

Klemme verschlossenes Glasrohr und durch dessen andere Öffnung ein Bunsenventil geführt war.

Das Glasrohr wurde mit etwa 5 ccm getrocknetem Benzol und 0,1 g getrocknetem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gefüllt.

Das Benzol destillierte beim Erwärmen fast vollständig ab, worauf dann der Gummischlauch mit der Klemme geschlossen und das Reagensglas weiter erwärmt wurde. Der Rest des verbliebenen Benzols wurde durch das Bunsenventil entfernt. Auf diese Art bildete sich über dem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  eine Atmosphäre aus Benzoldämpfen. Beim Erwärmen des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  vereinigten sich die Dissoziationsprodukte im Benzoldampf zu einem grobkristallinen Pulver, das sich im Verlaufe weniger Sekunden an den Wandungen der Röhre

niederschlug; es bildete sich also kein stabiler Rauch. In Alkoholdämpfen dagegen bildete  $\text{NH}_4\text{Cl}$  einen beständigen Rauch.

Unter denselben Versuchsbedingungen bildete umdestilliertes Diphenyl in Benzoldämpfen und ebenso in feuchter Luft keinen Rauch.

Zusammenfassung.

1. Aerosole müssen als Systeme angesehen werden, die aus drei Komponenten bestehen: Medium, disperse Phase und „Stabilisator“. Ohne einen „Stabilisator“ kann sich kein Aerosol bilden.

2. Die Wirkung eines „Stabilisators“ besteht in der Fähigkeit, die dispersen Teilchen des Aerosols mit einer Hülle von orientierten Molekülen zu umgeben.

## Experimentelle Untersuchungen über laminare Systeme, IV.

### Kinetik der Bildung

von Kuprihydroxydschichten auf den Oberflächen von Kupfertetrammoniak-Lösungen.

Von S. G. Mokruschin und P. S. Konjaew.<sup>1)</sup> (Eingegangen am 2. Juli 1936.)

(Aus dem Uralischen Physikalisch-Chemischen Wissenschaftlichen Forschungsinstitut in Swerdlowsk.)

Es war das Ziel dieser Arbeit, die Kinetik der Entstehung von Kuprihydroxydschichten auf den Oberflächen von Kupfertetrammoniak-Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen, Temperaturen und Versuchsbedingungen zu untersuchen. Als Grundlage dieser Arbeit dienten die Beobachtungen des einen von uns über die Bildung dünner Schichten auf den Oberflächen ammoniakalischer Kupfersalz-Lösungen. Das Wesen der Bildung von Hydroxydschichten besteht in folgendem: eine ammoniakalische Lösung eines Kupfersalzes, insbesondere des Kupfervitriols, bildet nach einiger Zeit eine feinste, vollständig unsichtbare Schicht, deren Vorhandensein man nur aus der Unbeweglichkeit einzelner Filterpapierfasern beim Anblasen mit einem Lötrohr feststellen kann. Mit der Zeit wächst die Dicke der Schicht, wie man es leicht an der Änderung ihrer Farbe erkennen kann, deren aufeinander folgender Wechsel zweifellos darauf hinweist, daß diese Färbung strukturbedingt ist, d. h. daß sie auf Interferenz beruht und Ähnlichkeit mit den Farben dünner Blättchen zeigt.

Der Farbenwechsel trat in folgender Reihe auf: farblose, unsichtbare Schicht (die Fasern

sind unbeweglich), kaum sichtbarer grauer Metallglanz, ein stärkerer metallischer Silberglanz, blaßgelber, hellbrauner, brauner, dunkelbrauner, violetter, dunkelbrauner, brauner, grüner, gelbgrüner, gelber, orangengelber, roter, dunkelroter, dunkelgrüner, grüner und roter Glanz. Dann trat ein Wechsel von blaßgrünen und blaßroten Farben auf, und schließlich wurde die Schicht sehr dick und farblos oder schwach bläulich, jedoch durchsichtig. Dem Aussehen nach erinnerten diese Schichten an die dünnen Ölschichten von Devaux, von denen sie sich nur durch ihre feste Struktur unterschieden. Der Entstehung nach jedoch ähneln diese Schichten am meisten den Anlauffarben, die bei der Oxydation von Metalloberflächen auftreten, bei denen dünnste Schichten von Oxyden, Jodiden und anderen Metallverbindungen das Auftreten von Interferenzfarben hervorrufen.

G. Tamman und Mitarbeiter<sup>3)</sup> und Evans<sup>4)</sup> haben gezeigt, daß das Wachsen der Schichtdicke an der Änderung der Interferenzfarben verfolgt werden kann. Evans<sup>5)</sup> gab für die Kinetik des

<sup>3)</sup> G. Tamman und W. Küster, Z. angew. Chem. 123, 196 (1929).

<sup>4)</sup> H. R. Evans, Kolloid-Z. 69, 129 (1934).

<sup>5)</sup> H. R. Evans, Trans. Amer. Chem. Soc. 46, 427 (1924).

<sup>1)</sup> Sprachl. bearbeitet von A. Siehr (Leipzig).

<sup>2)</sup> S. G. Mokruschin, Kolloid-Z. 70, 48 (1935).

Wachstums der Schichtdicke auf dem Metall folgende Gleichung an:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{c_0 k_0 k_1}{k_0 + y_k} \quad (1)$$

wobei  $\frac{dy}{dt}$  die Wachstumsgeschwindigkeit (der Dicke  $y$ ) der Schicht,  $c_0$  die Konzentration des reagierenden Stoffes,  $k_0$  eine die Durchlässigkeit der Schicht charakterisierende Konstante und  $k_1$  eine Konstante für die monomolekulare Reaktion bedeuten.

In Abhängigkeit von den relativen Größen von  $k_0$  und  $y_k$ , nimmt die Gleichung (1) die Form einer Geraden bzw. einer Parabel an. Bei unseren Untersuchungen wollten wir die Art des Wachstums der Schichtdicke bestimmen, da Vorversuche anscheinend auf eine Durchlässigkeit der Schicht für Ammoniakgas hingewiesen hatten. Die Bildung der Kuprihydroxydschicht trat infolge von Hydrolyse und infolge Dissoziation des Kupfertetrammoniakats auf der Oberfläche der Lösung durch Verdunstung des Ammoniakats ein.

Folgender Versuch zeigt die Durchlässigkeit der Kuprihydroxydschicht für Ammoniak: bläst man auf die Schicht einen Luftstrahl, der Ammoniakdämpfe enthält, so wird die Schicht zusehends dünner, wie man es aus der umgekehrten Reihenfolge der Farbänderungen erkennen kann, und schließlich verschwindet die Schicht vollständig. Andererseits begünstigt das Blasen von trockener (keine Ammoniakdämpfe enthaltender) Luft auf die Lösung eine schnellere Bildung der Schicht.

Auf Grund des obengesagten wurde folgende Methodik angewandt: über die Kupfertetrammoniakat-Lösungen von verschiedenen Konzentrationen wurde mit variierenden Geschwindigkeiten Luft geblasen. Die Lösungen wurden in Uhrgläser von genau bestimmter Spiegelfläche eingegossen. Über der Lösung befand sich in vertikaler Lage das Luftzufuhrrohr, das genau auf das Zentrum des Uhrglases gerichtet wurde. Der Luftstrahl traf hierdurch auf das Zentrum der Oberfläche und verbreitete sich von dort aus radial über die ganze Oberfläche der Lösung. Die Konzentrationen der Lösungen variierten von  $\frac{1}{5}$  bis zu  $\frac{1}{50}$  der bei  $15^\circ$  gesättigten Kupfersulfatlösung. Durch Vorversuche hatte es sich ergeben, daß diese Konzentrationen am geeignetsten waren.

Die Strömungsgeschwindigkeit der Luft schwankte zwischen 15 und 70 Liter pro Stunde. Unter diesen Versuchsbedingungen bildeten sich die Schichten innerhalb von 1—2 Stunden und ließen sich bequem beobachten. Bei höherer

Strömungsgeschwindigkeit war die Schicht infolge der mechanischen Einwirkung des Luftstromes wellenartig deformiert und ungleichmäßig gefärbt. Die Bildung der Schicht verlief wie folgt: Zu Beginn des Anblasens befand sich die Oberfläche der Lösung in Bewegung, wie man es aus der Bewegung der auf die Oberfläche gelegten Filterpapierfasern leicht erkennen konnte. Nach einigen Minuten hörte die Bewegung der Fasern auf, was auf die Bildung einer Schicht hindeutete. Die so erhaltene Schicht war anfangs völlig unsichtbar, bei weiterem Anblasen mit Luft jedoch wurde sie bald sichtbar, wobei sich ihre Färbung in der Reihenfolge der Farben der Newton'schen Ringe änderte. Es wurde eine Farbänderung bis zur roten Farbe zweiter Ordnung beobachtet. Die Schichtdicke wurde aus der Farbe der Schicht bei einer bestimmten Luftschichtdicke bestimmt. Es wurde versucht, den Einfluß eines Ammoniaküberschusses in der Tetrammoniakat-Lösung auf die Schnelligkeit der Bildung und auf den Charakter der Schicht festzustellen. Als Ergebnis dieser Versuche wurde gefunden, daß ein Ammoniaküberschuß und die Stärke des Anblasens nur den Beginn der Schichtbildung verschiebt, jedoch nicht die Geschwindigkeit der Schichtbildung beeinflusst. Die zahlreichen Beobachtungen, die mit  $\frac{1}{5}$ ,  $\frac{1}{6}$ ,  $\frac{1}{8}$ ,  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{20}$ ,  $\frac{1}{30}$  und  $\frac{1}{50}$  gesättigten Lösungen beim Anblasen mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 15, 30, 40, 50, 60 und 70 Liter pro Stunde angestellt wurden, werden in den weiter unten folgenden Tabellen und Figuren wiedergegeben.

Die Versuche ergaben, daß die Schichtdicke in erster Annäherung proportional der Dauer des Luftanblasens wächst. Die Neigung der Geraden, die die Schichtdicke in Abhängigkeit von der Dauer des Anblasens zeigt, nimmt mit steigender Konzentration der Tetrammoniakat-Lösung zu.

Es wurde auch der Einfluß der Temperatur auf die Schichtbildungsgeschwindigkeit studiert, wobei gefunden wurde, daß mit steigender Temperatur der Lösung die Geschwindigkeit der Schichtbildung zunimmt und die Neigung der Geraden größer wird, d. h. daß die Bildung von dickeren Schichten schneller vor sich geht. Der Einfluß der Temperatur wurde bei  $20$ ,  $30$ ,  $40$  und  $50^\circ$  C untersucht. Bei höheren Temperaturen wurde die Schicht ungleichmäßig, wuchs sehr schnell und zersetzte (dehydratisierte) sich.

Die Dicke der Schicht wurde nach einer Methode bestimmt, die der von Tamman sehr ähnlich war, d. h. durch Bestimmung der Brechungsindizes der Schichten. Die Methode beruht darauf, daß man bei der Beobachtung der

Schicht für die Differenz des Strahlenganges ( $\Delta w$ ) folgende Gleichung schreiben kann:

$$\Delta w = 2d \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha}, \quad (2)$$

hierbei bedeutet  $d$  die Schichtdicke,  $n$  den Brechungsindex der Schicht und  $\alpha$  den Winkel, unter dem die Schicht beobachtet wurde.

Die Gleichung (2) kann auch für die Berechnung der Luftschicht (in den Newton'schen Ringen) angewandt werden, wobei sie dann folgendermaßen lautet:

$$\Delta w = 2d_1 \sqrt{n_1^2 - \sin^2 \alpha}, \quad (3)$$

hierin bedeutet  $d_1$  die Dicke der Luftschicht und  $n_1$  den Brechungsindex der Luft.

Nimmt man  $\Delta w$  in beiden Fällen als gleich an, d. h. wird die Farbe der Luft- und der Hydroxydschicht gleichgesetzt, so erhalten wir aus den Gleichungen (2) und (3):

$$2d \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha} = 2d_1 \sqrt{n_1^2 - \sin^2 \alpha} \quad (4)$$

und ferner:

$$d = d_1 \sqrt{\frac{n^2 - \sin^2 \alpha}{n_1^2 - \sin^2 \alpha}}. \quad (5)$$

Nimmt man an, daß  $\sin^2 \alpha$  einen kleinen Wert hat und daß  $n_1$  — der Brechungsindex der Luft — gleich eins ist, so wird die Gleichung (5) wie folgt zu schreiben sein:

$$d = \frac{d_1}{n}, \quad (6)$$

d. h. diese Gleichung ist der von Tammann analog.

Setzt man  $n_1 = 1$ , so nimmt die Gleichung (5) folgende Form an:

$$d = d_1 \frac{\cos \alpha}{\sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha}}. \quad (7)$$

Der Winkel  $\alpha$  wurde gleich  $32^\circ$  angenommen, und bestimmt man  $n$  wie unten angegeben, so erhalten wir nach Einsetzung der Zahlenwerte:

$$d = 0,54 d_1. \quad (8)$$

Der Brechungsindex der Hydroxydschicht wurde auf Grund des Gesetzes von Breuster über die Polarisationswinkel bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde ein Apparat konstruiert, der dem Polarisationsapparat von Noerrenberg entspricht. Der Lichtstrahl fiel von der Lichtquelle (eine elektrische Lampe) unter einem bestimmten Winkel auf die Kuprihydroxydschicht, die auf einer Glasplatte ausgebreitet war, oder man beobachtete die Schicht direkt auf der Oberfläche der Lösung. Der reflektierte Strahl wurde von einem Nikol'schen Prisma aufgefangen und auf diese Weise der Winkel der maximalen Polarisation bestimmt. Aus diesen Versuchen ergab sich ein Polarisationswinkel von etwa  $59^\circ$ .

Nach dem Gesetze von Breuster ist

$$\operatorname{tg} \alpha = n, \quad (9)$$

wobei  $\alpha$  den Winkel der vollen Polarisation und  $n$  den Brechungsindex der Schicht bedeuten.

Setzen wir auf Grund unserer Versuche den Winkel  $\alpha = 59^\circ$  ein, so erhalten wir:

$$n = 1,66.$$

Aus den oben angeführten Formeln und aus der Dicke der Luftschichten in den Newton'schen Ringen erhielten wir die Dicke der von uns beobachteten Kuprihydroxydschichten.

In der folgenden Tabelle I sind die Schichtdicken von Kuprihydroxyd und die der Dicke entsprechende Farbe dieser Schichten zusammengestellt.

Tabelle I. Die Dicke der Luft- und der Kuprihydroxydschichten in Abhängigkeit von den Farben der Schichten.

Farbe der Schicht	Dicke der Luftschicht in $m\mu$	Dicke der Kuprihydroxydschicht in $\text{Å}$
1. Ordnung:		
Lavendelgrau . . . . .	107	588
Hell lavendelgrau . . . . .	116	626
Bläulichweiß . . . . .	124	669
Grünlichweiß . . . . .	129	696
Gelblichweiß . . . . .	135	729
Blaß strohgelb . . . . .	140	756
Gelbbraun . . . . .	164	885
Orangengelb . . . . .	235	1269
Rot . . . . .	245	1323
2. Ordnung:		
Purpur . . . . .	257	1388
Violett . . . . .	272	1468
Indigo . . . . .	282	1522
Blaßblau . . . . .	300	1620
Hellgrün . . . . .	387	2089
Gelbgrün . . . . .	409	2208
Gelb . . . . .	435	2348
Hell orangengelb . . . . .	465	2511
Rot . . . . .	490	2646
3. Ordnung:		
Purpur . . . . .	520	2808
Violett . . . . .	550	2970
Blau . . . . .	570	3078
Seegrün . . . . .	600	3240
Grün . . . . .	650	3510
Blaß gelbgrün . . . . .	680	3672
Gelb . . . . .	726	3920
Rot . . . . .	750	4050

Die Dicke der Luftschicht der Newton'schen Ringe wurde den „Physikalisch-chemischen Tabellen“ von Landolt-Börnstein entnommen.

In Tabelle II sind die Schichtdicken in Abhängigkeit von der Zeit wiedergegeben.

Tabelle II. Konzentration der Lösung gleich  $\frac{1}{50}$  der gesättigten Lösung, Strömungsgeschwindigkeit der Luft gleich 15 Liter in 1 Stunde.

Zeit in Min.	Nummer der Versuche und Dicke der Schicht in $10^{-6}$ cm				Durchschnitt
	1	2	3	4	
0,5	107	107	107	107	107
3	107	107	107	107	107
9	116	116	116	116	116
12	116	116	116	116	116
23	164	116	116	116	124
30	272	164	164	164	191
33	282	164	164	272	220
35	282	272	272	272	274
39	387	272	272	282	303
41	409	282	282	282	314
45	435	287	282	300	358
48	435	387	387	409	410
51	465	409	409	465	451
52	465	409	409	465	451
54	490	435	435	490	478
57	496	490	490	490	490

Die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Strömungsgeschwindigkeit der Luft ist in den Fig. 1 und 2 veranschaulicht. Fig. 1 zeigt die Bildung der  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Schicht bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten für eine  $\frac{1}{8}$  gesättigte Lösung.

Wie aus der Fig. 1 zu ersehen ist, bleibt die Neigung der Geraden ungefähr gleich, der Beginn der Schichtbildung jedoch verschiebt sich. Je höher die Strömungsgeschwindigkeit der Luft ist, desto früher beginnt die Kuprihydroxydschicht sich zu bilden.

Fig. 2 zeigt die Bildung der  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Schicht bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten der Luft für eine  $\frac{1}{50}$  gesättigte Lösung.

Aus den Fig. 1 und 2 ist zu ersehen, daß die Geraden bei der  $\frac{1}{50}$  gesättigten Lösung näher an der Abszisse verlaufen als bei der  $\frac{1}{8}$  gesättigten Lösung, daß aber der Beginn der Schichtbildung in beiden Fällen ungefähr derselbe bleibt.

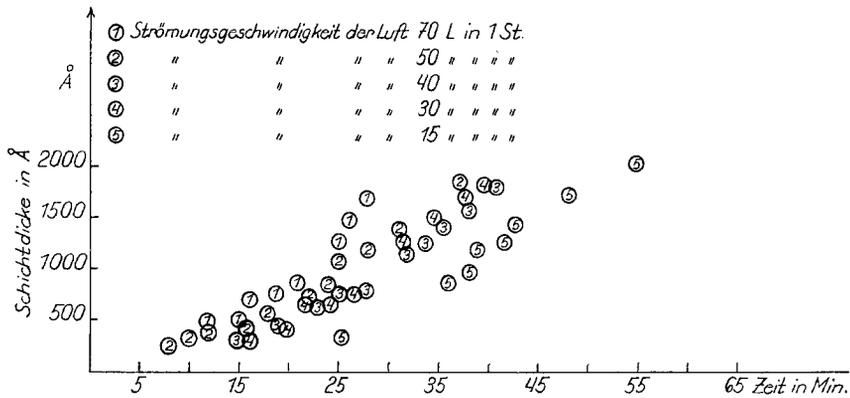


Fig. 1. Bildung der  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Schicht bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten der Luft für eine  $\frac{1}{8}$  gesättigte  $\text{CuSO}_4$ -Lösung.

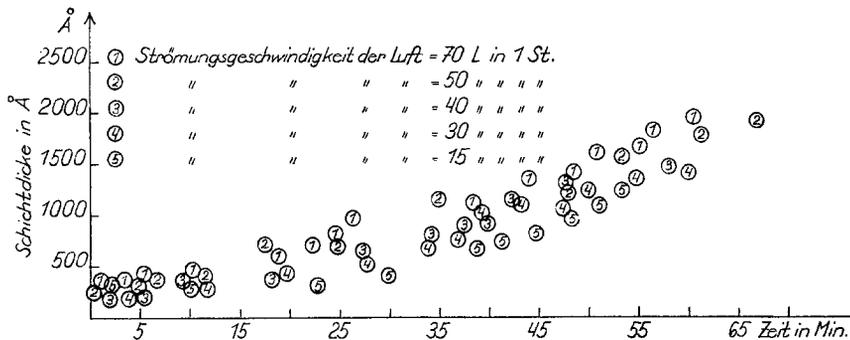


Fig. 2. Bildung der  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Schicht bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten der Luft für eine  $\frac{1}{50}$  gesättigte  $\text{CuSO}_4$ -Lösung.

Fig. 3 stellt die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Temperatur dar. Man erkennt deutlich, daß die Schichtdicke mit steigender Temperatur zunimmt.

Aus den hier wiedergegebenen Tabellen und Figuren, die nur einen geringen Teil der angelegten Beobachtungen darstellen, ist deutlich zu ersehen, daß die Bildungsgeschwindigkeit der

Kuprihydroxydschicht eine lineare Funktion der Dauer des Anblasens mit Luft ist. Die Durchlässigkeit der Schicht für Ammoniakgas wurde aus dem umgekehrten Wechsel der Schichtfarben unter der Einwirkung von Ammoniak experimentell bewiesen.

Diese Beobachtungen bestätigen die Richtigkeit der Ansichten von Mason<sup>6)</sup> über das Wesen der Färbung dünner Schichten und sprechen zugunsten der Strukturtheorie der Färbung der Schmetterlingsflügel, der Fischschuppen, der Vogelfedern usw., und berühren gleichzeitig auch die Fragen, die mit der Theorie über den Einfluß der Bildungsbedingungen auf die Anlauffarben der Metalle im Zusammenhang stehen.

#### Zusammenfassung.

1. Es wird die Herstellung von Kuprihydroxydschichten verschiedener Dicke beschrieben, ausgehend von den unsichtbaren Schichten von einigen Molekularschichten Dicke bis zur Dicke von mehreren tausend Ångström.

<sup>6)</sup> C. W. Mason, J. phys. Chem. 28, 1233 (1924).

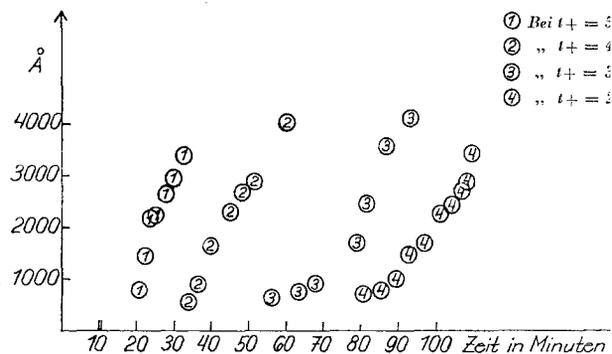


Fig. 3. Abhängigkeit des Wachstums der  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Schicht von der Temperatur.

2. Es wird die Durchlässigkeit der Schicht für Ammoniak experimentell bewiesen und es wird gezeigt, daß die Dicke der Schicht eine lineare Funktion der Zeit ist.

3. Es wird auf die Bedeutung der erhaltenen Ergebnisse für die Struktur-(Interferenz-)Theorie der Farben dünner Schichten hingewiesen.

4. Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde eine Modifikation der Methode von Tamman angewandt.

## Zur Methodik der elektroosmotischen Messungen.

Von Ant. Vašíček.

(Eingegangen am 26. August 1936.)

(Aus der tschech. technischen Hochschule in Brünn.)

Bereits längere Zeit widmen wir uns dem experimentellen Studium der elektroosmotischen Erscheinungen an keramischen Diaphragmen, welche typische Elektrosmose zeigen. Die bisherigen Apparate und Messungsmethoden hatten mehrere Mängel, welche nach und nach beseitigt wurden. Der Apparat und die Meßmethode dieser elektroosmotischen Studien wurden mehr und mehr vervollständigt und so der ursprüngliche Apparat wie die Meßmethode mehrere Male abgeändert. Die Größen, welche bei diesem experimentellen Studium der Elektrosmose sich aus der Messung direkt ergeben, sind folgende:

1. Die gesamte Überführung (d. i. sowohl die elektrolytische als auch elektroosmotische Überführung) des untersuchten Elektrolyten durch das Diaphragma. Dabei berücksichtigen wir, wie diese Überführung

a) von der Stromstärke bei bestimmter Konzentration der Elektrolytlösung,

b) von der Konzentration derselben Lösung abhängt.

2. Die Erhöhung der Leitfähigkeit der untersuchten Elektrolytlösung „innerhalb“ der Kapillarenräume des Diaphragmas gegenüber der Leitfähigkeit derselben Lösung „außerhalb“ des Diaphragmas.

In unseren letzten zwei Arbeiten<sup>1)</sup> wurde die Elektrosmose an keramischen Diaphragmen der Staatlichen Porzellan-Manufaktur in Berlin mit der Bezeichnung  $P_1$ ,  $P_3$ ,  $P_{10}$  und  $P_{28b}$  in KCl-Lösungen untersucht. Die Hauptresultate über die Abhängigkeit der gesamten Überführung der untersuchten Elektrodenlösung durch das Diaphragma von der Stromstärke wurden bereits

<sup>1)</sup> A. Vašíček, De l'électro-osmose sur quelques diaphragmes céramiques. Wiss. Veröff. tschech. techn. Hochschule in Brünn VIII, 32 (1934); siehe auch J. Velíšek und A. Vašíček, Z. physik. Chem., Abt. A 171, 281 (1934); Coll. d. trav. chim. d. Tchécoslov. VII, 451 (1935).