarkurven gestattet. Wie ich gezeigt habe¹⁾, können die \mathcal{A}, c -Kurven im allgemeinen durch folgendes Gleichungssystem wiedergegeben werden:

$$\frac{\mathcal{A}}{A} = -\ln(1-x) - ax^2, \quad (6)$$

$$Bc = \frac{x}{1-x} e^{-2ax}. \quad (6a)$$

Dabei bedeutet x das Verhältnis der adsorbierten Menge Γ zu Γ_{∞} , der adsorbierten Menge, die der Sättigung der Oberfläche entspricht ($\Gamma_{\infty} = \frac{1}{S}$); A, B sind Konstanten, die folgende physikalische Bedeutung haben:

$$A = RT \Gamma_{\infty} = \frac{RT}{S} \quad (7)$$

$$B = \frac{\delta}{1000 \Gamma_{\infty}} e^{\frac{w}{RT}}, \quad (8)$$

wo δ die Dicke der Oberflächenschicht ist; schließlich ist a eine Konstante, die der gegenseitigen Anziehung der adsorbierten Moleküle Rechnung

¹⁾ ZS. f. phys. Chem. **116**, 466, 1925.

trägt. Sind die Größen A , B und a gegeben, so läßt sich aus (6a) für jeden c -Wert der entsprechende x -Wert und daraus nach (6) der entsprechende Δ -Wert berechnen; bei zweckmäßiger Wahl der Konstanten lassen sich, wie ich gezeigt habe, tatsächlich alle beobachteten Δ , c -Kurven mit genügender Genauigkeit wiedergeben. Ist a gleich Null, so geht das Gleichungssystem (6) in die bekannte Gleichung von Szyszkowski über

$$\Delta = A \ln(Bc + 1),$$

die für niedrigmolekulare Substanzen, deren Moleküle keine merklichen Anziehungskräfte in der Oberflächenschicht aufeinander ausüben, eine genügende Näherung ergibt. Ist $a > 2$, so besteht die Δ , c -Kurve aus zwei Ästen, in deren Schnittpunkte, also bei einem bestimmten c -Werte, eine sprungweise Änderung der Dichte der adsorbierten Schicht eintritt; bei kleineren c -Werten existieren nur ganz „verdünnte“ adsorbierte Schichten, bei größeren nur nahezu gesättigte. Bei a -Werten, die kleiner als 2

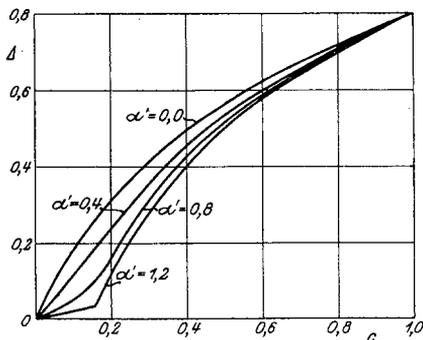


Fig. 3.

sind, treten solche Kondensationserscheinungen nicht auf und die Δ , c -Kurve hat keinen Knickpunkt; ist aber a nicht zu klein, so existiert ein Konzentrationsintervall, wo die Dichte der adsorbierten Schicht rapide ansteigt und die Δ , c -Kurve dementsprechend mehr oder weniger scharf umbiegt (siehe Fig. 3, wo eine Schar von Δ , c -Kurven aufgezeichnet ist, wobei $A = \lg_{10} e$ gesetzt wurde; die Konstanten B wurden so gewählt, daß der Wert $\Delta = 0,8$ für alle a -Werte einem $c = 1,0$ entspricht; a' bedeutet $a \lg_{10} e$). Je größer die Zahl der C-Atome in einer Verbindung ist, desto höheren a -Werten entsprechen ceteris paribus die beobachteten Δ , c -Kurven.

Unter den Voraussetzungen, die wir gemacht haben, hängen die Konstanten A und a von φ nicht ab, für B haben wir dagegen nach (8), (1) und (7)

$$B = B_0 e^{\frac{\phi S}{RT}} = B_0 e^{\frac{\phi}{A}}, \tag{9}$$

wenn wir mit B_0 den einem $\varphi = 0$ entsprechenden B -Wert bezeichnen. Jetzt können wir nach (6) und (6a) für jedes Paar von φ - und c -Werten den entsprechenden Δ -Wert und die Grenzflächenspannung berechnen, da

$$\gamma = \gamma_0 - \Delta_e - \Delta \tag{10}$$

ist (γ_0 = Grenzflächenspannung im Maximum der Kurve der Grundlösung). Im Falle des tertiären Amylalkohols bekommt man eine genügend genaue Darstellung der $\varphi = 0$ entsprechenden \mathcal{A}, c -Kurve, wenn man $A = 24,0 \cdot \lg_{10} e$, $B_0 = 12,7$ und $a' = 0,8$ gleich setzt. Bei der Berechnung der Funktion Φ bediente ich mich folgender Werte: $C' = 44$, $\varphi_N = -0,5^1$). Die Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

$\varphi =$	- 0,5		- 0,3		- 0,2		0,0	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
n-NaCl	369,7	—	402,4	—	412,7	—	421,2	—
" + 0,01 mol. C ₅ H ₁₂ O	—	—	—	—	412,2	412,4	420,2	419,4
" + 0,05 " "	369,7	369,7	402,4	401,8	409,9	408,6	406,8	406,2
" + 0,1 " "	—	—	401,5	400,4	402,4	402,2	398,8	399,1
" + 0,2 " "	—	—	396,5	395,7	395,7	395,4	392,0	392,0
" + 0,4 " "	368,3	369,5	389,5	389,1	388,5	388,2	384,8	384,8

$\varphi =$	0,2		0,4		0,6		0,8	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
n-NaCl	414,3	—	397,2	—	373,6	—	343,4	—
" + 0,01 mol. C ₅ H ₁₂ O	412,7	413,0	396,4	396,8	373,3	373,5	—	—
" + 0,05 " "	401,5	401,9	393,2	392,7	372,7	373,2	343,2	343,4
" + 0,1 " "	393,5	394,8	386,1	386,4	371,7	372,4	—	—
" + 0,2 " "	386,8	387,3	379,8	379,5	369,7	369,5	—	—
" + 0,4 " "	380,0	380,5	372,7	372,9	363,4	363,3	343,0	342,8

¹⁾ Die Konstanten C' und φ_N können wie folgt gefunden werden. Die Gleichung der Elektrokapillarkurven reduziert sich, wenn die Grenzfläche mit den adsorbierten Molekülen vollkommen gesättigt ist, wie leicht einzusehen, auf

$$\gamma = \text{const} - \frac{1}{2} C' (\varphi - \varphi_N)^2 - A \ln c,$$

denn für $1 - x \sim 0$ reduziert sich das Gleichungssystem (6) auf $\mathcal{A} = A \ln Bc + Aa$, woraus sich unter Berücksichtigung von (9), (1) und (10) die angeführte Gleichung unmittelbar ergibt. C' und φ_N können also aus der Krümmung und Neigung im mittleren Teile der Kurven der konzentrierteren Lösungen, wo man praktisch mit einer vollkommenen Sättigung der Oberflächenschicht rechnen darf, ermittelt werden (die Kurven für verschiedene c -Werte verlaufen in diesem Gebiete, solange c nicht zu klein wird, praktisch parallel). Ist $C' \sim 0$ und a groß, so bekommt man einen in seinem ganzen Verlauf horizontalen geradlinigen Schnitt, wie er in der Tat bei den höheren Gliedern der homologen Reihen beobachtet wird (siehe z. B. die Heptylalkoholkurve bei Gouy, Ann. chim. phys. (8) 8, 309, 1906). Im allgemeinen werden die Elektrokapillarkurven um so schärfer umbiegen, je größer C' und a sind und je kleiner C' ist, was den am Anfang der Arbeit erwähnten Einfluß der Konzentration der Elektrolytlösung und der Länge der Kette erklärt, denn die Verdünnung des Elektrolyten entspricht einer Verkleinerung von C' und die Verlängerung der Kette einer Vergrößerung von a und Verkleinerung von C' .

Die Kurven der Fig. 2 wurden nach den berechneten Werten aufgezeichnet; wie man sieht, gibt die Theorie nicht nur den allgemeinen Verlauf der beobachteten Elektrokapillarkurven wieder, sondern es besteht auch eine ganz gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und den berechneten Werten; die mittlere quadratische Abweichung ist gleich 0,6, was den mittleren Beobachtungsfehler nur wenig übersteigen dürfte.

Die Theorie bedarf aber doch noch einer Vervollständigung, um den Beobachtungsergebnissen genau angepaßt zu werden. Vergleicht man nämlich die experimentell ermittelten Δ, c -Kurven für $\varphi = -0,3$ und $\varphi = 0,0$, so sieht man, daß diese nicht durch Maßstabveränderung ineinander übergeführt werden können, wie das von der Theorie verlangt wird, die Kurve für $\varphi = -0,3$ fällt bei

kleinen c -Werten zu rasch ab, als daß man sie durch das Gleichungssystem (6) mit dem angeführten α' -Werte darstellen könnte; man müßte vielmehr einen noch größeren¹⁾ α' -Wert nehmen, um den reellen Verhältnissen gerecht zu werden (siehe Fig. 4, wo die experimentellen Δ, c -Kurven für $\varphi = 0,0$ und $\varphi = -0,3$ aufgezeichnet sind). Mit anderen Worten, die Existenz

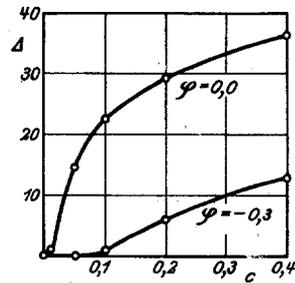


Fig. 4.

des elektrischen Feldes bedingt eine scheinbare Vergrößerung der Attraktionskonstante in der Gleichung (6). Der raschere Abfall der Δ, c -Kurven hat aber zur Folge, daß die Knickpunkte der beobachteten Kurven viel schärfer ausgeprägt sind, als die der theoretischen, die verhältnismäßig sanft umbiegen. Man sieht dies besonders deutlich an der Fig. 5, wo die in einem größeren Maßstabe aufgezeichnete, für $c = 0,4$ berechnete Kurve (II, I Kurve der Grundlösung) mit den Resultaten der sehr genauen Beobachtungen von Gouy verglichen wird (III, die Absolutwerte sind nicht direkt vergleichbar, da die Versuche von Gouy sich auf eine andere Grundlösung und eine etwas höhere Konzentration beziehen). Diese Verhältnisse können auf folgende Weise gedeutet werden. Wir nahmen bis jetzt an, daß jedes adsorbierte Molekül dieselbe Fläche in der Oberflächenschicht einnimmt, unabhängig davon, ob schon andere Moleküle in der Oberflächenschicht adsorbiert sind oder nicht, mit anderen Worten, daß die Größe S in Gleichung (4) von F unabhängig ist. In Wirklichkeit wissen wir, daß dies jedenfalls

¹⁾ Für $\varphi = 0,0$ und $\varphi = 0,2$ könnte man dagegen eine noch bessere Anpassung an die Beobachtung mit einem etwas kleineren α' -Werte erzielen.

nicht immer der Fall ist. Werden nämlich Moleküle mit einer langen Kohlenstoffkette an der Trennungsoberfläche Wasser/Luft adsorbiert, so lagern sich die Ketten zuerst flach auf der Oberfläche und erst wenn auf der Oberfläche nicht mehr genügend freie Plätze vorhanden sind, richten sich die Ketten auf¹⁾. Die Fläche, die von einem Mol bedeckt wird,

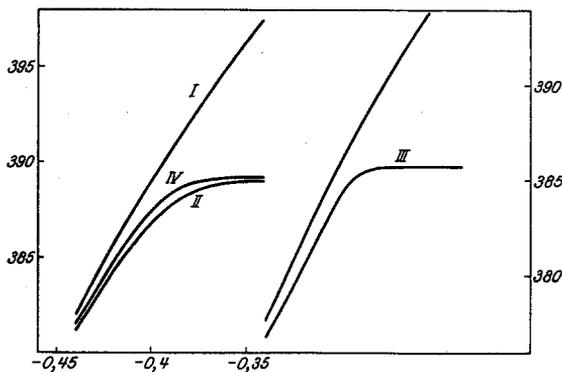


Fig. 5.

wird also eine abnehmende Funktion von Γ sein. Auch für eine Verbindung wie tertiäres Amylalkohol kann man annehmen, daß der S -Wert, der einem $\Gamma = 0$ entspricht, etwas größer ist als der $\Gamma = \Gamma_\infty$ entsprechende Wert. Weiterhin wollen wir der Einfachheit halber annehmen, daß S eine lineare Funktion von Γ ist:

$$S = \alpha + \beta \Gamma$$

und das Verhältnis

$$(S)_{\Gamma=0} : (S)_{\Gamma=\Gamma_\infty}$$

mit k bezeichnen.

Wir haben dann

$$\alpha = (\alpha + \beta \Gamma_\infty) k,$$

und da

$$\alpha \Gamma_\infty + \beta \Gamma_\infty^2 = 1$$

ist,

$$\alpha = \frac{k}{\Gamma_\infty}, \quad \beta = \frac{1-k}{\Gamma_\infty^2}.$$

Daraus folgt nach (4)

$$\varepsilon = -C \varphi \left(1 - \frac{k}{\Gamma_\infty} \Gamma - \frac{1-k}{\Gamma_\infty^2} \Gamma^2 \right) - C' \left(\frac{k}{\Gamma_\infty} \Gamma + \frac{1-k}{\Gamma_\infty^2} \Gamma^2 \right) (\varphi - \varphi_N),$$

$$\frac{1}{RT} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma} = \frac{1}{RT \Gamma_\infty} [k + 2(1-k)x] [(C - C') \varphi + C' \varphi_N]$$

und nach (3)

$$\ln c|_0^\varphi = -\frac{\Phi}{A} [k + 2(1-k)x] \quad (11)$$

¹⁾ Siehe Frumkin, ZS. f. phys. Chem. 116, 503, 1925.

statt der Gleichung (5); gleichen Γ -Werten entsprechen aber jetzt nicht mehr gleiche Δ -Werte. Kombinieren wir Gleichung (11) mit Gleichung (8) und (6a), so bekommen wir folgende Adsorptionsgleichung:

$$B_0 e^{\frac{\Phi}{A} k} c = \frac{x}{1-x} e^{-2 \left[a - (k-1) \frac{\Phi}{A} \right] x} \quad (12)$$

und, unter der Heranziehung der thermodynamischen Gleichung von Gibbs

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \ln c} = R T \Gamma$$

$$\frac{\Delta}{A} = -\ln(1-x) - \left[a - (k-1) \frac{\Phi}{A} \right] x^2. \quad (12a)$$

Die Wirkung des elektrischen Feldes äußert sich jetzt also tatsächlich nicht nur in einer Verkleinerung der Konstante B im Verhältnisse $e^{-\frac{\Phi}{A} k}$, sondern auch in einer Vergrößerung der Konstante a um $-(k-1) \frac{\Phi}{A}$. Die Ableitung ist allerdings nicht ganz streng, da unter

den zuletzt gemachten Voraussetzungen C' eine Funktion von Γ , und S eine Funktion von φ , und nicht nur von Γ sein müssen, was vernachlässigt wurde. Dagegen spielt der Umstand keine Rolle, daß die kinetische Ableitung der Gleichung (6) und (6a) die Konstanz der Größe S voraussetzt, denn schreibt man Gleichung (6a) in der allgemeinen Form

$$B c = f(\Gamma) e^{-a\Gamma},$$

so bleiben, wie leicht einzusehen, alle unsere Schlüsse über die Abhängigkeit von B und a von φ bestehen. Berechnen wir nun den Verlauf der Elektrokapillarkurve in der Nähe des Knickpunktes nach Gleichung (12) und (12a), indem wir versuchsweise $k = 1,09$ setzen, so bekommen wir die mit IV bezeichnete Kurve (Fig. 5). Es genügt also die Annahme einer sehr kleinen Veränderlichkeit von S mit Γ , um die Theorie den Beobachtungsergebnissen anzupassen. Zur exakten Berechnung der Größe k und also auch des von den Molekülen in der Oberflächenschicht in verschiedenen Phasen des Adsorptionsvorganges eingenommenen Platzes reicht die Genauigkeit der Beobachtungen nicht aus; prinzipiell ist aber diese Möglichkeit gegeben.

Die Größe φ_N wurde von uns als eine Konstante behandelt. Zahlreiche Versuche über die Abhängigkeit der Aufladung von der adsorbierten Menge an der Grenzfläche Lösung/Gasraum, die von mir angestellt wurden¹⁾, zeigen aber, daß eine solche Annahme im allgemeinen auch

¹⁾ ZS. f. phys. Chem. **111**, 203, 1924; **116**, 493, 1925.

nur als eine erste Annäherung betrachtet werden kann; das Verhältnis der durch die Adsorption bedingten Änderung der Potentialdifferenz zwischen den beiden Phasen zur adsorbierten Menge ist nämlich nicht konstant, sondern zeigt meistens einen merklichen Gang. In einigen Fällen ($\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$) beobachtet man sogar bei einer bestimmten Konzentration eine Änderung des Vorzeichens der Aufladung. Ähnlich werden die Verhältnisse an der Trennungsfläche Quecksilber/Lösung liegen, und im allgemeinen wird man mit einer Abhängigkeit von φ_N von Γ und auch von φ rechnen müssen [z. B. kann die Kurve der Anilinlösungen¹⁾ wohl nicht anders als unter der Annahme zweier Orientierungen des Anilinmoleküls, denen verschiedene Vorzeichen des φ_N -Wertes entsprechen, gedeutet werden]. Solche Fälle sind aber als kompliziertere Ausnahmen zu betrachten, und wie eine Durchmusterung des vorhandenen Beobachtungsmaterials ergibt, kann die Mehrzahl der Elektrokapillarkurven wenigstens in erster Annäherung unter der Annahme $\varphi_N = \text{const}$ gedeutet werden.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie.

¹⁾ Gouy, Ann. chim. phys. (8) 9, 112, 1906.