

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche
und technische Kolloidchemie

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloid-
chemie und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft.

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgeg. von
PROF. Dr. WOLFGANG OSTWALD
(Universität Leipzig)

Referatenteil unter der Redaktion von Dr. Dr. R. E. Liesegang, Frankfurt a. M.
Patentteil unter der Redaktion von Dipl.-Ing. Dr. Dr. J. Reitstötter, Berlin

*Sonder - Abdruck
aus Band 54, Heft 1 (1931)*

Ueber den Zusammenhang zwischen den balloelek- trischen Erscheinungen und der Potentialdifferenz an der Trennungsfläche Gas/Lösung

Von

A. Frumkin und A. Obrutschewa (Moskau)



DRESDEN UND LEIPZIG
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
Институт Электрохимии
г. Москва В-71
Денинский пр. дом № 31

Ueber den Zusammenhang zwischen den balloelektrischen Erscheinungen und der Potentialdifferenz an der Trennungsfläche Gas/Lösung.

Von A. Frumkin und A. Obrutschewa (Moskau).

(Eingegangen am 7. Aug. 1930.)

Bekanntlich beobachtet man beim Zerstäuben von Flüssigkeiten eine Trennung entgegengesetzter elektrischer Ladungen, eine Erscheinung die Wasserfall- oder Sprudelelektrizität genannt wird¹⁾ und für die Christiansen²⁾ den Namen Balloelektrizität vorgeschlagen hat.

Wir wollen hier durchaus keinen Versuch machen eine neue vollständige Theorie der Balloelektrizität zu entwickeln und beschränken unsere Betrachtungen in erster Linie auf einen Sonder-

fall, nämlich auf Lösungen, welche einen kapillar-inaktiven Elektrolyten und einen kapillaraktiven Nichtelektrolyten nebeneinander enthalten. Systeme dieser Art, die in großer Zahl von Christiansen untersucht worden sind und die meistens starke Balloeffekte zeigen, erregten unser besonderes Interesse, da eine Zusammenstellung der Größe des Balloeffektes mit der Potentialdifferenz an der Trennungsfläche Gas/Lösung in diesen Fällen auf eine bemerkenswerte Beziehung zwischen beiden hinweist.

Der Balloeffekt wurde von Christiansen auf folgende Weise gemessen. Die zu untersuchende Lösung, welche sich in einem isolierten

¹⁾ Siehe z. B. Freundlich, Kapillarchemie, 4. Aufl., S. 395, wo auch weitere Literaturangaben.

²⁾ Ann. d. Phys. (4) 40, 122, 233 (1913); 51, 530 (1916); 59, 95 (1919).

Gefäße befand, wurde mit Hilfe eines Zerstäubers gegen eine Platinelektrode getrieben. Die Elektrode war mit der Lösung im Gefäße und mit einem Elektrometer verbunden, dessen Ausschlag unter gewissen Zerstäubungsbedingungen die Größe der „Ballität“ der Lösung ergab. Bei dieser Anordnung gibt das Elektrometer eine Ladung an, deren Zeichen dem Zeichen der im Gasraum verbleibenden entgegengesetzt ist. Stoffe, die dem Elektrometer eine positive Ladung erteilen (negative Ladung im Gasraume) nennt Christiansen kataballisch, solche, die das Elektrometer negativ aufladen (positive Ladung im Gasraume) — anaballisch. Im Falle von elektrolythaltigen Lösungen benutzt Christiansen die Bezeichnungen hyperkataballisch und hyperanaballisch. Die Größe des Balloeffektes ist in den ersten zwei Arbeiten von Christiansen einfach in Ausschlägen des Elektrometers angegeben, in der dritten dagegen in einem relativen Maße, indem die Ballität von 1 mol. $C_2H_5OH + 0,05$ mol. NaCl-Lösung gleich 50 gesetzt wurde. Da für diese Lösung in der ersten Arbeit der Wert 5,0 angegeben ist, so haben wir im nachfolgenden Text, um ein vergleichbares Material zu haben, die Zahlenangaben der ersten und zweiten Arbeit von Christiansen mit 10 multipliziert.

Die Werte der Potentialdifferenz an der Trennungsfläche Gas/Lösung sind im nachfolgenden nach den Daten von Frumkin³⁾ und Frumkin, Donde und Kulvarskaja⁴⁾ interpoliert worden. Diese Daten wurden nach der bekannten Methode von Kenrick ermittelt, wobei der Wert der Potentialdifferenz an der Trennungsfläche Gas/reines Wasser willkürlich gleich Null gesetzt wird. Ein positiver Wert der Potentialdifferenz bedeutet, daß das positive Ende der adsorbierten Moleküle gegen die Gasphase gerichtet ist. Die Werte beziehen sich auf Lösungen, welche eine nur geringe Beimengung eines anorganischen Elektrolyten (0,01 bis 0,001 n) enthielten. Letzterer wurde zwecks Leitfähigkeitserhöhung zugesetzt und hat im allgemeinen keinen merklichen Einfluß auf die Größe der Potentialdifferenz. Die Größe des Balloeffektes hängt dagegen stark von der Konzentration des kapillarinaktiven Elektrolyten ab; in Tab. I wurden die Zahlenangaben aufgenommen, welche sich auf Lösungen mit einem hohen, meistens 0,5 mol., Elektrolytgehalte beziehen. Die Zusammenstellung erstreckt sich auf alle

Substanzen, für welche in den zitierten Arbeiten die notwendigen Daten angeführt sind.

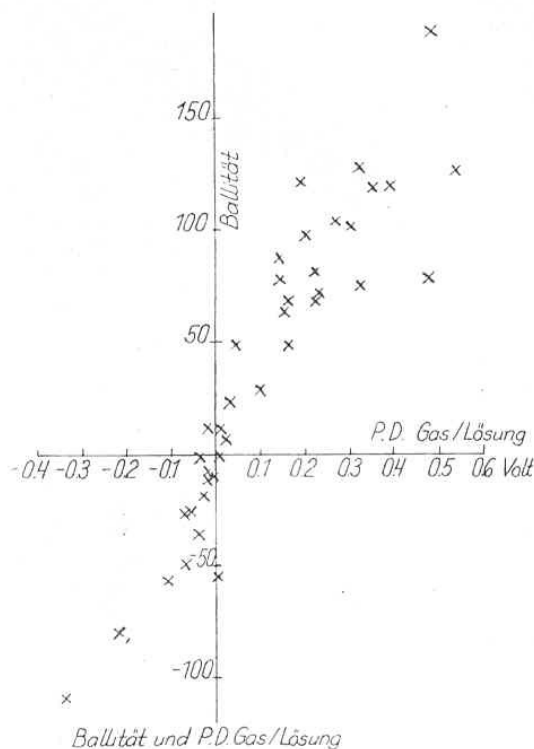


Fig. 1

Fig. 1 gibt eine graphische Illustration zu dieser Tabelle. Es ist klar, daß zwischen der Größe des Balloeffektes und dem Potentialsprunge in der Oberflächenschicht der Lösung ein ausgesprochener Zusammenhang besteht, wenn es auch nicht möglich ist eine eindeutige funktionelle Abhängigkeit zwischen beiden Größen aufzustellen. Folgende qualitative Beziehung ist besonders bemerkenswert: Stoffe, welche die Trennungsfläche Gas/Lösung positiv aufladen, geben kataballische Lösungen, während die negativ aufladenden anaballisch wirken⁵⁾. Es treten also in der Gasphase nach dem Zerreißen der Oberflächenschicht negative Ladungen auf, wenn das positive Ende der Moleküldipole gegen die Gasphase orientiert ist und positive Ladungen im Falle einer umgekehrten Orientierung. Würde es sich bei diesen Erscheinungen um eine Aufladung durch Bruchstücke von Molekülen handeln, so wäre das Zeichen der Ladungen in der Gasphase dem beobachteten gerade entgegengesetzt. Eine mole-

³⁾ Ztschr. f. physik. Chem. 116, 466 (1925).

⁴⁾ Ztschr. f. physik. Chem. 123, 321 (1926).

⁵⁾ Wie aus Tab. I ersichtlich ist, bilden Brenzkatechin, β -Chlorpropionsäure und o-Nitrophenol Ausnahmen von dieser Regel. Die Effekte sind aber in diesen Fällen klein und liegen an der Grenze zwischen positiv und negativ.

Tabelle I.

	Zusammensetzung der Lösung (Mole pro Liter)	Ballität nach Christi- ansen	Zusammensetzung der Lösung (Mole pro Liter)	P. D. Luft/ Lösung in Volt
Wasser	+ 0,5 KCl	— 1,5	+ 0,5 KCl	(0)
Wasser	+ 0,05 KCl	— 1,0	+ 0,05 KCl	(0)

„Hyperkataballische“ Verbindungen.

1. Methylalkohol .	$\text{CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ KCl}$	29	$\text{CH}_3\text{OH} + 0,01 \text{ KCl}$	0,10
2. Aethylalkohol .	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0,5 \text{ KCl}$	72	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0,01 \text{ KCl}$	0,23
3. Propylalkohol .	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 0,5 \text{ KCl}$	77	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 0,01 \text{ H}_2\text{SO}_4$	0,32
4. Allylalkohol .	$0,5 \text{ C}_3\text{H}_5\text{OH} + 0,5 \text{ KCl}$	82	$0,5 \text{ C}_3\text{H}_5\text{OH} + 0,05 \text{ KCl}$	0,22
5. Essigsäure . .	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + 0,5 \text{ KCl}$	48,5	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + 0,1 \text{ KCl}$	0,16
6. Propionsäure .	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} + 0,5 \text{ KCl}$	103,5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} + 0,01 \text{ H}_2\text{SO}_4$	0,27
7. Buttersäure . .	$0,062 \text{ C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{H} + 0,5 \text{ KCl}$	121	$0,062 \text{ C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{H} + 0,01 \text{ H}_2\text{SO}_4$	0,19
8. Valeriansäure .	$0,031 \text{ C}_4\text{H}_9\text{CO}_2\text{H} + 0,5 \text{ KCl}$	128	$0,031 \text{ C}_4\text{H}_9\text{CO}_2\text{H} + 0,01 \text{ H}_2\text{SO}_4$	0,32
9. Bernsteinsäure	$0,125 \text{ C}_2\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2 + 0,5 \text{ KCl}$	7	$0,125 \text{ C}_2\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$	0,02
10. Aethylamin .	$0,5 \text{ C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + 0,5 \text{ KCl}$	67,5	$0,5 \text{ C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	0,22
11. Diäthylamin .	$0,125 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + 0,5 \text{ KCl}$	119	$0,125 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	0,35
12. Triäthylamin .	$0,0156 (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + 0,5 \text{ KCl}$	120	$0,0156 (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	0,39
13. Aethylazetat .	$0,25 \text{ CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + 0,5 \text{ KCl}$	127	$0,25 \text{ CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + 0,01 \text{ H}_2\text{SO}_4$	0,54
14. Aethyläther .	$0,5 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + 0,5 \text{ KCl}$	79	$0,5 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + 0,01 \text{ H}_2\text{SO}_4$	0,48
15. Phenol . . .	$0,25 \text{ C}_6\text{H}_5\text{OH} + 0,5 \text{ KCl}$	49	$0,25 \text{ C}_6\text{H}_5\text{OH} + 0,01 \text{ KCl}$	0,04
16. Anilin . . .	$0,125 \text{ C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 0,5 \text{ KCl}$	78	$0,125 \text{ C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 0,01 \text{ KCl}$	0,14
17. o-Kresol . .	$0,031 \text{ o-C}_7\text{H}_7\text{OH} + \text{NaCl}$	11	$0,031 \text{ o-C}_7\text{H}_7\text{OH} + 0,01 \text{ KCl}$	0,01
18. m-Kresol . .	$0,031 \text{ m-C}_7\text{H}_7\text{OH} + \text{NaCl}$	88	$0,031 \text{ m-C}_7\text{H}_7\text{OH} + 0,01 \text{ KCl}$	0,14
19. p-Kresol . .	$0,031 \text{ p-C}_7\text{H}_7\text{OH} + \text{NaCl}$	98	$0,031 \text{ p-C}_7\text{H}_7\text{OH} + 0,01 \text{ KCl}$	0,20
20. o-Toluidin . .	$0,031 \text{ o-C}_7\text{H}_7\text{NH}_2 + \text{NaCl}$	64	$0,031 \text{ o-C}_7\text{H}_7\text{NH}_2 + 0,01 \text{ KCl}$	0,15
21. p-Toluidin . .	$0,031 \text{ p-C}_7\text{H}_7\text{NH}_2 + \text{NaCl}$	101,5	$0,031 \text{ p-C}_7\text{H}_7\text{NH}_2 + 0,01 \text{ KCl}$	0,30
22. Benzoesäure .	$0,0156 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} + 0,5 \text{ KCl}$	67,5	$0,0156 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} + 0,01 \text{ KCl}$	0,16
23. Benzylamin .	$0,125 \text{ C}_7\text{H}_7\text{NH}_2 + \text{NaCl}$	188	$0,125 \text{ C}_7\text{H}_7\text{NH}_2 + 0,02 \text{ NaOH}$	0,48
24. Chinon . . .	$0,031 \text{ C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + \text{NaCl}$	23	$0,031 \text{ C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 0,01 \text{ KCl}$	0,03
25. Brenzkatechin .	$0,25 \text{ o-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + \text{NaCl}$	12	$0,25 \text{ o-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + 0,01 \text{ KCl}$	— 0,02

„Hyperanaballische“ Verbindungen.

1. Ameisensäure .	$\text{HCO}_2\text{H} + 0,05 \text{ KCl}$	— 1,5	HCO_2H	— 0,04
2. Oxalsäure . .	$0,125 (\text{CO}_2\text{H})_2 + 0,5 \text{ KCl}$	— 1	$0,2 (\text{CO}_2\text{H})_2$	— 0,01
3. Malonsäure . .	$0,125 \text{ CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2 + 0,5 \text{ KCl}$	— 2	$\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$	— 0,006
4. Chloressigsäure	$0,5 \text{ CH}_2\text{ClCO}_2\text{H} + 0,5 \text{ KCl}$	— 25	$0,5 \text{ CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$	— 0,06
5. Dichloressig- säure	$0,5 \text{ CHCl}_2\text{CO}_2\text{H} + 0,5 \text{ KCl}$	— 79	$0,5 \text{ CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}$	— 0,22
6. Trichloressig- säure	$0,5 \text{ CCl}_3\text{CO}_2\text{H} + 0,5 \text{ KCl}$	— 108	$0,5 \text{ CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$	— 0,34
7. Tribromessig- säure	$0,125 \text{ CBr}_3\text{CO}_2\text{H} + 0,5 \text{ KCl}$	— 56	$0,125 \text{ CBr}_3\text{CO}_2\text{H}$	— 0,11
8. Chloralhydrat .	$0,031 \text{ CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2 + 0,25 \text{ NaCl}$	— 35,5	$0,031 \text{ CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2 + 0,01 \text{ H}_2\text{SO}_4$	— 0,04
9. Resorzin . . .	$0,25 \text{ m-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + \text{NaCl}$	— 26,5	$0,25 \text{ m-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + 0,01 \text{ KCl}$	— 0,07
10. Hydrochinon .	$0,125 \text{ p-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + \text{NaCl}$	— 18	$0,125 \text{ p-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + 0,01 \text{ KCl}$	— 0,03
11. Pyrogallol . .	$0,25 \text{ C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3 + \text{NaCl}$	— 7	$0,25 \text{ C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3 + 0,01 \text{ H}_2\text{SO}_4$	— 0,02
12. o-Nitrophenol .	$0,004 \text{ o-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OH} + \text{NaCl}$	— 2	$0,004 \text{ o-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OH} + 0,01 \text{ HCl}$	0,005
13. m-Nitrophenol .	$0,031 \text{ m-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OH} + \text{NaCl}$	— 10,5	$0,031 \text{ m-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OH} + 0,01 \text{ HCl}$	— 0,02
14. p-Nitrophenol .	$0,031 \text{ p-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OH} + \text{NaCl}$	— 49	$0,031 \text{ p-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OH} + 0,01 \text{ HCl}$	— 0,07
15. Pikrinsäure . .	$0,002 \text{ C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH} + \text{NaCl}$	— 9	$0,002 \text{ C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$	— 0,005
16. β -Chlorpropion- säure	$0,25 \text{ CH}_2\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{NaCl}$	— 27	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	0,005

kulartheoretische Deutung dieser Beziehung wird möglich, wenn man annimmt, daß der Balloeffekt durch eine Anhäufung von freien Ionen bedingt ist, der Potentialsprung dagegen von der Orientierung der Moleküldipole abhängt. Unter diesen Voraussetzungen wird das Zeichen der

freien Ladungen, welche im äußersten Teile der Oberflächenschicht im Überschuße enthalten sind, dem Zeichen der Potentialdifferenz Gas/Lösung stets entgegengesetzt sein, was mit den Beobachtungsdaten übereinstimmt. Um der Tatsache gerecht zu werden, daß die Größe des

Potentialsprunget von der Elektrolytkonzentration praktisch unabhängig ist (Frumkin, loc. cit.), muß man noch annehmen, daß die Zahl der Ionenladungen in der Oberflächenschicht klein ist im Vergleiche mit der Zahl der Dipolladungen. Diese Deutung schließt sich einigermaßen an jene an, welche von Lenard⁶⁾ für das Auftreten eines negativen Balloeffektes (positive Ladungen im Gasraume) im Falle von wässrigen Elektrolytlösungen oberhalb der sogenannten Umkehrkonzentration gegeben wurde, scheint uns aber von den speziellen Vorstellungen, die Lenard über den Bau von Flüssigkeitsoberflächen entwickelt hat, unabhängig zu sein. Die Frage, wie man sich eine Trennung der entgegengesetzt geladener Ionen unter dem Einflusse des elektrischen Feldes orientierter Dipole im Falle einer streng monomolekularen Oberflächenschicht vorstellen kann, möchten wir zurzeit allerdings noch offen lassen.

Im Laufe des Winters 1928/29 sind von uns im kolloidchemischen Laboratorium der Universität Wisconsin, Madison, USA, einige Versuche ausgeführt worden, die zunächst den Zweck hatten, die Resultate von Christiansen mit einer anderen Anordnung zu prüfen. Das Prinzip der Methode war der Arbeit von Coehn und Mozer⁷⁾ entnommen. Ein kräftiger Gasstrom sprudelte durch die Lösung und stieß dann gegen eine isolierte Platinplatte, welche mit einem Elektrometer verbunden war. Die Lösung war mittels eines Zwischengefäßes und einer Kalomelelektrode getrennt. Diese Versuche sind aus äußeren Gründen unvollendet geblieben, die Resultate einiger vorläufiger Messungen können aber hier angegeben werden. Mit verdünnten, wässrigen KCl-Lösungen beobachteten wir eine negative Aufladung der Platinplatte (folglich positive Ladung des Gasstromes), welche bei einer zwischen 0,001 und 0,01 n liegenden Konzentration in eine positive überging, was mit anderen Literaturangaben durchaus in Übereinstimmung steht. Setzten wir der Lösung Amylalkohol, also eine Substanz zu, deren Moleküle in der Oberflächenschicht sich mit ihrem positiven Ende gegen die Gasphase richten, so beobachteten wir ein starkes Anwachsen der negativen Aufladung der Platinplatte, und diese blieb negativ bei den größten Elektrolytkonzentrationen, wenn auch ihre absolute Größe bei steigendem Elektrolytgehalte kleiner wurde. Die Zahl der negativen Ladungen im Gasstrom war also jetzt viel größer als im

Falle der rein wässrigen Lösungen. Eine Zugabe von Chloralhydrat (vgl. Tab. I) bewirkte dagegen ein starkes Anwachsen der Zahl der positiven Ladungen, denn die Platinplatte lud sich jetzt bei allen KCl-Konzentrationen positiv auf (die Größe der Aufladung stieg mit der KCl-Konzentration). Diese Resultate stimmen also trotz der Verschiedenheit in den Versuchsbedingungen mit denen von Christiansen qualitativ überein.

Wir wollen jetzt an Hand der Daten von Christiansen noch auf einige weitere Zusammenhänge zwischen dem Balloeffekte und dem Potentialsprunge in der Oberflächenschicht der Lösungen eingehen.

1. Einfluß der Konzentration der kapillaraktiven Substanz.

In einigen Fällen beobachtet man einen weitgehenden Parallelismus zwischen den Kurven, welche die Ballität und die Potentialdifferenz in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der kapillaraktiven Substanz darstellen. Als Beispiel mögen Fig. 2 und Tab. II dienen.

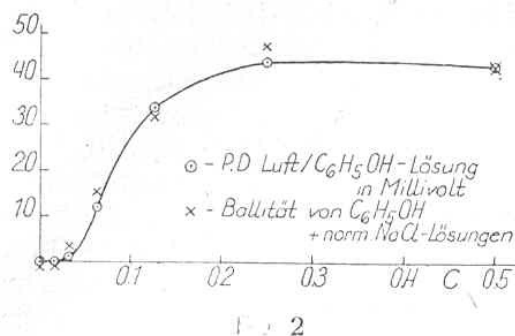
Tabelle II.

Konzentration der organischen Substanz c	P.D.-Luft/ Lösung in Milli- volt (interpol.) ε	Ballität der Lösungen (organ. Substanz + 0,5 KCl) B	$\frac{\epsilon}{B}$
Äthylazetat			
0,25	537	127	4,2
0,125	455	120	3,8
0,0625	380	102,5	3,7
0,0312	270	77,5	3,5
0,0156	165	49	3,4
0,0078	98	18	5,4
0,0039	50	12,5	4,0
Trichloressigsäure			
0,5	— 340	— 108	3,1
0,25	— 225	— 92	2,3
0,125	— 125	— 61	2,0
0,0625	— 69	— 32	2,1
0,0312	— 38	— 16,5	2,3
Propionsäure			
1,0	270	47,5	5,6
0,5	232	57	4,1
0,25	184	55	3,3
0,125	122	48	2,5
0,0625	66	30	2,2
0,0312	36	17,5	2,1

⁶⁾ Ann. d. Phys. 77, 463 (1915); vgl. auch Coehn, Kontaktpotential, Erg. d. exakt. Naturw. 1, 175 (1922).

⁷⁾ Ann. d. Phys. 43, 1048 (1914).

Während man im Falle von Phenol und Äthylazetat eine sehr gute, im Falle von Trichloressigsäure



säure eine leidliche Konstanz des Verhältnisses ε/B beobachtet, zeigt diese Größe im Falle von Propionsäure einen starken Gang. Worin der Grund für diese Verschiedenheit besteht, läßt sich zurzeit wohl nicht angeben. Insbesondere ist es bemerkenswert, daß die Größe B im Falle von Propionsäure bei einer bestimmten Konzentration durch ein Maximum geht, während der Potentialsprung mit der Konzentration monoton ansteigt. Ein ähnliches Verhalten zeigen nach Christiansen auch die anderen Fettsäuren und Alkohole.

2. Einfluß der Elektrolytkonzentration.

Die Größen B und ε hängen von der Konzentration des kapillarinaktiven Elektrolyten in ganz verschiedener Weise ab. Die Größe ε ist, abgesehen von einem Aussalzeffekte, welcher bei höheren Konzentrationen auftritt, von der Elektrolytkonzentration weitgehend unabhängig, dagegen hat letztere einen starken Einfluß auf die Größe des Balloeffektes. So beobachtet man mit reinem, elektrolytfreiem Wasser einen starken positiven Balloeffekt, welcher schon bei geringen Elektrolytkonzentrationen auf die in Tab. I angegebenen kleinen negativen Werte zurückgeht. Offenbar hat man es im Falle von kleinen Elektrolytkonzentrationen mit anderen Erscheinungen zu tun, als die, welche in konzentrierteren Lösungen beobachtet werden; auf die weitere Diskussion dieser Frage wollen wir hier nicht eingehen. In Gegenwart von kapillaraktiven Substanzen ist das Zeichen des Balloeffektes allerdings von der Elektrolytkonzentration meistens unabhängig (einige Ausnahmen von dieser Regel sind, wie es aus den Ausführungen von Christiansen folgt, auf sekundäre Störungen zurückzuführen), die absolute Größe des Effektes nimmt aber mit der Verkleinerung der Elektrolytkonzentration stark ab, und zwar in einem gewissen Intervalle nach einer angenähert logarithmischen Beziehung. Eine theoretische Deutung dieser Beziehung ist uns bis jetzt nicht gelungen.

3. Kapillaraktive Elektrolyte.

Nach der Theorie der Wirkung kapillaraktiver Nichteletrolyte, welche hier entwickelt wurde, sollte man erwarten, daß im Falle von Lösungen kapillaraktiver Elektrolyte im Gegensatz zu dem früher behandelten Falle der Balloeffekt und die Potentialdifferenz Gas/Lösung entgegengesetzte Zeichen haben werden. Im Falle von kapillaraktiven Elektrolyten könnte man nämlich unter dem Einfluß tangentialer Kräfte eine Trennung der Belegungen der Doppelschicht erwarten, da diese jetzt nicht mehr aus Dipolen, sondern aus adsorbierten Ionen besteht. Das Zeichen der Ladung der Gasphase müßte unter diesen Bedingungen mit dem der äußeren Belegung der Doppelschicht identisch sein, die zurückbleibende Flüssigkeit dagegen Ladungen vom entgegengesetzten Zeichen tragen (Zeichen der Ballität nach Christiansen). Leider hat Christiansen keine Versuche mit typischen starken kapillaraktiven Elektrolyten (Tetralkylammoniumsalze) ausgeführt. Soweit man aber nach dem vorhandenen Versuchsmaterial urteilen kann, wird diese Folgerung aus der Theorie nur zum Teil bestätigt. So zeigen die Salze der halogenierten Fettsäuren ganz wie die freien Säuren einen negativen Balloeffekt, wenn auch letzterer viel kleiner ist.

Dagegen beobachtet man mit Äthylamin eine Umkehr des Zeichens des Balloeffektes, wenn man von der freien Base zum Hydrochlorid übergeht; letzteres gibt im Einklange mit den Forderungen der Theorie einen negativen Balloeffekt. Sehr merkwürdig ist das Verhalten von Anilin und Toluidin: In Gegenwart von ganz kleinen Säuremengen (Kohlensäure der Luft) und in Abwesenheit anderer Elektrolyte beobachtet man einen negativen Balloeffekt, beim Zusetze größerer Säuremengen dagegen einen positiven, ähnlich wie mit Lösungen, die neben der Base einen neutralen Elektrolyten enthalten. Allem Anschein nach superponieren sich hier zwei Effekte: Ein negativer, welcher von der Abtrennung von $C_6H_5NH_3^+$ (oder $C_7H_7NH_3^+$) Ionen enthaltender Tröpfchen von der Oberflächenschicht herrührt und ein positiver Effekt, welcher dadurch zustande kommt, daß das schwefelsaure Salz der organischen Base in der Oberflächenschicht die Rolle eines orientierten Moleküldipoles übernimmt.

Das elektrische Feld dieser Dipole bewirkt eine teilweise Trennung der Ionen der durch Hydrolyse abgespaltener Schwefelsäure, wodurch die äußere Belegung einen Überschuß an freien negativen Ladungen in Form von SO_4^- -Ionen

erhält. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Phenolen: Beim Zusatze kleiner Mengen Alkali zu wässrigen Phenollösungen beobachtet man positive Balloeffekte, was einer Abtrennung des Phenolations beim Zerreißen der Oberflächenschicht entsprechen würde, in Gegenwart größerer Alkalimengen verhält sich dagegen das Alkaliphenolat wie ein Moleküldipol, dessen negatives Ende gegen die Gasphase orientiert ist und der Balloeffekt wird negativ.

Zusammenfassend kann man wohl sagen, daß trotzdem viele Einzelheiten dieser Vorgänge zurzeit noch schwer zu deuten sind, daß balloelektrische Verhalten verschiedener Moleküle im wesentlichen durch den Sinn ihrer Orientierung in der Oberflächenschicht bedingt ist. Die verschiedensten Verbindungen können in zwei Klassen (die hyperkataballischen und hyperanaballischen Körper von Christiansen) eingeteilt werden, je nachdem das positive Ende der Moleküle in der Oberflächenschicht gegen die Gasphase oder gegen die Flüssigkeit gerichtet ist. Wasser selbst müßte man als einen, wenn auch schwach ausgesprochenen Vertreter der zweiten Körperklasse betrachten⁸⁾.

⁸⁾ Vgl. Frumkin, loc. cit. S. 205.

Dieser Gegensatz zwischen Molekülen, welche eine an eine wässrige Lösung grenzende Phase positiv bzw. negativ aufladen, tritt auch bei anderen Erscheinungen auf und scheint von ziemlich allgemeiner Bedeutung zu sein, indem in vielen Fällen das Zeichen der durch die Orientierung der Moleküldipole bedingten Effekte von größerer Bedeutung als die absolute Größe der Dipolmomente sein könnte. In diesem Zusammenhange wären insbesondere zu erwähnen: Die Verschiebung des Maximums der Elektrokapillarkurve⁹⁾, die verschiedene Wirkung auf die Sol-Gel-Umwandlung vieler hydrophiler Kolloide¹⁰⁾ und die verschiedene Beeinflußbarkeit der Löslichkeit in Wasser durch Kationen und Anionen¹¹⁾.

Moskau, Juli 1930.

⁹⁾ Frumkin, Colloid Symposium Annual 7, 89 (1930).

¹⁰⁾ Vgl. z. B. Wo. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, 9. Aufl., S. 82; nach Ostwald wird die Viskosität von Gelatinelösungen durch Alkohole erhöht, durch Chloralhydrat dagegen erniedrigt. Die Literaturangaben auf diesem Gebiete sind allerdings ziemlich widersprechend.

¹¹⁾ Vgl. C. Robinson, Dissertation, Utrecht (1929); Robinson unterscheidet auf Grund von Löslichkeitsdaten zwischen „kationophilen“ (Hydrochinon) und „anionophilen“ (Chinon) Molekülen.