

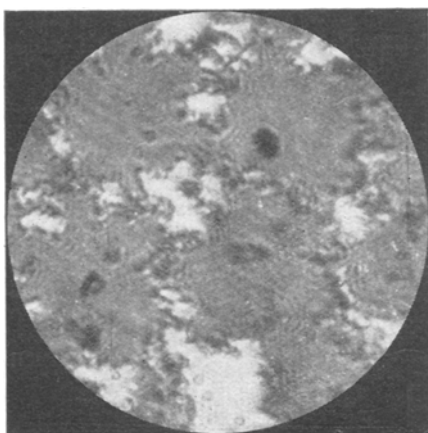


Fig. 9

Diazetonalkoholfilm und Ölsäurefilm nach 5tägiger gegenseitiger Einwirkung (16fache photogr. Vergröß.).

trächtlich, denn sie halten eine ziemlich grobe Behandlung aus. Trockene Filme können mit Wasser oder verdünntem Alkohol ohne Schaden gewaschen werden, aber sie werden schnell ver-

nichtet durch schweflige Säure, welche die Manganoxysäure löst.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß Ölsäure auf angesäuerter Permanganatlösung einen Film ergibt, der außerordentlich empfindlich gegenüber Einwirkungen anderer Flüssigkeiten ist. Die charakteristischen sternförmigen Teilchen dieses Filmes werden durch viele organische Flüssigkeiten und auch durch menschliche Blutseren verändert. Besonders ausgeprägt ist dies der Fall, wenn die Seren Wassermannreaktion zeigen, denn dann ist die Veränderung der Teilchen sehr einfacher Natur. Diese Reaktion kann aber nicht als wirklich spezifisch für syphilitische Seren betrachtet werden, da die Seren gewisser Patienten, die jedoch nicht syphilitisch sind, ganz ähnliche Reaktionen ergeben.

* * *

Die Verfasser danken den Herren Dr. Robb M. D. und Dr. Ross M. B. C. M. für ihre wertvolle Unterstützung bei diesen Untersuchungen.

Experimentelle Untersuchungen über laminare Systeme¹⁾, II.

Kinetik der Bildung von Mono- und Polymolekularschichten von Kupfersulfid auf der Oberfläche von Kupfersulfatlösungen.

Von S. G. Mokruschin und N. M. Demjanowa.

(Aus dem Uralischen Physikalisch-Chemischen Forschungsinstitut in Swerdlowsk [U.S.S.R.])

(Eingegangen am 20. Mai 1935.)

In der I. Mitteilung über experimentelle Untersuchungen an laminaren Systemen²⁾ ist die Bedeutung und die Rolle der Metallsulfidfilme an einer Reihe der wichtigsten Erscheinungen wie Flotation, Korrosion, Elektronen- und Ionenemission u. a. charakterisiert worden. Die vorliegende Untersuchung bezweckt die Aufklärung der Bedingungen bei der Bildung von CuS-Filmen auf der Oberfläche von Kupfersulfatlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration der reagierenden Stoffe und der Dauer der Reaktion.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Dicke der Sulfidfilme von der Konzentration der Sulfatlösung wurde eine bei 15° C gesättigte CuSO₄-Lösung auf $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{100}$ und $\frac{1}{1000}$ verdünnt. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas, welches an die Oberfläche der Lösung mittels

eines besonderen Apparates zugeführt wurde³⁾, auf die in der Oberflächenschicht der CuSO₄-Lösung enthaltenen Cu-Ionen bildete sich ein sehr feiner metallisch-glänzender Film von Kupfersulfid von nur einigen Molekularschichten Dicke.

Die Vorversuche ergaben, daß die Konzentration von $\frac{1}{1000}$ der gesättigten Lösung zu Beobachtungen wenig geeignet ist, da eine kolloide Lösung von Kupfersulfid entsteht und sich an der unteren Schicht des Filmes eine „Franse“ und lange herabhängende Fäden von Kupfersulfid bilden. Diese Erscheinung läßt sich dadurch erklären, daß das Schwefelwasserstoffgas in das Innere der Lösung leicht eindringen kann, da die Konzentration der Kupferionen in der Oberflächenschicht in diesem Falle sehr gering ist. Die Molekeln des Schwefelwasserstoffs werden infolgedessen nicht alle von der Grenzschicht

¹⁾ Deutsch bearbeitet von Rud. Walter (Leipzig).

²⁾ S. G. Mokruschin, Kolloid-Z. 70, 48 (1935).

³⁾ Beschreibung der Methode siehe Kolloid-Z. 70, 51 (1935).

zur Filmbildung festgehalten, sondern können in das Innere der Lösung diffundieren.

Die mit der Konzentration $\frac{1}{100}$ der gesättigten Kupfersulfatlösung angestellten Versuche ergaben, daß der Schwefelwasserstoff ebenso leicht in das Innere der Lösung eindringt, da der erhaltene Sulfidfilm bei Einwirkung des H_2S -Luftgemisches, welches 25 Proz. (vom Volumen) Schwefelwasserstoff enthielt, ununterbrochen, manchmal ungleichmäßig zunahm; nach einer halben Minute erreichte der Film eine Dicke von über 90 Å, wie aus den Angaben der Tabelle I und der Fig. 1 zu ersehen ist.

Das Schwefelwasserstoffgas-Luftgemisch wurde bei allen Versuchen mit einer Geschwindigkeit von 50 l pro Stunde zugegeben; die Oberfläche der Lösung (des Films) betrug 100 qcm. Die Dicke des monomolekularen Filmes war mit 3,23 Å angenommen (siehe die Berechnungen weiter unten).

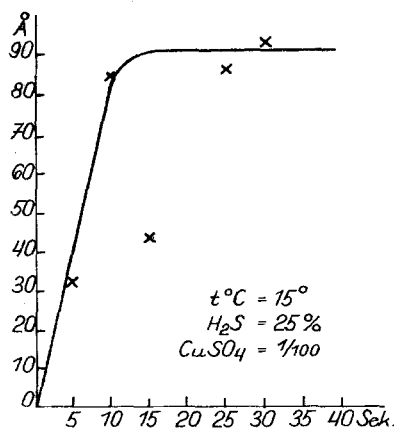


Fig. 1

Tabelle I.

Dauer der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in Sek.	Gewicht des gebildeten Films in g	Dicke des Films	
		In Å	In molekularen Schichten
5	0,00126	32,49	10,0
10	0,00329	84,83	26,2
15	0,00171	44,06	13,6
20	0,00406	157,0	48,8
25	0,00334	86,12	26,6
30	0,00363	93,59	28,9

Anmerkung: Konzentration des Schwefelwasserstoffes 25 Proz. vom Volumen. Konzentration der Lösung: $\frac{1}{100}$ der bei 15°C gesättigten Kupfersulfatlösung.

Die Beobachtungen bei den Versuchen mit der $\frac{1}{10}$ gesättigten Lösung haben gezeigt, daß in diesem Falle die Molekeln des Schwefelwasser-

stoffs schon nach 20 Sekunden Einwirkungsdauer in das Innere der Lösung nicht mehr eindringen können, da ein dichter für den Schwefelwasserstoff undurchdringlicher Film von 80 Å Dicke gebildet worden war. Die Dicke des Films von 80 Å ändert sich auch bei weiterer Einwirkung des Schwefelwasserstoffs nicht mehr, wie aus der Tabelle II ersichtlich ist. In der graphischen Darstellung (Fig. 2) kennzeichnet die Richtungsänderung der Geraden und ihr weiterer Verlauf parallel zur Abszisse diese Tatsache. Auf diese Undurchdringlichkeit des Sulfidfilms hat schon Devaux⁴⁾ in seinen Arbeiten hingewiesen.

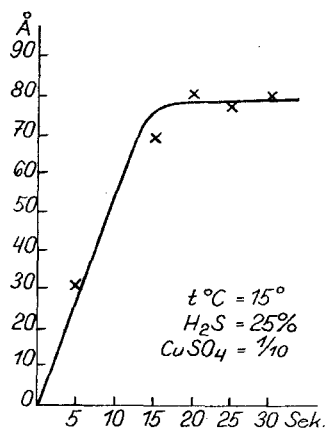


Fig. 2

Tabelle II.

Dauer der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in Sek.	Gewicht des gebildeten Films in g	Dicke des Films	
		In Å	In molekularen Schichten
5	0,00123	31,71	9,8
10	0,00216	55,69	16,9
15	0,00273	70,39	21,8
20	0,00316	81,48	25,2
25	0,00311	80,19	24,8
30	0,00319	82,25	25,5

Anmerkung: T des Versuchs = 15°C . Konzentration der Lösung: $\frac{1}{10}$ der bei 15°C gesättigten CuSO_4 -Lösung. Konzentration des Schwefelwasserstoffes 25 Proz. vom Volumen.

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf die gesättigte Kupfersulfatlösung (Versuchstemperatur 15°) bildete sich, wie zu erwarten war, ein undurchdringlicher Film noch eher, etwa nach 10–15 Sekunden; die Dicke des Films war aber geringer, d. h. statt 80 Å bei der $\frac{1}{10}$ gesättigten Lösung wurde sie jetzt zu 60 Å gefunden. Diese Filmdicken von 60 Å

⁴⁾ H. Devaux, Bull. Soc. franç. des phys., 20. Mai (1921); Kolloid-Z. 58, 260 (1932).

für gesättigte Lösung und 80 Å für eine $\frac{1}{10}$ gesättigte Lösung blieben im Durchschnitt bei weiterer Einwirkung von Schwefelwasserstoff von über 3 Minuten Dauer unverändert. Es ist jedoch bemerkenswert, daß bei 1—2 Minuten Reaktionsdauer beginnend, das Wachsen der Filme ungleichmäßig, sprunghaft vor sich geht und nur die Durchschnittszahlen diejenigen beständigen Größen der Filmdicke geben, von denen oben gesprochen wurde. Die Tabelle III und die Fig. 3 zeigen das Wachsen des Films bis zu 30 Sekunden, und die Tabelle IV und Fig. 4 das Wachsen des Films nach 1 Minute Einwirkung von H_2S -Gas.

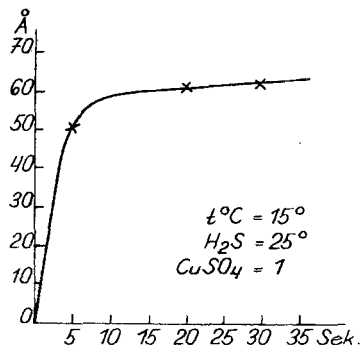


Fig. 3

Tabelle III.

Dauer der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in Sek.	Gewicht des gebildeten Films in g	Dicke des Films	
		In Å	In molekularen Schichten
5	0,0021	51,53	15,95
20	0,00234	62,35	19,3
25	0,00251	63,27	19,6

Anmerkung: $T = 15^{\circ}C$. Konzentration der $CuSO_4$ -Lösung = gesättigt. Konzentration des Schwefelwasserstoffes = 25 Proz.

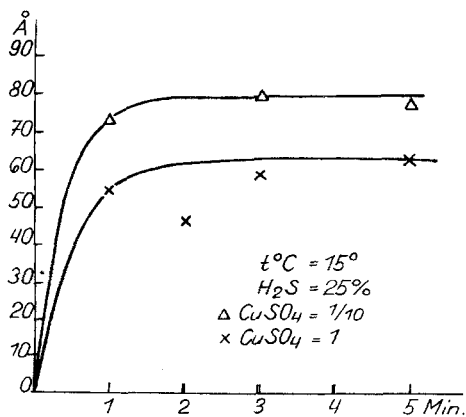


Fig. 4

Tabelle IV.

Vers. Nr.	Dauer der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in Min.	Gewicht des gebildeten Films in g	Dicke des Films	
			In Å	In molekul. Schichten
1	1	0,00216	55,69	16,9
2	2	0,00183	47,15	14,6
3	3	0,00231	59,0	18,2
4	5	0,00251	63,27	19,6

Anmerkung: $T = 15^{\circ}C$. Gesättigte Lösung.

5	1	0,0029	74,73	23,1
6	3	0,00311	80,19	24,8
7	5	0,00295	76,09	23,6

Anmerkung: $\frac{1}{10}$ gesättigte Lösung. Gewicht des Films = Durchschnittsgewicht.

Wir stellten weiterhin Versuche mit gesättigter Lösung (bei $15^{\circ}C$), aber mit einer Konzentration des Schwefelwasserstoffs von 6,5 Proz. vom Volumen, an. Die Ergebnisse dieser Beobachtungen sind in der Tabelle V und in der Fig. 5 angeführt und zeigen, daß unter diesen Bedingungen ein Film von etwa 60 Å nach ungefähr 20 Sekunden gebildet wird.

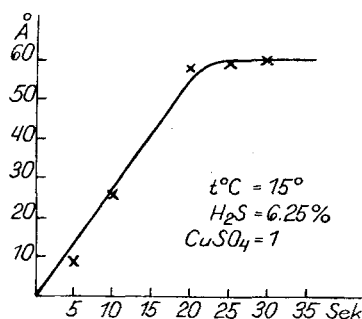


Fig. 5

Tabelle V.

Dauer der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in Sek.	Gewicht des gebildeten Films in g	Dicke des Films	
		In Å	In molekularen Schichten
5	0,00046	9,02	2,8
10	0,0009	25,25	7,8
15	0,0013	30,66	9,5
20	0,00226	58,23	18,0
25	0,00226	58,23	18,0
30	0,00231	59,0	18,2

Anmerkung: $T = 15^{\circ}C$. Gesättigte Lösung. Konzentration des Schwefelwasserstoffes = 6,5 Proz.

Um den Einfluß der Konzentration des Schwefelwasserstoffes weiter zu verfolgen, stellten wir

Versuche mit einer Schwefelwasserstoffkonzentration von 3 Proz. (vom Volumen) an. Die Versuchsergebnisse bis zu einer halben Minute Einwirkungsdauer des Schwefelwasserstoffes bringen die Tabellen VI, VII und VIII und die entsprechenden Fig. 6, 7 und 8.

Tabelle VI.

Dauer der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in Sek.	Gewicht des gebildeten Films in g	Dicke des Films	
		In Å	In molekularen Schichten
5	0,00036	9,27	2,99
10	0,00053	13,66	4,2
15	0,00072	18,55	5,7
20	0,00107	27,51	8,5
25	0,00143	36,85	11,4
30	0,00165	42,5	13,2

Anmerkung: $T = 15^{\circ} \text{C}$. Konzentration der Lösung = gesättigte Lösung. Konzentration des $\text{H}_2\text{S} = 3 \text{ Proz.}$

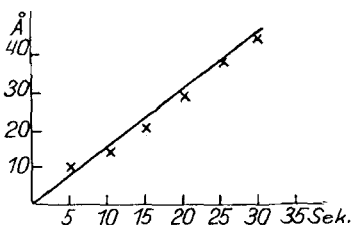


Fig. 6

Tabelle VII.

Dauer der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in Sek.	Gewicht des gebildeten Films in g	Dicke des Films	
		In Å	In molekularen Schichten
5	0,00034	8,77	2,7
10	0,00039	10,06	3,1
15	0,00082	21,13	6,5
20	0,00140	36,07	11,1
25	0,00160	41,22	12,75
30	0,0019	48,95	15,5

Anmerkung: $T = 15^{\circ} \text{C}$. Konzentration der Lösung = $\frac{1}{10}$ gesättigt. H_2S -Konzentration = 3% .

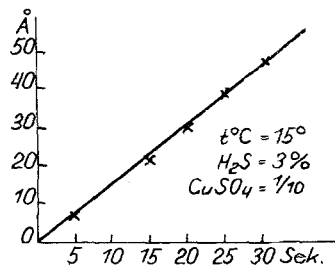


Fig. 7

Tabelle VIII.

Dauer der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in Sek.	Gewicht des gebildeten Films in g	Dicke des Films	
		In Å	In molekularen Schichten
5	0,00015	3,86	1,2
10	0,00033	8,50	2,6
15	0,00090	23,19	7,2
20	0,00130	26,54	8,2
25	0,00104	26,86	8,3
30	0,00154	39,68	12,3

Anmerkung: $T = 15^{\circ} \text{C}$. Konzentration der Lösung = $\frac{1}{100}$ gesättigt. H_2S -Konzentration = 3% .

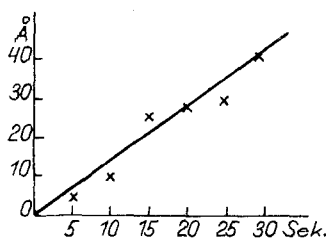


Fig. 8

Aus der Betrachtung der Tabellen VI, VII und VIII folgt, daß die Dicke des Films direkt proportional der Einwirkungsdauer des Schwefelwasserstoffgases zunimmt und daß die Wachstumsgeschwindigkeit von der Konzentration der Lösung des Kupfersulfats fast unabhängig ist; sie zeigt aber deutliche Abhängigkeit von der Konzentration des Schwefelwasserstoffgases, wie man leicht beim Vergleich mit den Fig. 1, 2 und 3 feststellen kann. Aus den Fig. 6 und 8 ergibt sich, daß je höher die Konzentration der Lösung ist, desto regelmäßiger die Filmdicke zunimmt, d. h. die Versuchspunkte liegen besser auf einer Geraden, während bei geringen Konzentrationen ($\frac{1}{100}$ gesättigte Lösung) das Wachstum des Films von zufälligen Ursachen abhängt, da der Schwefelwasserstoff leichter in das Innere der Lösung eindringen kann, ohne einen zusammenhängenden Film zu bilden. Bei Konzentrationen von $\frac{1}{1000}$ der gesättigten Lösung bildet sich, wie wir gesehen haben, eine kolloide Lösung und der Film selbst hat eine ungleichmäßige Dicke infolge der an der unteren Filmschicht entstehenden fadenartigen voluminösen Gebilde.

Wir stellten auch Beobachtungen mit 3 Proz. Schwefelwasserstoff und mit einer gesättigten Kupfersulfatlösung bei Gaseinwirkung bis zu 5 Minuten und gleiche Versuche mit 1 Proz. Schwefelwasserstoff bis 3 Minuten (bei einer Temperatur von 20°C) an. Die Tabellen IX und X zeigen die Resultate dieser Versuche und die

Fig. 9 und 10 dieselben in graphischer Darstellung. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß hier die Grenzdicke des Films von der Konzentration der Lösung und nicht von der des Schwefelwasserstoffes abhängt. So wird für die gesättigte Lösung des Kupfersulfats die Grenzdicke des Films etwa 60 Å unabhängig davon sein, ob man auf die Lösung

Tabelle IX.

Dauer der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in Sek.	Gewicht des gebildeten Films in g	Dicke des Films	
		In Å	In molekularen Schichten
5	0,00036	9,27	2,99
10	0,00053	13,66	4,2
15	0,00072	18,55	5,7
20	0,00107	27,59	8,5
25	0,00143	26,85	11,4
30	0,00165	42,5	13,2
60	0,00217*)	55,91	17,3
120	0,00216*)	55,65	17,2
180	0,00209*)	53,85	16,5
300	0,00217*)	55,91	17,3

Anmerkung: T = 15° C. Konzentration der Lösung = gesättigt. Konzentration des Schwefelwasserstoffes = 3 Proz.

*) Durchschnittsgewichte aus einer Reihe von Versuchen.

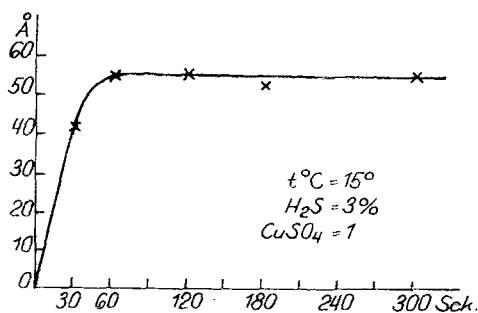
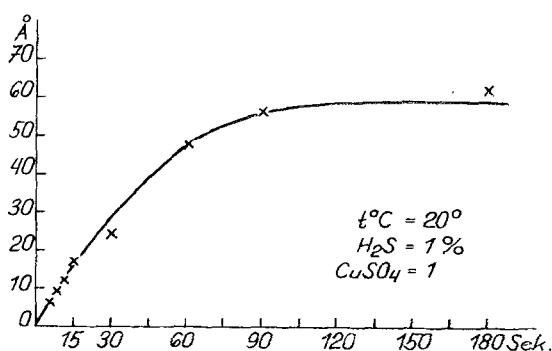


Tabelle X.

Dauer der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in Sek.	Durchschnittl. Gewicht des gebildeten Films in g	Dicke des Films	
		In Å	In molekularen Schichten
5	0,00029	7,47	2,3
10	0,0005	12,88	3,99
15	0,00068	17,93	5,5
30	0,0009	23,19	7,2
60	0,0017	49,95	15,5
90	0,0217	55,91	17,3
120	0,0233	60,03	18,6
180	0,0248	63,9	19,8

Anmerkung: T = 20° C. Konzentration der Lösung = gesättigt. Konzentration des Schwefelwasserstoffes = 1 Proz.



25, 6,5, 3 oder 1 Proz. Schwefelwasserstoff einwirken läßt.

Wir führten auch Versuche bei höheren Temperaturen, nämlich bei 40° und 60° C aus, wobei sich herausstellte, daß das Wachstum des Films bis zu einer halben Minute mehr oder minder normal vor sich geht, d. h. direkt proportional der Einwirkungsdauer des Schwefelwasserstoffes; die Dicke des Films ergab sich dabei nach 30 Sekunden etwa zu 20—30 Å. Diese geringere Filmdicke bei höherer Temperatur läßt sich vermutlich dadurch erklären, daß ein Teil des Schwefelwasserstoffgases sich in den von den Lösungen stammenden Wasserdämpfen auflöst und so mit der Oberflächenschicht der Kupfersulfatlösung nicht in Reaktion treten kann. Um experimentell monomolekulare Filme von Kupfersulfid zu erhalten, wurden Versuche durchgeführt, bei denen 1proz. Schwefelwasserstoffgas auf gesättigte und $\frac{1}{10}$ gesättigte Kupfersulfatlösungen einwirkte. Der Durchschnitt von mehr als 20 solchen Versuchen ergab bei 8 Sekunden Gas-einwirkung eine Filmdicke gleich 1,1 Monoschicht, d. h. es wurden experimentell monomolekulare Filme erhalten. Zum Wägen eines derartigen Films mußten über 50000 qcm Film von Kupfersulfid von der Oberfläche der Sulfatlösung abgenommen werden.

Wie die Versuche gezeigt haben, ist die Wachstumsgeschwindigkeit der Filme von der Konzentration des Kupfersulfats kaum, von der Konzentration des Schwefelwasserstoffes aber stark abhängig. Daher können wir in erster Annäherung die Bildung des Films als Reaktion erster Ordnung betrachten, d. h. sie hängt nur von der Konzentration des Schwefelwasserstoffgases ab. Ist die Reaktion der Bildung des Sulfidfilms tatsächlich monomolekular, so kann man folgende Gleichung schreiben⁵⁾:

⁵⁾ Partington, Höhere Mathematik für Chemiker (1930), russ.

$$c = c_0 e^{-kt}. \quad (1)$$

c = die Konzentration der aktiven Masse des Schwefelwasserstoffes im Zeitabschnitt t , c_0 = die ursprüngliche Konzentration des Schwefelwasserstoffes, k = die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit.

Es sollten weiter:

$$c = c_0 - k_1 h \quad (2)$$

sein, wobei h die Dicke der Schicht nach einem Zeitabschnitt t und k_1 die Konstante ist. Es ist leicht zu ersehen, daß der Ausdruck $k_1 h$ diejenige Konzentration des Schwefelwasserstoffes ist, welche zur Bildung des Sulfidfilms diene. Machen wir daher die Gl. (1) und (2) gleich, so erhalten wir:

$$c_0 e^{-kt} = c_0 - k_1 h. \quad (3)$$

Lösen wir die Gl. (3) hinsichtlich h , so ergibt sich:

$$k_1 h = c_0 - c_0 e^{-kt} \quad (4)$$

oder

$$h = \frac{c_0}{k_1} (1 - e^{-kt}). \quad (5)$$

Bezeichnen wir weiter

$$\frac{c_0}{k_1} = s, \quad (6)$$

so folgt daraus:

$$h = s(1 - e^{-kt}) \quad (7)$$

$$h = s \left(1 - \frac{1}{e^{kt}} \right). \quad (8)$$

Zerlegen wir den Ausdruck e^{kt} in eine Reihe, so erhalten wir $e^{kt} = 1 + kt$, wenn wir uns auf die ersten Glieder der Reihe beschränken.

Setzen wir nun den für e^{kt} gefundenen Ausdruck in die Gl. (8) ein, so erhalten wir sie nach einigen algebraischen Umsetzungen in Form von

$$h = s \frac{kt}{1 + kt}. \quad (9)$$

Dieser Ausdruck (9) erinnert an die Adsorptionsgleichung von Langmuir, bei der an Stelle der Konzentration die Zeit steht. Die analytische Betrachtung der Gl. (9) gibt bei geringem t folgende Gleichung:

$$h = s kt \quad (10)$$

oder das Wachstum des Films verläuft direkt proportional der Zeit, was wir nach den Tabellen und Fig. 6, 7 und 8 auch tatsächlich gefunden haben. Umgekehrt wird bei großen t die Gl. (9) wie folgt aussehen:

$$h = s, \quad (11)$$

d. h. von einer genügend großen Zeit t an, hört das weitere Wachstum des Films praktisch auf, und er hat dann eine beständige dem Koeffi-

zienten s gleiche Dicke. Daraus folgt, daß sich die Bildung des maximalen der Dicke nach undurchdringlichen Films von Devaux aus theoretischen Betrachtungen ergibt, wenn man den oben angeführten Mechanismus der Reaktion annimmt. Es ist ferner interessant, die Dicken der Filme als ganzzahlige vielfache Dicke des monomolekularen Films zu betrachten; diese Abhängigkeit kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$h = n h_0, \quad (12)$$

wobei h die Dicke des Filmes bedeutet, h_0 die von uns berechnete Dicke des monomolekularen Films gleich 3,23 Å und n die ganze Zahl, welche die Anzahl der monomolekularen Schichten angibt. Die Arbeiten von J. Perrin⁶⁾ und A. Marcelin⁷⁾ haben gezeigt, daß die Seifenfilme und die feinsten Glimmerplättchen auch aus Monoschichten und ganzen vielfachen derselben bestehen. Wir haben die Filmdicke in Form der Gl. (12), d. h. $h = n h_0$ oder in Form von

$$h = n h_0 \pm \alpha h_0 (n \pm \alpha) \quad (13)$$

ausgedrückt, wo α die Werte von Null bis 0,5 annimmt, d. h. α charakterisiert die Grade der Abweichung der Filmdicke von ganzen Zahlen. Die Tabelle XI zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle XI.

Abweichung von ganzen Zahlen α	Häufigkeit oder Zahl der Filme
0,0	47
0,1	59
0,2	55
0,3	48
0,4	42
0,5	30

Im ganzen 281 Filme.

Aus dieser Tabelle folgt, daß die Filmdicken zu 65,8 Proz. aus den Größen von $h_0 n$ bis $h_0 (n \pm 0,25)$ und zu 34,2 Proz. aus den Größen von $h_0 (n \pm 0,25)$ bis $h_0 (n \pm 0,5)$ bestehen. Die Tendenz zu ganzen Zahlen ist somit deutlich ersichtlich, da die Zahl der den ganzen Zahlen nahestehenden Filme doppelt so groß ist wie die Zahl der Filme, deren Dicke von der ganzen Zahl mehr als um ein Viertel der Monoschichtdicke abweicht. Daraus folgt, daß man die Kupfersulfidfilme als aus einer Reihe von Monoschichten bestehend betrachten kann, welche wahrscheinlich durch adsorbierte Ionen vonein-

⁶⁾ J. Perrin, Kolloid-Z. 51, 5 (1930).

⁷⁾ A. Marcelin, Kolloid-Z. 60, 273 (1932).

ander getrennt sind. Darauf weisen die Beobachtungen des einen von uns⁸⁾ in der Erscheinung der Elektrophorese oder „Filmphorese“ hin. Dies ergibt sich ferner aus der noch nicht veröffentlichten Arbeit über das Studium der laminaren Adsorption der Ionen durch Kupfersulfidfilme⁹⁾.

Wir berechneten die Dicke der monomolekularen Schicht aus der groben Annahme, daß die Molekeln des Kupfersulfids Würfelform haben nach der Gleichung:

$$h = \sqrt[3]{\frac{M}{d \cdot N}} \quad (14)$$

worin M das Molekulargewicht des Kupfersulfids, d die Dichte des Kupfersulfids ($= 4,66$) und N die Avogadro'sche Zahl $6,06 \cdot 10^{23}$ ist. Die auf Grund dieser Gl. (14) berechnete Dicke der monomolekularen Schicht ergab sich zu $3,23 \text{ \AA}$, welcher Wert bei den vorhergehenden Berechnungen angenommen wurde.

Zusammenfassung.

1. Es werden Versuche beschrieben, nach

⁸⁾ S. G. Mokruschin, Kolloid-Z. **70**, 48 (1935).

⁹⁾ S. G. Mokruschin und G. F. Wilesowa, J. phys. Chem. (russ., im Druck).

denen man experimentell Kupfersulfidfilme von minimal monomolekularer und maximal 20 bis 25 Molekülschichten Dicke erhält.

2. Es wird gezeigt, daß CuS-Filme von einer Dicke von $60\text{--}80 \text{ \AA}$ für Schwefelwasserstoffgas undurchdringlich sind.

3. Für das Bestehen des maximalen Films, d. h. für das Aufhören weiteren Wachstums des Films, wird eine theoretische Erklärung gegeben.

4. Es wird die Gleichung der Kinetik des Filmwachstums gegeben.

5. Es wird gezeigt, daß die Filmdicke zu ganzen Zahlen — den Vielfachen der Dicke der Monoschicht — strebt.

6. Es wurde die Richtigkeit der Betrachtung der Filme als laminare Systeme, welche aus einer Reihe von Monoschichten mit adsorbierten Ionen auf deren Oberfläche bestehen, gezeigt.

7. Die Dicke der monomolekularen Schicht wurde zu $3,23 \text{ \AA}$ berechnet unter der Annahme, daß die Molekeln des CuS-Filmes Würfelform haben und wenn wir in erster Annäherung annehmen, daß die Molekeln des Kupfersulfids den Raum im festen Film vollständig ausfüllen.

Beitrag zur Kapillaroskopie. Ein neues Kapillarskop.

Von E. L. Lederer (Hamburg).

(Eingegangen am 11. Juni 1935.)

Die theoretischen und experimentellen Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Aufnahme von Flüssigkeiten in Gelgerüsten sind bereits sehr alten Datums¹⁾; man hat sich indessen speziell bei der Prüfung der Ausbreitungsgeschwindigkeit von Flüssigkeiten in kapillaren Röhren (z. B. in Filtrierpapier), der Kapillaroskopie, auf den Aufstieg in senkrechten Röhren beschränkt, dessen Gesetze komplizierter sind, als die für die Ausbreitung in der Horizontalen, wobei außer der (eventuell durch elektrische Phänomene — ζ -Potential — beeinflussen) Kapillarität keine weiteren Kräfte auf die Flüssigkeit ausgeübt werden.

Bezeichnet man den Radius der Kapillaren mit r , die Oberflächenspannung der Flüssigkeit mit σ , ihre Viskosität mit η , den von ihr in der horizontalen Gelgerüstschrift von gleichbleibender Höhe und Breite in der Zeit t zurückgelegten

Weg mit s , so ergibt die Theorie der Kapillarität in Verbindung mit dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz die Differentialgleichung:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\pi r^3}{4} \cdot \frac{\sigma}{\eta \cdot s} \quad (1)$$

Da im allgemeinen der (durchschnittliche) Radius der kapillaren Röhren in dem bei der Messung verwendeten Filtrierpapier nicht bekannt ist, sei der erste Bruch auf der rechten Seite von (1) kurz mit k' bezeichnet; dann ergibt die Integration in einfacher Weise

$$s^2 = k' \cdot \frac{\sigma}{\eta} \cdot t \quad (2)$$

oder, wenn für eine eben untersuchte Flüssigkeit abkürzungsweise

$$k = k' \cdot \frac{\sigma}{\eta} \text{ gesetzt wird: } s^2 = k \cdot t. \quad (3)$$

Zu dem gleichen Gesetz gelangt man, wenn man den Aufstieg in der Senkrechten berechnen will, jedoch gilt es dann nur in einer von der endgültig erreichten Höhe sehr weit entfernten Aufstiegshöhe, also nur ganz im Anfang der Flüssig-

¹⁾ Literaturangaben und Einzelheiten siehe bei H. Freundlich, Kapillarchemie, 4. Aufl., Bd. I, 113; Bd. II, 590 (Leipzig 1930/32).