

Gleichung (2a) einen kleinen Beitrag: Wie ich in verschiedenen Arbeiten nachgewiesen habe⁴⁾, müßte die Atmosphäre am Äquator über 65000 km, in den Polgegenden über 600000 km heraufreichen, wenn die Gase auch bei tiefsten Temperaturen und kleinsten Drucken ihre expansiven Eigenschaften unverändert beibehielten. Dem ist aber nach (2a) nicht so, die Repulsionskraft P wird bei tiefen Temperaturen nahezu gleich dem Kohäsionsdruck K , die Gase erhalten ein selb-

⁴⁾ R. v. Dallwitz, Z. Physik **14**, H. 5; **64**, H. 5/6.

ständiges Volumen oder sie nehmen den vierten Aggregatzustand an. Hierdurch kann die Luft oben plötzlich ein Ende nehmen, weiter oben der Wasserstoff, es können sich die genannten Schichten ausbilden. Auch zur Erklärung thermoelektrischer Vorgänge leistet die Raumenergetik Erklärendes, worüber ich⁵⁾ schon einiges berichtete, das inzwischen zu guten, praktischen Ergebnissen geführt hat. Man baut jetzt Thermoströmen, die 15 Proz. Wärmewirkungsgrad ergeben.

⁵⁾ R. v. Dallwitz, Z. Elektrochem. H. 1 (1928).

Experimentelle Untersuchungen über laminare Systeme.

I. Mono- und polymolekulare Sulfid- und Hydroxydschichten auf Phasengrenzflächen.

Von S. G. Mokruschin.

(Eingegangen am 3. September 1934.)

(Aus dem Uralischen Physikalisch-Chemischen Forschungs-Institut und Laboratorium der Kolloidchemie des Uralischen Chemisch-Technologischen Instituts in Swerdlowsk [U.S.S.R.])

1. Einleitung. Wo. Ostwald¹⁾ hat in seiner Antrittsrede auf der IX. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft die Bedeutung und die Stellung der laminaren Systeme im Gesamtsystem der Kolloidwissenschaft, der Kolloidik, glänzend charakterisiert. Die laminaren Systeme gehören nach Wo. Ostwald der umfangreichen Klasse der sog. difformen Systeme an, deren Begriff ebenfalls von Wo. Ostwald eingeführt wurde²⁾. Ihren äußeren Grenzen nach stellen die difformen Systeme ein- und zweidimensionale disperse Systeme vor, d. h. feinste Häutchen, Filme, mono- und polymolekulare Schichten als eindimensional difforme Systeme und feinste Fasern und Fäden als zweidimensional difforme Systeme. Nach der neuen Nomenklatur von Wo. Ostwald können wir die eindimensional difformen Systeme als laminare Systeme und die zweidimensional difformen als fibrillare Systeme bezeichnen. Es ist klar, daß dreidimensional difforme Systeme oder korpuskulare Systeme eigentlich disperse oder totaldisperse Systeme sind, deren Vertreter nichts anderes als das Kolloidteilchen, die Mizelle und an der Grenze die Molekeln und Atome sind. Aus der kurz angeführten Übersicht ist zu schließen, daß die difformen Systeme und besonders die ihnen angehörenden laminaren Systeme einen ungeheuren Reichtum von Eigenschaften besitzen müssen, da sie Zwischensysteme zwischen den totaldispersen Systemen, d. h. den kolloiden einerseits, und den Makrosystemen, d. h. dem

Stoff in großen Massen, andererseits sind. Das Studium der laminaren Systeme oder der Materie in Form von dünnen Schichten, Filmen, ist besonders wichtig, da jeder flüssige oder feste Körper durch eine Grenzfläche vom umgebenden Medium geschieden wird. Diese Grenzfläche kann in physikalischer Hinsicht als Monomolekular- oder Monoatomflächenschicht betrachtet werden, in welcher Vorgänge von erstklassiger Bedeutung, wie die Adsorption und die Kontakterscheinungen, stattfinden. Die Stellen der Flächenkreuzungen geben Linien und die der Linienkreuzungen Punkte. In physikalischer Hinsicht kann man unter Linien Gebilde verstehen, welche die Breite einer Molekel (Atom) haben, und unter Punkten einzelne Molekeln oder Atome. Diese physikalischen Linien oder Punkte spielen in einer ganzen Reihe von Erscheinungen eine noch wesentlichere Rolle als die Adsorption, die heterogene Katalyse, die Elektronen- und Thermoionenerscheinungen. Der Prozeß der Adsorption auf den Grenzlinien und den Punkten oder die sogenannte Adlineation und Adpunktuation ziehen mehr und mehr die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich infolge ihrer oben angeführten Bedeutung für die Sorption und heterogene Katalyse. Dies wurde zuerst von Schwab³⁾ hinsichtlich der Adlineation und von Taylor⁴⁾ hinsichtlich der Adpunktuation (aktive Stellen, Spitzen usw.) in seiner Theorie der heterogenen Katalyse hervorgehoben. Sehr in-

¹⁾ Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **61**, 136 (1932).

²⁾ Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **55**, 257 (1931).

³⁾ G. M. Schwab und F. Pietsch, Z. physik. Chem., Abt. B **1**, 385 (1928).

⁴⁾ H. S. Taylor, Z. Elektrochem. **35**, 542 (1929).

teressante Ergebnisse wurden auf diesem Gebiet von Talmud⁵⁾ in seinen Arbeiten über die Adlineation gefunden, welche er zum Unterschied von den Oberflächenerscheinungen lineare Erscheinungen nannte. Ebenfalls interessant ist die Arbeit von Wo. Ostwald⁶⁾, welcher auf die Bedeutung der linearen Erscheinungen (Adlineation) für die Flotation hinwies.

Kehren wir zu den laminaren Systemen, den Filmen, zurück! Sie spielen nicht nur bei der Adsorption und der heterogenen Katalyse, sondern auch in einer Reihe anderer Erscheinungen eine wichtige Rolle; so bei der Korrosion der Metalle und dem mit ihr verbundenen passiven Zustande derselben, bei der Bildung von Oxyd- und anderen passiven Filmen, bei der Filmtheorie der Korrosion usw. Hierüber findet man konkretes Material in den Arbeiten von Kistiakowsky⁷⁾ (die Filmtheorie der Korrosion) und auch in einer Reihe anderer Arbeiten über Korrosion, deren Gesamtübersicht die Arbeit von Evans⁸⁾ enthält. Aus den Arbeiten von Joffe⁹⁾ und seiner Mitarbeiter kann man ersehen, daß eine schroffe Änderung des Stoffes eintritt, wenn er in die Form dünner Filme gebracht worden ist; besonders nehmen die mechanischen Eigenschaften, wie z. B. die Zerreißeigenschaft, stark zu, indem sie sich der theoretischen Festigkeit des Stoffes nähern. Außer der mechanischen Festigkeit steigert nach den Arbeiten von Joffe¹⁰⁾ und anderer Forscher der Stoff in dünnen Filmen seine Widerstandsfähigkeit hinsichtlich der Durchschlagsspannung oder der Durchbruchfeldstärke außerordentlich. Dadurch sind vollständig neue Aussichten für die Herstellung von Isolationsmaterialien gegeben, und zwar durch Einführung von dünn-schichtigen Isolatoren, wie sie der beste natürliche Isolator, der Glimmer, darstellt; dessen Bau muß man sich nach den Angaben von Perrin¹¹⁾ aus zahlreichen mono- und polymolekularen Plättchen bestehend vorstellen, d. i. ein typischer laminarer Bau. Die außerordentliche Rolle der laminaren Systeme, der Filme, auf dem Gebiete der Elektro-

technik und der heterogenen Katalyse hat Wo. Ostwald¹²⁾ mit großer Überzeugungskraft in seinen Berichten aufgezeigt. Sie sind in einer besonderen Arbeit zusammengefaßt, wo die angeführten Erscheinungen vom Standpunkt der Kolloidwissenschaft aus betrachtet werden. Man muß auch die von Reh binder¹³⁾ und seinen Mitarbeitern gefundene Tatsache, die starke Verminderung der Oberflächenfestigkeit des Stoffes durch Einwirkung kapillaraktiver Stoffe, hervorheben. Nach Reh binder¹⁴⁾ genügt es, die Fläche des zu untersuchenden Stoffes zu diesem Zwecke mit einer monomolekularen Schicht kapillaraktiver Stoffe zu bedecken. In den dem Umfang nach großen, dem Gehalt nach tiefen Arbeiten von Frumkin¹⁵⁾ und seiner Mitarbeiter ist man zu dem Schluß gekommen, daß es notwendig ist, dünne Flüssigkeitsschichten auf der Oberfläche der Phasengrenze Quecksilber—Wasserlösung anzunehmen, um die Änderung des Randwinkels in Abhängigkeit von der Polarisation des Quecksilbers und der Ionenkonzentration in der Lösung erklären zu können, d. h. sogar unter den günstigsten Bedingungen, wenn das Luftbläschen in situ erhalten wird und es die Quecksilberfläche direkt berühren müßte, berührt es sie nicht, es bildet sich zwischen ihm und der Quecksilberfläche ein feinsten Film der Lösung. Die daraus für die Flotation sich ergebenden Folgen sind wichtig, da aus den Arbeiten von Frumkin¹⁶⁾ folgt, daß die Erscheinungen der Benetzung, die Größe der Randwinkel nicht so sehr von der eigenen Fläche des Körpers abhängen wie von der auf dieser Fläche sich befindenden feinsten Schicht, deren Zusammensetzung durch Konzentrationsänderung der Lösung geändert werden kann. Wichtig sind diese Arbeiten für die Flotation der Mineralien, besonders für die selektive Flotation, die durch Bildung dieses oder jenes Films auf der Oberfläche der zu flotierenden Körper zustande kommt.

Wir wollen jetzt die laminaren Systeme, und zwar die auf Flüssigkeitsoberflächen erhaltenen, im engeren Sinne betrachten. Die ersten klassischen Arbeiten auf diesem Gebiete wurden

⁵⁾ D. Talmud, J. phys. Chem. (russ.) 4 (2), 136 (1933).

⁶⁾ Wo. Ostwald, Kolloid-Z. 58, 179 (1932); 60, 324 (1932).

⁷⁾ W. Kistiakowsky, Z. Elektrochem. 31, 625 (1925).

⁸⁾ U. R. Evans, The Corrosion of Metals (London 1916).

⁹⁾ A. Joffe, The Physics of Crystals (New York und London 1928).

¹⁰⁾ A. Joffe, loc. cit.

¹¹⁾ J. Perrin, Kolloid-Z. 51, 5 (1930).

¹²⁾ Wo. Ostwald, Kolloidwissenschaft, Elektrotechnik, heterogene Katalyse (Dresden u. Leipzig 1930).

¹³⁾ P. Reh binder, Z. Physik 72, Nr. 3/4, 191 (1931).

¹⁴⁾ P. Reh binder, loc. cit.

¹⁵⁾ A. Frumkin, Physik. Z. Sowjetunion 1 (2), 255 (1932).

¹⁶⁾ A. Frumkin, Abh. wiss. Akad. USSR. (Junisession) 1932 (russ.).

von Rayleigh¹⁷⁾, A. Pockels¹⁸⁾ und Devaux¹⁹⁾ ausgeführt. Sie haben festgestellt, daß Ölfilme (pflanzliche und tierische Fette und Öle) in ihrer Dicke bis zur monomolekularen Schicht verfolgt werden können. Rayleigh²⁰⁾ äußerte als erster, daß die Methode der größten Ausbreitung des Tropfens auf der Flüssigkeitsoberfläche, dem Wasser, ein direktes Verfahren zur Bestimmung der Molekelgröße geben kann. Devaux²¹⁾ zeigte weiter, daß nicht nur die Fette und Öle, sondern auch eine Reihe anderer organischer und anorganischer Verbindungen, besonders das Kupfer-, Blei- und Quecksilbersulfid, in Schichten von fast monomolekularer Dicke auf der Wasseroberfläche erhalten werden können. Quantitative Bestimmungen der Eigenschaften feinsten organischer Filme wurden zuerst von Langmuir²²⁾ ausgeführt mittels des von ihm konstruierten Apparates zur Messung der Oberflächenspannung oder des Oberflächendruckes, welchen der Film auf die Oberfläche der Flüssigkeit ausübt. Nach Langmuir hat eine Reihe anderer Forscher, wie Harkins²³⁾, A. und R. Marcelin²⁴⁾, Perrin²⁵⁾, Labruste²⁶⁾, Volmer²⁷⁾, Frumkin²⁸⁾, Rideal²⁹⁾, Hardy³⁰⁾ und besonders Adam³¹⁾ und seine Mitarbeiter viel zur Erforschung der Eigenschaften organischer Filme beigetragen. Dank der Arbeiten Adams³²⁾ gab die Methode des monomolekularen Films die Möglichkeit, den Bau komplizierter organischer Verbindungen wie des Butylalkohols zu bestimmen, welcher durch andere chemische und physikalisch-chemische Methoden fast nicht zu bestimmen war. Zum Schlusse dieser bei weitem nicht vollständigen Übersicht möchten wir noch einmal auf die Bedeutung der laminaren Systeme

hinweisen, die sich in der Tatsache kundgibt, daß 1932 zwei Kongresse, die sich mit diesem Thema beschäftigten, einberufen wurden, der eine in Deutschland, es war die IX. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft in Mainz, welche ausschließlich den laminaren und fibrillaren Systemen gewidmet war, und der andere in USSR. in Moskau, welcher die Oberflächenerscheinungen behandelte.

2. Wir beschränken uns auf die oben angeführte Charakteristik der laminaren Systeme und wollen in weiteren besonderen Fällen die laminaren Systeme, und zwar die Filme der Sulfide und der Hydroxyde der Metalle betrachten. Wir führten die Untersuchung der angegebenen Filme aus, weil die Sulfid- und Hydroxydfilme am häufigsten (besonders die Sulfidfilme) von wesentlicher Bedeutung bei der Mineralflotation nach der Methode der Sulfidierung der oxydierten Erze sind³³⁾. Gleichzeitig veranlaßten uns dazu die Leichtigkeit der Beobachtung von Sulfidfilmen, dank ihrer geringen Löslichkeit und ihres starken metallischen Glanzes, und hinsichtlich der Hydroxydfilme unsere früheren nicht veröffentlichten Beobachtungen. Unsere Methode der Filmerzeugung unterscheidet sich wesentlich von der oben angeführten Forscher.

Nach den Methoden von Pockels³⁴⁾ und Devaux³⁵⁾ wird auf die Oberfläche der Flüssigkeit ein oder mehrere Tropfen der Lösung des zu untersuchenden Stoffes (in einer leicht verdunstenden Flüssigkeit) aufgetragen; nach der Ausbreitung verdunstet das Lösungsmittel rasch. Auf der Oberfläche verbleibt ein Film des Stoffes in einer Dicke, die von der Tropfenzahl und dem Stoffgehalt der Lösung abhängig ist. Diese Methode könnte man als rein mechanische oder physikalisch-mechanische bezeichnen, da die Grenzfläche fast nur ein Träger des Filmes, „die Unterlage“ ist. Unsere Filme bilden sich dagegen auf der Flüssigkeitsfläche als Ergebnis der chemischen Reaktion. Devaux³⁶⁾ hat als erster Filme der Metallsulfide erhalten, aber seine Methode unterschied sich wesentlich von der unsrigen; sie bestand in der Erweiterung der Tropfmethode. Devaux³⁷⁾ nahm einen Tropfen einer Kupfervitriollösung mit einem bestimmten und sehr geringen Gehalt an Kupferionen und

¹⁷⁾ Rayleigh, Phil. Mag. **33**, 366 (1892).

¹⁸⁾ A. Pockels, Nature **46** (1892).

¹⁹⁾ H. Devaux, Ann. Rep. of Smithson-Inst. **261** (1913).

²⁰⁾ Rayleigh, Philos. Mag. **48**, 337 (1899).

²¹⁾ H. Devaux, Kolloid-Z. **58**, 129, 257 (1932).

²²⁾ J. Langmuir, J. Amer. chem. Soc. **38**, 221 (1916); **39**, 1848 (1917).

²³⁾ W. Harkins, Brown und Davies, J. Amer. chem. Soc. **39**, 541 (1917).

²⁴⁾ A. Marcelin, Solutions superficielles (Paris 1931).

²⁵⁾ J. Perrin, Ann. Physique **10**, 160 (1918).

²⁶⁾ H. Labruste, Bull. Soc. Franç. phys. **16**. Jan. (1914).

²⁷⁾ M. Volmer und G. Adhikari, Z. physik. Chem. **119**, 46 (1925).

²⁸⁾ A. Frumkin, Kolloid-Z. **47**, 229 (1929).

²⁹⁾ E. Rideal, Kolloid-Z. **61**, 177 (1932).

³⁰⁾ W. Hardy, Proc. Roy. Soc. **86**, 610 (1912).

³¹⁾ N. Adam, The Physics and Chemistry of Surfaces (Oxford (1930).

³²⁾ N. Adam, J. chem. Soc. London **1933**, 164.

³³⁾ A. H. Gaudin und W. J. Truschlewitsch, Die Grundprinzipien des Flotationsprozesses (russ.) **2** (1932).

³⁴⁾ A. Pockels, loc. cit.

³⁵⁾ H. Devaux, loc. cit.

³⁶⁾ H. Devaux, Bull. Soc. franç. phys. **20**. Mai (1921).

³⁷⁾ H. Devaux, loc. cit.

unterwarf ihn der Wirkung von Schwefelwasserstoff. Nach der Bildung des Films und nach dem Minimum des Gehaltes an Kupferionen konnte er die minimale Dicke des Films berechnen.

Unsere Methode der Erzeugung von Sulfidfilmen besteht im folgenden: in eine flache Kristallisierschale, deren Fläche etwa 1000 qcm und die Tiefe etwa 1 cm war, wurde die Kupfervitriollösung verschiedener Konzentration eingegossen; gewöhnlich wurde mit einer gesättigten Lösung bei 15° C angefangen und weiter eine immer schwächere Konzentration genommen. Die Schale wurde vorher auf einem massiven Marmortisch (um Erschütterung zu vermeiden) aufgestellt. Die Kupfervitriollösung nahm in der Schale eine freie Fläche von etwa 1000 qcm ein. Diese Oberfläche wurde mittels eines Streifens Filterpapier von den möglichen Verunreinigungen gereinigt und mittels eines Deckels mit einer ganzen Reihe von Röhren, welche Schwefelwasserstoffgas zuleiten, bedeckt. Die der Flüssigkeitsoberfläche zugekehrte Seite des Deckels wurde mit einer dicken Schicht Watte und Gaze bedeckt, um einen vollständig einheitlichen Strom von Schwefelwasserstoff zur Oberfläche der Flüssigkeit zu erhalten. Nach einigen Sekunden war die Oberfläche des Kupfervitriols mit einem metallisch-glänzenden und sehr dünnen Film bedeckt, welcher, wenn man das Gefäß vor Erschütterung sorgfältig schützte, dem Glanze nach vollständig gleichartig war. Manchmal hatten die Filme infolge der Erschütterungen oder anderer Ursachen ein dem Glanze nach ungleichartiges Aussehen; der Film war an einer Stelle heller und an der anderen dunkler und hatte gewöhnlich wunderliche spiralartige Umrisse, was unbedingt durch eine turbulente Bewegung der Flüssigkeit hervorgerufen worden sein mußte. Die Filme von gleichmäßigem Glanz wurden mittels eines mit Kupfervitriollösung benetzten Filterpapierstreifens abgenommen und von demselben mittels eines Wasserstrahles aus der Waschflasche auf den Filter im Trichter übertragen, worauf sie mit einer schwachen Essigsäurelösung sorgfältig gewaschen wurden. Die Zahl der Filme, welche zur Erzeugung eines genügenden Gewichtes nötig war, erreichte manchmal bis 50 Stück, d. h. die Gesamtfläche der abgenommenen Filme erreichte 5000 qcm. Nachdem auf dem Filter genügend Filme gesammelt worden waren, wurden sie samt dem Filter verbrannt, und das Gewicht des Films wurde in Form von Kupferoxyd³⁸⁾ bestimmt und die entsprechende Umrechnung

auf Kupfersulfid vorgenommen. War das spezifische Gewicht und die Gesamtfläche der Filme bekannt, so konnte die Dicke der Filme berechnet werden. Mittels dieser direkten Methode wurde mit vollständiger Genauigkeit gezeigt, daß die Filme mit einer Dicke von 2—3 Molekularschichten auf der Oberfläche der Lösung schon deutlich sichtbar sind. Dickere Schichten von 5—10 Molekularschichten können ohne jede Übung des Auges wegen ihres starken Metallglanzes leicht beobachtet werden.

Filme von mehr als 20—25 Molekularschichten werden nicht in Form von glatten Spiegelfilmen erhalten, sondern werden bei weiterem Wachstum sehr ungleichmäßig, sie zeigen Flecken und starke Verdickungen an den Spalten oder bekommen eine schuppige Struktur, wodurch die glatte Spiegelfläche vollständig verschwindet. Dies läßt sich dadurch erklären, daß Filme, von 20—25 Molekularschichten angefangen oder von 60—70 Å, für Schwefelwasserstoff undurchdringlich werden, was schon von Devaux³⁹⁾ bemerkt wurde, und daß das weitere Wachsen der Filme zufällig an den Spalten, Poren, Kapillaren usw. vor sich geht. Wir haben beobachtet, wie auf den feinsten Rissen im Film bei weiterer Einwirkung des Schwefelwasserstoffes eine starke Bildung von Schwefelkupfer stattfand, so daß die Risse die Form von schwarzen Fäden annahmen. Diese Erscheinung ist zweifellos mit der Adlineation der Ionen des Kupfers und des Schwefelwasserstoffes an den Kanten des Films verbunden, welche den Riß von der einen und der anderen Seite begrenzen. Wir bewunderten stets die auf der Oberfläche der Lösung schwimmenden Filme, deren Dicke kaum 10—15 Å oder weniger als fünf Molekularschichten erreichte. Besonders bei der Beobachtung durch ein Mikroskop mit Opakilluminator erinnern diese schwimmenden Filme an Eisstücke auf der Wasseroberfläche.

3. Wir stellten auch Versuche über die molekularkinetischen Eigenschaften der Filme wie folgt an: ein Filmstückchen wurde mittels Filterpapier in eine Kristallisierschale mit destilliertem Wasser, dessen Oberfläche von den möglichen Verunreinigungen sorgfältig befreit worden war, übertragen. Dann wurde die Schale mit dem Film, welcher frei auf der Wasserfläche schwamm, mit einer anderen größeren Schale zum Schutz gegen Staub und andere Verunreinigungen bedeckt. Nach 3—4 Tagen konnte man sich überzeugen, daß sich der Film, wenn man vorsichtig Luft aus

³⁸⁾ F. P. Treadwell, Kurzes Lehrb. der analyt. Chemie, Quantitative Analyse, 11. Aufl. (Wien 1927).

³⁹⁾ H. Devaux, Bull. Soc. franç. phys. 20. Mai (1921).

einer Birne auf ihn bläst, nicht mehr bewegt. Wirft man Fasern des Filterpapiers auf verschiedene Stellen der Wasseroberfläche und bläst man von neuem Luft aus der Birne, so sieht man, daß die ganze Fläche mit einem unsichtbaren Film von Kupfersulfid bedeckt ist, da die Fasern des Filterpapiers sich nicht bewegen, höchstens sich etwas verschieben, aber beim Aufhören des Blasens in die alte Lage zurückkehren. Bei längerem Stehen wurde der auf die Wasseroberfläche aufgebrachte Film immer weniger und weniger sichtbar (er verlor den Glanz); und die Oberflächenspannung des Wassers nahm immer mehr zu, d. h. die Bildung des Kupfersulfidfilms fand auf der ganzen Wasseroberfläche der Kristallierschale statt. Wir stellten auch folgende Versuche an, die an die von Devaux⁴⁰⁾ erinnern. Bringt man einen Öltropfen auf die mit Talk bedeckte Wasseroberfläche, so läuft der Talk vor den sich ausbreitenden Tropfen auseinander, wodurch ein runder Fleck erhalten wird. Statt Talk, der die Grenzen des sich ausbreitenden Tropfens bezeichnen soll, nahmen wir einen dünnen paraffinierten Faden in Form einer unregelmäßigen Schlinge. Wir legten diese Schlinge vorsichtig auf die Wasseroberfläche der Kristallierschale lose um den schwimmenden ursprünglichen Film des Kupfersulfids herum. Wir reinigten die Wasseroberfläche innerhalb und außerhalb der Schlinge sorgfältig von den Verunreinigungen mittels eines Filterpapierstreifens und bedeckten sie mit einer anderen Kristallierschale. Nach einigen Tagen, gewöhnlich nach 2—3 Tagen, konnte man sehen, daß die Schlinge die Form eines Kreises angenommen hatte; bei vorsichtigem Blasen von Luft aus der Birne schwamm die Schlinge samt dem in ihr sich befindenden Kupfersulfidfilm auf der Wasseroberfläche. Während sich der Sulfidfilm beim Beginn des Versuches innerhalb der Schlinge frei bewegte, war er jetzt unbeweglich, d. h. der ganze Raum innerhalb der Schlinge ist mit einem dünnen Sulfidfilm belegt. Gleich den Versuchen von Volmer⁴¹⁾ zeigen diese Versuche deutlich, daß sich auch feste und nicht flüchtige Körper wie Kupfersulfid auf der Wasseroberfläche wie die „Öle“ von Devaux ausbreiten, oder besser gesagt, die Molekeln des Sulfids rutschen ziemlich leicht vom Film oder richtiger von den Filmkanten ab und verbreiten sich durch Brown-

sche Bewegungen auf der Wasseroberfläche. Die sich auf der Wasseroberfläche ausbreitenden Molekeln des Kupfersulfids bilden sozusagen zweidimensionale Oberflächenlösungen und dann feste Filme; es ist möglich, daß sich auch zweidimensionale Sole oder Gallerten bilden.

4. Wir studierten auch die elektrischen Eigenschaften der Sulfidfilme, und zwar die Erscheinungen der Elektrophorese der Filme. Zu unserem Erstaunen haben die Versuche gezeigt, daß die Filmstückchen sich unter dem Einfluß einer elektromotorischen Kraft nicht nach der einen oder anderen Elektrode bewegten. In Analogie mit Kolloidlösungen müßten sie sich auf der Wasseroberfläche gleich der Bewegung der Kolloide bei der Kataphorese bewegen. Jedoch äußerte sich der Einfluß des Stromes auf den Film auf folgende merkwürdige Weise: sobald der Strom eingeschaltet wurde, fand sofort in dem Film selbst eine Verschiebung der Schichten oder der einzelnen Molekeln oder Mizellen des Films in der Richtung zur positiven Elektrode (Anode) statt, was leicht festzustellen war, da die Dicke des Films an der positiven Elektrode zunahm. Das war an dem immer zunehmenden Glanz des Films deutlich sichtbar. Der nach der Kathode zu gelegene Filmteil wurde ununterbrochen dünner, fast bis zum unsichtbaren durchsichtigen Film. Somit teilte sich der Film nach einigen Minuten durch eine gleichmäßige, fast gerade Linie in zwei Teile: einen dunklen nach der Kathode zu und einen hellen glänzenden nach der Anode zu. Diese Grenzlinie verschob sich gleichmäßig quer durch den Film in der Richtung zur Anode. Besonders hell und metallisch glänzend wurden die Ränder des Films in der Richtung zur Anode, als ob der Übergang der Schichten ins Wasser schwieriger sei als die Bewegung der Schichten innerhalb des Films. Jedoch bedeckte sich die Wasseroberfläche weiterhin an der Anode mit einem Film, während dies an der Kathode nicht der Fall war. Wir führten folgenden Versuch aus: innerhalb des Films wurde ein Stückchen desselben herausgenommen, d. h. ungefähr in der Mitte des Films wurde sozusagen ein feinsten Fleck mit reiner Wasseroberfläche gebildet und der Strom eingeschaltet; man bemerkte bald ein Überziehen dieses „Fensterchens“ mit einem dünnen Film, welcher mit dem Durchgang des Stromes immer dicker und dicker und endlich dem Glanze nach dem Grundfilm gleich wurde. Wir nehmen an, daß man die Erklärung für diese Erscheinungen aus dem schichtenförmigen Bau des Films geben kann, was möglich ist, wenn man mit

⁴⁰⁾ H. Devaux, Ann. Rep. Smithson-Inst. 261 (1913).

⁴¹⁾ M. Volmer und G. Adhikari, Z. physik. Chem. 119, 46 (1926).

Kohlschütter⁴²⁾ die Bedeutung der topochemischen Bedingungen der Filmbildung (die ideal glatte Oberfläche der Kupfersulfatlösung) in Betracht zieht. Daraus können wir schließen, daß der Film aus einer Reihe molekularer Schichten aufgebaut ist, welche eine geringe Attraktion zueinander haben und anscheinend Anionen adsorbieren. Unbedingt muß sich der Einfluß des elektrokinetischen Potentials auf diese „filmophoretische“ Bewegung der Filmschichten äußern. Wir wollen in unseren weiteren Arbeiten die molekularinetischen wie auch die elektrophoretischen oder die „filmophoretischen“ Eigenschaften der Filme eingehender und quantitativ studieren. Diese Erscheinungen wurden hier erwähnt, obgleich wir sie nicht genügend studiert haben, um die Aufmerksamkeit der Forscher auf sie zu lenken und wenn möglich deren Interesse anzuregen. Eine ähnliche Erscheinung haben wahrscheinlich Adam und Harding⁴³⁾, wie auch Schulmann und Hughes⁴⁴⁾ an den Filmen organischer Stoffe (Fettsäuren), aber unter anderen Versuchsbedingungen beobachtet.

5. Man muß noch eine Erscheinung hervorheben, welche wir bei der Beobachtung der Eigenschaften der Filme gefunden haben, und zwar die (nach unserer Terminologie) sogenannte Inversion der Schichten oder Filme. Devaux⁴⁵⁾ und Pockels⁴⁶⁾ haben gezeigt, daß die eine Seite der Fläche der Filme lyophob und die andere lyophil ist. Im einzelnen hat Devaux⁴⁷⁾ an den Silber- und Kupfersulfidfilmen experimentell gezeigt, daß die nach der Flüssigkeit gerichtete Filmfläche lyophil und die der Luft zugekehrte lyophob ist. Wir wiederholten diese Versuche von Devaux und legten die Kupfersulfidfilme so auf Glasplatten, daß entweder die lyophile oder die lyophobe Oberfläche des Kupfersulfids nach außen gerichtet war. Ein solcher Kupfersulfidfilm haftete fest an der Glasplatte. Und wirklich unterscheiden sich zwei derartige getrocknete Filme scharf von einander, und zwar: an der einen (der lyophilen) Platte haften die Wassertropfen und zerfließen, und von der anderen (der lyophoben) Platte rollen sie wie von

einer fetten Oberfläche ab. Beim Abnehmen dieser letzteren Filme mittels eines Filterpapiers konnte man sehen, wie sich die ganze Flüssigkeit unter dem Film angesammelt hatte und der auf dem Filterpapier in Form von Falten gesammelte Film vollständig trocken war, d. h. seine äußere Oberfläche war trocken. Wir stellten folgenden Versuch an: mittels eines schmalen Streifens Filterpapier sammelten oder richtiger nahmen wir den Film ab, welcher sich in einer Schale befand und eine Größe von 1000 qcm hatte, und brachten ihn auf die Oberfläche einer Flüssigkeit von 100 qcm. Der auf der Oberfläche der Flüssigkeit gesammelte Film sah wie eine Reihe von Wellen aus. Dieser zusammengedrückte wellenartige Film konnte ohne merkbare Änderung einem ziemlich starken Blasen der Luft ausgesetzt werden, so daß die Flüssigkeit sich bewegte, aber die Falten des Films blieben so, wie sie waren. Man brauchte aber nur auf diesen wellenförmigen Film mit feuchter Luft oder mit eigenem Atem zu blasen, so legte sich der Film sofort gerade, alle Falten wurden glatt, und man erhielt wiederum einen glatten, aber nicht spiegelartigen, sondern etwas matten Film. Diese Erscheinung nannten wir die Umkehrung oder Inversion der Schichten; denn wir nehmen an, daß das Glattwerden des Films infolge der Umkehrung oder des Gleitens der Filme oder Schichten stattfand, aus welchen die Falten gebildet waren, nach den Wassertropfen hin, die sich auf ihnen aus der durchgeblasenen feuchten Luft ansetzten.

6. Ohne weiter darauf einzugehen, wollen wir nur noch die optischen Eigenschaften der Sulfidfilme hervorheben. Diese Filme, welche sogar bis 25 Molekeln dick sind, sind vollständig durchsichtig und haben eine leicht grünlich-hellbraune Färbung oder ähneln richtiger einer schwachen Sepia. Bei Schichten von 25 Molekeln ab ist diese Färbung vollständig deutlich zu sehen. Auf diese Weise ist es wahrscheinlich möglich, unter Anwendung der Mikrokolorimetrie die Dicke der Filme zu bestimmen. Im reflektierten Licht haben die dünnen Filme (d. h. von 1—3 molekularen Schichten), welche auf ein Filterpapier gelegt wurden, eine hellgelbe Ockerfarbe und die dickeren einen braunen Ton. Die mittels eines Filterpapiers in Form von Falten gesammelten Filme geben beim Austrocknen sekundäre Filme, welche aus einer ganzen Reihe von Falten bestehen. Diese Filme besitzen die wunderbar schönen Farben der dünnen Platten oder Ringe von Newton und erinnern an die Farbe und den metallischen Glanz der

⁴²⁾ Kohlschütter, Z. anorg. allg. Chem. **105**, 35 (1918).

⁴³⁾ N. K. Adam und I. B. Harding, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **138**, 411 (1932).

⁴⁴⁾ J. H. Schulman und A. H. Hughes, Proc. Roy. Soc. London, Ser. B **138**, 430 (1932).

⁴⁵⁾ H. Devaux, Bull. Soc. franç. phys., 16. Febr. (1923).

⁴⁶⁾ A. Pockels, Kolloid-Z. **62**, 1 (1933).

⁴⁷⁾ H. Devaux, Bull. Soc. franc. phys., 19. Juni (1925).

Schuppen der Schmetterlingsflügel und der Häutchen von Käfern und anderen Insekten. Die metallische Färbung der meisten Fliegen und Käfer wird nach den Arbeiten von Mason⁴⁸⁾ durch nichts anderes bedingt als durch zahlreiche parallel aufeinander geschichtete Gewebe, wodurch die Lichtstrahlen eine Interferenz erfahren und den entsprechenden Effekt geben. Die Kupfersulfidfilme können als nochmaliger Beweis dafür dienen, daß die von Mason und anderen Forschern gegebene und verteidigte Erklärung für die Strukturfärbung der Insekten richtig ist.

7. Die mannigfaltige Färbung, welche die Kupfersulfidfilme als Resultat der sekundären Zusammensetzung der Filme aus Falten und der weiteren Verdickung dieser Falten durch Austrocknen erhalten, weicht jedoch bedeutend von der Farbe der Hydroxydfilme ab, welche als Ergebnis der Hydrolyse des Kupfertetraminsulfats auf der Oberfläche der Lösung erhalten werden. Die Filme des Kupferhydroxyds, welche auf der Oberfläche der Lösungen von Kupfertetraminsulfat erhalten werden, besitzen alle Regenbogenfarben. Es sind typische Farben dünner Platten oder dünner Ölfilme auf der Wasseroberfläche, oder es sind die Farben von Seifenblasen. Die Filme von Kupferhydroxyd sind fest, so daß deren Farbe längere Zeit bestehen bleibt, wenn man diese Filme mit Filterpapierstreifen oder Glasplatten abnimmt. Man erhält diese Filme wie folgt: In eine Kupfersulfatlösung von mittlerer Konzentration gießt man Ammoniak bis zur Auflösung des Niederschlags. Die erhaltene dunkelblaue Lösung der Komplexverbindung von Kupfer (Tetraminsulfat) gießt man in eine Kristallisierschale oder auf ein Uhrglas und bläst Luft über die Oberfläche der Lösung, um das Ammoniak zu entfernen und eine raschere Bildung des Kupferhydroxydfilms auf der Oberfläche der Lösung zu veranlassen. Die Bildung des Films geht leicht vonstatten und durchläuft alle Farben der Newton'schen Ringe. Beobachtet man die Änderung der Färbung mit der Zeit, so kann man die Zunahme der Dicke des Films verfolgen, da jeder Farbe eine besondere Dicke des Films entspricht. Die Beobachtungen haben gezeigt, daß das beste Wachstum der Filmdicke bis zur dritten Ordnung der Newton'schen Farben vor sich geht, dann wird der Film schon ziemlich grob. Im Vergleich mit den Sulfidfilmen sind die Hydroxydfilme außerordentlich dick. Die dicksten Sulfidfilme sind 10mal

⁴⁸⁾ C. W. Mason, J. phys. Chem. 28, 1233 (1924).

so dünn wie die dünnsten Hydroxydfilme. Der Prozeß der Bildung von Hydroxydfilmen ist ein umkehrbarer Prozeß, und wenn man über den Film gasförmiges Ammoniak enthaltende Luft bläst, so kann man den Film so dünn erhalten, wie man will, oder ihn ganz vernichten. Umgekehrt bläst man Luft ohne Ammoniak darüber, so kann man Filme von beliebiger Dicke je nach der Dauer und Stärke des Luftdurchblasens erhalten. Das Dickenwachstum der Hydroxydfilme wird im Gegensatz zu dem der Sulfidfilme durch nichts begrenzt, was aus dem Charakter des Films selbst hervorgeht. Die Sulfidfilme werden für Schwefelwasserstoff undurchdringlich, wenn sie 60—80 Å dick werden, während die Hydroxydfilme für Ammoniak bis zu beliebiger Dicke durchlässig sind.

Wir stellten auch Versuche über die molekularkinetischen und elektrischen Eigenschaften dieser Filme an, welche zu ähnlichen Ergebnissen wie bei den Sulfidfilmen führten. Bei der Elektrophorese der Hydroxydfilme bewegten sich die Filmschichten aber nicht zur Anode wie die Sulfidfilme, sondern zur Kathode, wobei sich die Wasseroberfläche an der Kathode schnell mit einem Hydroxydfilm bedeckte, während an der Anode keine Filmbildung stattfand, d. h. die Wasseroberfläche war vollständig frei. In trockenem Zustande ließen sich die Hydroxydfilme leicht brechen und sahen mit ihrer starkglänzenden Färbung wie die Schuppen der Schmetterlingsflügel aus; die sehr dicken Filme waren farblos, da hier die Interferenz keine Rolle mehr spielt.

Zusammenfassung.

Faßt man die Versuchsergebnisse und die Literaturangaben zusammen, so kommen wir zu folgenden Schlüssen:

1. Es wurde die Bedeutung der laminaren Systeme, welche eine partielle Erscheinung der diffusen Systeme sind, in wissenschaftlicher und technischer Beziehung gezeigt.
2. Es wurden Versuche über die Herstellung und die Eigenschaften der laminaren Systeme, und zwar der Sulfid- und der Hydroxydfilme, auf der Oberfläche von Lösungen beschrieben.
3. Es wurden neue Erscheinungen der Filme wie Umkehrung der Filmschichten und die „Filmophorese“ der Filmschichten gefunden.
4. Es wurden molekularkinetische Eigenschaften der Filme, wie z. B. die zweidimensionale Diffusion der Filmmolekeln, auf der Oberfläche der Lösungen nachgewiesen.

5. Es wurde die Bedeutung der Färbung und des metallischen Glanzes der Filme für die Strukturtheorie der Färbung und des Glanzes der äußeren Überzüge (der Schüppchen, Panzer, Gewebe usw.) der Insekten und anderer Organismen (Fischschuppe, Vogelfeder usw.) nachgewiesen.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Den Herren P. S. Mamykin und I. I. Portujagin, welche uns eine Reihe von optischen und anderen Apparaten in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellten, sind wir zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Zusammenhang zwischen Zerstreuung und Absorption des Lichtes in Solen von Silber, Silberchlorid und Kolophonium.

Von G. P. Lutschinsky und E. S. Altman (Moskau).

(Eingegangen am 11. Juni 1934.)

Eine Helligkeitsschwächung des Lichtes bei seinem Durchgang durch kolloide Lösungen wird von zwei Ursachen bedingt:

1. Von der Absorption des Lichtes durch die Solteilchen und die Elemente des Dispersionsmittels mit darauffolgendem Übergang in eine andere Form der Energie (konsumptive Lichtschwächung); und

2. von der Zerstreuung (innere Diffusion) des Lichtes durch die Solteilchen nach allen Richtungen [distributive Lichtschwächung¹⁾]. Wenn das Dispersionsmittel nichts von dem Lichte verschluckt, werden die Absorption und die Zerstreuung des Lichtes allein von den Kolloidteilchen bewirkt.

Nehmen wir an, daß sich das durch eine Schicht des Soles hindurchgegangene und in seiner Helligkeit um das K-fache verminderte Licht beim Durchgang durch die nächste Schicht derselben Dicke auch um das K-fache vermindert, so kann die Helligkeitsschwächung des Lichtes durch die bekannte Regel von Lambert ausgedrückt werden:

$$I_h = I_0 \cdot K^{-h} \quad (1)$$

oder

$$I_h = I_0 \cdot e^{-ah}, \quad (2)$$

wo I_0 = die Intensität des einfallenden Lichtes, I_h = die Intensität des Lichtes nach seinem Durchgang durch die Schicht h , a = den Koeffizient der Gesamtabsorption bezeichnen.

In kolloiden Lösungen wird diese Gesamtabsorption aus einer wahren Absorption und einer seitlichen Zerstreuung des Lichtes zusammengesetzt. Bei der Voraussetzung, daß sich das Verhältnis dieser beiden das durchgehende Licht schwächenden Faktoren nicht mit der Intensität des einfallenden Lichtes verändert, kann die

Formel von Lambert auch folgendermaßen dargestellt werden:

$$I_h = I_0 \cdot e^{-h(a_1 + a_2)}, \quad (3)$$

a_1 werden wir den Koeffizient der wahren Absorption, a_2 den Koeffizient der fiktiven Absorption nennen.

Vorliegende Arbeit bezweckt, erstens die praktische Anwendbarkeit der Regel von Lambert an kolloiden Lösungen zu prüfen und zweitens den Zusammenhang zwischen der Zerstreuung und der Absorption des Lichtes²⁾ festzustellen.

Mit der Lichtzerstreuung ist eine fiktive Absorption verbunden, und daher können wir den direkten Zusammenhang zwischen der Zerstreuung und der Absorption nur in Solen mit sehr kleiner wahrer Absorption finden. Schon Clausius³⁾ und ferner Lampa⁴⁾ setzen bei der Feststellung dieses Zusammenhanges den Koeffizient der fiktiven Absorption direkt proportional der Intensität der Lichtzerstreuung. Jedoch ist diese direkte Abhängigkeit, allgemein gesagt, nur bei sehr kleinen a -Werten berechtigt.

Wir nehmen an, daß der Koeffizient der wahren Absorption bei einem Sole gleich Null ist und rechnen den Koeffizient der fiktiven Absorption des Soles aus, wobei uns die Lichtzerstreuung des letzteren bekannt ist. Wenn die Intensität des in ein Sol eintretenden Lichtes gleich I_0 ist, so wird bei seinem Durchgang durch eine gewisse Schicht des Soles ein Teil der Lichtenergie gleich $i I_0$ (i = \int Koeffizient der Lichtzerstreuung) nach allen Richtungen zerstreut.

²⁾ Siehe die Literatur über Lichtabsorption von Kolloiden: Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden (Dresden 1925), 308 ff.; T. Casperson, Kolloid-Z. 60, 151 (1932); 65, 165 (1933).

³⁾ R. Clausius, Poggendorfs Annal. 72, 294; 76, 161; 88, 543.

⁴⁾ A. Lampa, Ber. Wien. Akad. (100) 2A, 730 (1891).

¹⁾ Vgl. Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden (Dresden 1925).