

Fortschritte der Capillar- und Kolloidchemie seit 1923.

Von Dr. G. LINDAU und Dr. K. SÖLLNER,

Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 14. April 1931.)

1. Teil.

In den letzten Jahren hat sich ein starkes Interesse dem als Capillarchemie bezeichneten Arbeitsgebiet zugewandt, das ja die physikalischen und physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten der Kolloidchemie wesentlich umfaßt. Wenn auch diese Forschungsrichtung keineswegs die einzige darstellt, von der aus man mit Erfolg Probleme der Kolloidchemie bearbeitet hat, so nimmt die Capillarchemie in der neueren gedanklichen Entwicklung einen so wesentlichen Raum ein, und es kommt ihr eine so erhebliche selbständige Bedeutung zu, daß es berechtigt erscheint, den ersten Teil des vorliegenden Berichtes diesem Gegenstand zu widmen. Für die Gesamtdarstellung ergibt sich so eine Einteilung des Stoffes, die sich im wesentlichen an die von Freundlich in seiner „Kapillarchemie“ getroffene anlehnt.

Bei einer Reihe von Problemen der Capillarchemie ist schon seit Jahren ein gewisser Abschluß erreicht worden, besonders bei den empirischen oder thermodynamisch begründeten Beziehungen, die sich mit der Oberflächenspannung — oder, allgemeiner, der Grenzflächenspannung von Flüssigkeiten und Lösungen befassen.

Einen bemerkenswerten Fortschritt stellt vielleicht nur eine Funktion dar, die von Sugden gefunden und als Parachor bezeichnet wurde. Sie verknüpft in ähnlicher Weise wie eine Reihe älterer Beziehungen die Oberflächenspannung reiner flüssiger Stoffe mit ihrem Molekulargewicht. Der numerische Wert dieser Funktion läßt sich analog der Molekularrefraktion additiv aus den Werten für die einzelnen Atome, Atomgruppen und Bindungsarten berechnen. Diese Tatsache gestattet es, den Parachor mit Erfolg zur Ermittlung der Struktur organischer wie anorganischer Verbindungen heranzuziehen¹⁾.

Für die Ermittlung der Grenzflächenspannung fester Körper seien neben Bemühungen, sie aus kristallographischen Daten in besonderen Fällen zu berechnen²⁾, Versuche erwähnt, sie direkt zu ermitteln, z. B. eine von Antonoff³⁾ ausgearbeitete Methode, obwohl sie in ihrer theoretischen Begründung noch unsicher ist. Obreimoff⁴⁾ bestimmte die Oberflächenspannung des Glimmers in seinen Spaltflächen durch Messung der zur Aufspaltung erforderlichen Kraft. Die so erhaltenen Werte erwiesen sich nicht nur als gut reproduzierbar, sondern entsprachen auch größen-

ordnungsmäßig durchaus solchen, die man aus allgemeineren Überlegungen erwarten konnte.

Bei der Erforschung des Aufbaues von Grenzflächenschichten gingen die neueren experimentellen Arbeiten im wesentlichen von den beiden Vorstellungen aus, die Lorenz und Landé einerseits und Langmuir-Haber andererseits zur Deutung der Adsorption bzw. Erklärung der Adsorptionskräfte entwickelt haben⁵⁾.

Die erstere sieht die Adsorptionskräfte als rein elektrischer Natur an und sucht demgemäß die Adsorbierbarkeit auf die Dielektrizitätskonstante (D. K.) des Lösungsmittels sowie das Dipolmoment und die Polarisierbarkeit des Adsorbendums zurückzuführen. Wo. Ostwald⁶⁾ diskutiert in drei zusammenfassenden Arbeiten die Rolle dieser Faktoren für die Adsorption und auch die Stabilität kolloider Systeme mit nichtwässrigem Dispersionsmittel. Heymann⁷⁾ bestimmte den Einfluß der D. K. des Lösungsmittels und von Dipolmoment und Polarisierbarkeit des Adsorbendums auf die Adsorption verschiedener Stoffe an Kohle aus verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen. Aus den Arbeiten dieser und anderer Autoren⁸⁾ ergibt sich jedoch kaum eine einfachere, allgemeine Gesetzmäßigkeit. Wohl bestehen für homologe Reihen von Lösungsmitteln gewisse Zusammenhänge zwischen ihrer D. K. und der Adsorbierbarkeit in ihnen gelöster Stoffe, im übrigen aber sind Abweichungen so zahlreich und stark, daß man von einer einfachen gesetzmäßigen Beziehung keinesfalls sprechen kann. Cassel⁹⁾ konnte in Übereinstimmung mit einer von London und Polanyi¹⁰⁾ entwickelten, wellenmechanischen Theorie der Adsorption aus der Beeinflussung der Oberflächenspannung von Quecksilber durch Stoffe verschiedenen Dipolmoments schließen, daß dieses für die Adsorption höchstens eine ganz untergeordnete Bedeutung hat.

Erfolgreicher war die Langmuir-Habersche, von molekularphysikalischen Vorstellungen ausgehende Theorie der Adsorption. Ursprünglich für die Adsorption von Gasen an festen Grenzflächen entwickelt, wurde sie von Langmuir selbst auf die Adsorption an der Grenzfläche Flüssigkeit-Gas übertragen und führte hier zu ganz neuen Vorstellungen über Kinetik und Statik zweidimensionaler Grenzflächenschichten, wie sie sich an Flüssigkeitsoberflächen bei der Adsorption namentlich schwerlöslicher Stoffe (z. B. der Fettsäurereihe) ausbilden. Der Grundgedanke Langmuirs ist etwa

¹⁾ Ausführliche Übersicht vgl. Sippel, Ztschr. angew. Chem. 42, 849, 873 [1929].

²⁾ Born u. Stern, Sitzungber. Berl. Akad. Wiss. 1919, 901. Lennard-Jones u. Taylor, Proceed. Roy. Soc., London (A) 109, 495 [1925]. Biemüller, Ztschr. Physik 38, 759 [1926].

³⁾ Antonoff, Philos. Magazine (VII) 1, 1258 [1926]; 4, 792 [1927].

⁴⁾ Obreimoff, Proceed. Roy. Soc., London (A) 127, 290 [1930].

⁵⁾ Es sei hier auch auf die neueren Arbeiten Polanyis hingewiesen, der ebenfalls eine — mehr formale — Theorie der Adsorption entwickelt hat. Vgl. ferner A. Magnus, Ztschr. physikal. Chem. (A) 142, 401 [1929].

⁶⁾ Wo. Ostwald, Kolloid-Ztschr. 45, 56, 114, 331 [1928].

⁷⁾ Heymann, Ztschr. physikal. Chem. (A) 150, 219 [1930].

⁸⁾ Rehbinder, Ztschr. physikal. Chem. 129, 161 [1927].

⁹⁾ Cassel, Naturwiss. 19, 110 [1931].

¹⁰⁾ London u. Polanyi, Naturwiss. 18, 1099 [1930].

der folgende: Die in einer flüssigen Grenzfläche adsorbierten Moleküle befinden sich in lebhafter thermischer Bewegung, die sich einerseits in der Erniedrigung der Oberflächenspannung der flüssigen Phase äußert, die gleichzeitig das Adsorbens darstellt, andererseits in dem damit identischen Bestreben des „Films“, sich auf der Oberfläche auszubreiten. Es ist dieses Expansionsbestreben in einem „zweidimensionalen Raum“ völlig analog dem eines Gases im dreidimensionalen Raum. Das Verhalten eines solchen Films läßt sich durch eine Beziehung beschreiben, die der Zustandsgleichung von Gasen völlig analog ist.

Eine von Langmuir¹¹⁾ ausgearbeitete Methode gestattet, das Expansionsbestreben von Oberflächenfilmen sehr schwer löslicher Stoffe direkt zu messen. — Die Meßanordnung besteht in einem rechteckigen, paraffinierten Metalltrog, der mit der Flüssigkeit (meist Wasser oder verdünnter Säure) gefüllt ist. Auf diese Oberfläche wird eine gemessene Menge der zu untersuchenden Substanz in geeigneter Weise (häufig in einer leicht verdampfenden organischen Flüssigkeit gelöst) aufgebracht und breitet sich zu einer dünnen Schicht aus. Durch Verschieben einer Barriere in der Oberfläche kann der der Substanz zur Verfügung stehende Raum in beliebiger Weise variiert werden. Der jeweilige Expansionsdruck des Films wirkt auf eine gegenüberliegende Barriere und kann durch eine einfache, waageartige, mit dieser verbundene Vorrichtung direkt gemessen werden.

Das Verhalten solcher Filme hängt, abgesehen von der Natur des Stoffes, allein von dessen Konzentration in der Grenzfläche (Oberflächenkonzentration) ab. Adam¹²⁾, der nach der Methode von Langmuir in den letzten Jahren umfassende Untersuchungen anstellte, unterscheidet vier Typen von Filmen. Die beiden Extreme sind einmal die gasförmigen Filme (gaseous films), in denen sich die Moleküle, ähnlich wie in einem verdünnten Gase, völlig unabhängig voneinander bewegen, zum anderen die kondensierten Filme (condensed films), in denen die Moleküle in der dichtesten möglichen monomolekularen Packung liegen. Charakteristisch für diese Art von Filmen ist eine ganz bestimmte Art der Orientierung der Moleküle in der Grenzfläche. Zwischen diesen beiden Extremen lassen sich kontinuierlich alle Übergangsstadien realisieren, aus denen Adam zwei weitere, einigermaßen definierte Typen heraushebt (gaseous expanded films, liquid expanded films). Das Verhalten der gasförmigen Filme kommt dem idealen Gase am nächsten. Zwischen Expansionsdruck und Oberflächengröße besteht hier eine analoge Beziehung wie zwischen Druck und Volumen bei idealen Gasen. Mit zunehmender gegenseitiger Annäherung der Moleküle werden ihre anziehenden und abstoßenden Kräfte sowie ihre Eigengröße in steigendem Maße merklich und äußern sich in Abweichungen vom einfachen Verhalten der „idealen“ gasförmigen Filme. Man ist also in der Lage, im besonderen Falle der Oberflächenfilme vollständige Zustandsdiagramme der adsorbierten Phase aufzunehmen. Der Grenzfall des kondensierten Films ist erreicht, wenn eine Steigerung des Drucks den Film nur mehr sehr wenig komprimiert. Es ist dann der schon erwähnte statische Zustand einer maximalen Ordnung der Moleküle erreicht. Weitere Druckerhöhung führt schließlich zur mechanischen Zerstörung des Films.

Eine interessante Bestätigung der Langmuirschen Vorstellung über die Beweglichkeit der Moleküle in der Adsorptionsschicht stellen Versuche von Volmer¹³⁾ an festen Ober-

flächen dar. Bei der Kristallisation von Quecksilber aus dem Dampf bilden sich außerordentlich dünne, blättchenförmige Kriställchen, die in den Richtungen ihrer Flächenausdehnung sich ständig vergrößern, ohne an Dicke merklich zuzunehmen. Unter der Annahme, daß alle aus dem Dampfraum auf die Schmalseiten auftretenden Quecksilbermoleküle haften bleiben und zum Kristallwachstum beitragen, errechnet man eine maximale Wachstumsgeschwindigkeit, die weit hinter der beobachteten zurückbleibt. Volmer kommt zu dem Schluß, daß zu dem geschilderten Wachstum des Kristalls auch Quecksilbermoleküle beitragen, die aus dem Dampf an die Basisflächen gelangen. Sie werden dort nicht, wie man erwarten sollte, sämtlich in das Kristallgitter eingebaut, sondern größtenteils nur adsorbiert. Ähnlich wie z. B. Ölmoleküle auf Wasseroberflächen behalten sie eine beträchtliche Beweglichkeit, können so zu den Kristallkanten vordringen und sich dort in das Kristallgitter einlagern. So erklärt sich zwanglos das abnorm rasche Wachstum der Kristalle in ihren Schmalseiten.

Einen weiteren Beweis für die Beweglichkeit von Molekülen in der Adsorptionsschicht erbrachte Volmer¹⁴⁾ durch die folgenden Versuche: Er ließ Quecksilber an einem nadelförmigen Benzophenonkristall in einiger Entfernung von der Spitze, diesen berührend, vorbeistreichen. Benzophenon wird von Quecksilber stark adsorbiert, das dementsprechend merkliche Mengen Benzophenon mit sich nimmt. Dieses verschwindet jedoch nicht nur in der vom Quecksilber unmittelbar berührten Zone, sondern der ganze Kristall schrumpft, d. h. auch die Spitze verkürzt sich um einen Betrag, der sich durch bloßes Verdampfen nicht erklären läßt. Auch dieser Versuch läßt sich nur aus der Annahme einer freien Beweglichkeit von Benzophenonmolekülen an der Kristalloberfläche verstehen.

Gelang es so, die Grundvorstellung Langmuirs über das kinetische Verhalten von Adsorptionsschichten weitgehend zu stützen, so führte auch die Untersuchung ihres statischen Verhaltens zu wichtigen und interessanten Ergebnissen. Bei der Diskussion des Verhaltens der Oberflächenfilme bei verschieden starker Kompression entwickelte zuerst Langmuir differenzierte Vorstellungen über die Lagerung der Moleküle in der Adsorptionsschicht. Die im wesentlichen untersuchten, kaum wasserlöslichen Substanzen mit meist langgestreckten Molekülen lagern sich in „gaseous films“ meist so, daß diese Moleküle mit ihren Längsachsen parallel zur Grenzfläche liegen. Mit zunehmender seitlicher Kompression des Films werden die Moleküle dichter aneinander gebracht und richten sich allmählich auf. In dem „condensed film“ liegt schließlich ein System völliger Orientierung vor. Da die aufgebrachte Substanzmenge und damit die Zahl der Moleküle sowie die Flächengröße des Films bekannt sind, kann man (unter der Annahme, daß die Substanz im Oberflächenfilm die gleiche Dichte hat wie in Masse) die Dimensionen des Einzelmoleküls berechnen. Systematische Untersuchungen zeigen, daß die Moleküle im „condensed film“ sich stets so lagern, daß ihre hydrophilen Gruppen wie COOH, NH₂, Doppelbindungen usw. der Wasserphase zugekehrt sind¹⁵⁾. Die so bestimmten Moleküldimensionen stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen röntgenographischer Untersuchungen sowohl an mehrmolekularen Ölhäutchen¹⁶⁾ wie an Kristallen. Katz¹⁷⁾ gelang es, die Filmmethode bei

¹⁴⁾ Volmer u. Adhikari, Ztschr. Physik 35, 170, 722 [1926].

¹⁵⁾ Betr. Einzelheiten vgl. besonders die zusammenfassende Darstellung durch N. K. Adam, The Physics and Chemistry of Surfaces, Oxford, 1930; Langmuir, Coll. Symp. Monograph. 3, 48 [1925].

¹⁶⁾ A. Müller, Journ. chem. Soc., London 123, 2043 [1923]. A. Müller u. Shearer, ebenda, 123, 3156 [1923]. Trillat, Compt. rend. Acad. Sciences 188, 555 [1929].

¹⁷⁾ Katz u. Samwel, Liebigs Ann. 472, 241 [1929], 474, 296 [1929].

¹¹⁾ Langmuir, Journ. Amer. chem. Soc. 39, 1848 [1917].

¹²⁾ Vgl. weiter unten.

¹³⁾ Volmer u. Estermann, Ztschr. Physik 7, 13 [1921].

hochmolekularen Substanzen (Cellulose u. a.) anzuwenden. Zocher¹⁸⁾ stellte an derartigen Filmen auch ultramikroskopische Untersuchungen an, eine Methode, die nach den bisher erzielten Resultaten als außerordentlich fruchtbar angesehen werden muß.

In engem Zusammenhang mit der Bildung derartiger Oberflächenfilme steht die Beobachtung von Perrin¹⁹⁾, daß sich in trocknenden Seifenlamellen Bezirke verschiedener Dicke ausbilden, die stets ein Vielfaches von etwa 4,2 $m\mu$ beträgt, d. h. die Schichtdicke ist stets ein gerades Vielfaches der Länge eines Seifenmoleküls. Ausgesprochen amorphe Substanzen sowie solche mit verhältnismäßig großer Neigung zum Kristallisieren zeigen nach Tammann²⁰⁾ diese Erscheinung nicht.

Im folgenden sei der Einfluß der Natur der verschiedenen Adsorbentien auf Art und Größe der Adsorption behandelt. Eine einheitliche Entwicklungsrichtung läßt sich hier nicht aufzeigen.

Einen wesentlichen Schritt zur Klärung des verschiedenen Verhaltens der Aktivkohlen, die ja nach wie vor das meistgebrauchte Adsorbens darstellen, tat Frumkin²¹⁾. Er konnte zeigen, daß für Adsorption an Kohle die Gasbeladung eine noch viel größere Rolle spielt, als man bisher vermutet hatte. Eine mit Wasserstoff oder Sauerstoff beladene Kohle verhält sich in Elektrolytlösungen wie eine Gaselektrode, sie sendet auf Kosten des adsorbierten Gases Ionen in die Lösung. Dabei läßt sie sich auf und zieht Ionen von entgegengesetzter Ladung aus der Lösung an. Liegt die Kohle in hinreichend disperser Form vor, so führt dies Verhalten (in Anwesenheit von Neutralsalzen) zu einer Reaktionsverschiebung, die für wasserstoffbeladene Kohlen im Sinne einer Säuerung, für sauerstoffbeladene Kohlen im Sinne einer Alkalisierung der Lösung liegt. Wasserstoffbeladene Kohlen sind demnach sehr schlechte Adsorbentien für starke Säuren und gute für Basen, sauerstoffbeladene Kohlen verhalten sich gerade umgekehrt. Hierdurch wird die spaltende oder hydrolytische Adsorption auch an aschefreien Kohlen verständlich.

Die von Nekrassow²²⁾ an einigen in besonderer Weise vorbehandelten Kohlen beobachtete eigentümliche Umkehrung der Traubeschen Regel bei der Adsorption homologer Stoffe wurde von Dubinin²³⁾ aus der Entstehung von amorphen oder kristallinen Kohleschichten je nach den Aktivierungsbedingungen in der Oberfläche des Adsorbens erklärt.

Schwerer zu übersehen sind die Verhältnisse bei der Adsorption an heteropolaren Adsorbentien, wie BaSO_4 , AgCl und zahlreichen anderen schwerlöslichen Salzen und salzartigen Verbindungen. Hier haben besonders Versuche von O. Hahn und Mitarbeitern im Anschluß an die bekannten älteren Unter-

suchung
rung d
beigetra
zu Adsor
zentration.

sagt. Ha
Methode ei
flächen adsor
zum andern
einer verfeinerten Analyse des Adsorptionsvorganges an heteropolaren Adsorbentien verwendet. Auf verschiedene Weise gelingt es, kristallisierte, wasserhaltige und wasserfreie Salze, Sole und oberflächenreiche Gele, amorphe und kristallisierte Silicate mit radioaktiven Substanzen zu imprägnieren. Das Emaniervermögen der so erhaltenen Körper dient als Maß für ihre Oberflächengröße, seine zeitliche Änderung als Maß für Art und Verlauf von Oberflächenänderungen²⁴⁾. So erweisen sich Eisenhydroxydgele als sehr stabil, beim Trocknen und Wiederbewässern tritt eine reversible Schrumpfung auf, während Thorium-, Zirkon-, Aluminiumhydroxydgele häufig spontan kristallisieren — erkennbar an der plötzlichen Abnahme des Emaniervermögens.

In anderen Versuchen bestimmten Hahn und Imre²⁵⁾ die Adsorption von radioaktiven Substanzen an kristallinen Niederschlägen. Sie fanden dabei eine auffallende Zeitabhängigkeit der Adsorption: im Gegensatz nämlich zu fast allen bisher bekannten Erfahrungen eine über Stunden ausgedehnte Zunahme der adsorbierten Menge selbst in Fällen abnehmender Oberflächengröße des Adsorbens. Diese Erscheinung führen die genannten Autoren auf das Zusammenwirken zweier Vorgänge zurück. Der Primärvorgang verläuft momentan und besteht in einer Ionenadsorption, die wesentlich von der Ladung des Adsorbens und von der Wertigkeit der zu adsorbierenden Ionen bestimmt wird. Der zweite, eigentlich zeitabhängige Vorgang ist eine Molekülbildung in der Grenzfläche, für die hauptsächlich maßgebend sind die Schwerlöslichkeit der durch Austauschadsorption entstehenden Verbindungen und die Möglichkeit zur Mischkristallbildung. Als ein komplizierender Faktor tritt die Veränderung der Oberflächengröße des Niederschlages hinzu, durch die ein Adsorptionsrückgang hervorgerufen werden kann.

Der Wert der interessanten Versuche von Kautsky²⁷⁾ über das Siloxen als Adsorbens liegt vornehmlich darin, daß Siloxen ein Stoff von außerordentlich regelmäßiger Struktur ist, so daß man es mit Grenzflächen von definierter Beschaffenheit und berechenbarer Größe zu tun hat. — In neuerer Zeit hat auch das Silicagel als Adsorbens besonders in der Technik wegen seiner Unempfindlichkeit gegen hohe Temperaturen eine erhebliche Bedeutung erlangt²⁸⁾.

¹⁸⁾ Zocher u. Stiebel, Ztschr. physikal. Chem. (A) 147, 401 [1930].

¹⁹⁾ Perrin, Kolloidchem. Beih. 26, 199 [1928]; Kolloid-Ztschr. 51, 2 [1930]; ferner Lawrence, Soap Films, London, 1929.

²⁰⁾ Tammann u. Elsner, von Gronow, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 194, 268 [1930].

²¹⁾ Frumkin, Kolloid-Ztschr. 51, 123 [1930]; Burstein, Frumkin u. Lawrowskaja, Ztschr. physikal. Chem. (A) 150, 421 [1930].

²²⁾ Nekrassow, Ztschr. physikal. Chem. 136, 379 [1928]. In den letzten Jahren haben Schilow† und Mitarbeiter eine fortlaufende Untersuchungsreihe über die Adsorption aus Lösungen veröffentlicht. Vgl. Ztschr. physikal. Chem., Bd. 94 u. ff. [1920—1930].

²³⁾ Dubinin, Ztschr. physikal. Chem. (A) 140, 81 [1929].

²⁴⁾ Paneth, vgl. Ztschr. angew. Chem. 34, 538 [1921].

²⁵⁾ O. Hahn, Naturwiss. 17, 295 [1929]; Liebigs Ann. 462, 174 [1928]. O. Hahn u. O. Müller, Ztschr. Elektrochem. 27, 189 [1923]. O. Hahn u. I. Heidenhein, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 284 [1926]. Die von Hahn verwendete Methode geht auf Paneth zurück. Ztschr. Elektrochem. 28, 113 [1922]. Paneth u. Vorwerk, Ztschr. physikal. Chem. 101, 445 [1922].

²⁶⁾ Hahn, Ztschr. angew. Chem. 43, 871 [1930]. Imre, Ztschr. angew. Chem. 43, 875 [1930]. Imre, Ztschr. physikal. Chem. (A) 153, 127, 262 [1931].

²⁷⁾ Kautsky, Ztschr. Elektrochem. 32, 349 [1926]. Kautsky u. Blinoff, Ztschr. physikal. Chem. 139, 497 [1928].

²⁸⁾ Vgl. die Monographie von Krull im 3. Band der DECHEMA-Monographien.

Das Gebiet der heterogenen Katalyse wurde in den letzten Jahren recht intensiv bearbeitet, jedoch in theoretischer Hinsicht ein großer Schritt zu verzeichnen wäre²⁹⁾. Fruchtbare Beiträge sind auch hier Betrachtungen und Versuche der Orientierung der adsorbierten Substanzen in der Oberfläche des Katalysators wie deren Beweglichkeit Rechnung tragen. Ansätze in dieser Richtung sind vorhanden³⁰⁾, jedoch lassen die bisherigen Ergebnisse noch keine allgemeineren Schlußfolgerungen zu. In diesen Zusammenhang gehören ferner Versuche, die die Beeinflussung des chemischen Gleichgewichts in Grenzflächen in anschaulicher Weise dartun³¹⁾. Schüttelt man wässrige Lösungen geeigneter Indikatoren mit wasserunlöslichen organischen Flüssigkeiten (Benzol, Toluol, Pentan usw.), so schlägt bei Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen die Farbe des Indikators um. Dieser Farbumschlag findet in der Phasengrenzfläche statt und wird demnach bei starker Vergrößerung dieser Grenzfläche merklich. Nach Aufhören des Schüttelns, d. h. bei Entmischung der Emulsion tritt die ursprüngliche Farbe des gelösten Indikators wieder auf. Der Umschlag entspricht bei Indikatorsäuren einer scheinbaren Säuerung, bei Indikatorbasen einer scheinbaren Alkalisierung in der Grenzfläche; dies beweist, daß es sich dabei nicht um eine Änderung der Wasserstoffionenkonzentration in der Grenzfläche handeln kann. Aus der Art des Umschlages folgert Deutsch, daß in der Grenzfläche gegen Phasen kleiner D. K. die Dissoziation kleiner ist als im Innern der Lösung, da nach den Versuchen die Farbe in der Grenzfläche stets der undissoziierten Modifikation des Indikators entspricht. Da im allgemeinen die undissoziierte Form die capillaraktiver ist, so stellen diese Versuche einen sehr augenfälligen Beweis für den Satz J. J. Thomsons dar, daß die Verschiebung des chemischen Gleichgewichts in Grenzflächen stets in der Richtung verläuft, die zur Entstehung der capillaraktiven Stoffe führt. Einen ähnlichen Farbumschlag an Grenzflächen fand Jancsó³²⁾ auch für metachromatische Farbstoffe. Einen besonderen Fall einer Reaktionsbeschleunigung in einer Grenzfläche beschreiben Bonhoeffer und Hardeck³³⁾. Sie zeigten, daß gewöhnlicher Wasserstoff, ein Gemisch aus Ortho- und Parawasserstoff, bei der Temperatur der flüssigen Luft an Kohle mit großer Geschwindigkeit in reinen Parawasserstoff umgewandelt wird.

In der Helmholtz-Freundlich-Gouy-schen Theorie der elektrischen Doppelschicht treten in der Beziehung zwischen der Wanderungsgeschwindigkeit suspendierter Teilchen im elektrischen Felde und dem sogenannten elektrokinetischen Potential (ζ -Potential) neben einem nach neueren Vorstellungen³⁴⁾ von der Teilchenform abhängigen Proportionalitätsfaktor noch die D. K. und Zähigkeit des Dispersionsmittels sowie die Feldstärke auf. In den letzten Jahren häufen sich die Versuche, diese klassischen Vorstellungen zu verfeinern, d. h. den wirklichen Ver-

hältnissen in der Grenzfläche genauer anzupassen³⁵⁾. Auch neuere Versuche von Ettisch³⁶⁾ sowie von Mooney³⁷⁾ scheinen die Notwendigkeit einer Modifikation der älteren Vorstellungen nahezulegen.

Es muß in diesem Zusammenhange auf die größere Zahl neuerer Arbeiten mindestens hingewiesen werden, die sich mit der Struktur und dem Verhalten von Membranen befassen, da diese in steigendem Maße für technische und wissenschaftliche Probleme an Bedeutung gewinnen. Die Struktur der Membranen, insbesondere Porenweite und Wirkungsweise der Ultrafilter, wurde im Anschluß an die grundlegenden Arbeiten Bechholds und seiner Mitarbeiter vielfach und eingehend untersucht³⁸⁾. Aus den letzten Jahren liegt eine interessante und sehr gründliche Untersuchungsreihe von Manegold und Mitarbeitern³⁹⁾ über Kolloidmembranen vor.

Eine wichtige Eigenschaft von Membranen ist ihre Fähigkeit, vermöge ihrer Eigenladung die Diffusionsgeschwindigkeit von Ionen in den Poren außerordentlich stark zu beeinflussen, und zwar derart, daß negative Membranen bevorzugt den Durchtritt von Anionen behindern, positive den von Kationen, eine seit langem bekannte, aber erst in neuerer Zeit von Michaelis⁴⁰⁾ systematisch untersuchte Erscheinung. Wesentlich diese Tatsache bedingt z. B. Aciditätsänderungen im Verlauf von Elektrodialysen, ein Umstand, der sich bei präparativen Arbeiten (Reindarstellung von Eiweiß, Farbstoffen) oft störend bemerkbar macht. Durch die Wahl geeigneter Membranen gelingt es, im einzelnen Falle diesem Übelstand weitgehend abzuwehren⁴¹⁾.

(2. Teil folgt.)

Allgemeine Literatur:

- H. Freundlich, Kapillarchemie I, Leipzig 1930.
G. Bakker, Kapillarität und Oberflächenspannung (Bd. VI des Handbuches der Experimentalphysik von Wien-Harms, Leipzig 1928).
A. Gyemant, Kapillarität in Bd. VII des Handbuches der Physik von Geiger-Scheel, Berlin 1927.
Blüh u. Stark, Die Adsorption, Sammlung Vieweg, Bd. 93, Braunschweig 1929.
E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation. Kolloidforschung in Einzeldarst., Leipzig 1928.
A. K. Adam, The Physics and Chemistry of Surfaces, Oxford 1930.
Cassel, Zur Kenntnis des adsorbierten Aggregatzustandes. Erg. d. exakten Naturwiss. VI, 104 [1927].
G. Ettisch, Elektrokinetik, Elektrocapillarität in Geiger-Scheels Handbuch der Physik, XIII, 1929.
A. Gyemant, Grundzüge der Kolloidphysik. Heft 80 der Sammlung Vieweg, Braunschweig 1925.
W. Hückel, Katalyse mit kolloiden Metallen, Leipzig 1927.

²⁹⁾ O. Stern, Ztschr. Elektrochem. 30, 508 [1924] (Debye s. 34). H. Müller, Kolloidchem. Beih. 26, 257 [1928].

³⁰⁾ Ettisch u. Zwanzig, Ztschr. physikal. Chem. (A) 147, 151 [1930].

³¹⁾ Mooney, Journ. physical Chem. 35, 329 [1931].

³²⁾ Einen guten Überblick gewährt das kleine Buch von Jander-Zakowski, „Membranfilter, Zella- und Ultrafilter.“ Kolloidforschung in Einzeldarst. IX, Leipzig 1929.

³³⁾ Kolloid-Ztschr. Bd. 42—52 [1927—1930].

³⁴⁾ Michaelis, Naturwiss. 14, 33 [1926] (Zusammenfassende Darstellung). Dazu auch die älteren Untersuchungen von Bethe u. Toropoff, Ztschr. physikal. Chem. 88, 686 [1914]; 89, 597 [1915].

³⁵⁾ Im besonderen Falle der Elektrodialyse von Proteinen gelingt dies durch Kombination einer kathodischen Pergamentmembran mit einer anodischen Protein-Kolloidmembran. Reiners, Kolloid-Ztschr. 40, 123 [1926]. Ettisch u. Ewig, Biochem. Ztschr. 195, 175 [1928]; 216, 401, 430 [1929].

²⁹⁾ Vgl. die zusammenfassenden Vorträge der letztjährigen Bunsenagung, Ztschr. Elektrochem. 35, 527 [1929]. Referiert Ztschr. angew. Chem. 42, 705 [1929].

³⁰⁾ Krulyt, Ztschr. Elektrochem. 35, 539 [1929]. Freundlich u. Juliusburger, Ztschr. physikal. Chem. (A) 146, 321 [1930]. Dohse, Kälberer u. Schuster, Ztschr. Elektrochem. 36, 677 [1930].

³¹⁾ Deutsch, Ztschr. physikal. Chem. 136, 353 [1928].

³²⁾ Jancsó, Kolloidchem. Beih. 32, 143 [1930].

³³⁾ Bonhoeffer u. Hardeck, Ztschr. physikal. Chem. (B) 4, 113 [1929].

³⁴⁾ Debye u. Hückel, Physikal. Ztschr. 25, 49 [1924].

E. Sauter, Heterogene Katalyse, Dresden und Leipzig 1930. Für hierher gehörige technologische Fragen vgl. das von Liesegang herausgegebene Sammelwerk „Kolloidchemische Technologie“, 1. Aufl., Dresden und Leipzig 1927. (2. Aufl. im Erscheinen.) Ferner: F. Krczil, Untersuchung und Bewer-

tung technischer Adsorptionsstoffe, 1931; E. Berl u. R. A. dress, Die technischen Adsorptionsmittel und ihre Anwendung in Auerbach-Hort, Handbuch der technischen Mechanik, Bd. VII, Leipzig 1930; E. Berl u. K. Rudolf, Technische Anwendung der Elektro-Osmose, ebenda. [A. 59.]

Einige physikalische und chemische Probleme der Lichttechnik.

Von Prof. Dr. M. PIRANI*),

Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung (Osram-Konzern).

(Eingeg. 7. April 1931.)

Als gegen Ende des 18. Jahrhunderts durch die Einführung der Gasbeleuchtung die Kunst der Lichterzeugung anfang, sich in eine Technik zu verwandeln, lag die Entwicklung ganz in der Hand der Chemiker. Auch der durch die Arbeiten des großen Elektrotechnikers Edison vor 51 Jahren eingeleitete Siegeszug der elektrischen Glühlampe änderte an diesem Zustand wenig. Mit dem Eindringen physikalischer Gedankengänge in die Chemie begannen auch bei der Lichttechnik mehr und mehr physikalische Probleme in den Vordergrund zu treten.

Über die heute bestehende Wechselwirkung zwischen physikalischen und chemischen Aufgabenstellungen in der Lichttechnik und ihre Bedeutung für die technische Entwicklung soll hier berichtet werden.

1. Prinzipielles über Strahlungserzeugung.

Die aus der Quantentheorie entwickelten Vorstellungen zeigen, daß jeder Emissionsakt von elektromagnetischer Strahlung durch den Übergang eines Systems aus einer energiereicheren „angeregten“ in eine energieärmere „unangeregte“ Modifikation darstellbar ist. Hierbei ist die emittierte Strahlung nach Intensität und Polarisation lediglich durch das bei dem Übergang in Aktion stehende elektrische Moment definiert — ganz im Sinne der alten Maxwell'schen Theorie, die über das Korrespondenzprinzip in der heutigen Quantenmechanik weiterlebt. Die Vorgeschichte, d. h. wie das System in den angeregten Zustand gelangte, ist belanglos. Wenn daher ein Unterschied zwischen einzelnen Strahlungsprozessen bestehen soll, so kann er nur in der Beeinflussung des angeregten Zustandes liegen, die von der Umgebung des Systems abhängt und verschieden sein kann, je nachdem, wie die Energiezufuhr erfolgt.

Diesem Unterschied bei der Anregung soll die alte Einteilung der Strahlungserzeuger in „Temperatur-“ und „Lumineszenzstrahler“ gerecht werden.

Temperaturstrahlung tritt bei thermischer Energiezufuhr auf, Lumineszenzstrahlung bei allen anderen Arten der Anregung.

Die ältere Meinung, wonach der Unterschied auf das „Material“, den Träger des Strahlungsprozesses, geht, also gewisse Substanzen diese, andere jene Art der Strahlung emittieren sollten, kann man übergehen, nachdem experimentell in Evidenz gebracht worden ist, daß unter geeigneten Bedingungen wohl jede Substanz sowohl die eine wie die andere Art der Strahlung emittieren kann.

Man kann sich in diesem Falle die Vorgänge bei der Anregung z. B. folgendermaßen vorstellen: Wir betrachten ein Gas aus zweiatomigen Molekülen, die man sich etwa als „Hanteln“ vorstellen kann, d. h. zwei elastisch gebundene

Masse-Punkte: Das einzelne Molekül hat eine Reihe von „Freiheitsgraden“, und zwar drei Freiheitsgrade der Translation, außerdem zwei Freiheitsgrade der Schwingung der Kerne gegeneinander sowie zwei der Rotation des Moleküls als ganzes (da die Kerne punktförmig gedacht sind, hat eine Rotation um die Kernverbindung keinen Sinn). Die Moleküle sollen „elektrische Dipole“ sein; dann wird bei ihrer Rotation bzw. „Kernschwingung“ elektromagnetische Energie abgestrahlt. Führt man einem solchen Gas thermische Energie zu, d. h. erhöht man seine Temperatur, so werden bei einer bestimmten Temperatur Rotation und Kernschwingung „angeregt“ und strahlen. Man weiß seit den Messungen von Eucken an der spez. Wärme des H_2 , daß der Einsatz der Anregung ziemlich scharf „in Stufen“ erfolgt. (Dieses Verhalten läßt sich bekanntlich theoretisch erfassen, wenn die Kernschwingung und Rotation gequantelt werden). Es folgt nun aus den Gesetzen der Gas-Statistik, daß bei einer bestimmten „Temperatur“ des

Gases auf den Freiheitsgrad des Atoms höchstens $\frac{R}{2} \cdot T$ entfallen, wobei R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur ist (es ist dies das „Äquipartitionsprinzip“; „höchstens“ gilt für die „gequantelten“ Freiheitsgrade, die erst allmählich voll angeregt werden). Die Verteilung innerhalb des einzelnen Freiheitsgrades ist die nach der bekannten Boltzmann'schen

Formel: $N_E = N_0 \cdot e^{-\frac{E}{KT}}$; N_E ist die Zahl der Moleküle mit der Energie E, N_0 die Gesamtzahl, K die Boltzmann-Konstante, T die abs. Temperatur.

Das Charakteristikum der „Temperaturstrahlung“ ist demnach die „statistische“ Verteilung der Energie auf die Freiheitsgrade des Systems.

Bei „Lumineszenzstrahlung“ liegen die Verhältnisse anders:

Wir nehmen wieder obiges Gas, lassen die Temperatur so niedrig, daß weder Rotation noch Kernschwingung praktisch angeregt sind, strahlen aber dafür eine „Absorptionsfrequenz“ des Gases ein. (Infolge der Quantelung der Rotation und Kernschwingung absorbiert das Gas nicht mehr kontinuierlich.) Durch die Absorption werden dann gewisse Individuen mit angeregter Rotation und Kernschwingung versehen sein, und zwar besteht jetzt keinerlei Vorschrift über die in einen Freiheitsgrad maximal investierbare mittlere Energie. Die Energieverteilung innerhalb des Freiheitsgrades der Rotation und Kernschwingung braucht ebenfalls nicht die Boltzmann'sche zu sein.

Während man bei Temperaturanregung eine statistische Verteilung der Energie auf Freiheitsgrade und Individuen erhält, existieren bei Lumineszenzanregung über einer — an und für sich belanglosen — statistisch verteilten Energie gewisse „hochangeregte“ Individuen; bei „Temperaturanregung“ herrscht thermisches Gleichgewicht innerhalb des Gases, bei „Lumineszenzanregung“ ist dies nicht der Fall¹⁾. —

Ein praktisch anwendbares Kriterium zur Untersuchung beider Fälle liefert folgende Überlegung: Im Fall des thermischen Gleichgewichts müssen einer Anzahl von „Stößen zweiter Art“ (Umsetzung von Anregungsenergie in kinetische Energie) eine äquivalente von Stößen erster Art (Umsetzung von kinetischer Energie in Anregungsenergie) gegenüberstehen,

*) Mein Mitarbeiter, Herr Dr. R. Rompe, hat mich bei der Abfassung dieser Arbeit in dankenswerter Weise mit Rat und Tat unterstützt.

¹⁾ P. Pringsheim, Ztschr. Physik 57, 730 [1929].