(Aus dem physiologischen Institut der Universität Utrecht.)

Über die Verstäubungselektrizität der Riechstoffe.

Von

E. Louis Backman

aus Upsala.

Im Jahre 1916 hat Zwaardemaker¹⁾ die interessante Entdeckung veröffentlicht, dass Wasserlösungen von flüchtigen Stoffen, speziell von Riechstoffen, bei ihrer Verstäubung dem Wasser eine starke, positive elektrische Ladung verleihen. Früher hat schon Lenard²⁾ gezeigt, dass bei Verstäubung von reinem Wasser eine positive elektrische Ladung der Wassertropfchen und eine negative der umgebenden Luft entsteht. Aber bei den Zwaardemakerschen Versuchen war der Glassprüher mit der Erde verbunden und ausserdem die Empfindlichkeit des Elektroskops in dem Grade vermindert, dass reines Wasser bei ihrer Verstäubung eine registrierbare elektrische Ladung nicht geben konnte. Es zeigte sich der bedeutende Unterschied, dass die Wasserfallselektrizität eine Ladung von höchstens $7 \cdot 10^{-10}$ Coulombs per Gramm verstäubtes Wasser zeigte, während die Verstäubungselektrizität der Riechstofflösungen sehr oft bis ca. $100 \cdot 10^{-10}$ Coulombs, manchmal noch mehr per Gramm Lösung erreichte. Zwaardemaker hat gezeigt, dass eine ähnliche Verstäubungselektrizität mit grosser Wahrscheinlichkeit charakteristisch für alle Riechstoffe sei; daher ist es nicht undenkbar, dass ein Zusammenhang zwischen Verstäubungselektrizität und Riechempfindung auf irgendwelche Weise bestehen könnte. Für einen solchen eventuellen Zusammenhang scheint auch die deutliche Parallele zu sprechen, welche Zwaardemaker zwischen der Riechintensität von Stoffen homologer Reihen und der Fähigkeit derselben bei ihrer Verstäubung,

1) K. Ak. Wet. Amsterdam Bd. 24 S. 1630 und Bd. 25 S. 3 und 512. 1916.

2) Sitzungsber. d. Univ. Heidelberg 1914. — Ann. d. Physik Bd. 47 S. 479. 1915.

dem Wasser eine positive Ladung zu verleihen, gefunden hat. Eine solche Parallele hat Zwaardemaker in der aliphatischen Alkoholreihe und in der Fettsäurereihe gezeigt; ich selbst habe eine ähnliche in der Methylbenzolreihe gefunden. Gegen diese allgemeine Regel kann man nicht ohne weiteres die einzelnen Ausnahmen anführen (Skatol, künstlicher Moschus, mit unbedeutender elektrischer Verstäubungsladung, aber starker Geruchsintensität, oder Durol, mit starker elektrischer Ladung und geringer Geruchsintensität, oder Acetanilid¹⁾, mit keinem Geruch, aber relativ starker Verstäubungsladung). Der Umstand, dass in homologen Reihen, wie zum Beispiel in der Fettsäurereihe, in der Methylbenzolreihe usw., bei immer gesteigertem Molekulargewicht die Riechintensität schliesslich doch nach vorheriger Steigerung vermindert wird, die Verstäubungselektrizität dagegen vorläufig noch gesteigert wird, bedeutet doch nicht ohne weiteres einen aufgehobenen Zusammenhang zwischen Geruchsintensität und Verstäubungselektrizität. Man muss meiner Meinung nach auch die absolute Löslichkeit der Substanzen in Wasser und Öl sowie deren Verteilungskoeffizienten berücksichtigen. Mit aller Wahrscheinlichkeit spielt die Löslichkeit der Riechstoffe (der homologen wie auch der isomeren) in Wasser und Öl und vor allem ihr Verteilungskoeffizient eine ausserordentlich grosse Rolle für die Entstehung ihrer physiologischen Riechintensität (Minimum perceptibile). Im physiologischen Institut zu Upsala habe ich diese Probleme näher verfolgt und habe als allgemeine Regel gefunden, dass in einer homologen oder isomeren Reihe die Minima perceptibilia immer mit verminderter Löslichkeit in Wasser und gesteigerter Löslichkeit in Öl vermindert werden, dass also die Riechintensität der Stoffe gesteigert wird. Dies Verhältnis ist jedoch nur für gewisse Grenzen gültig. Ist zum Beispiel die Wasserlöslichkeit zu gross bei kleiner Öllöslichkeit, besitzen die niedrigsten homologen Glieder keinen Geruch (z. B. Methyl- und Äthylalkohol); wird aber die Wasserlöslichkeit zu gering — auch bei unendlich grosser Öllöslichkeit — wird auch die Geruchsintensität vermindert oder sogar aufgehoben (z. B. Durol oder Methylmyristat, Stearinsäure usw.). Man muss sich vorstellen, dass die Geruchsstoffe, um in die Geruchs-

1) Besonders behandelt bei Zwaardemaker, Sitzungsber. d. Akad. Amsterdam Bd. 25 S. 515. (Proc. vol. 19 p. 554.)

zellen eindringen zu können, erst durch die dünne, die Geruchschleimhaut bedeckende Flüssigkeitsschicht (Wasserschicht) hindurchdringen müssen. Mit grösster Wahrscheinlichkeit sind auch in den Geruchszellen die lipoiden Granula die reagierenden Zellelemente, und daher muss auch für die Geruchsphysiologie die Lipoidlöslichkeit der Stoffe eine grundlegende Bedeutung spielen, auch ohne eine eventuelle Annahme von einer lipoidähnlichen Zelloberfläche. Je geringer die Wasserlöslichkeit der Stoffe, je grösser ihre Lipoidlöslichkeit ist, um so schneller können sie die Wasserschicht durchdringen und in den intrazellularen Lipoidgranula konzentriert werden. Aber nur bis zu einer gewissen Grenze. Und es ist von grösstem Interesse, dass die Wasserlöslichkeitskurve der Homologen asymptotisch ist (z. B. die Methylbenzolreihe u. a. m.); nach anfänglicher Steigerung der Geruchsintensität findet man auch die plötzlich einsetzende Verminderung derselben eben in der Nähe vom Umschlagspunkt der Wasserlöslichkeit. Daher bedeutet also eine verminderte oder aufgehobene Geruchsintensität bei den äussersten Gliedern in einer homologen Reihe nur, dass diese Stoffe sich wegen ihrer zu grossen Wasserlöslichkeit und zu geringer Öllöslichkeit oder allzu verminderter Wasserlöslichkeit nicht in einer für die fragliche Reihe charakteristischen genügenden intrazellularen Lipoidkonzentration ansammeln können. Die Zwaardemaker'sche Entdeckung der Verstäubungselektrizität wie auch die allgemeine Parallele zwischen Geruchsintensität und Verstäubungsladung dürfte daher von grösstem, physiologischem Interesse sein. Die obengenannten Ausnahmen von dieser allgemeinen Regel finden wahrscheinlich in den Löslichkeitsverhältnissen und in der Flüchtigkeit eine genügende Erklärung. Es ist doch natürlich selbstverständlich, dass ganz verschiedene Molekeln wegen ihres allgemeinen chemischen und physikalisch-chemischen Charakters auch verschiedene Geruchsintensitäten besitzen: nur in homologen Reihen ist eine einheitliche atomistische Geruchsbedingung gegeben.

Es fragt sich jetzt: Wie entsteht diese Verstäubungselektrizität? Lenard¹⁾ und Coehn²⁾ haben eine geistreiche Hypothese zur Erklärung der Wasserfallselektrizität erfunden. Das Wasser wird ja bei seiner Verstäubung positiv elektrisch geladen, die umgebende

1) Wiedemann's Annalen Bd. 46. 1892.

2) Annalen d. Physik Bd. 30. 1909.

Pflüger's Archiv für Physiologie. Bd. 168.

Luft aber negativ. Jetzt nimmt man an, dass die Flüssigkeitsoberflächen im allgemeinen eine elektrische Doppelschicht besitzen. Bei der Verstäubung dürften die beiden Schichten zersplittert, besonders getrennt werden, „wobei die Ladung des einen Zeichens an der Flüssigkeit bleibt, während die des anderen Zeichens in das angrenzende Gas übergeht“. Doch kann man nicht annehmen, dass alle Moleküle von der äussersten Oberflächenschicht der Flüssigkeitströpfchen negativ elektrisch geladen seien, sondern nur ein kleiner Bruchteil. Bei der Verstäubung des Wassers könnten also die negativ geladenen äusseren Mäntel der Tröpfchen während deren Passage durch die Luft sowie bei deren Anschlag und Zersplitterung gegen die Metall- oder Glasplatte losgerissen und in der umgebenden Luft zerstreut werden, dagegen könnten eine grössere oder geringere Menge der positiv geladenen Kerne an der Platte angesammelt werden und derselben eine positive elektrische Ladung verleihen. Coehn formuliert diesen Gedankengang in folgender Weise: „Die elektrischen Doppelschichten an den Berührungsflächen dielektrischer Körper beliebigen Aggregatzustandes sind stets der Differenz der Dielektrizitätskonstanten der beiden Körper proportional geladen, und zwar dem Zeichen nach so, dass die positive Ladung auf der Seite der grösseren Dielektrizitätskonstante sich befindet.“

Wird daher die Verstäubungsladung von Salzlösungen untersucht, so wird eine verminderte positive Ladung registriert, und die Ursache hierzu sieht Lenard in folgender Hypothese: In Salzlösungen besitzen die Tröpfchen 1. eine äusserste, teilweise negativ geladene Schicht, hauptsächlich von reinen Lösungsmittelmolekülen bestehend, 2. dann eine an positiven Salzionen reiche Schicht, 3. dann ein Medium von positiv geladenen Lösungsmolekülen und von negativen Salzionen und endlich 4. die innerste Flüssigkeitsmasse von gewöhnlicher Zusammensetzung. Wegen der starken Dielektrizitätskonstante des Wassers werden die positiven Ionen zur äussersten negativen Schicht der Oberfläche gezogen. Bei der Verstäubung der Flüssigkeit werden daher nicht nur negativ geladene, oberflächliche Flüssigkeitspartikelchen, sondern auch positive Ionen frei. Bei stärkeren Salzkonzentrationen kann die positive Ladung der Ionen grösser sein als die negative der Oberflächenschicht. Bei gewisser Konzentration wird daher ebensoviel positive wie negative und schliesslich mehr positive Elektrizität frei. Eine solche Grenzkonzentration beim Verhältnis der Verstäubungselektrizität konnte

Lenard bei Lösungen von NaCl konstatieren. — „Bei steigender Temperatur,“ sagt Lenard, ist „eine Abnahme des Effektes zu erwarten, da dann sowohl die Dielektrizitätskonstante als auch der Radius der Wirkungssphäre abnehmen“.

Über flüchtige Stoffe haben Coehn und Mozer¹⁾ eine Untersuchung publiziert, welche indirekt die Frage der Wasserfallselektrizität berührt. Mit einer anderen Technik haben sie die Bedeutung der Dielektrizitätskonstanten in dieser Beziehung untersucht. Es wurde hierbei die Steighöhe in kapillaren Röhren, zu welchen die fraglichen Lösungen durch Anlegung einer bestimmten Potentialdifferenz hinaufgetrieben wurden, bestimmt. Es wurde gefunden, dass „die Ladungsdichte der Grenzschichten an der Berührungsstelle von flüssigen und festen Nichtleitern proportional der Differenz der Dielektrizitätskonstanten der sich berührenden Stoffe ist“. Coehn und Mozer können auch die Beobachtung Lenard's bestätigen, dass der Elektrolytzusatz zur Wasserlösung die Verstäubungsladung vermindert, bis schliesslich bei steigender Elektrolytkonzentration ein Umschlagspunkt erreicht wird. Lenard weist darauf hin, dass Lösungen von flüchtigen Stoffen, welche sämtlich eine geringe Dielektrizitätskonstante besitzen und die Oberflächenspannung des Wassers vermindern (also nach Gibb's Theorie sich in der Oberfläche ansammeln), eine äusserste Schicht von Molekülen des gelösten, flüchtigen Stoffes, also eine Schicht von geringer Dielektrizitätskonstante besitzen. Diese äusserste Schicht muss nach dem Coehn'schen Satz eine negative elektrische Ladung besitzen. Die darauf folgende Flüssigkeitsschicht hat nach Lenard's Hypothese auch eine negative elektrische Ladung. Dies bedeutet „eine Vermehrung der negativen Träger des Wasserfallseffektes“. Experimentelle Untersuchungen über diesen letzteren Effekt sind nicht vorgenommen worden.

Die von Zwaardemaker entdeckte Verstäubungselektrizität der Wasserlösungen von flüchtigen Stoffen könnte man vielleicht also am besten als eine besondere Form von Wasserfallselektrizität betrachten. Das Vermögen der Stoffe, die Oberflächenspannung des Wassers zu erniedrigen und sich in der Oberfläche zu konzentrieren, könnte also die Ursache zur Steigerung der Verstäubungselektrizität sein, und diese Steigerung könnte vor allem bestimmt werden durch

1) Ann. d. Physik Bd. 43. 1914.

den Unterschied der Dielektrizitätskonstanten des Wassers und des gelösten Stoffes. Eine Untersuchung der Verstäubungselektrizität bei gleichzeitiger Gegenwart in der Wasserlösung von sowohl flüchtigen Stoffen wie auch von spezifisch physiologisch wichtigen Salzen scheint also von gewissem Interesse zu sein nicht nur für die theoretische Beurteilung der Entstehung der Verstäubungselektrizität, sondern auch wegen der Möglichkeit, auf diese Weise eine Vorstellung über die Bedeutung der Salze für die Adsorptivität einer Lösung für flüchtige Stoffe zu erhalten. Es ist nämlich, wie schon vorher hervorgehoben wurde, sehr wahrscheinlich, dass die flüchtigen Stoffe, ehe sie in die Geruchszellen hineinkommen können, durch eine, wenn auch minimale, Wasserschicht hindurchzudringen genötigt sind. Diese Wasserschicht könnte wohl auch gewisse Ionen (Na, K, Ca, Cl usw.) enthalten. Man weiss ja, dass mehrere flüchtige Stoffe durch die Anwesenheit von Salzen im allgemeinen eine verminderte Wasserlöslichkeit zeigen. Diesem letzteren Umstand muss für das Minimum perceptibile eine nicht unwesentliche Rolle zukommen. In der nachfolgenden Untersuchung will ich diese Verhältnisse etwas näher prüfen und auch die eventuellen Zusammenhänge zwischen Dielektrizitätskonstante und Grösse der elektrischen Verstäubungsladung untersuchen. Auch will ich die Einwirkung der Temperatur qualitativ bestimmen.

Zunächst will ich eine Zusammenstellung der bisherigen Auffassung über die Wasserfallselektrizität geben:

1. Je grösser die Differenz zwischen der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes ist, je grösser ist auch die elektrische Verstäubungsladung.

2. Ein grösserer Salzgehalt verursacht eine Verminderung der Intensität der Verstäubungselektrizität, oder dieselbe zeigt sogar ein entgegengesetztes Zeichen: das Wasser wird negativ elektrisch geladen.

3. Eine gesteigerte Temperatur verursacht eine verminderte Intensität der Verstäubungsladung.

Meine Untersuchungen sind mittels der von Zwaardemaker angegebenen Technik vorgenommen worden. Durch einen Glassprayer wurde eine bestimmte Menge der Wasserlösung unter einem konstanten Druck von im allgemeinen 2 Atmosphären gegen eine Aluminiumplatte, die mit einem Elektroskop (Exner's Modell) verbunden war, verstäubt. Die Empfindlichkeit desselben war

5 Skalenteile einer Millimeterskala = 127 Volt. Der Sprayer war mit der Erde verbunden, die Aluminiumplatte war genau isoliert. Bei der Verstäubung wurde immer der optimale Abstand erst aufgesucht, also der Abstand zwischen Sprayer und Metallplatte, an welchem die Verstäubung einer konstanten Flüssigkeitsmenge den grössten Ausschlag gab. Die Versuche sind bei Zimmertemperatur vorgenommen, doch wurden die Versuche einer bestimmten Versuchsreihe stets an demselben Tag vorgenommen; die Temperatur kann daher als beinahe konstant betrachtet werden. Zur Beurteilung des Einflusses der Temperatur auf die Intensität der Verstäubungselektrizität wurden die Lösungen auf eine bestimmte Temperatur abgekühlt resp. erwärmt und während der Verstäubung in einem ähnlich temperierten Wasserbad placiert; die Verstäubung wurde in einer doppelwandigen Metallkiste vorgenommen. Zwischen den beiden Wänden dieser Kiste befand sich ähnlich temperiertes Wasser. In dieser Kiste war eine elektrisch isolierte, mit dem Elektroskop verbundene Metallplatte einmontiert. Bei den Untersuchungen über die Bedeutung der Dielektrizitätskonstanten wurde mit äquimolekularen Lösungen gearbeitet.

Bei den Versuchen über die Einwirkung der Salzbeimischung zur Riechstofflösung wurde bald gefunden, dass wenigstens für einige Lösungen die Verstäubungselektrizität nicht nur vermindert, sondern sogar aufgehoben wurde. Man könnte sich dann vorstellen, dass hierbei eine verminderte Löslichkeit und daher eine stark vergrösserte Abdunstung die wichtigste Ursache dieser Erscheinung wäre, und es dürfte daher wünschenswert sein, die Mischung der Riechstofflösung mit der Salzlösung in einer solchen Weise vornehmen zu können, dass eine zu frühzeitige eventuelle Abdunstung möglichst verhindert war. Ich habe daher einen Doppelsprayer von Glas konstruiert, der aus zwei gleich langen und gleich weiten Röhren, die nachher zu einer kleinen Kugel vereinigt wurden und dann als einfaches Rohr in mehreren Windungen bis zur Mündung des Sprayers führte, bestand. Durch verschiedene Kontrollversuche habe ich nachgewiesen, dass mit diesem Sprayer die Mischung der beiden Flüssigkeiten (z. B. Wasser und Riechstofflösung) gleichförmig und immer zuverlässig stattfand. Doch sind die qualitativen orientierenden Versuche mit dem gewöhnlichen einfachen Glassprayer vorgenommen. (Ich möchte betonen, dass verschiedene Sprayer auch verschiedene Werte der Verstäubungselektrizität geben.)

Zunächst teile ich eine Zusammenstellung der orientierenden Versuche mit. Die Ausschläge am Elektroskop sind zur wirklichen Ladung in Anzahl Coulombs per Kubikzentimeter der Flüssigkeit umgerechnet. Nachdem der optimale Abstand in jedem Fall gefunden war, wurde an diesem Abstand drei bis fünf Bestimmungen vorgenommen und der Mittelwert derselben ausgerechnet. Die einzelnen Beobachtungen weichen nur unbedeutend voneinander ab.

**Die Einwirkung der Salze auf die Verstäubungselektrizität
einiger Riechstoffe.**

Substanz	Konzentration	Verstäubungsdruck Atm.	In Wasser		In 1%iger NaCl-Lös.	
			Optim. Abstand cm	Ladung in Coulombs per Kubikzentim. $n \times 10^{-11}$	Optim. Abstand cm	Ladung in Coulombs per Kubikzentim. $n \times 10^{-11}$
Phenol	0,5 %	2,0	30	153,1	15	171,4
Guajakol. . . .	1/4 ges.	1,6	10	811,3	8	1494,5
Kresol.	1/10	1,8	30	191,5	15	266,0
Xylenol	1/10 "	1,6	32	169,6	20	50,0
Thymol	1/2 "	1,6	25	64,7	—	0
Carvacrol . . .	1/10 "	1,6	28	56,1	20	169,6
Benzaldehyd . .	1/5 "	1,8	20	124,4	10	209,8
Anisaldehyd . .	1/10 "	1,8	35	147,6	15	395,3
Vanillin	1/2 "	1,8	25	100,5	—	0
Heliotropin. . .	1/10 "	2,0	20	43,9	20	147,6
Anilin!	1/5 "	1,4	20	47,6	15	187,9
Toluidin (o) . .	1/10 "	1,8	20	79,3	15	209,8
Xylidin	1/10 "	1,8	30	92,7	15	327,0
Dimetylanilin. .	1/5 "	2,0	20	115,9	15	164,7
Benzol.	1/2 "	2,0	40	75,0	25	32,3
Toluol.	1/2 "	2,0	35	51,2	—	0
Xylol	1/2 "	2,0	30	38,4	—	0
Pseudocumol. .	1/2 "	1,8	45	34,2	—	0
Nitrobenzol . .	1/2 "	1,8	25	96,4	15	266,0
Terpineol . . .	1/2 "	1,6	10	890,6	10	1403,0
Äthylacetat . .	N/640	2,0	25	35,4	25	73,2
Amylacetat . .	1/4 ges.	1,4	15	963,8	10	1354,2
Äthylalkohol . .	N/5	2,0	30	172,0	—	358,7
Äthyläther . . .	N/34,1	2,0	30	208,6	25	253,9
Kampfer	1/4 ges.	1,4	10	823,5	28	1195,6
Capronsäure . .	1/4 "	2,0	13,5	81,5	9	87,4
Eau de Cologne.	1/2 "	1,6	20	524,6	20	1250,5

Wie ersichtlich, ist die Einwirkung von 1%iger NaCl-Lösung ziemlich verschieden. In den allermeisten Fällen ist eine Steigerung der Verstäubungselektrizität eingetreten, in anderen Fällen eine Verminderung und endlich in einigen ist die Verstäubungselektrizität sogar bis Null gesunken. Für einige Substanzen, wie Carvacrol, Heliotropin, Anilin, Xylidin, Nitrobenzol, ist diese elektrische Ver-

stäubungsladung drei- bis viermal so gross wie in reiner Wasserlösung der betreffenden Riechstoffe. Ohne weiteres könnte man vielleicht an die Lenard'sche Hypothese denken, dass das Vorhandensein des Salzes in der Lösung bei der Verstäubung eine Freigebung nicht nur von der oberflächlichen, negativ geladenen Flüssigkeitsschicht, sondern auch von Flüssigkeitsschichten mit positiven Salzionen verursachte. Deswegen könnten ja auch die Flüssigkeitströpfchen, welche an der Metallplatte zerquetscht werden, nicht nur positiv, sondern auch negativ (durch negative Salzionen) geladen sein. Eine solche Hypothese könnte daher sowohl die verminderte, wie auch die ganz aufgehobene Verstäubungselektrizität, ja sogar die Steigerung derselben erklären. Aber wenn die Verstäubungselektrizität gesteigert wird, dann muss sie auch von entgegengesetzten Vorzeichen, also negativ sein. Das ist aber tatsächlich nicht der Fall. Die Elektrizität ist auch in diesem Falle von positiven Vorzeichen. Die Lenard'sche Hypothese scheint daher nicht für der Einwirkung der Salze auf die Verstäubungselektrizität gut anwendbar zu sein.

Ist dieser Effekt des Kochsalzes eine Salzwirkung? Ja, denn ganz ähnliche Resultate kann man auch mit anderen Salzen, ja auch mit Zucker erhalten. Xylidin, Anisaldehyd und Eau de Cologne in Wasserlösung zeigen bei Zumischung von Zuckerlösung eine bedeutend gesteigerte Verstäubungsladung. Die verschiedenen Resultate könnte man daher vor allem von einer Salzwirkung herleiten. Am ehesten könnte man geneigt sein anzunehmen, dass die Salze wie die Zuckerarten das Lösungsvermögen des Wassers für die fraglichen flüchtigen Stoffe mehr oder weniger erniedrigten. Dies ist auch tatsächlich für eine Menge dieser Substanzen eine längst bekannte Tatsache. Also wäre es nicht unwahrscheinlich, dass diese Verstäubungselektrizität vor allem mit der Abdunstung zusammenhängt, also dass wir mit einer neuen Elektrizitätsquelle mit einer Abdunstungselektrizität — wahrscheinlich eine Form der Friktionselektrizität — rechnen dürften. Von diesem Gesichtspunkte aus ist daher eine Verstäubung mittels dem Doppelglassprayer von bestimmtem Interesse. Die Abdunstung wird ja dann bei der Mischung möglichst verhindert.

(Siehe die auf S. 360 abgedruckte Tabelle.)

Diese Versuche sprechen am meisten dafür, dass der Abdunstung in obengenannter Weise eine nicht unwesentliche Rolle zukommt,

Versuche mit Doppelsprayer. Salzmischungen.

Substanz	Konzentration	Verstäubungsdruck Atm.	In Wasser		In 1% iger NaCl-Lös.	
			Optim. Abstand cm	Ladung in Coulombs per Kubikzentim. $n \times 10^{-11}$	Optim. Abstand cm	Ladung in Coulombs per Kubikzentim. $n \times 10^{-11}$
Phenol	0,5 %	2	30	153,1	15	168,4
Xylenol	1/5 ges.	2	25	140,9	25	171,4
Thymol	1/2 "	2	25	26,2	25	28,7
Vanillin	1/2 "	2	25	12,8	15	< 6,1
Cumarin	1/4 "	2	35	45,1	30	51,2
Benzol	1/2 "	2	40	75,0	25	34,2

denn zum Beispiel gibt jetzt Thymol bei Vorhandensein von Salz eine gesteigerte Verstäubungsladung, vorher aber bei der Mischung von Riechstofflösung und Salzlösung in freier Luft eine bis Null verminderte Ladung! Ähnlich ist auch jetzt das Verhalten von Cumarin. Vanillin dagegen, welches in der ersten Versuchsreihe eine bis Null durch die Salzlösung verminderte Ladung zeigte, gibt jetzt eine, wenn auch verminderte, doch deutliche Ladung. Auch mit dem Doppelsprayer erhält man sowohl Steigerung wie auch Verminderung der Verstäubungselektrizität bei Zumischung von Salz. Es ist daher anzunehmen, dass die Konzentration des Stoffes wie auch dessen Leichtflüchtigkeit aus Wasserlösung eine bestimmte Bedeutung für die Art der Einwirkung des Salzes besitzt. Es liesse sich dann vielleicht ein Umschlagspunkt finden, an welchem bei konstanter Salzkonzentration die durch die Salzlösung vorher gesteigerte Verstäubungselektrizität jetzt bei Verminderung der Riechstoffkonzentration plötzlich unter den für die Wasserlösung des Riechstoffes charakteristischen Wert verringert würde. Dies ist auch tatsächlich der Fall. Für mehrere Substanzen habe ich einen solchen Umschlagspunkt nachgewiesen. Die Untersuchungen sind mittels einfachen Sprayers vorgenommen. Gleiche Mengen von Riechstofflösung und Salzlösung wurde unmittelbar vor dem Versuch miteinander vermischt und jedesmal 10 ccm der Mischung unter 2—1,8 Atmosphären Druck verstäubt. Stets wurde erst der optimale Abstand bestimmt.

Die folgende Tabelle auf S. 361 zeigt eine ganz bedeutende Einwirkung der Konzentration des Riechstoffes auf den Salzeffekt. Eine immer mehr verminderte Riechstoffkonzentration gibt schliesslich Anlass zur Verminderung der Verstäubungselektrizität, die vorher bei

**Umschlagspunkt der elektrischen Verstäubungsladung
bei Vorhandensein von Salz.**

Substanz	Konzentration	In Wasser		In 1%iger NaCl-Lös.	
		Optim. Abstand cm	Ladung in Coulombs per Kubikzentimeter $n \times 10^{-11}$	Optim. Abstand cm	Ladung in Coulombs per Kubikzentimeter $n \times 10^{-11}$
Phenol	0,50 %	30	153,1	15	168,4
	0,25 %	30	117,1	20	45,1
	0,06 %	30	20,7	20	12,8
Xylenol	1/5 ges.	25	140,9	25	171,4
	1/10 "	35	112,9	25	75,0
Äthyläther . . .	N/34,1	30	208,6	25	253,9
	N/140	30	41,5	25	31,7
	N/240	25	28,7	25	15,3
Äthylacetat . .	N/640	25	35,4	25	73,2
	N/900	25	15,9	—	0

größerer Riechstoffkonzentration gesteigert war. Ja diese Verminderung kann sogar bis Null getrieben werden (Äthylacetat). Wahrscheinliche Bedingungen des Vorhandenseins von einem solchen Umschlagspunkt sind vielleicht die Leichtflüchtigkeit der Substanz und der Grad der lösungsvermindernden Einwirkung des Salzes sowie eine geringe Konzentration des Riechstoffes. Aber daraus folgt, dass die Steigerung der Verstäubungselektrizität bei Vorhandensein von Salz eine direkte Salzwirkung ist, die Verminderung oder sogar Aufhebung derselben nur eine indirekte: die Riechsubstanzen werden im letzteren Falle zu schnell hinausgetrieben.

Auch die Salzkonzentration ist natürlich von Bedeutung. Je geringer dieselbe ist, desto geringer ist auch der Effekt: erst eine 0,01 % ige NaCl - Lösung ist ohne Effekt auf eine 1/2-gesättigte Benzollösung. Besonders möchte ich hier hervorheben, dass von 10 bis 0,01 % NaCl der Effekt auf die Benzollösung hinsichtlich der Verstäubungselektrizität stets denselben Charakter zeigt: eine Verminderung der elektrischen Ladung.

In guter Übereinstimmung mit der Annahme einer grundlegenden Bedeutung der Abdunstung für die Entstehung der Verstäubungselektrizität steht auch der Umstand, dass im allgemeinen der Salzzusatz den optimalen Abstand für die maximale elektrische Verstäubungsladung vermindert. Diese Verminderung scheint mir am besten dadurch erklärt zu werden, dass der Salzzusatz die Abdunstungsgeschwindigkeit des im Wasser gelösten Stoffes vergrößert, und zwar durch Verminderung deren Wasserlöslichkeit.

Es fragt sich jetzt: Wie verhalten sich verschiedene Salze in eben genannter Hinsicht? Die Aussalzung ist ja eine längst bekannte Tatsache. Salzzusatz zur Wasserlösung von z. B. Alkohol, Phenol, Äther, Äthylacetat usw. vermindert ihre Löslichkeit in Wasser. Rothmund¹⁾ hebt besonders hervor, dass „bei diesen Löslichkeitsänderungen durch Salze das wichtige Resultat sich gezeigt hat, dass der Vorgang, wenigstens der Hauptsache nach, von der Natur des aussalzenden indifferenten Stoffes nicht abhängt“. Die Salze vermindern im allgemeinen die Wasserlöslichkeit der Nichtelektrolyten, und diese Verminderung ist beinahe proportional zur Salzkonzentration. Die Wirkung der verschiedenen Salze ist doch ziemlich verschieden. Wenn man die Veränderung der Wasserlöslichkeit verschiedener Nichtelektrolyten durch Salzzusatz vergleicht, so findet man nach Rothmund u. a., „dass die Reihenfolge der Salze, wenn man sie nach der Stärke ihrer vermindernden Wirkung auf die Löslichkeit ordnet, für die verschiedenen Nichtelektrolyte sehr annähernd die gleiche ist“. Im allgemeinen scheint die aussalzende Wirkung der Salze ein additiver Effekt der in der Salzlösung eingehenden Ionen zu sein, doch unter Mitwirkung auch von den undissoziierten Molekülen. Nach Rothmund kann man folgende Ionenreihe aufstellen (mit dem stärksten aussalzenden Effekt beginnend):

$$\text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Li} > \text{Cs} > \text{NH}_4 \text{ und} \\ \text{SO}_4 > \text{CO}_3 > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I} > \text{NO}_3.$$

Doch ist der Effekt der Anionen so viel stärker als der der Kationen, „so dass das Anion als maassgebend für die Frage nach der Einwirkung eines Salzes zu betrachten ist“. Doch gibt es Salze (wie z. B. Natriumnitrat und Jodkalium für Phenylthiokarbamid), welche die Löslichkeit einiger Stoffe in Wasser erhöhen.

Im folgenden will ich einige Versuche über die Einwirkung einiger isotonischer Salzlösungen auf die Verstäubungselektrizität einiger Riechstofflösungen in Wasser mitteilen. Diese isotonischen Lösungen sind so bereitet, dass das Molekulargewicht in Grammen durch die Dissoziationskonstante (i) dividiert per Liter Wasser gelöst wurde $\left(= \frac{\text{Isoton.}/i\text{-Lösung}}{W.} \right)$; für Rohrzucker wurde i gleich 1 gesetzt. Die Untersuchungen sind mit Isoton./2- oder Isoton./4-Lösungen vorgenommen. Zuerst wurde für jede Salzlösung und jede Substanz der

1) Handb. f. angew. physik. Chemie von Bredig-Bd. 7. Leipzig 1907.

optimale Abstand bestimmt, dann wurden drei bis vier Bestimmungen ausgeführt, die Mittelzahl berechnet und in Anzahl Coulombs per Kubikzentimeter Flüssigkeit umgerechnet. Der Verstäubungsdruck war in sämtlichen Versuchen 2 Atmosphären. Die Temperatur (Zimmertemperatur) kann für jede Reihe als im wesentlichen konstant betrachtet werden. Die Verstäubung wurde mit dem Doppelsprayer vorgenommen.

1/32 ges. Terpeneollösung.

Optim. Abstand cm	Ladung in Coulombs per Kubikzentimeter $n \times 10^{-11}$	Lösungsmittel
35	50,0	Wasser
20	153,1	Isoton./2 NaCl
27	160,4	" KCl
20	163,5	" LiCl
25	178,7	" NH_4Cl
30	136,0	" NaNO_3
20	131,8	" Na_2CO_3
25	126,3	Isoton./4 Na_2SO_4
25	103,1	" Na_2CO_3

N/34,1-Äthylätherlösung.

30	126,9	Wasser
30	140,9	Isoton./4 NaCl
30	151,3	" KCl
20	144,6	" LiCl
20	161,7	" NH_4Cl
17,5	130,4	" NaNO_3
25	133,0	" Na_2CO_3
25	109,2	" Na_2SO_4

N/640-Äthylacetatlösung.

25	35,4	Wasser
25	73,2	Isoton./2 NaCl
20	94,6	" KCl
17	62,8	" LiCl
25	84,2	" NH_4Cl
25	84,2	" NaNO_3
25	79,3	" Na_2CO_3
25	73,2	Isoton./4 Na_2SO_4

1/80 ges. Kampferlösung.

30	30,5	Wasser
25	73,2	Isoton./2 NaCl
25	89,7	" KCl
25	79,3	" LiCl
20	81,1	" NH_4Cl
25	70,8	" NaNO_3
27	79,3	" Na_2CO_3
33	65,9	Isoton./4 Na_2SO_4

N/62-Anilinlösung.

35	13,4	Wasser ¹
25	36,6	Isoton./2 NaCl
20	52,5	" KCl
25	24,4	" LiCl
25	40,9	" NH_4Cl

N/2-Benzollösung.

Optim. Abstand cm	Ladung in Coulombs per Kubikzentimeter $n \times 10^{-11}$	Lösungsmittel
40	75,0	Wasser
25	32,3	Isoton./2 NaCl
27	18,9	" NH ₄ Cl

Wenn man versucht, mit Hinsicht auf die Einwirkung der Salze auf die Grösse der elektrischen Verstäubungsladung der Riechstoffe, die Salzionen hintereinander zu vergleichen, so erhält man gewisse Reihen. Doch sind die Lösungen nicht ohne weiteres vergleichbar; Natriumchlorid oder Natriumnitrat zum Beispiel gibt auf ein Anion auch ein Kation, für Sulfate und Karbonate dagegen zwei Kationen auf ein Anion. Auch ist die Anzahl Anionen in den isotonischen Lösungen von Na-, K-, Li- und NH₄-Salzen nicht dieselbe; am grössten ist sie für NaCl, am geringsten für Na₂CO₃.

Effekt der Ionen auf die Verstäubungsladung.

Für Terpeneol. . . NH₄ > (Li, K) > Na + SO₄ > Cl > (NO₃, CO₃)
 " Äthyläther . . NH₄ > K > (Li, Na) + Cl > (CO₃, NO₃) > SO₄
 " Äthylacetat . . K > NH₄ > Na > Li + SO₄ > NO₃ > (CO₃, Cl)
 " Kampfer . . . K > (NH₄, Li) > Na + SO₄ > CO₃ > (Cl, NO₃)
 " Anilin . . . K > (NH₄, Na) > Li
 " Benzol . . . NH₄ > Na

Mit Rücksicht auf die grössere Anzahl von Anionen in der Kochsalzlösung im Vergleich zu isotonischer Natriumsulfat-, Karbonat- und Nitratlösung konnte man folgende Anionenreihe aufstellen:

Den aussalzenden Effekt gibt folgende Reihe an:

Die Kationen können hinsichtlich ihres Effekts auf die Verstäubungselektrizität in folgender Reihe zusammengestellt werden:

Die aussalzende Reihe der Kationen ist die folgende:

Während die Reihen der Anionen eine sehr grosse Übereinstimmung zeigen, scheint dies für die Kationen nicht der Fall zu sein. Wenn es richtig ist, dass der Abdunstung des Stoffes eine grosse Rolle für die Entstehung der Verstäubungselektrizität zukommt, so ist es deutlich, dass eine Steigerung oder Verminderung

dieser Abdunstung die Grösse der Verstäubungselektrizität ausserordentlich beeinflussen muss. Es ist aber auch wahrscheinlich, dass diese Abdunstung bei der Gegenwart von Salz nicht nur erhöht wird, sondern sogar so ausserordentlich schnell, ganz in der Nähe der Spraymündung, stattfinden kann, dass keine Registrierung möglich ist, oder dass die Verstäubungselektrizität als vermindert registriert wird. Daher muss ich betonen, dass man nicht berechtigt ist, aus der Grösse der Verstäubungselektrizität bei Gegenwart von Salz quantitative Schlüsse über den aussalzenden Effekt der Salze zu ziehen. Noch an eine andere Eigenschaft der Salze muss man denken. So sind zum Beispiel die fraglichen Salze leicht löslich in Ammoniak, Methylalkohol usw., schwer löslich in Äthylalkohol, Aceton usw., unlöslich in Benzol, Äthyleter, Äthylacetat usw. (Rothmund). Es ist nicht undenkbar, dass diese Verhältnisse auch die Einwirkung der Salze auf die Verstäubungselektrizität komplizieren. Sicher scheint doch zu sein, dass die Ionen verschiedene Wirkung auf die Verstäubungselektrizität der Riechstoffe besitzen, ebenso wie die undissoziierten Salz-moleküle auch in gleicher Richtung wirken können.

Hat denn die Flüchtigkeit der Riechstoffe in Gegenwart von Salz sich bedeutend vermehrt? Ich habe einige Versuche hierüber vorgenommen. 20 ccm der Riechstofflösung mit oder ohne Zusatz von 1% NaCl (Mischung von gleichen Mengen resp. Wasserlösungen in doppelter Konzentration) wurden in ein Glasgefäss gegossen, und ein Luftstrom (1 Liter per Minute) perlte während längerer oder kürzerer Zeit durch die Lösung. Die Menge der Verstäubungselektrizität wurde vor und nach der Luftdurchströmung bestimmt. Jedesmal wurden 10 ccm an dem vorher gefundenen Abstand verstäubt.

Die Flüchtigkeit des Riechstoffes in Gegenwart von Salz.

Substanz	Ladung in Coulombs per Kubikzentimeter $n \times 10^{-11}$
Guajakol 1/4 ges. in Wasser	296,8
Nach 1 Minute Luftdurchströmung	296,8
Nach 3 Minuten Luftdurchströmung	296,8
Guajakol 1/4 ges. in 1 % iger NaCl-Lösung	> 536,8
Nach 3 Minuten Luftdurchströmung	> 536,8
Nach 7 Minuten Luftdurchströmung	> 536,8
Xylenol 1/5 ges. in Wasser	306,2
Nach 4 Minuten Luftdurchströmung	261,8
Nach 12 Minuten Luftdurchströmung	234,2
Xylenol 1/5 ges. in 1 % iger NaCl-Lösung	358,6
Nach 10 Minuten Luftdurchströmung	327,0

Deutlich geht aus diesen zwei Versuchen hervor, dass die Flüchtigkeit des Stoffes aus Wasser bei Gegenwart von Salz gar nicht als besonders erhöht betrachtet werden kann, wenigstens nicht unter diesen experimentellen Bedingungen. Aber ein grosser Unterschied liegt doch in den Verhältnissen in diesem Falle und bei der Verstäubung. Die Abdunstungsfläche wird im letzteren Falle so überaus enorm vermehrt. Die Möglichkeit des Salzes, abdunstungsfördernd zu wirken, ist daher auch enorm gesteigert. Ein sehr wichtiges Faktum sehe ich in der von Gradenigo und Stefani entdeckten, von Zwaardemaker bestätigten Bedeutung des Salzes für die Beständigkeit des Nebels. „Wanneer man de meest verschillende, niet-vluchtige stoffen, electrolyt of niet, in het water oplost, entstaat een prachtige, dichte nevel, die in een Tyndall'sch kastje uren achteren standhoudt.“ Und im Gegensatz hierzu: „Wanneer men intusschen, in plaats van zout- of suiker-oplossingen, waterige oplossingen van reukstoffen, die uit den aard der zaak min of meer vluchtig zijn, neemt, is de nevel onbestendig. Hij verdwijnt in eenige minuten.“ Dass dieses ausserordentlich gesteigerte Andauern des Nebels in Gegenwart von Salz die grösste Bedeutung für das vorher konstatierte Phänomen der Steigerung der Intensität der Verstäubungselektrizität besitzt, ist wohl sehr wahrscheinlich. Dieses gesteigerte Andauern des Nebels bedeutet ja eine verlängerte Selbstständigkeit der Tröpfchen und also eine grössere Dauerhaftigkeit der vergrösserten Flüssigkeitsoberfläche. Auch bedeutet sie ein verhindertes Zusammenfliessen der Tröpfchen. Diese Verhältnisse können die Abdunstung der flüchtigen Stoffe sehr erleichtern.

Die Einwirkung der Temperatur auf die Verstäubungselektrizität.

Nur einige qualitative Versuche sind über diese Frage vorgenommen worden. Der Fehlerquellen sind mehrere: Die Luft im Drucksystem konnte nicht erwärmt werden, daher kann nicht die wirkliche Temperatur des Nebels angegeben werden. Auch wirkt die Abdunstung derart, dass bei höherer Temperatur eine grössere Temperaturerniedrigung, bei niedriger eine geringere hervorgerufen wird. In der folgenden Tabelle wird nur Rücksicht genommen auf die Temperatur der Flüssigkeit und der Metallkiste. Der Abstand zwischen dem Sprayer und der Metallplatte war 15 cm.

Temperatur und Verstäubungselektrizität.

Substanz	Ladung in Coulombs per Kubikzentimeter $n \times 10^{-11}$	
	bei 5 ° C.	bei 35 ° C.
Carvacrol 1/5 ges.	13,4	81,8
Kampfer 1/5 ges.	87,8	420,6
Anisaldehyd 1/5 ges.	13,4	420,6
Terpineol 1/2 ges.	300,0	747,3

Diese kleine Tabelle zeigt, dass die Verstäubungselektrizität der Riechstofflösungen in grosser Abhängigkeit steht zur Temperatur, so dass eine Steigerung der Temperatur auch eine Steigerung der Verstäubungselektrizität verursacht. Dieses Resultat spricht ja auch für die Bedeutung der Abdunstung für die Entstehung der Verstäubungselektrizität.

Die Dielektrizitätskonstanten und die Verstäubungselektrizität der Riechstofflösungen.

Nicht nur bei der Wasserfallselektrizität, sondern auch bei einigen anderen Elektrizitätsphänomenen scheint die Differenz der Dielektrizitätskonstanten der verschiedenen Stoffe in wichtigem Zusammenhang mit der Grösse der Elektrizitätsproduktion zu stehen. Je grösser diese Differenz, um so grösser auch die gebildete Elektrizitätsmenge. Es ist daher von Interesse, auch bei dieser Verstäubungselektrizität einen ähnlichen Zusammenhang zu untersuchen. In diesen Fällen muss man natürlich äquimolekulare Lösungen vergleichen. Wie gewöhnlich, wurde erst der optimale Abstand bestimmt und dann vier Bestimmungen von demselben vorgenommen, stets mit 10 ccm Lösung und unter 2 Atmosphären Verstäubungsdruck. Die Dissoziation der Essigsäure ist nicht berücksichtigt worden.

(Siehe die S. 368 abgedruckte Tabelle.)

Mit Äthylacetat und Amylalkohol konnte keine Bestimmung bei der Konzentration von N/42,8 gemacht werden, denn die Ausschläge an dem Elektroskop wurden viel zu gross. Mit Essigsäure gab N/42,8 keine Ladung. Ein Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante und der Grösse der Verstäubungsladung kann nicht aus nachstehender Tabelle geschlossen werden. Wenigstens muss man sagen, dass andere Faktoren eine ausserordentlich grosse Rolle spielen können. Es gibt in der Tabelle zwei kleine Reihen

Dielektrizitätskonstanten und Verstäubungselektrizität.

Substanz	Konzentration	D	Autor	Optim. Abstand cm	Ladung in Coulombs per Kubik- zentimeter $n \times 10^{-11}$
Benzol	N/1200	2,288 (18°)	Turner	30	18,9
Toluol	N/1200	2,330 (16,5°)	Abegg	35	18,9
Xylol	N/1200	2,380 (18,0°)	Turner	43	28,7
Pseudocumol .	N/4800	2,410 (17,0°)	Nernst	35	18,4
Durol	N/200000	—		35	18,0
Äthyläther . .	N/42,8	4,368 (18,0°)	Turner	30	235,5
Äthylacetat . .	N/85,6	6,110 (20,0°)	Löwe	40	235,1
Anilin	N/42,8	7,316 (18,0°)	Turner	35	53,7
Essigsäure . .	N/10	9,700 (18,0°)	Francke	17,5	30,2
Amylakohol . .	N/85,6	16,670 (13,8°)	Landolt u. Jahn	30	202,5
Äthylalkohol .	N/42,8	26,800 (14,7°)	Turner	35	47,6
Methylalkohol .	N/42,8	35,360 (13,4°)	Landolt u. Jahn	35	47,6

von Homologen: die Methylbenzolreihe und die Alkoholreihe. Gewiss zeigt diese erste Reihe eine Steigerung der Verstäubungselektrizität bei Vergrößerung der Dielektrizitätskonstante, aber die Steigerung dieser letzteren ist ausserordentlich gering (kaum die Fehlerquellen überschreitend), die Steigerung der Verstäubungselektrizität ist, auf die Konzentration der Lösung achtend, ganz enorm. Die Alkoholreihe zeigt auch einen gewissen Parallelismus zwischen D und Elektrizitätsproduktion bei der Verstäubung. Amylalkohol mit $D=15,9$ gibt eine Verstäubungsladung per Kubikzentimeter von ca. $400 \cdot 10^{-11}$, bei einer Konzentration von N/42,8 und Methylalkohol (puriss. ohne Aceton) in derselben Konzentration mit $D=32,65$ gibt eine Verstäubungsladung von $47,6 \cdot 10^{-11}$. Die Differenz der D -Konstanten von gelöstem Stoff und Lösungsmittel (Wasser = 81) ist im ersteren Falle viel grösser als im letzteren und dasselbe Verhältnis zeigt auch die elektrische Ladung. Zwischen Methyl- und Äthylalkohol dagegen konnte keine Differenz hinsichtlich der elektrischen Ladung konstatiert werden, trotzdem, dass die Dielektrizitätskonstanten bedeutend verschieden sind. Es ist ja möglich, dass wenigstens in homologen Reihen die Dielektrizitätskonstanten eine gewisse Rolle spielen für die Entstehung der Verstäubungselektrizität; sicherlich gibt es auch andere Faktoren, denen eine noch grössere Bedeutung in dieser Beziehung zukommt.

Die Oberflächenspannung und die Verstäubungselektrizität.

Die flüchtigen Stoffe erniedrigen die Oberflächenspannung des Wassers. Nach Gibb's Theorie gehen diese Substanzen nach der

Oberfläche des Lösungsmittels, wo sie sich in einer grösseren Konzentration ansammeln als im Innern der Flüssigkeit. Je mehr die Substanz die Oberflächentension des Wassers erniedrigt, um so mehr konzentriert sie sich in der Oberflächenschicht, und um so weniger „haftet“ sie am Lösungsmittel [Traube]¹⁾. Hieraus folgt vielleicht, dass solche Substanzen im allgemeinen auch leichter abdunsten. Daher könnte man einen Parallelismus zwischen der Oberflächentension der Lösung und der Grösse der Verstäubungselektrizität erwarten. Mittels der von Traube angegebenen stalagmometrischen Technik habe ich einige Bestimmungen der Oberflächentension für einige N/42,8-Lösungen vorgenommen. Die Ausflussgeschwindigkeit der Tröpfchen war etwa 15—20 pro Minute. Die Temperatur der austropfenden Flüssigkeit wurde gemessen und nötige Temperaturkorrektur vorgenommen (eine Temperatursteigerung von 5° C. vermehrt die Tropfenzahl um 1 pro Minute). Dann habe ich folgenden Wert berechnet:

$$\frac{D_v}{D_s} \cdot Spg._s,$$

wo D_v die Tropfenzahl des Stalagmometers für Wasser und D_s dieselbe für die Lösung und $Spg._s$ das spezifische Gewicht der Lösung bedeutet. Die Oberflächenspannung des Wassers wird als 1 gesetzt. Das Stalagmometer gab mit Wasser eine Tropfenzahl von 49,5 bei 19° C. Für jede Lösung wurden zwei bis drei Bestimmungen vorgenommen und die Mittelzahl berechnet. Die Unterschiede der einzelnen Bestimmungen sind stets sehr gering gewesen.

Oberflächenspannung und Verstäubungsladung.

Substanz	Oberflächen- spannung	Ladung in Coulombs per Kubikzentim. $n \times 10^{-11}$
Wasser	1,000	0
Anilin	0,982	53,7
Athyläther	0,952	235,5
Methylalkohol	0,939	47,6
Äthylacétat	0,934	450,2
Äthylalkohol	0,918	47,6
Essigsäure	0,910	7,0
Amylalkohol	0,801	405,0

1) Pflüger's Arch. f. Physiol. Bd. 105. 1904; Bd. 123. 1908. — Biochem. Zeitschr. Bd. 24. 1910.

Auch in dieser Tabelle kann man kaum eine Parallele zwischen Oberflächenspannung und Verstäubungselektrizität ziehen. Essigsäure zum Beispiel gibt eine ganz geringe Ladung und verursacht eine ziemlich starke Erniedrigung der Oberflächenspannung. Aber es wäre doch denkbar, dass die Oberflächentension eine nicht unwesentliche Bedeutung für die Entstehung der Verstäubungselektrizität, wenigstens für Stoffe von gemeinsamem, allgemeinem chemischem Charakter, ausübt. Man würde daher am besten Substanzen homologer Reihen untersuchen. Nun gibt es nur drei solcher Substanzen: Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol. Die Tensionserniedrigung der beiden ersten ist nur gering, die der letzteren dagegen sehr gross; und in der Tat sehen wir, dass auch der Amylalkohol eine ausserordentlich grosse Verstäubungsladung verursacht. Ich erinnere daran, dass Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol in Wasser löslich sind, die höheren Glieder dagegen immer schwerlöslicher; eine vergleichende Untersuchung der Oberflächenspannung und der Verstäubungselektrizität von Homologen wäre daher vielleicht nicht ohne Interesse.

Die verschiedenen Untersuchungen sprechen also nicht für eine eventuelle unmittelbare Bedeutung der Dielektrizitätskonstanten für die Entstehung der Verstäubungselektrizität von Wasserlösungen flüchtiger Stoffe, besonders Riechstoffen.

Alles spricht dafür, dass diese von Zwaardemaker entdeckte Verstäubungselektrizität von anderer Natur ist als die gewöhnliche Wasserfallselektrizität.

1. Die Salze, dissoziierte oder undissoziierte, verursachen im allgemeinen eine sogar ausserordentlich grosse Steigerung der Verstäubungselektrizität. Die Elektrizität ist von demselben Vorzeichen. In einigen Fällen rufen die Salze eine Verminderung oder völlige Aufhebung der Elektrizität hervor: aber wie zum Beispiel bei Benzol ist schwache Salzlösung unwirksam, und eine immer mehr konzentrierte Lösung vermindert die Verstäubungsladung; oder wie bei anderen Riechstoffen: eine immer mehr verminderte Konzentration des Salzes verursacht, dass die anfängliche Steigerung der Verstäubungsladung schliesslich in eine Verminderung derselben umschlägt, und da endlich der optimale Abstand für den maximalen Elektrizitätseffekt bei der Anwesenheit von Salz im allgemeinen vermindert wird, so scheint es sehr wahrscheinlich zu sein, dass die Salzwirkung mit einer verminderten Löslichkeit der Riechstoffe im Wasser zusammenhängt.

Hierzu kommt, dass der Nebel bei Gegenwart von Salz viel beständiger ist als ein Nebel von reiner Wasserlösung. Es ist daher anzunehmen, dass die Abdunstung eine grosse Rolle bei der Entstehung der Verstäubungselektrizität ausübt. In jedem Falle muss hier betont werden, dass die Einwirkung der Salze auf die Verstäubungselektrizität von Wasserlösungen von flüchtigen Stoffen gerade die entgegengesetzte ist wie die Einwirkung derselben auf die Wasserfallselektrizität.

2. Die Steigerung der Temperatur verursacht eine Steigerung der Verstäubungselektrizität. Dies spricht auch für die Bedeutung der Abdunstung. Auch hier muss betont werden, dass die Temperatur für die Verstäubungselektrizität eine entgegengesetzte Rolle spielt als für die Wasserfallselektrizität.

3. Einen unmittelbaren Zusammenhang zwischen Verstäubungselektrizität und Dielektrizitätskonstanten der verschiedenen Stoffe konnte nicht konstatiert werden. Möglicherweise gibt es eine solche für Substanzen homologer Reihen, doch können anderen Faktoren eine wichtigere Bedeutung beim Hervorbringen der Verstäubungselektrizität zukommen. Auch in dieser Beziehung zeigt diese Form von Elektrizitätsproduktion ein anderes Verhältnis als die Produktion der Wasserfallselektrizität, oder richtiger: das Verhältnis der Steighöhen der Lösungen in Kapillaren bei Gegenwart von einem elektrischen Feld.

4. Eine sehr deutlicher Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Grösse der Verstäubungselektrizität wurde nicht gefunden. Möglicherweise gibt es doch einen solchen für Substanzen einer homologen Reihe.

Für die Erlaubnis, im hiesigen physiologischen Institut diese Untersuchung vorzunehmen, wie auch für grösstes, liebenswürdigstes Entgegenkommen spreche ich Herrn Professor H. Zwaardemaker meinen herzlichsten Dank aus. Zum aufrichtigsten Dank bin ich auch dem Herrn Assistenten am Institut M. N. van der Bijl für die gütige Hilfe bei vielen Versuchen verpflichtet.