

*Tadeusz Malarski und Kazimierz Gostkowski.*

## Über den Einfluss der Elektrolyte auf die Elektrisierung des durch ein Kapillarrohr gepressten Wassers.

*O wpływie elektrolitów na elektryzowanie się wody przepływającej przez szklaną kapilare.*

### Streszczenie.

Już w r. 1925 wykonał jeden z nas (Malarski) doświadczenia nad wpływem elektrolitów na elektryzowanie się wody przy rozpylaniu. Stosowano wówczas aparaturę, jakiej używał przedtem C. Christensen, do której wprowadzono pewną istotną zmianę (p. odnośnik na str. 466). Doświadczenia, opisane w tej pracy, podjęte zostały w celu uzyskania dalszego materiału doświadczalnego w tej grupie zjawisk. Metoda wykonywania pomiarów, opisana w tej rozprawie, prowadzi do podobnych rezultatów, jakie otrzymano dla zależności potencjału elektrokinetycznego ( $\zeta$ ) od koncentracji ( $C$ ) roztworów różnych elektrolitów, przy pomiarach wielkości ( $\zeta$ ) innemi sposobami. Uderzająca jest regularność krzywych, które tu otrzymano. Tłumaczy się to tem, że pracowano przy zachowaniu wszelkich potrzebnych ostrożności. Opierając się na tych doświadczeniach, otrzymano też pewne rezultaty, które wskazują drogę, prowadzącą do ustalenia funkcjonalnych związków pomiędzy pewnymi wielkościami, występującymi w teorii t. zw. podwójnych warstw elektrycznych, np. między potencjałem elektrokinetycznym i koncentracją, między potencjałem elektrokinetycznym i przewodnictwem równoważnikowym stosowanych elektrolitów itd.

*III Zakład Fizyczny Politechniki Lwowskiej.*

Rękopis otrzymany dn. 13 listopada 1932.

---

## § I. Einleitung.

In Untersuchungen, die einer von uns (MalarSKI) schon im Jahre 1925 ausgeführt hat<sup>1)</sup>, wurde festgestellt, dass das Wasser und die wässerigen Lösungen einiger Elektrolyte reproduzierbare Effekte liefern, wenn eine Abänderung in Christiansens Apparatur eingeführt<sup>2)</sup> und bei Herstellung und Aufbewahrung des destillierten Wassers spezielle Vorsichtsmassregeln beobachtet werden. Die Abhängigkeit der Elektrisierung der Platinplatte (auf welche die zerstäubte Flüssigkeit auffiel) von der Konzentration verschiedener Elektrolyte weist auf einen sehr weitgehenden Parallelismus mit der Abhängigkeit des elektrokinetischen Potentials ebenfalls von der Konzentration hin. So z. B. wurden bei Untersuchung der Elektrolyte  $KCl$ ,  $BaCl_2$ ,  $AlCl_3$  Kurven erhalten, die sehr deutlich den Einfluss der Kationenwertigkeit auf den Verlauf des Plattenpotentials mit wachsender Konzentration des zugesetzten Elektrolyts zeigen<sup>3)</sup>. Bei den Untersuchungen über den Einfluss der Säuren  $HCl$  und  $H_2SO_4$ , und der Elektrolyte  $Th(NO_3)_4$ ,  $Th(SO_4)_2$  und  $Al_2(SO_4)_3$ , zeigte es sich, dass schon sehr kleine Mengen der genannten Elektrolyte — dem reinsten Wasser zugesetzt — eine sehr starke Erniedrigung des Plattenpotentials und bald dessen Zeichenumkehr und weitere Veränderung in entgegengesetzter Richtung verursachen. Wichtig sind auch die Ergebnisse, welche den Charakter der erhaltenen Kurven an und für sich betreffen. Diese Kurven zeigen nämlich einen sehr ähnlichen Verlauf wie die ( $\zeta C$ )-Kurven für die elektrokinetischen Vorgänge. So z. B. sind die in diesen Untersuchungen erhaltenen Kurven für  $Th(NO_3)_4$  und  $Th(SO_4)_2$  den ( $\zeta C$ )-Kurven, welche P o w i s<sup>4)</sup> in seinen Messungen über die Einwirkung des  $ThCl_4$  auf die elektro-phoretische Beweglichkeit der Öltröpfchen im Wasser fand, ähnlich. Ausser den angeführten, wurden auch andere Elektrolyte untersucht und alle ergaben Kurven von ähnlichem Charakter, wie sie bei elektrokinetischen Erscheinungen festgestellt werden.

<sup>1)</sup> Vorgestellt auf der Sitzung der Polnischen Physikalischen Gesellschaft in Lwów, am 5. November 1925. Bis jetzt nicht veröffentlicht.

<sup>2)</sup> Siehe C. Christiansen, Ann. d. Phys. (IV), 40, 107, 233, 1913; 51, 530, 1916; 59, 95, 1919 und H. Freundlich, Kapillarchemie, 1923, Seite 383. Diese Abänderung beruht darauf, dass die Platinplatte — auf welche die zerstäubte Flüssigkeit fällt — mit dem einen Quadrantenpaar des Elektrometers, und das Wasser im Gefäss, aus welchem es zerstäubt wird, wie auch das andere Quadrantenpaar des Elektrometers mit der Erde verbunden wird.

<sup>3)</sup> was — wie das H. Freundlich, Kapillarchemie 1923, Seite 385, hervorhebt — in C. Christiansens Experimenten nicht deutlich zu bemerken war.

<sup>4)</sup> Siehe z. B. H. Freundlich, ebenda, Seite 350, Fig. 49.

Aus dem Gesagten und aus vielen Befunden, die hier wegen Platzmangel nicht besprochen werden können, geht deutlich die engste Verwandtschaft der Elektrisierung der Flüssigkeiten beim Zerstäuben mit den elektrokinetischen Vorgängen hervor, was mit H. F r e u n d l i c h s Vermutung in vollem Einklang steht <sup>1)</sup>).

Die in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen sind zur Erhaltung eines weiteren experimentellen Materials vorgenommen worden. Sie wurden so ausgeführt, dass man das reine bzw. mit bestimmten wachsenden Mengen des Elektrolyts versetzte Wasser durch eine Glaskapillare (die an der dem Behälter zugekehrten Seite eine geerdete Platinelektrode besass) unter bestimmten Druck presste. Ein kompakter Flüssigkeitsstrom, der aus der Kapillare heraustrat, fiel auf eine gut isolierte Platinplatte, die mit dem D o l e z a l e k-Elektrometer in leitender Verbindung stand <sup>2)</sup>).

In den ersten, einleitenden Versuchen, wurde der Einfluss des Abstandes der Platinplatte von dem Ende der Kapillaröffnung, aus welcher der Flüssigkeitsstrom heräustrat, auf den Elektrometersausschlag (bei derselben Durchströmungsgeschwindigkeit) geprüft. Es zeigte sich, dass das Nähern der Platinplatte immer eine Vergrößerung des Elektrometersausschlags ergab, was in vollem Einklang mit den Ergebnissen von C. Z a k r z e w s k i <sup>3)</sup> steht. Diese Ergebnisse scheinen darauf hinzuweisen, dass der in dieser Erscheinung beobachtete Elektrometersausschlag, von dem Helmholtz'schen Strömungsstrom herrührt, welcher, wie bekannt, durch die Formel:

$$J = 2 D \bar{u} (\varphi_i - \varphi_a) = 2 D \bar{u} \zeta^4) \quad (I)$$

bestimmt ist, wo  $J$  den Strömungsstrom,  $D$  die Dielektrizitätskonstante,  $\bar{u}$  die mittlere Durchströmungsgeschwindigkeit durch das Kapillarrohr und  $\zeta$  das sogenannte *elektrokinetische Potential* bedeutet, wenn  $\varphi_i$  das elektrische Potential im Innern der Flüssigkeit,  $\varphi_a$  das Potential in den der Wand der Kapillare anliegenden noch beweglichen Flüssigkeitsschichten, ist.

<sup>1)</sup> Siehe H. F r e u n d l i c h, loc. cit., Seite 384.

<sup>2)</sup> Den Ausschlag des Elektrometers, in Volt ausgedrückt, werden wir im Folgenden als  $V$ -Wert bezeichnen.

<sup>3)</sup> Siehe C. Z a k r z e w s k i, Bull. Int. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie, 1900, p. 224; Phys. Zeitschr. 2, 146, 1901.

<sup>4)</sup> Siehe: H. H e l m h o l t z Ges. Abh., Bd. I, Seite 896; M. S m o l u c h o w s k i, Graetz Handbuch d. El. u. d. Magn. Bd. II, Lieferung 2, § 15 (21) oder Oeuvres de Marie Smoluchowski, Cracovie, Academie Polonaise des Sciences et des Lettres Bd. III; H. F r e u n d l i c h, Kapillarchemie, 1923, S. 343.

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. I (1932) Fasc. 4

## § 2. Apparatur und Ausführung der Messungen.

Die Apparatur<sup>1)</sup>, mit welcher die folgenden Messungen ausgeführt wurden, ist in Fig. 1 dargestellt. Das aus einem 5 l-Kolben, aus geschmolzenem Quarz, vermittelst eines Hebers von demselben Material, entnommene Wasser wurde in einen 250 cm<sup>3</sup>-Kolben aus durchsichtigem Quarzglas hinübergeleitet. Dann wurde es in den Behälter *D* eingeführt und nach Schliessen des Hahns *K*<sub>1</sub>, durch das Kapillarrohr *K* gepresst. Der kompakte Flüssigkeitsstrom fiel auf die, in der Entfernung von 8 cm vom Ende des Kapillarrohres befindliche, gut isolierte Platinplatte *Pl*. Diese Platte war in leitender Verbindung mit einem Quadrantenpaare des Dolezalek-Elektrometers *E*. Parallel zu diesem Quadranten-

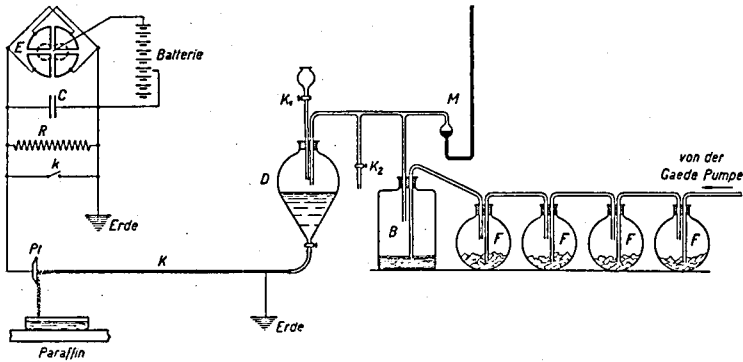


Fig. 1.

paare war ein, mit hohem Widerstande ( $R = 0,995 \cdot 10^{10}$  Ohm)<sup>2)</sup> geschunteter Kondensator *C* von der Kapazität von 1600 cm<sup>3</sup>) eingeschaltet. Die eine Belegung des Kondensators *C* und ein Ende des Widerstandes *R*, waren also mit dem einem Quadrantenpaare, die andere Belegung sammt dem zweiten Ende des Widerstandes *R*, mit dem zweiten Quadrantenpaare und der Erde verbunden. Die Kapillarröhre, die an den Behälter *D* (von ca. 1 Liter Volumen) angelötet war, besass in dessen Nähe eine innere geerdete Platinelektrode. Die Länge der Glasröhre betrug 116 cm und der innere Durchmesser 0,1032 cm. Im oberen Teile des Behälters *D* waren zwei Röhren in einem gewöhnlichen Pfropfen mit Picein luftdicht befestigt. Die eine (mit einem Hahn versehen), diente zum

<sup>1)</sup> Diese Apparatur hat einer von uns (MalarSKI) bei ausgiebiger Mithilfe des Herrn Assistenten der hiesigen Lehrkanzel A. Stachowicz hergestellt.

<sup>2)</sup> Der Wert dieses Shuntwiderstandes wurde aus der Entladungskurve des Elektrometers bestimmt.

<sup>3)</sup> Diese Kapazität hatte die Aufgabe, die Schwankungen der Elektrometernadel zu beseitigen.

Füllen des Behälters mit der zur Untersuchung verwendeten Flüssigkeit, durch die zweite wurde die zum Durchpressen der Flüssigkeit dienende komprimierte Luft aus einer Kapselpumpe von G a e d e zugeführt. Vor dem Eintritt der Luft in den Behälter *D* wurde sie durch die 4 Flaschen *F* mit reinster Watte und dann durch eine Ballastflasche *B*, die zur Ausgleichung der Druckschwankungen diente, geleitet. An die Luftleitung war in der Nähe des Behälters *D* ein Quecksilbermanometer *M* angelötet. Die Einstellung der Druckhöhe geschah durch den Hahn *K*<sub>2</sub>.

Im Zusammenhang mit dem vorhergesagten, schien es einem von uns (M a l a r s k i) von besonderem Interesse, zu prüfen, welcher Wert der Potentialdifferenz ( $\varphi_i - \varphi_a$ ) sich aus unseren Messungen ergeben wird, wenn die Platinplatte *Pt* in der Nähe des Kapillarrohrendes sich befindet. Bei einer Messung, die an einer speziell sorgfältig hergestellten Wasserportion und nach sehr sorgfältiger Reinigung des Kapillarrohres vorgenommen wurde, erhielten wir einen Wert von 5,7 Volt.

Mit unserem Werte  $V = 5,7$  Volt, beträgt also der durch den oben angeführten Widerstand  $R = 0,995 \cdot 10^{10}$  Ohm fließende Strom:

$$J = \frac{V}{R} = \frac{5,7}{0,995 \cdot 10^{10}} \text{ Amp.} = 5,72 \cdot 10^{-10} \text{ Amp.}$$

Wenn man den Wert der Potentialdifferenz ( $\varphi_i - \varphi_a$ ) in Volt erhalten will, muss man die letzte Formel in der Form:

$$\varphi_i - \varphi_a = \left( 9 \cdot 10^{11} \cdot \frac{J_{\text{Amp.}}}{2 D \bar{u}_{\text{cm/sek}}} \right) \text{ Volt,}$$

ausdrücken. Nach Einsetzung der Werte:  $J = 5,72 \cdot 10^{-10}$  Amp.,  $D = 81$  und des in dieser Messung erhaltenen Wertes  $\bar{u} = 93$  cm/sec., für die mittlere Durchströmungsgeschwindigkeit, bekommt man:

$$\zeta = \varphi_i - \varphi_a = 0,0342 \text{ Volt.}$$

Sehr auffallend ist die Übereinstimmung dieses Wertes mit den aus den Messungen des elektrokinetischen Potentials an anderen elektrokinetischen Erscheinungen erhaltenen Zahlenwerten<sup>1)</sup>.

Wir hatten anfangs die Absicht, die Versuche mit einer Kapillare und einem Behälter *D* aus Quarzglas auszuführen. Aus finanziellen Gründen mussten wir uns leider mit der Kapillare und dem Behälter aus Glas begnügen. Das Wasser kam erst nach Einführung in den Behälter *D* in Berührung mit dem Glase und dieser Kontakt dauerte nur so lange, wie es die Messung verlangte (ca. 6 Minuten). Die Herstellung eines 5 l-Wasservorrats dauerte aber 2 Tage und mit dieser Menge konnte nur eine bestimmte Anzahl von Messungen (eine Tabelle der

<sup>1)</sup> Siehe H. F r e u n d l i c h, loc. cit. Seite 330, Tabelle 78 und Seite 349, Tabelle 81.

Werte) ausgeführt werden. Da dies sehr zeitraubend war und es nicht so leicht ist, Wasserproben von genau demselben  $V$ -Wert zu erhalten, mussten wir uns mit solchen begnügen, deren  $V$ -Werte in gewissen Grenzen (die aus den Tabellen zu ersehen sind) schwankten.

Obwohl die in den Tabellen angegebenen Zahlen einer Entfernung von 8 cm der  $Pt$ -Platte von der Ausflussöffnung der Kapillare entsprechen, sind wir der Meinung, dass unsere Messungen einen Einblick in den Zusammenhang des elektrokinetischen Potentials und der Konzentration des betreffenden Elektrolyts gewähren.

Dass die  $\frac{V}{R}$ -Werte nicht den vollen Helmholtz'schen Stromstrom ergeben, ist selbstverständlich. Erstens darum, weil die  $Pt$ -Platte, wegen des 8 cm langen Abstandes von der Ausflussöffnung, nicht den ganzen Strom übernimmt. Zweitens, weil bei der Zusammenstellung der Apparatur keine ausreichenden Vorsichtsmassregeln vorgenommen wurden, um Abflussströme zu vermeiden, welche auch tatsächlich während der Versuche festgestellt wurden.

Trotzdem ist einer von uns (MalarSKI) der Meinung, dass die Annahme:

$$J = A \cdot \frac{V}{R}, \quad (2)$$

wo  $A$  einen Proportionalitätsfaktor bezeichnet, zulässig ist.

Bei dieser Annahme erhält man die Beziehung:

$$\zeta = \varphi_i - \varphi_a = \frac{A \frac{V}{R}}{2D\bar{u}} = \frac{A}{2DR\bar{u}} \cdot V,$$

oder

$$\zeta = B \cdot V, \quad (3)$$

wo  $B = \frac{A}{2DR\bar{u}}$  eine von der Apparatur und den Versuchsbedingungen abhängige konstante Grösse ist.

### § 3. Untersuchungen über den Einfluss der Konzentration einiger Elektrolyte auf den $V$ -Wert.

In den Tabellen haben wir die Ergebnisse<sup>1)</sup> betreffend die Einwirkung der Konzentration der Elektrolyte auf den  $V$ -Wert zusammengestellt. Da die Elektrisierung des Wassers beim Zerstäuben sich als sehr empfindlich gegen Verunreinigungen (vom unbekanntem Ursprung) des benutzten Wassers erwies, wurde ausschliesslich mit den reinsten

<sup>1)</sup> Alle in den folgenden Tabellen dargestellten Messungen sind von Gostkowski ausgeführt.

Elektrolyten gearbeitet <sup>1)</sup>. In den Tabellen sind in der ersten Vertikalreihe die Konzentrationswerte der Lösungen (des in jeder Tabelle angegebenen Elektrolyts) in  $\frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3} \cdot 10^{10}$  ausgedrückt, und in der zweiten die elektrometrisch in Volt gemessenen *V*-Werte angegeben. Um einen besseren Vergleich der Vorgänge zu erhalten, haben wir die in der zweiten Reihe angegebenen Werte auf einen beliebig angenommenen *V*-Wert des reinen Wassers umgerechnet (z. B. in der Tabelle I und II auf 4,50 Volt) und in der dritten Vertikalreihe zusammengestellt.

In den Diagrammen sind die *V*-Werte (aus der dritten Reihe) als Ordinaten und die der Konzentration entsprechenden Werte (wie sie in der ersten Vertikalreihe angegeben sind) als Abszissen angenommen.

a) *Einfluss der Elektrolyte: Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und KCl.*

In den Tabellen I—IV haben wir die Einwirkung der Elektrolyte mit vier-, zwei- und einwertigem Kation und einwertigem Anion auf den

Tabelle I.  
*Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O*

<i>C</i> in $\frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3} \cdot 10^{10}$	<i>V</i> in Volt	
0,00	+4,40	+4,50
4,42	+2,81	+2,91
8,84	+0,88	+0,98
13,26	−0,99	−0,89
17,72	−1,09	−0,99
22,15	−1,59	−1,49
26,58	−1,70	−1,60
35,44	−1,53	−1,43
44,30	−1,48	−1,38
66,45	−1,53	−1,43
88,50	?	?
132,50	−1,01	−0,91
177,00	−0,99	−0,89
H <sub>2</sub> O	−2,20	−2,10

Tabelle II.  
*Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O*

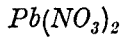
<i>C</i> in $\frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3} \cdot 10^{10}$	<i>V</i> in Volt	
0,00	+4,68	+4,50
4,42	+3,71	+3,53
8,85	+2,67	+2,49
13,26	+0,54	+0,36
17,72	−1,23	−1,41
22,15	−1,69	−1,87
26,58	−1,81	−1,99
31,01	−1,86	−2,04
35,44	−1,86	−2,04
44,30	−1,75	−1,93
53,16	−1,68	−1,50
66,45	−1,63	−1,81
88,50	−1,40	−1,58
132,50	−1,16	−1,34
177,00	−0,99	−1,17
H <sub>2</sub> O	−1,40	−1,58

<sup>1)</sup> Diese — da für unsere Zwecke die Reinheit der gewöhnlichen Kahlbau'schen Präparate nicht ausreichte — verdanken wir der Bereitwilligkeit des Professors der Chemischen Fakultät der hiesigen Technischen Hochschule Dr. W. Jakob, welchem wir an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aussprechen.

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. I (1932) Fasc. 4

V-Wert zusammengestellt. In den Tabellen V und VI haben wir die Einwirkung der Elektrolyte mit dem  $OH$ -Ion und dem dreiwertigen  $C_6H_5O_7$ -Anion neben den einwertigen Kationen und in den Tabellen VII und VIII die Einwirkung der Säuren  $HCl$  und  $H_2SO_4$  zusammengestellt.

Tabelle III.



C in $\frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3} \cdot 10^{10}$	V in Volt	
0,00	+4,62	+4,50
8,85	+4,13	+4,01
17,70	+3,52	+3,40
26,55	+3,25	+3,13
44,25	+2,47	+2,35
88,50	+2,25	+2,13
177,00	+1,54	+1,42
354,00	+0,98	+0,86
$H_2O$	+4,38	+4,26

Tabelle IV.



C in $\frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3} \cdot 10^{10}$	V in Volt	
0,00	+4,48	+4,50
17,70	+3,55	+3,57
35,44	+3,12	+3,14
53,16	+2,75	+2,77
88,50	+2,37	+2,39
177,00	+1,67	+1,69
354,00	+1,07	+1,09
709,00	+0,63	+0,65

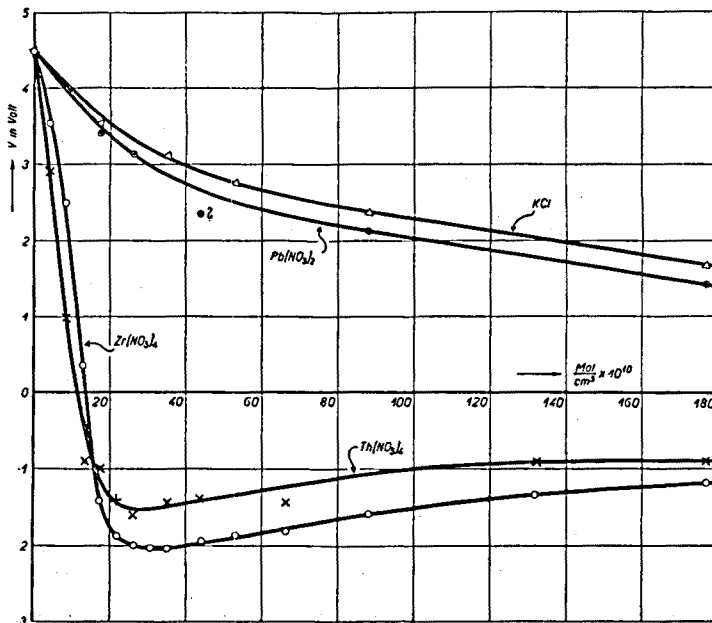


Fig. 2.



Tabelle V.  
Na(OH) (Fixanal de Haën)

C in $\frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3} \cdot 10^{10}$	V in Volt	
0,00	+4,23	+4,00
1,77	+4,40	+4,17
3,54	+4,45	+4,23
5,31	+4,40	+4,17
8,85	+4,00	+3,77
12,40	+3,59	+3,36
17,70	+3,01	+2,78
35,40	+1,57	+1,34
53,10	+0,99	+0,76
88,50	+0,66	+0,43
177,00	+0,54	+0,31
354,00	+0,26	+0,03
709,00	+0,30	+0,07

Tabelle VI.  
K-Zitrat

C in $\frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3} \cdot 10^{10}$	V in Volt	
0,0	+4,01	+4,00
5,9	+3,95	+3,94
11,8	+4,38	+4,37
17,7	+4,32	+4,31
29,5	+4,06	+4,05
59,0	+3,53	+3,52
118,0	+2,58	+2,57
177,0	+2,20	+2,19
236,0	+1,78	+1,77
H <sub>2</sub> O	+4,59	+4,58

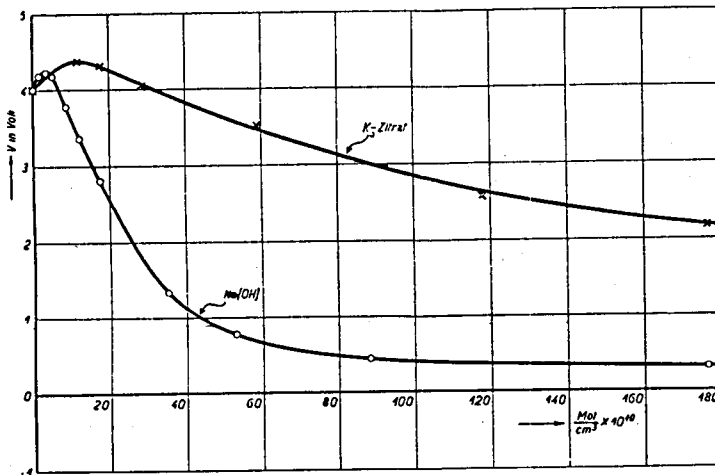


Fig. 3.

Bemerkenswert erscheint die Tatsache, dass die in unseren Versuchen erhaltenen (VC)-Werte sich zeichnerisch zu sehr regulären Kurven vereinigen lassen. Nach der von uns im § 2 gemachten Annahme (2) sollten also die ( $\zeta$ C)-Kurven einen ähnlichen Verlauf besitzen. Die Angaben, die den Vergleich unserer Ergebnisse mit den Ergebnissen anderer Forscher ermöglichen, sind z. B. in Freundlich's Kapillarchemie

Tabelle VII.  
HCl (Fixanal de Haën)

C in $\frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3} \cdot 10^{10}$	V in Volt	
0,00	+4,32	+4,30
1,77	+3,53	+3,51
3,54	+3,07	+3,05
5,31	+2,11	+2,09
8,85	+1,94	+1,92
17,70	+0,87	+0,85
35,40	+0,64	+0,62
53,10	+0,36	+0,34
88,50	+0,19	+0,17
177,00	-0,19	-0,17
354,00	?	?
708,00	-0,24	-0,22

Tabelle VIII.  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fixanal de Haën)

C in $\frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3} \cdot 10^{10}$	V in Volt	
0,00	+4,28	+4,30
0,88	+3,75	+3,77
1,77	+3,19	+3,21
2,65	+2,64	+2,66
4,24	+1,64	+1,66
6,19	+1,15	+1,17
8,85	+0,44	+0,46
17,70	+0,33	+0,35
44,25	0,00	0,02
88,50	-0,23	-0,21
177,00	-0,23	-0,21
354,00	-0,23	-0,21
H <sub>2</sub> O	+4,28	+4,30

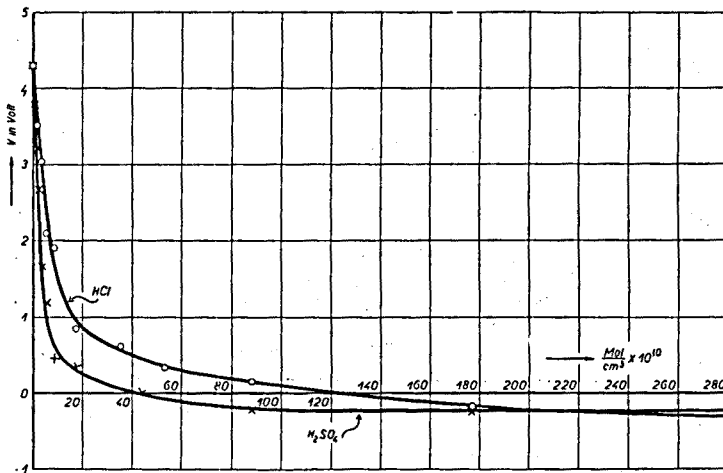


Fig. 4.

S. 350, Fig. 49, S. 351, Fig. 50 und in den von Smoluchowski in Graetz Handbuch loc. cit. § 61 angegebenen Beispielen zu finden. Wie ersichtlich, zeigen unsere (VC)-Kurven in einzelnen Fällen (im allgemeinen) denselben Verlauf, wie die von anderen Forschern erhaltenen (C)-Kurven. Wenn dies nicht in allen Fällen zutrifft, so ist es

nicht wunderlich, denn die Ergebnisse anderer Forscher sind auch voneinander verschieden<sup>1)</sup>.

In Fällen aber, wo wir es mit Elektrolyten von mehrwertigen Kationen neben einwertigen Anionen zu tun haben, wie z. B.  $Th(NO_3)_4$ ,  $Zr(NO_3)_4$  bei uns und  $ThCl_4$  bei P o w i s, erhalten wir volle Übereinstimmung. Dieser Umstand und der von uns im § 2 berechnete Wert von  $\zeta = 0,0342$  Volt verstärkt uns in der Meinung, dass unsere Annahme (2) sich als zulässig erweisen wird<sup>2)</sup>.

Sehr wichtig erscheint uns die Tatsache, dass die ( $\zeta C$ )-Kurven für  $Th(NO_3)_4$ ,  $Zr(NO_3)_4$  und  $ThCl_4$  ein Minimum und die ( $\zeta C$ )-Kurven für ( $NaOH$ ) und  $K$ -Zitrat ein Maximum aufweisen<sup>3)</sup>. Dies weist — nach unserer Meinung — darauf hin, dass eine Wand, welche durchschnittlich ein negatives Potential hat<sup>4)</sup>, von solcher Beschaffenheit ist, dass sie neben den überschüssigen negativen Oberflächenelementen auch positive besitzt.

Bei Elektrolyten mit  $H$ - oder mehrwertigen Kationen und einwertigen Anionen (im allgemeinen mit Anionen von niedrigerer Wertigkeit) überwiegt die Wirkung der negativen Oberflächenelemente und so kommt es zur Erniedrigung, dann zur Umkehrung usw. des  $\zeta$ -Wertes. Bei den Elektrolyten mit  $OH$ - oder mehrwertigen Anionen und einwertigen Kationen (im allgemeinen mit Kationen von niedrigerer Wertigkeit) überwiegt die Wirkung der positiven Oberflächenelemente. So kommt es zum Anwachsen des  $\zeta$ -Wertes.

In beiden Fällen äussert sich eine eigene Art von Sättigung der Wand durch die Ionen des einen oder anderen Vorzeichens. Diese sollte den Stellen der Minima oder Maxima der Kurven entsprechen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dem Zustande der Sättigung der Wand mit den  $OH$ -Ionen der Zustand der höchsten Stabilität der Kolloidteilchen entspricht.

Es ist gewiss nicht ohne Bedeutung, dass wässrige Lösungen der Elektrolyte mit mehrwertigen Kationen ( $Al$ ,  $Th$ ,  $Zr$ ) durch eine Kapillare geleitet, eine an deren Wand äusserst festhaftende Adsorptionsschicht

<sup>1)</sup> Nach unserer, bei den früheren und hier beschriebenen Versuchen gewonnenen Erfahrung, muss die Ursache der Nichtübereinstimmung von Ergebnissen verschiedener Forscher in nicht genügender Sorgfalt beim Herstellen des destillierten Wassers, in den — wenn auch geringsten — Verunreinigungen der chemischen Präparate, etc., wie auch in der Methode der Untersuchung liegen.

<sup>2)</sup> Die Versuche, welche die Aufgabe haben, diese Ansicht zu begründen, sind schon im Gange.

<sup>3)</sup> Unsere ( $VC$ )-Kurven betrachten wir, was den Verlauf anbelangt, als gleichgeltend mit den ( $\zeta C$ )-Kurven.

<sup>4)</sup> Bei einer positiven Wand sollte das Umgekehrte stattfinden.

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. I (1932) Fasc. 4

zurücklassen. Wenn z. B. beim Durchströmen der wässrigen  $Th(NO_3)_4$ -,  $Zr(NO_3)_4$ - oder  $Al_2(SO_4)_3$ -Lösungen das Elektrometer einen durchaus verschiedenen Ausschlag als bei reinem Wasser zeigte, war es nachher fast unmöglich, den anfänglichen  $V$ -Wasserwert zu bekommen, wenn man durch die so verunreinigte<sup>1)</sup> Kapillare reines Wasser presste. Man konnte viele Liter reinsten Wassers zur Reinigung der Kapillare verbrauchen und der anfängliche  $V$ -Wasserwert stellte sich nicht ein. Erst die Benutzung der wässrigen (am besten heissen)  $HCl$ -Lösung beseitigte die Verunreinigung. Nach Durchlassen dieser Lösung ergaben schon zwei oder drei Wasserportionen den anfänglichen  $V$ -Wasserwert.

#### § 4. Versuch mit $Th(NO_3)_4$ und $NaOH$ . Versuch mit $LiNO_3$ .

Um den Vorgang des Adsorptionsprozesses der Ionen durch die Wand weiter zu prüfen, haben wir folgenden Versuch ausgeführt:

Bei einem solchen Grade der Reinheit der Glaskapillare und des Wassers, dass das Elektrometer den  $V$ -Wert von 4,11 Volt zeigte, wurde durch die Kapillare eine wässrige  $Th(NO_3)_4$ -Lösung von der Konzentration  $26,5 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3}$  hindurchgeleitet. Bei dieser Konzentration ergab das Elektrometer einen maximalen negativen  $V$ -Wert (= -1,62 Volt). Nachher wurde durch die Kapillare eine wässrige  $NaOH$ -Lösung von der Konzentration  $17,7 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3}$  gepresst und wiederum der Elektrometerrausschlag abgelesen. Dann wurde durch die Kapillare reines Wasser geleitet und der Elektrometerrausschlag abgelesen. Darauf wurde wiederum  $Th(NO_3)_4$ -Lösung  $\left(26,5 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3}\right)$  und dann  $NaOH$ -Lösung aber von grösserer Konzentration  $\left(35,4 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3}\right)$  als vorher, durch die Kapillare gepresst usw., wie in der Tabelle IX angegeben ist.

Die vollgezogene Kurve, Fig. 4, wurde derart erhalten, dass die diese Kurve bestimmenden Punkte den Stellen 2, 3, 9, 12 und 15 der Tabelle IX entsprechen. Als Ausgangspunkt wurde der der 2. Stelle entsprechenden  $V$ -Wert angenommen.

Sehr bemerkenswert ist der Verlauf der in der Fig 5. dargestellten Kurve, welche der ( $VC$ )-Kurve für  $Th(NO_3)_4$  in der Fig. 2 sehr ähnlich ist, allerdings in umgekehrter Lage. Es macht den Eindruck, dass verschieden konzentrierte  $NaOH$ -Lösungen auf eine Kapillare mit positiver (thorierter) Wand ihre Wirkung ausüben.

<sup>1)</sup> Im folgenden werden wir die erwähnte Adsorptionsschicht kurz „Verunreinigung“ nennen.

Tabelle IX.  
Wässrige Lösungen von  $Th(NO_3)_4$  und  $NaOH$ .

1.	Reines Wasser . . . . .	+4,11 Volt
2.	$26,5 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol } Th(NO_3)_4}{\text{cm}^3}$	-1,62 ..
3.	$17,7 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol } NaOH}{\text{cm}^3}$	+0,61 ..
4.	Reines Wasser . . . . .	-0,89 ..
5.	$26,5 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol } Th(NO_3)_4}{\text{cm}^3}$	-1,62 ..
6.	$35,4 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol } NaOH}{\text{cm}^3}$	+0,95 ..
7.	Reines Wasser . . . . .	? ..
8.	$26,5 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol } Th(NO_3)_4}{\text{cm}^3}$	-1,62 ..
9.	$53,1 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol } NaOH}{\text{cm}^3}$	+1,05 ..
10.	Reines Wasser . . . . .	-0,89 ..
11.	$26,5 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol } Th(NO_3)_4}{\text{cm}^3}$	-1,56 ..
12.	$106,0 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol } NaOH}{\text{cm}^3}$	+0,89 ..
13.	Reines Wasser . . . . .	-0,89 ..
14.	$26,5 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol } Th(NO_3)_4}{\text{cm}^3}$	-1,67 ..
15.	$266,0 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol } NaOH}{\text{cm}^3}$	+0,45 ..
16.	Reines Wasser . . . . .	-0,78 ..
17.	$26,5 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol } Th(NO_3)_4}{\text{cm}^3}$	-1,56 ..

Sehr lehrreich sind auch die erhaltenen  $V$ -Werte, die sich an den Stellen 2, 5, 8, 11, 14, 17 und 4, 10, 13 der Tabelle IX befinden.

Diese Ergebnisse zeigen sehr deutlich, welchen Einfluss die Vorgesichte der Wand (der Kapillarröhre, des Kolloidteilchens) auf ihre Eigenschaften haben kann.

Da wir uns aber bisher vorwiegend mit den Einflüssen der mehrwertigen Kationen bzw. Anionen beschäftigt haben, wollen wir hier noch ein Beispiel angeben, welches zeigt, dass auch einwertige Ionen die Ursache unerwarteter Schwierigkeiten bei Versuchen und der Störung der Messungsergebnisse sein können.

Wir weisen hier auf den speziellen Versuch mit  $LiNO_3$  hin, welcher auf Anlass von Herrn Prof. Dr. Z. Klemensiewicz ausgeführt

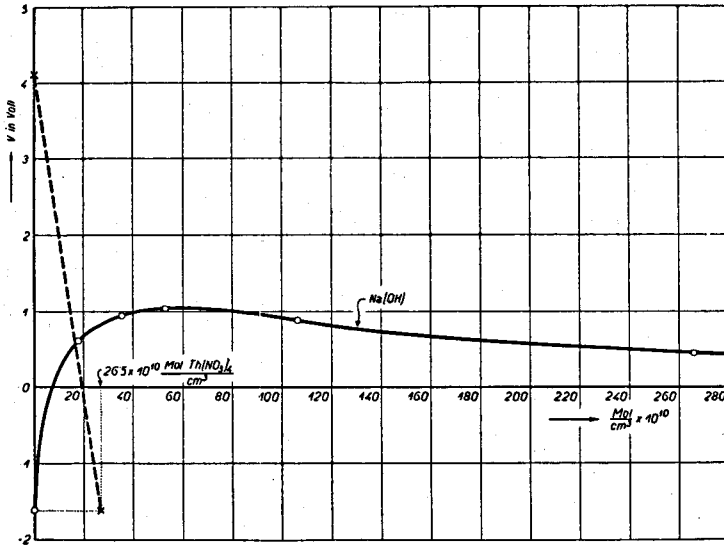


Fig. 5.

wurde. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in der Tabelle X und in Fig. 6. dargestellt. In Fig. 6 wurde noch zum Vergleich die Kurve für  $KCl$  (nach der Tabelle IV) gezeichnet.

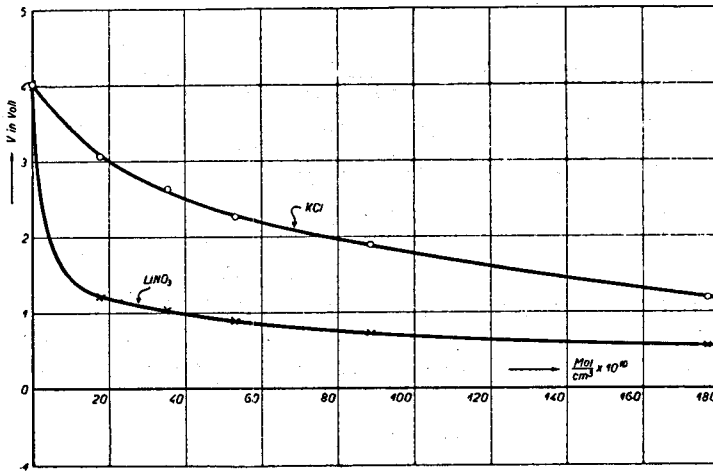


Fig. 6.

Wie aus der (VC)-Kurve für  $LiNO_3$  zu ersehen ist, ruft das einwertige Kation  $Li$  — bei wachsenden Konzentrationen — zuerst eine sehr

schnelle (bis zur Konzentration von ca.  $20 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3}$ ) und dann eine sehr langsame Abnahme des  $V$ -Wertes hervor. Anfänglich ist also die Einwirkung des  $Li$ -Kations etwa so stark wie z. B. die des  $H$ -Ions (siehe Fig. 4), in diesem Falle gelangt man aber nicht zu negativen  $V$ -Werten, wie es bei  $HCl$  oder  $H_2SO_4$  der Fall war.

Sehr interessant und wichtig ist aber auch eine andere Tatsache, die bei diesem Versuche hervortrat. Es zeigte sich nämlich, dass die

Tabelle X.



$C$ in $\frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3} \cdot 10^{10}$	$V$ in Volt	
0,0	+4,02	4,0
17,7	+1,21	1,19
35,4	+1,04	1,02
53,1	+0,88	0,86
88,5	+0,72	0,70
177,0	+0,55	0,53
354,0	+0,38	0,36
709,0	+0,23	0,21
$H_2O$	+0,99	0,97

wässrige  $LiNO_3$ -Lösung eine äusserst festhaftende Verunreinigung der Kapillare zurückliess, so, dass trotz vieltägiger Reinigung der Kapillare — nicht nur mit reinstem Wasser, sondern auch mit wässrigen  $HCl$ -,  $H_2SO_4$ - und  $HNO_3$ -Lösungen der normale  $V$ -Wasserwert nicht erhalten werden konnte. Erst eine durch die Kapillare geleitete  $NaCl$ -Lösung beseitigte die Verunreinigung. Nach Anwendung dieser Lösung, ergab das Elektrometer — nach Durchspülen mit einigen Wasserportionen — ohne weiteres den normalen  $V$ -Wasserwert.

Dies weist darauf hin, dass  $Li$ -Ionen sehr stark von der Wand der Glaskapillare adsorbiert werden, etwa so stark — wenn nicht stärker — als die vielwertigen Kationen  $Th$ ,  $Zr$ ,  $Al$ . Sehr interessant — und auch natürlich — ist die Tatsache, dass die durch die Glaswand so stark adsorbierten  $Li$ -Ionen so leicht mit den  $Na$ -Ionen — welche doch Bausteine der Wand sind — austauschbar sind.

§ 5. Schlussbemerkungen und Zusammenfassung.

Schon die im § 1 erwähnten Untersuchungen über die Elektrisierung der Flüssigkeiten beim Zerstäuben, die einer von uns (M a l a r s k i)

ausgeführt hat, lieferten Ergebnisse, welche sehr deutlich auf die engste Verwandtschaft dieser Erscheinung mit den sogenannten elektrokinetischen Erscheinungen hinweisen. Die Kurven, welche die Abhängigkeit des Potentials der Platinplatte (auf welche die zerstäubte Flüssigkeit fiel) von der Konzentration eines (in wässriger Lösung befindlichen) bestimmten Elektrolyten darstellten, zeigten schon in diesen Versuchen einen ausgeprägten und für einzelne Elektrolyte charakteristischen Verlauf.

Verglichen mit den ( $\zeta$ C)-Kurven, welche von verschiedenen Forschern aus den Messungen über elektrokinetische Erscheinungen erhalten wurden, führen sie zur Überzeugung, dass es sich hier nicht nur um eine Verwandtschaft handelt, sondern dass wir es mit einer ganz bestimmten Gesetzmässigkeit zu tun haben.

Die aus monatelang dauernden Versuchen gewonnene Erfahrung hat gelehrt, dass bei diesen Messungen äusserste Sorgfalt, hauptsächlich bei Herstellung und Aufbewahrung des destillierten Wassers eingehalten werden muss. Es hat sich weiter gezeigt, dass nicht nur die geringsten Verunreinigungen unbekannter Herkunft, die zufälligerweise im Wasser, sondern auch die geringsten Verunreinigungen, die sich in der zerstäubenden Luft befinden (z. B. Zigarettenrauch, Säuredämpfe usw.) unerwartete Störungen verursachen können.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen liefern das ergänzende experimentelle Material. In diesen, schon unter weit besseren Bedingungen ausgeführten Untersuchungen (es wurde z. B. in einem Raum gearbeitet, welcher ausschliesslich für diese Versuche diente, das Wasser wurde sehr sorgfältig zubereitet und aufbewahrt, nur die reinsten chemischen Präparate wurden benutzt usw.) wurden — im allgemeinen — die vorher von einem von uns erhaltenen Ergebnisse bestätigt und in allen Fällen sehr reguläre Kurven erhalten. Nicht alles aber stimmte überein. Für Elektrolyte mit mehrwertigen Ionen eines Vorzeichens neben einwertigen des anderen Vorzeichens und *H*- oder *OH*-Ionen, wurde sehr gute Übereinstimmung — was den Kurvenverlauf anbelangt — erhalten. Diese Übereinstimmung erstreckt sich auch auf die von anderen Forschern erhaltenen Ergebnisse, welche die Messungen über das elektrokinetische Potential betreffen.

In einigen Fällen fehlt aber die Übereinstimmung. So z. B. erhielt einer von uns (M a l a r s k i) bei Versuchen über Zerstäubung der Flüssigkeiten eine bei kleinsten Konzentrationen wachsende und dann abfallende Kurve, wogegen der andere (G o s t k o w s k i) eine von Anfang an abfallende Kurve feststellte. So war es z. B. im Falle von *KCl*. Andererseits zeigten aber einige beim Zerstäuben erhaltene Kurven



denselben Verlauf, wie die aus den Messungen über das elektrokinetische Potential erhaltenen usw.

Trotzdem scheint es, dass etwas Positives aus dem scheinbar Ungeordneten gewonnen werden kann. Dass die aus den Versuchen über das elektrokinetische Potential erhaltenen Kurvenscharen gewisse Gesetzmässigkeit aufweisen, ist schon aus den Fig. 49 und 50 bei Freundlich zu ersehen. Wenn man jetzt die Ergebnisse der in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen — die unter speziellen experimentellen Bedingungen ausgeführt wurden — zusammenstellt, ersieht man eine bemerkenswerte Regelmässigkeit aller erhaltenen Kurven. Dass dies nicht ohne Bedeutung ist, scheint klar zu sein.

Aber was weiter? Gostkowski, welcher eine grössere Anzahl von Elektrolyten untersucht hat, hat sich bemüht, aus der erhaltenen Kurvenschar seinerseits etwas neues abzulesen. Zu diesem Zwecke zeichnete er — in demselben Massstabe — eine Schar von (VC)-Kurven für verschiedene Elektrolyte, wobei C in Grammäquivalenten ausgedrückt wurde. Eine nähere Untersuchung dieser Kurvenschar erlaubte ihm — für eine Anzahl von Elektrolytenpaaren — folgende Gesetzmässigkeit aufzustellen:

$$\frac{\lambda'_{\infty}}{\lambda''_{\infty}} = K \cdot \frac{V''}{V'}$$

wo  $\lambda'_{\infty}$  und  $\lambda''_{\infty}$  das Äquivalentleitvermögen der entsprechenden Elektrolyte,  $V'$  und  $V''$  die diesen Elektrolyten — für dieselbe Konzentration — zugeordneten  $V$ -Werte,  $K$  — einen Proportionalitätsfaktor bedeutet. Es ist bemerkenswert, dass der Wert dieses  $K$ -Faktors sich als sehr nahe der Einheit liegend ergab<sup>1)</sup>.

Andererseits hat Malarski versucht, die Abhängigkeit des elektrokinetischen Potentials von der Konzentration für die Fälle, wo wir es mit den ( $\zeta C$ )-Kurven der Form wie z. B. bei  $Zr(NO_3)_4$  (Fig. 2) zu tun haben, formelmässig darzustellen. Auf Grund der experimentell gewonnenen und im § 3 der vorliegenden Arbeit dargestellten Überlegungen, wie auch in Anlehnung an entsprechend geänderte Voraussetzungen der wohlbekannten Langmuir'schen Theorie der Adsorption, wurde folgende Formel abgeleitet:

$$\eta = \frac{P\xi^2}{1 + Q\xi + R\xi^2}$$

<sup>1)</sup> Die Einzelheiten sind in der Abhandlung: K. Gostkowski, Über den Zusammenhang zwischen dem elektrokinetischen Potential und dem Äquivalentleitvermögen, dieses Heft, S. 483, zu finden.

wobei  $\eta$  und  $\xi$  Systemkoordinaten, deren Nullpunkt in dem Minimum (bzw. Maximum) der ( $\zeta C$ )-Kurve z. B. für  $Zr(NO_3)_4$ , siehe Fig. 2, liegt.  $P$ ,  $Q$  und  $R$  bedeuten die durch die Natur der Wand, wie der in der Flüssigkeit befindlichen Ionen, sowie durch die Temperatur bestimmten Grössen.

Bemerkenswert ist, dass die letzte Funktion eine Form besitzt, auf Grund welcher angenähert alle ( $\zeta C$ )-Kurven, zu denen die Messungen führen, erhalten werden können.

*Lwów, III. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.*

Eingegangen am 13. November 1932.

---