

Phasengrenzkräfte an der Trennungsfläche gasförmig | flüssig.

II. Teil.

Adsorption und Lagerung der Moleküle aliphatischer Verbindungen.

Von

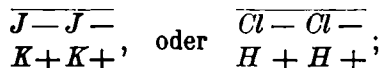
A. Frumkin.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 4. 24.)

Im ersten Teile dieser Arbeit¹⁾ wurde an Hand der Messungen von Phasengrenzkräften an der Trennungsfläche Luft | Lösung anorganischer Elektrolyte gezeigt, dass das kapillare Verhalten dieser Elektrolyte durch den Grad der hydrophilen Wirkung des Anions bedingt wird: ist diese stark (F' , SO_4), so wird das Salz überhaupt nicht adsorbiert (maximale Erhöhung der Oberflächenspannung γ , keine Aufladung der Oberfläche). Ist diese dagegen nur schwach (J' , CNS'), so tritt merkliches Eindringen des Salzes in die Oberflächenschicht auf; die Oberflächenspannung wird viel weniger erhöht und die Oberfläche wird negativ aufgeladen.

Den Bau der Doppelschicht an der Trennungsfläche $\frac{\text{Luft}}{\text{Wasser}}$ kann man sich in diesem Falle wie folgt schematisch vorstellen:



es ist dies also der einfachste Fall einer gerichteten Adsorption. In diesem Teile der Arbeit soll gezeigt werden, wie sich die Ergebnisse der Messungen an Lösungen von kapillaraktiven Substanzen der ali-

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **109**, 34 (1924).

phatischen Reihe von demselben Standpunkte der gerichteten Adsorption, in Anlehnung an die Arbeiten von Langmuir¹⁾ und Harkins²⁾ deuten lassen.

Experimenteller Teil.

Die Apparatur, die zur Verwendung kam, unterschied sich nicht von der im ersten Teile beschriebenen (siehe I. Teil, Fig. 1). Im Falle stark oberflächenaktiver Substanzen wurde die aktive Lösung stets als Aussenflüssigkeit (Rohr l_1) verwendet, da, wie Kenrick³⁾ gezeigt hat, bei der umgekehrten Anordnung die P. D. sich nicht vollständig ausbildet. Die Resultate der auf diese Weise ausgeführten Versuche sind stets mit dem Zeichen 1 versehen. Aber auch bei dieser Anordnung wird das Adsorptionsgleichgewicht nicht mehr erreicht, wenn die Oberflächenaktivität der gelösten Substanz eine gewisse Grenze überschreitet. Die beobachtete P. D. hängt dann von der Ausflussgeschwindigkeit der Flüssigkeit 1 merklich ab. Bei Capronsäurelösungen kann man diese Abhängigkeit eben feststellen, bei Heptylsäurelösungen wird sie aber so stark, dass eine exakte Bestimmung, auch bei möglichst kleiner Ausflussgeschwindigkeit, nicht mehr möglich ist. Ich beschränkte mich deshalb bei diesen Messungen, soweit es sich um Nichtelektrolyte handelte, auf Verbindungen, die nicht mehr als 6 C-Atome enthalten.

Lösungen wenig oder nur mässig oberflächenaktiver Stoffe wurden, um Material zu sparen, meistens als Innenflüssigkeit verwendet (Rohr l_2); dieselbe Anordnung musste auch dann gewählt werden, wenn die untersuchte Lösung die Glasoberfläche nicht gleichmässig benetzen wollte (Ätherlösungen). Die Resultate der auf diese Weise ausgeführten Versuche sind stets mit dem Zeichen 2 versehen.

Das Elektrometer stellt sich sehr gut ein, wenn die gelöste Substanz nicht flüchtig ist; hat man es mit Substanzen zu tun, die wenig löslich und leicht flüchtig sind (Ester usw.), so beobachtet man oft starke Schwankungen des Elektrometerrausschlages (wohl wegen ungleichmässiger Benetzung der Glasoberfläche) und die Genauigkeit der Ablesung wird sehr vermindert. Als Vergleichsflüssigkeit wurde stets 0.01 norm. H_2SO_4 oder 0.01 norm. KCl verwendet; die angeführten Zahlen geben also die P. D. Luft | Lösung, auf die P. D. Luft | 0.01 norm. H_2SO_4 bezogen, die mit der P. D. Luft | Wasser identisch ist;

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848 (1917); **40**, 1361 (1918).

²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 354, 451 (1917); **41**, 970 (1919); **42**, 700 (1920); **43**, 35 (1921).

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 646 (1896).

c bezeichnet die Konzentration in Molen pro Liter Lösung. Um die Leitfähigkeit zu erhöhen, wurde der kapillaraktiven Lösung meistens ein anorganischer Elektrolyt (H_2SO_4 , KCl , HCl) in 0.01 bis 0.001 norm. Konzentration zugesetzt. Folgende zwei Versuchsreihen zeigen, dass solch ein Elektrolytgehalt auf die Grösse der Aufladung keinen Einfluss hat (über die Ausführung der Messungen in Abwesenheit von Elektrolyten siehe I. Teil, S. 47) ¹⁾:

0.5 mol. $CCl_3CH(OH)_2$	+ 0.03 norm. KCl	+ 0.3 norm. KCl	+ norm. KCl
— 302	— 303	— 312	— 329
1.03 mol. C_2H_5OH	+ 0.01 norm. KCl	+ 0.1 norm. KCl	+ norm. KCl
235	234.5	240	260

Es wird also nur durch grössere Mengen von KCl die absolute Grösse der Aufladung merklich erhöht. Die Beeinflussung ist hier durchaus von derselben Art, wie die Beeinflussung der Oberflächenspannung (aussalzende Wirkung)²⁾; bei den sogenannten balloelektrischen Erscheinungen üben die Elektrolyte bekanntlich einen ganz unvergleichlich viel stärkeren Einfluss aus³⁾.

Wie aus den Daten, die weiter unten angeführt sind, ersichtlich ist, wurden anorganische Elektrolyte in vielen Fällen auch solchen Lösungen zugegeben, die von vornherein eine genügende Leitfähigkeit besaßen; es sollte dadurch die elektrolytische Dissoziation der untersuchten Substanz zurückgedrängt oder ihre Hydrolyse unmöglich gemacht werden.

Als Zwischenflüssigkeit kam nur gesättigte KCl -Lösung zur Verwendung; auf etwaige Diffusionspotentiale wurden keine Korrekturen angebracht. Die verwendeten Präparate stammten mit wenigen Ausnahmen von Kahlbaum.

Es sei jetzt eine Zusammenstellung der erhaltenen Data, nach Körperklassen geordnet, gegeben.

Säuren.

1. Ameisensäure $HCOOH$. 2.

c : 0.32	1.00	2.50	10.6
— 22	— 43	— 61.5	— 85.5

2. Essigsäure CH_3COOH + 0.1 norm. KCl . 1.

c : 0.017	0.048	0.157	0.477	0.958	1.59	1.95	4.19	4.60
5.5	15.5	47.5	108	161.5	199	214	259	271

¹⁾ Siehe auch Kenrick, loc. cit. S. 648.

²⁾ Vgl. Worley, Journ. Chem. Soc. **105**, 263 (1914); Berczeller, Kolloidzeitschr. **23**, 31 (1918) und Frumkin, Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 67 (1922).

³⁾ Christiansen, Ann. d. Physik (4) **40**, 107, 233 (1913).

- 2a. Essigsäure $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.01 \text{ norm. } \text{H}_2\text{SO}_4$. 1.
 c: 0.017 0.052 0.156
 6 17 45
- 2b. Essigsäure CH_3COOH . 1.
 c: 6.10 7.54 8.36 9.11 9.54 11.74 12.68 12.94 14.18 14.28 15.54
 274 283 285 283 285 304 318 310 315 315 312
3. Essigsäures Natrium CH_3COONa . 2.
 c: 0.17 0.67 2.0 3.0
 -1 -5.5 -1.5 2
4. Chloressigsäure CH_2ClCOOH . 1.
 c: 0.13 0.39 0.91 2.6
 -25.5 -56 -93 -126
5. Chloressigsäures Natrium $\text{CH}_2\text{ClCOONa}$. 2.
 c: 0.354 1.00 1.29 2.91
 -18.5 -36 -42 -100
6. Dichloressigsäure CHCl_2COOH . 2.
 c: 0.095 0.19 0.38 0.76 1.52
 -66 -135 -202 -252 -262
7. Trichloressigsäure CCl_3COOH . 1.
 c: 0.027 0.054 0.163 0.568 1.22 1.86
 -34 -62 -154.5 -367.5 -447.5 -487
8. Trichloressigsäures Kalium CCl_3COOK . 2.
 c: 0.047 0.141 0.282 0.60 1.0 2.0 2.8
 -44 -73.5 -103 -156 -215.5 -304 -371
9. Tribromessigsäure CBr_3COOH . 2.
 c: 0.034 0.069 0.231 0.537 0.86
 -33 -58 -219.5 -342 -379
10. Jodessigsäure¹⁾ CH_2JCOOH . 2.
 c: 0.20 0.41 1.23 1.85
 -40 -66 -88 -104
11. Cyanessigsäure CH_2CNCOOH . 2.
 c: 0.5 2.0
 -3 -16
12. Propionsäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + 0.01 \text{ norm. } \text{H}_2\text{SO}_4$. 1.
 c: 0.021 0.042 0.106 0.247 0.616 1.59 3.86
 23 48 109 183 244.5 298 317
13. Buttersäure (synth.) $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH} + 0.01 \text{ norm. } \text{H}_2\text{SO}_4$. 1.
 c: 0.0015 0.0061 0.0153 0.0306 0.0574 0.076 0.163
 4.5 22.5 61 119.5 177.5 213 285

¹⁾ Dargestellt nach Abderhalden und Guggenheim, Ber. 41, 2853.

14. Buttersaures Natrium $C_3H_7COONa + 0.005$ norm. $NaOH$. 2.
 c : 0.03 0.06 0.19 0.40 0.56 1.40 2.80
 — 12 — 15.5 — 21 — 24 — 21 — 11.5 3.5
15. α -Chlorpropionsäure¹⁾ $CH_3CH_2ClCOOH$. 2.
 c : 0.025 0.10 0.20 0.60
 1 2 8 0
16. β -Chlorpropionsäure¹⁾ CH_2ClCH_2COOH . 2.
 c : 0.014 0.054 0.135 0.28
 0 16 21 3
17. Isobuttersäure $(CH_3)_2CHCOOH + 0.01$ norm. H_2SO_4 . 1.
 c : 0.0060 0.0248 0.124 0.62
 31 125 276 353
18. Valeriansäure $C_4H_9COOH + 0.01$ norm. H_2SO_4 . 1.
 c : 0.00264 0.0066 0.033 0.132 0.323
 32 90.5 258 339 355
19. Capronsäure (synth.) $C_5H_{11}COOH + 0.01$ norm. H_2SO_4 . 1.
 c : 0.00061 0.00243 0.00487 0.0195 0.078
 24 125 197.5 296.5 340
20. Heptylsäure $C_6H_{13}COOH + 0.01$ norm. H_2SO_4 . 1.
 c : 0.00024 0.00048 0.00103 0.0045 0.00715 0.0099
 20 70 180 245 290 305
21. α -Crotonsäure $C_3H_5COOH + 0.01$ norm. HCl . 1.
 c : 0.015 0.045 0.112 0.448 0.67
 48 144 272 430 451
22. Oleinsaures Kalium $C_{17}H_{33}COOK + 0.05$ norm. KOH . 1.
 c : 0.000024 0.00024 0.0024 0.0072 0.023
 — 7 — 55 — 91 — 96 — 84
- 22a. Oleinsaures Kalium $C_{17}H_{33}COOK$. 1.
 c : 0.0072 0.036
 — 36 — 32
23. Oxalsäure $(COOH)_2$. 2.
 c : 0.2 0.5
 — 8 — 26
24. Malonsäure $CH_2(COOH)_2$. 2.
 c : 1.0 3.0
 — 6.5 — 10.5
25. Bernsteinsäure $COOH(CH_2)_2COOH$. 2.
 c : 0.1 0.5
 20.5 57

¹⁾ Aus Kahlbaumschen α - und β -Chlorpropionsäureäthylester durch Verseifung und fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck.

Alkohole.

26. Methylalkohol $CH_3OH + 0.01$ norm. HCl . 2.

c: 0.62 1.24 3.1 6.2 12.4 18.6 24.53 (99%)
72.5 126 200 269 323 353 378

27. Äthylalkohol $C_2H_5OH + 0.01$ norm. HCl . 2.

c: 0.103 0.172 0.430 1.03 3.46 8.60 17.0 (99%)
50 75.5 151.5 231.5 337 373 378

28. Äthylenchlorhydrin $CH_2ClCH_2OH + 0.02$ norm. H_2SO_4 . 2.

c: 0.125 0.25 0.50 1.00 2.42 4.97
5 8 10 4 -15 -28.5

29. Propylalkohol $C_3H_7OH + 0.01$ norm. H_2SO_4 . 2.

c: 0.04 0.20 1.0 2.0 4.33
54 187.5 316.5 352 362

30. Isoamylalkohol $C_5H_{11}OH + 0.002$ norm. HCl . 1.

c: 0.0022 0.0074 0.026 0.081 0.165 0.231
26 107 193 246 267 282

31. Allylalkohol $C_3H_5OH + 0.05$ norm. KCl . 2.

c: 0.034 0.107 0.43 2.15 4.31
32 95 207 293 311

32. Glycerin $C_3H_5(OH)_3 + 0.01$ norm. HCl . 2.

c: 1.17 3.67
22 46

Aldehyde.

33. Paraldehyd $(C_2H_4O)_3$ gesättigt + 0.01 norm. H_2SO_4 . 1.
35534. Chloralhydrat $CCl_3CH(OH)_2 + 0.01$ norm. H_2SO_4 . 1.

c: 0.021 0.052 0.157 0.420 1.05 4.85
-26 -66 -157 -286 -372 -442

Ketone.

35. Aceton $(CH_3)_2CO + 0.01$ norm. H_2SO_4 . 2.

c: 0.025 0.20 1.0 2.0 4.0 5.8
51 205 377 430 481 500

35a. Aceton wasserfrei + 0.12 norm. $LiCl$. 2.

575

36. Diäthylketon $(C_2H_5)_2CO + 0.01$ norm. KCl . 1.

c: 0.0030 0.0061 0.0183 0.0733 0.22 0.44
52 98 206 371 440 475

Äther.

37. Äthyläther $(C_2H_5)_2O + 0.01$ norm. H_2SO_4 . 2.

c: 0.01 0.07 0.36 0.89
63 251 452 520

Ester.

38. Äthylacetat $CH_3COOC_2H_5 + 0.01$ norm. H_2SO_4 . 1.

c: 0.0069 0.069 0.345 0.691
91.5 390 565 573

39. Äthylchloracetat $CH_2ClCOOC_2H_5 + 0.01$ norm. H_2SO_4 . 1.

c: 0.0102 0.0306 0.0765 0.153
75.5 183.5 270 317

40. Propylpropionat $C_2H_5COOC_3H_7 + 0.01$ norm. KCl . 1.

c: 0.00018 0.000906 0.00181 0.00453 0.0151 0.0453
16.5 74 136 284 454 546

Amine.

41. Ammoniak NH_3 . 2.

c: 0.90 2.0 4.0 5.4 10.8
72 128 197 234.5 316

42. Äthylamin $C_2H_5NH_2$. 2.

c: 0.05 0.20 0.605 1.00 1.21 2.01 3.20 5.00
44 133 246 306 313 382 436 507

43. Äthylaminhydrochlorid $C_2H_5NH_2HCl + 0.03$ norm. HCl . 2.

c: 0.76 2.29
57 123

44. Äthylaminsulfat $C_2H_5NH_2 \cdot \frac{1}{2}H_2SO_4 + 0.03$ norm. H_2SO_4 . 2.

c: 0.09 0.28 0.84
17 35.5 65.5

45. Diäthylamin $(C_2H_5)_2NH$. 1.

c: 0.05 0.29 2.0 3.9
260 434 584 617

45a. Diäthylamin $(C_2H_5)_2NH + 0.02$ norm. $Ba(OH)_2$. 1.

c: 0.0054 0.0105 0.0405
46 85 226

46. Diäthylaminsulfat $(C_2H_5)_2NH \cdot \frac{1}{2}H_2SO_4 + 0.03$ norm. H_2SO_4 . 2.

c: 0.155 0.775 1.55
54 143 221

47. Trimethylamin $N(CH_3)_3$. 2.

c: 0.01 0.029 0.085 0.30 0.81
58.5 155 302 434 520.5

48. Trimethylaminhydrochlorid $N(CH_3)_3 \cdot HCl + 0.03$ norm.
HCl. 2.

c: 0.13 0.40 0.81
20 43.5 70

49. Triäthylamin¹⁾ $N(C_2H_5)_3$. 1.

c: 0.146 0.73
578 630?

49a. Triäthylamin¹⁾ $N(C_2H_5)_3 + 0.02$ norm. $Ba(OH)_2$. 1.

c: 0.0001 0.0004 0.002 0.004 0.010 0.029
13 41 133 215 348 442

50. Triäthylaminhydrochlorid $N(C_2H_5)_3 \cdot HCl + 0.01$ norm.
HCl. 2.

c: 0.18 0.58 1.31
90 167 251

Tetralkylammoniumsalze.

51. Tetramethylammoniumchlorid $N(CH_3)_4Cl$. 2.

c: 0.08 0.403 1.21
6.5 32.5 78.5

52. Teträthylammoniumchlorid $N(C_2H_5)_4Cl$. 2.

c: 0.088 0.263 0.88 2.63
60.5 105 189.5 335

53. Teträthylammoniumjodid $N(C_2H_5)_4J$. 2.

c: 0.05 0.10 0.20 0.30 0.50
36 66.5 101 134 167.5

54. Teträthylammoniumhydroxyd 0.204 norm. $N(C_2H_5)_4OH$. 2.
94

Harnstoffgruppe.

55. Harnstoff $CO(NH_2)_2 + 0.01$ norm. KCl. 2.

c: 1.0 7.0
1 23.5

56. Thioharnstoff mol. $CS(NH_2)_2 + 0.01$ norm. KCl. 2.
— 32

Halogenalkyle.

57—59. Methyl- und Äthyljodid, Tetrachlorkohlenstoff
 CH_3J , C_2H_5J , CCl_4 ges. + 0.01 norm. H_2SO_4 . 1.
0

60. Chloroform $CHCl_3 + 0.01$ norm. H_2SO_4 . 1.

c: 0.032 0.072
— 18.5 — 47.5

¹⁾ Aus Teträthylammoniumhydroxyd.

Die Beobachtungsergebnisse lassen sich für jede Substanz in Form einer Kurve graphisch aufzeichnen. Als typisches Beispiel der Kurven

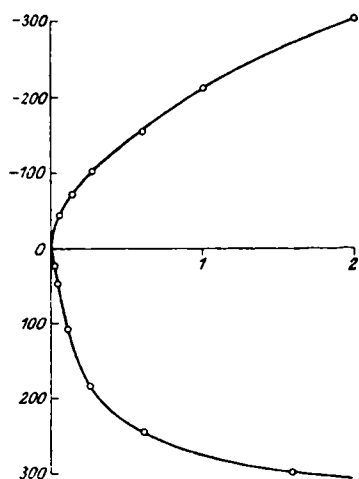


Fig. 1.

organischer Nichtelektrolyte und schwacher Elektrolyte (die halogenierten Essigsäuren gehören auch zu diesem Typus) kann die Propionsäurekurve angeführt werden (untere Kurve der Fig. 1). Diese Kurven haben ein geradliniges Anfangsstück, die Aufladung ϵ ist der Konzentration also zunächst proportional, wächst später aber langsamer und strebt einem konstanten Grenzwert ϵ_{∞} zu. In vielen Fällen können solche Kurven mit einer guten Annäherung durch die Langmuirsche Adsorptionsisotherme dargestellt werden:

$$\epsilon = \frac{Ac}{1 + Bc}, \text{ wo } A \text{ und } B \text{ konstante}$$

Größen sind. Als Beispiel sei die Essigsäurekurve angeführt; unter ber. sind die nach der Formel

$$\epsilon = 318.5 \frac{1.08 c}{1 + 1.08 c} \text{ berechneten } \epsilon\text{-Werte gegeben.}$$

Tabelle 1.

c	ϵ beob.	ϵ ber.	c	ϵ beob.	ϵ ber.
0.017	5.5	5.5	0.958	161.5	160.5
0.048	15.5	16	1.59	199	201
0.157	47.5	46	1.95	214	216
0.477	108	108	—	—	—

Die Übereinstimmung ist vorzüglich; in anderen Fällen treten aber grosse systematische Abweichungen auf, so dass diese quantitative Übereinstimmung wohl mehr Zufallssache ist. Bei den höheren Gliedern der Fettsäurenreihe beobachtet man folgendes Verhalten: das Verhältnis $\epsilon:c$ bleibt zunächst in einem viel grösseren Konzentrationsintervalle konstant, als es im Falle einer Langmuirschen Isotherme der Fall ist (Buttersäure); geht man zur Capronsäure oder gar zur Heptylsäure über, so beobachtet man ein anfängliches Wachsen des $\epsilon:c$ -Verhältnisses, die Kurven bekommen einen Wendepunkt.

Die Kurven der kapillaraktiven Neutralsalze haben weder ein geradliniges Anfangsstück, noch strebt die Aufladung bei steigender

Konzentration einem bestimmten Grenzwerte zu (über die wahrscheinlichen Ursachen dieses abweichenden Verhaltens siehe I. Teil, S. 44). Ladet das Neutralsalz in nicht zu hohen Konzentrationen merklich auf, so lässt sich die ε, c -Kurve in vielen Fällen durch die Freundlichsche Adsorptionsformel gut wiedergeben. Als Beispiel sei die ε, c -Kurve des Kaliumtrichloracetats angeführt (obere Kurve der Fig. 1); die unter ber. in der Tabelle 2 angeführten Zahlen sind nach der Formel $\varepsilon = -209 c^{0.52}$ berechnet worden.

Tabelle 2.

c	ε beob.	ε ber.	c	ε beob.	ε ber.
0.047	— 44	— 42.5	1.0	— 215.5	— 209
0.141	— 73.5	— 75.5	2.0	— 304	— 299.5
0.282	— 103	— 108	2.8	— 371	— 357.5
0.60	— 156	— 160.5	—	—	—

Einige Verbindungen (Äthylenchlorhydrin, Natriumbutyrat) geben Aufladungen, deren Vorzeichen mit der Konzentration wechselt; die absolute Grösse des Effekts ist in diesen Fällen gering. Auf die Deutung dieses anomalen Verhaltens werden wir noch zurückkommen.

Die Kurven des Methyl- und Äthylalkohols und Acetons wurden bis zu den individuellen Substanzen fortgesetzt (Essigsäure bis 88%) und verliefen durchaus stetig. Die Kurven der Alkohole sind auf Fig. 2 wiedergegeben (obere Kurve Methyl-, untere Äthylalkohol), die % geben die Zahl der ccm Alkohol pro 100 ccm Lösung an.

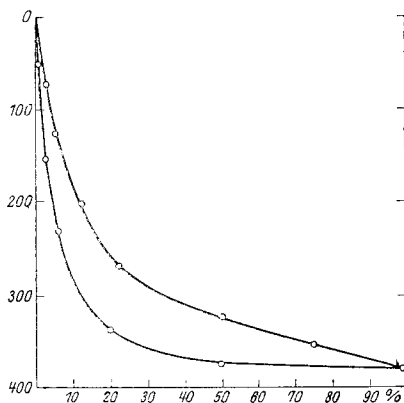


Fig. 2.

Theoretischer Teil.

Schon Kenrick wies darauf hin, dass die Veränderung des Potentialsprunges an der Trennungsfläche Luft-Lösung mit der Anreicherung der oberflächenaktiven Substanz in der Oberflächenschicht in Zusammenhang zu bringen ist. An der Hand des von mir gesammelten Beobachtungsmaterials lässt sich leicht zeigen, dass ein solcher Zu-

sammenhang wirklich besteht. Schon ein flüchtiger Blick auf die angeführten Zahlen lehrt uns, dass Aufladung der Oberfläche der Kapillaraktivität durchaus symbar ist: Stoffe, die auf die Oberflächenspannung nur wenig einwirken, wie Oxalsäure, Glycerin und Harnstoff laden durchweg nur sehr schwach und nur in konzentrierteren Lösungen auf; mit der Vergrößerung der Zahl der C-Atome im Molekül beobachtet man dagegen dieselben Aufladungen bei immer kleineren und kleineren Konzentrationen. Wir wollen jetzt den Zusammenhang zwischen der elektrometrisch gemessenen Aktivität und der Zahl der C-Atome im Molekül näher verfolgen, zunächst an der Reihe der normalen Fettsäuren. Ameisensäure, die eine negative Aufladung der Wasseroberfläche bewirkt, muss man dabei ausschliessen. Essigsäure gibt eine positive Aufladung, die einem konstanten, 285 Millivolt betragenden Grenzwerte zustrebt (mit ganz konzentrierten Essigsäurelösungen beobachtet man allerdings noch etwas höhere Aufladungen, bei 285 Millivolt hat aber die Kurve einen deutlichen Wendepunkt). Für Propionsäure ergibt die graphische Extrapolation einen ϵ_{∞} -Wert von 320 Millivolt; für die drei folgenden Säuren kann man $\epsilon_{\infty} = 350$ setzen.

Die Heptylsäuredata sind für eine solche Rechnung nicht mehr genau genug. Es wurden nun für jede Säure aus der ϵ, c -Kurve drei Konzentrationen bestimmt, welche solchen Aufladungen entsprechen, die $1/4$, $1/2$ und $3/4$ der Grenzaufladung gleich sind und die auf diese Weise erhaltenen Zahlen wurden miteinander verglichen. Die Resultate dieser Rechnung sind in der Tabelle 3 angeführt; die letzte Spalte enthält die Mittelwerte der drei Quotienten, die für jedes Säurepaar erhalten wurden.

Tabelle 3.

		$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$
$C_2H_4O_2$ ($\epsilon_{\infty} = 285$)	. .	0.260	0.765	1.95
$C_3H_6O_2$ ($\epsilon_{\infty} = 320$)	. .	0.075	0.185	0.575
$C_4H_8O_2$ ($\epsilon_{\infty} = 350$)	. .	0.022	0.055	0.137
$C_5H_{10}O_2$	" "	0.0068	0.0147	0.0347
$C_6H_{12}O_2$	" "	0.00176	0.00378	0.0110

Wie man sieht, steigt die durchschnittliche Aktivität von Säure zu Säure in einem streng konstanten Verhältnisse und zwar ist der Faktor 3.65 gleich, während man aus Oberflächenspannungsmessungen bekanntlich einen Faktor bekommt, der etwa 3.2 beträgt (Traubesche

Regel). Wenn die Differenz zwischen diesen Zahlen die Beobachtungsfehler auch übertrifft, so ist doch eine solche Übereinstimmung zwischen den Resultaten zweier gänzlich verschiedener Methoden höchst bemerkenswert und für die Annahme beweisend, nach der die beobachteten Potentiale als Adsorptionspotentiale gedeutet werden müssen. Die Verhältnisse in der Fettsäurenreihe können auch durch Fig. 3 graphisch illustriert werden, wo die ϵ, c -Kurven für Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Capronsäure (von rechts nach links) im logarithmischen Netze aufgezeichnet sind. Wie ersicht-

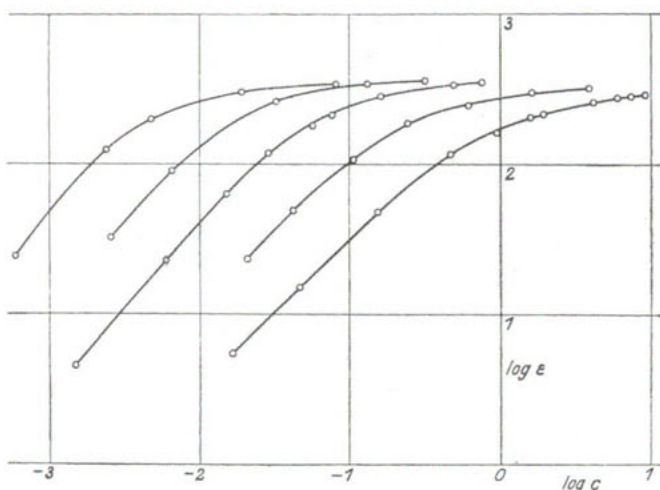


Fig. 3.

lich, kann in der Tat die Kurve jeder Säure aus der Kurve der um ein C-Atom ärmeren durch Parallelverschiebung erhalten werden.

Ähnliche, um den Wert 3 herum schwankende Quotienten beobachtet man auch in anderen homologen Reihen, wie aus den Tabellen 4 (Alkohole, ϵ_∞ gleich 378, der ϵ -Wert von wasserfreiem Methyl- und Äthylalkohol), 5 (Ketone, ϵ_∞ gleich 575, der ϵ -Wert von wasserfreiem Aceton) und 6 (Ester, ϵ_∞ gleich 610, rechnerisch extrapoliert aus der Äthylacetatkurve) ersichtlich ist. Im letzteren Falle findet man auch beim Vergleiche von Oberflächenspannungsdaten¹⁾ einen Wert des Quotienten, der etwas niedriger liegt, als der in anderen homologen Reihen beobachtete (im Durchschnitt gerade die hier angegebene Zahl 7.2).

¹⁾ Traube, Lieb. Ann. 265. 45 (1891).

Tabelle 4.

	$1/4$	$1/2$	$3/4$
CH_4O ($\epsilon_\infty = 378$) .	0.82	2.70	7.30
C_2H_6O „ „ .	0.22	0.65	1.85
C_3H_8O „ „ .	0.079	0.202	0.65

Tabelle 5.

	$1/4$	$1/2$	$3/4$
C_3H_8O ($\epsilon_\infty = 575$) .	0.104	0.420	2.03
$C_5H_{10}O$ „ „ .	0.0102	0.0354	0.186

Tabelle 6.

	$1/4$	$1/2$	$3/4$
$C_4H_8O_2$ ($\epsilon_\infty = 610$) .	0.0135	0.0415	0.104
$C_6H_{12}O_2$ „ „ .	0.0020	0.00515	0.0154

Wie aus Tabelle 7 ersichtlich ist, bewährt sich die Traubesche Regel auch in der Reihe $NH_3 - N(C_2H_5)_3$, für die keine geeigneten Oberflächenspannungsmessungen vorhanden sind. Es wurden in diesem Falle die Konzentrationen der undissoziierten Moleküle berechnet, welche einer 150, 300 und 450 Millivolt gleichen Aufladung entsprechen (ϵ_∞ ist für Di- und Triäthylamin etwa 620–630 Millivolt gleich, für Ammoniak und Äthylamin nicht direkt bestimmbar).

Tabelle 7.

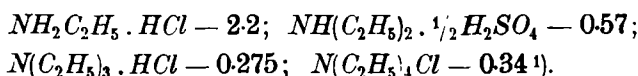
	150	300	450
NH_3	2.66	9.16	—
$C_2H_5NH_2$	0.23	0.90	3.50
$(C_2H_5)_2NH$	0.0206	0.070	0.32
$(C_2H_5)_3N$	0.00223	0.0067	0.0305

Die theoretische Deutung, die Langmuir¹⁾ der Traubeschen Regel gegeben hat, kann wie folgt formuliert werden: es seien W_{n+1} und W_n die Arbeiten, die gegen die Oberflächenkräfte geleistet werden müssen, wenn man ein adsorbiertes Molekül, das $(n+1)$ bzw. n Kohlenstoffatome enthält, aus der Oberflächenschicht in das Innere

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1887 (1917).

der Lösung bringen will. Die Oberflächenaktivität wird bei Verlängerung der Kette in einem konstanten Verhältnisse zunehmen, wenn die Differenz $W_{n+1} - W_n$ eine bestimmte konstante Grösse ist, d. h., wenn jede neu hinzutretende $-CH_2$ -Gruppe sich den bereits vorhandenen $-CH_2$ -Gruppen energetisch gleichwertig in der Oberflächenschicht lagern kann. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so wird auch die Regel von Traube nicht anwendbar sein. Einen solchen Fall haben wir vor uns in der homologen Reihe NH_4Cl , $NH_3C_2H_5Cl$, $NH_2(C_2H_5)_2Cl$, $NH(C_2H_5)_3Cl$, $N(C_2H_5)_4Cl$.

Es ist leicht einzusehen, dass, während die ersten drei Äthylgruppen durch die Oberflächenkräfte nach aussen mehr oder minder orientiert werden können, die vierte Gruppe wegen des symmetrischen Baues des $N(C_2H_5)_4$ -Ions nach innen ragen muss. Dementsprechend steigt die Aktivität in der angeführten Reihe nur bis zum vierten Gliede, um dann beim Übergange zum letzten Gliede wieder zu fallen. So bekommt man eine Aufladung von 120 Millivolt mit Lösungen folgender Konzentration (Lösungen von Ammoniumsalzen zeigen überhaupt keine positive Aufladung, siehe Teil I, S. 38):



Ist die Oberflächenspannungskonzentrationskurve einer kapillaraktiven Substanz bekannt, so lässt sich nach dem Gibbsschen Satze auch die Grösse der Adsorption Γ in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration berechnen und mit der Grösse ϵ vergleichen. Für eine Reihe der von mir untersuchten Verbindungen habe ich eine solche Rechnung durchgeführt. Es zeigte sich dabei, dass das Verhältniss $\epsilon : \Gamma$ im allgemeinen nicht konstant ist, sondern einen deutlichen Gang besitzt, der bei den niedrigeren Gliedern der homologen Reihen besonders stark hervortritt. In Tabelle 8 sind die Zahlen für Buttersäure gegeben, die als typisch gelten können. Nach Szyszkowski²⁾ besteht in diesem Falle folgender Zusammenhang zwischen der Erniedrigung der Oberflächenspannung $\Delta\gamma$ (auf absolute Einheiten umgerechnet) und der Konzentration: $\Delta\gamma = 30.1 \log_{10} (1 + 19.6c)$, woraus sich mit Hilfe des Gibbsschen Satzes Γ gleich $5.43 \cdot 10^{-10} \frac{19.6c}{1 + 19.6c} \frac{\text{Mol}}{\text{qcm}}$

¹⁾ Auch auf die Oberflächenspannung, wie aus noch unveröffentlichten Versuchen von Dr. P. Rebinder folgt, wirkt $N(C_2H_5)_3HCl$ stärker erniedrigend ein, als $N(C_2H_5)_4Cl$ (Ann. bei der Korr.).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 385 (1908).

ergibt. Nach dieser Formel wurden die Γ -Werte der Tabelle 8 berechnet.

Tabelle 8.

c	ϵ	$10^{10} \Gamma$	$\frac{10^{-10} \epsilon}{\Gamma}$
0.0061	22.5	0.58	38
0.0153	61	1.25	49
0.0306	119.5	2.04	59
0.0574	177.5	2.77	64
0.076	213	3.25	66
0.163	285	4.14	69
0.502	340	4.92	69
0.758	349	5.12	69

Das Verhältnis $\epsilon : \Gamma$ bleibt also nicht konstant, sondern steigt regelmässig mit wachsendem Γ . Ob dieses Verhalten durch einen wechselnden Grad der Orientierung bedingt wird oder ob hier die Hydrationsverhältnisse der adsorbierten Moleküle eine Rolle spielen, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden. Einen ähnlichen, mehr oder minder ausgesprochenen Gang fand ich auch bei Essigsäure, Isobuttersäure, Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol und Aceton (im letzten Falle war der Gang nur sehr wenig ausgesprochen). In einigen Fällen, so bei Capronsäure und beim Äthylacetat war das Verhältniss $\epsilon : \Gamma$ praktisch konstant. Die Zahlen, die sich auf Äthylacetat beziehen, sind in Tabelle 9 angeführt. Nach den Daten von Traube¹⁾ lässt sich für die Oberflächenspannung der Äthylacetatlösungen folgende Formel aufstellen: $\Delta\gamma = 25.1 \log_{10} (1 + 25.7 c)$, woraus unmittelbar folgt:

$$\Gamma = 4.53 \cdot 10^{-10} \frac{25.7 c}{1 + 25.7 c} \frac{\text{Mol}}{\text{qcm}}$$

Nach dieser Formel wurden die Γ -Werte der Tabelle 9 berechnet.

Tabelle 9.

c	ϵ	$10^{10} \Gamma$	$\frac{10^{-10} \epsilon}{\Gamma}$
0.0069	91.5	0.68	134
0.069	390	2.90	136
0.345	565	4.08	139
0.691	573	4.29	134

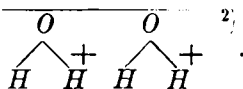
¹⁾ Loc. cit.

In diesem Falle kann also die Aufladung als ein unmittelbares Mass der Adsorption betrachtet werden.

Wie wir weiter unten sehen werden, ist die Aufladung, die von solchen Substanzen wie Äthylenchlorhydrin oder Natriumbutyrat bewirkt wird, als eine Summe zweier Effekte mit entgegengesetzten Vorzeichen zu betrachten. Haben beide Komponente in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration einen verschiedenen Gang, so kann es leicht zustande kommen, dass die summare Aufladung bei einer bestimmten Konzentration ihr Vorzeichen wechselt, wie das tatsächlich auch beobachtet wird.

Wir wollen jetzt zum Vergleiche der Aufladungen übergehen, die durch verschiedene Verbindungen hervorgerufen werden. Es wäre dabei am zweckmässigsten, den Vergleich zwischen den Grössen $\epsilon : \Gamma$ anzustellen. Leider fehlen für die meisten von mir untersuchten Lösungen geeignete Angaben über die Oberflächenspannung, so dass die Berechnung der Γ -Werte nicht möglich ist. Ich musste mich daher begnügen, zum Vergleiche die entsprechenden ϵ_{∞} -Werte heranzuziehen. Dieses erscheint um so mehr berechtigt, als der Grenzwert, gegen den Γ bei steigender Konzentration zustrebt (Γ_{∞}), von der Natur der Substanz nur wenig abhängt, wenigstens soweit es sich nach dem vorhandenen Beobachtungsmaterial beurteilen lässt¹⁾.

Als Ausgangspunkt unserer Betrachtungen müssen wir die reine Wasseroberfläche nehmen. Über die Lagerung der Wassermoleküle in der Wasseroberfläche lässt sich keine bestimmte Aussage machen; wir wollen annehmen, dass die Wassermoleküle sich ebenso wie die Moleküle anorganischer Säuren lagern, dass man also die Wasseroberfläche grob schematisch wie folgt darstellen kann:

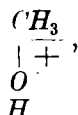


Der äussere Teil der Oberfläche wäre dann negativ geladen, wie es auch gewöhnlich auf Grund kataphoretischer und anderer Versuche angenommen wird. Der durch die H_2O -Moleküle bedingte Potentialsprung ist jedenfalls, wie wir weiter unten sehen werden, nicht bedeutend, so dass man auch eine andere Annahme über deren Lage-

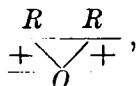
¹⁾ Vgl. Langmuir, loc. cit. S. 1892.

²⁾ Diese und die nachfolgenden Zeichnungen sind nur als rohe Modelle zu betrachten. Insbesondere ist nicht zu vergessen, dass wir über den Grad der Orientierung der Moleküle in der Oberflächenschicht durchaus nichts bestimmtes wissen (vgl. auch weiter unten).

rung machen könnte, ohne die nachfolgenden Überlegungen wesentlich ändern zu müssen. Ersetzt man ein H -Atom im Wassermolekül durch ein Methyl, so muss jetzt das entstandene CH_3OH -Molekül von den Oberflächenkräften in ganz bestimmter Weise orientiert werden. Die hydrophobe CH_3 -Gruppe wird nach aussen, die hydrophile OH -Gruppe nach innen gerichtet werden:

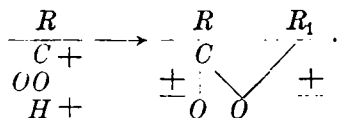


die Oberfläche ladet sich positiv. Ersetzt man jetzt das Methyl durch ein Äthyl, so ändert sich die Grenzaufladung nicht, wir müssen also der $C-C$ -Bindung einen vollständig apolaren Charakter zuschreiben. Auch in den anderen homologen Reihen hat die Länge der Kette keinen oder einen nur unwesentlichen Einfluss auf die Grösse der Grenzaufladung. Ersetzt man aber das zweite H -Atom des Wassermoleküls durch ein Alkyl, so muss sich das entstehende Äthermolekül wie folgt lagern:



und die Grenzaufladung steigt dementsprechend von 380 auf etwa 550 Millivolt. Dem Äthermolekül ähnlich wird sich auch das Ketonmolekül lagern müssen.

Da wir über die Verteilung der Ladungen in der Carboxylgruppe nichts bestimmtes wissen, können wir auch nicht erklären, weshalb die Säuren (Ameisensäure ausgenommen) ungefähr dieselbe Aufladung wie die Alkohole ergeben. Es ist jedenfalls charakteristisch, dass der Übergang von den Säuren zu den Estern wiederum mit einem starken Ansteigen der Grenzaufladung verbunden ist:



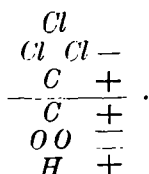
Geht man aber von den Säuren zu deren Salzen über, so muss die positive Aufladung stark abfallen, bzw. in eine negative übergehen, da der negative Effekt der CO_2^- , Na^+ -Kombination viel grösser sein muss, als der entsprechende Effekt der $CO_2^-H^+$ -Bindung, was durch folgendes Modell illustriert wird:

$$\frac{R}{\begin{array}{c} C+ \\ O O- \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} C+ \\ O O- \end{array}} \right\} - Na+}$$

Der Versuch zeigt, dass die zwei entgegengesetzten polaren Bindungen der Fettsäuresalze sich in der Tat nahezu aufheben; so bekommt man mit *Na*-Butyrat, trotz sehr merklicher Oberflächenspannungserniedrigung ($\Delta\gamma$ in einer norm. Lösung gleich 5.8), nur eine äusserst geringe Aufladung. Man könnte auch sagen, dass die Wirkung der Adsorption des Butyrations durch die Wirkung seiner Orientierung nahezu aufgehoben wird. Der Effekt der CO_2^- , Na^+ -Kombination ist also von derselben Grössenordnung wie der Effekt der $C^+-O_2^-$ -Bindung, woraus man wohl schliessen muss, dass die $CO_2^-H^+$ -Bindung nur einen viel kleineren Effekt hervorrufen kann. Erst recht muss dieses von der O^-H^+ -Bindung gelten, so dass die von den Wassermolekülen herrührende negative Aufladung nur gering sein kann.

Wir wollen jetzt zu den Erscheinungen übergehen, die beobachtet werden, wenn man in das Molekül der kapillaraktiven Substanz ein *Cl*-Atom einführt. Der Versuch zeigt, dass die positive Aufladung in diesem Falle stark abnimmt, bzw. in eine negative übergeht. So haben wir für Essigsäure $\epsilon_\infty = +285$, für Monochloressigsäure etwa -150 , Dichloressigsäure -280 und Trichloressigsäure -600 . Propionsäure gibt ein $\epsilon_\infty = +320$, die Chlorpropionsäuren etwa 0 ; Alkohol $\epsilon_\infty = +380$, Äthylmonochlorhydrin etwa -30 ; Äthylacetat $\epsilon_\infty = +610$, Äthylmonochloracetat $+410$. Man ist zuerst geneigt, insbesondere bei den Essigsäuren, die auftretenden negativen Aufladungen als Folge einer Anionenadsorption zu deuten, da bei der Chloreinführung der saure Charakter der Verbindung in den Vordergrund tritt. Die Versuchsergebnisse widersprechen aber durchaus einer solchen Annahme. So beobachtet man eine negative Aufladung beim Äthylchlorhydrin, welches überhaupt keinen sauren Charakter besitzt, während Chloralhydrat, das eine viel schwächere Säure als Essigsäure ist ($k = 10^{-11}$), die Wasseroberfläche fast ebenso stark wie Trichloressigsäure aufladet (ϵ_∞ etwa -500). Die negative Aufladung lässt sich also nur durch den unmittelbaren Einfluss der Chloratome erklären. Um aber zu einem bestimmten Schluss über den Sinn der Polarität der *C-Cl*-Bindung zu gelangen, muss man sich klar machen, wie das Chloratom von den Oberflächenkräften gerichtet wird. Zu diesem Zwecke wollen wir die Einwirkung der Salze der Essigsäure und der gechlorten Essigsäuren auf die Oberflächenspannung des Wassers vergleichen. Für

normale Lösungen haben wir folgende $\Delta\gamma$ -Werte: $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ — 0.4; $\text{NaC}_2\text{H}_2\text{ClO}_2$ — 0.1; $\text{NaC}_2\text{HCl}_2\text{O}_2$ 1.9; $\text{NaC}_2\text{Cl}_3\text{O}_2$ 7.2¹⁾. Mit anderen Worten: die Adsorbierbarkeit steigt mit Einführung jedes *Cl*-Atoms, die Arbeit, die gegen die Oberflächenkräfte pro *Cl*-Atom geleistet werden muss, wenn man das adsorbierte Molekül aus der Oberflächenschicht in das Innere der Lösung bringen will, ist also positiv, die *Cl*-Atome werden von den Oberflächenkräften nach aussen gerichtet und müssen dementsprechend negativ geladen sein²⁾. Die Orientierung eines adsorbierten Trichloressigsäuremoleküls kann man sich wie folgt vorstellen:



Ersetzt man das *H*-Atom durch ein Metall, so muss jetzt der Absolutwert der Aufladung pro adsorbiertes Molekül (bzw. Ionenpaar) noch grösser werden; soweit sich aus den vorhandenen spärlichen Messungen ein bestimmter Schluss ziehen lässt, ist dieses in der Tat der Fall. Es ist interessant, dass die negative Ladung der *Cl*-Atome sich schon beim Chloroform mit Sicherheit konstatieren lässt. Methyl- und Äthyljodid gaben keine messbaren Effekte, was aber wohl durch die geringe Löslichkeit und grosse Flüchtigkeit dieser Verbindungen zu erklären ist.

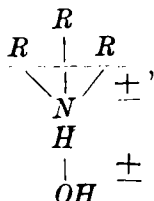
Jodessigsäure und Tribromessigsäure gaben negative Aufladungen, die nur wenig hinter den bei den entsprechenden gechlorten Säuren beobachteten zurückstehen.

Während der sukzessive Eintritt der Alkylgruppen in das Wassermolekül mit einer entsprechenden Positivierung der Grenzaufladung verbunden ist, liegen die Verhältnisse bei dem Ammoniakmolekül ganz anders. Die ϵ_∞ -Werte von Ammoniak und Äthylamin lassen sich allerdings nicht unmittelbar bestimmen, aber Di- und Triäthylamin haben

¹⁾ Nach Traube, Verh. d. d. physik. Ges. **10**, 889, (1908); negatives $\Delta\gamma$ bedeutet Erhöhung der Oberflächenspannung.

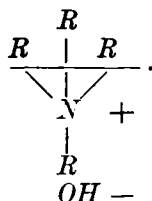
²⁾ Es wäre verfehlt, den Vergleich der Adsorbierbarkeiten statt an der Reihe der Salze an der Reihe der entsprechenden Säuren anzustellen, denn hier hat man zwei konkurrierende Einflüsse: die Anwesenheit des *Cl*-Atoms wirkt auf die Adsorbierbarkeit erhöhend, gleichzeitig steigt aber die hydrophile Wirkung der CO_2H -Gruppe, was auf die Adsorbierbarkeit erniedrigend wirkt. Dementsprechend beobachtet man in der Reihe CH_3COOH — CCl_3COOH ein abwechselndes Fallen und Steigen der Adsorbierbarkeit.

gleiche ϵ_∞ -Werte (etwa 630) und aus der Anwendbarkeit der Traubeschen Regel in der oben erörterten Form auf die entsprechenden ϵ , c -Kurven folgt, dass auch Ammoniak und Äthylamin ungefähr denselben ϵ_∞ -Wert geben müssen. Zieht man noch die polarisierende Wirkung, die von den Aminen auf das Wassermolekül ausgeübt wird, in Betracht, so kommt man zum folgenden Modell der Orientierung eines Aminmoleküls:



wobei R sowohl ein Wasserstoffatom wie ein Alkyl sein kann. Ein solches Modell scheint mir auch in guter Übereinstimmung mit den Vorstellungen der klassischen Stereochemie des dreiwertigen Stickstoffs zu sein. Die Verschiedenheit im Verhalten des NH_3 - und des H_2O -Moleküls ist wohl durch die höhere Ladung des Zentralatoms im ersteren zu erklären.

Ersetzen wir schliesslich das vierte H -Atom durch eine Alkylgruppe, so bekommen wir ein symmetrisches Kation:



Es erscheint sehr verlockend, aus der Grösse der beobachteten Aufladungen die Dipolmomente einzelner Moleküle zu berechnen. Die einwandfreie Durchführung einer solchen Berechnung stösst aber auf eine Reihe von Schwierigkeiten. Insbesondere wissen wir nicht, welchen Grad der Orientierung wir den adsorbierten Molekülen zuschreiben müssen.

Es scheint mir, dass Messungen des Temperaturkoeffizienten der Aufladung uns darüber unterrichten könnten, und ich hoffe demnächst solche Messungen an verschiedenen geeigneten Objekten durchzuführen. Bis dahin würde ich es vorziehen, keine bestimmteren quantitativen Schlüsse über die Verteilung der Ladungen in den Molekülen der untersuchten Verbindungen zu machen. Auch die Behandlung der sehr

interessanten Frage von der Natur der $C = C$ -Bindung muss zunächst hinausgeschoben werden. In naher Beziehung zu den hier behandelten Erscheinungen steht die Aufladung der Quecksilberoberfläche, die durch die Adsorption von kapillaraktiven Substanzen bedingt wird und sich in der Verschiebung des Maximums der Elektrokapillarkurve und des Potentials der Tropfelektrode äussert¹⁾. Hier wie dort laden die aliphatischen Säuren, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ester, Äther und Amine die an die Lösung grenzende Phase positiv auf, während Halogenalkyle und halogensubstituierte Verbindungen negative Aufladungen ergeben. Eine quantitative Übereinstimmung besteht allerdings nicht, was aber wohl durch einen verschiedenen Grad der Orientierung zu erklären ist. Es ist noch hervorzuheben, dass schon Gouy auf die Orientierung der adsorbierten Moleküle als auf eine mögliche Ursache der Aufladung der Quecksilberoberfläche hingewiesen hat²⁾.

Der Zusammenhang zwischen den hier behandelten und den sogenannten balloelektrischen Erscheinungen wird in einer späteren Abhandlung erörtert werden.

Zusammenfassung.

Die Adsorption kapillaraktiver Substanzen an der Trennungsfläche Luft-Wasser ist mit einer Ausbildung vollständig definierter P. D. an dieser Trennungsfläche verbunden. Die Beobachtungsergebnisse können zwanglos gedeutet werden, wenn man einerseits mit Langmuir und Harkins annimmt, dass die adsorbierten Moleküle von den Oberflächenkräften orientiert werden, andererseits aber den Bindungen $C-O$, $C-Cl$, $C-N$ eine bestimmte Polarität zuschreibt (positive Ladung des C -Atoms, negative der O -, Cl - und N -Atome). Die $C-C$ -Bindung muss man sich dagegen auf Grund dieser Versuche als vollkommen unpolar vorstellen.

¹⁾ Gouy, *Ann. de chim. et de phys.* (8), 8, 291; 9, 75 (1906); Frumkin, *Zeitschr. f. physik. Chemie* 103, 63 (1922).

²⁾ *Ann. d. physique* (9) 7, 175 (1917). Anmerkung bei der Korrektur: Dieser Zusammenhang muss um so mehr betont werden, als man immer wieder auf eine vollständige Nichtberücksichtigung der an der Trennungsfläche $\frac{Hg}{H_2O}$ durch die Adsorption von neutralen Molekülen bedingten P. D. stösst, so z. B. bei Baur, *Trans. Far. Soc.* 19, 718 (1924).

Moskau, Karpow-Institut für Chemie,
April 1924.