

und ich bei einigen wenigen Holländerkühen diesen Wert auch bestätigen konnte.

Aus diesen in großem Umfange bereits durchgeführten Untersuchungen, die noch weiter fortgesetzt werden, ergibt sich einwandfrei, daß die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Milch ein rasches und einfaches Mittel ist, um krankhaft veränderte Milch zu erkennen, da solche dann stets einen Wert von über 46×10^{-4} ergibt.

Im Laufe des Studiums wurden häufig Werte für die Leitfähigkeit angetroffen, die unter 41×10^{-4} lagen, also auffallend niedrig waren. Ich konnte feststellen, daß es sich in allen diesen Fällen um äußerst gehaltreiche Milch handelte, was durch die anderen Analysenzahlen, nämlich durch spezifisches Gewicht, fettfreie Trockensubstanz und Refraktion auch zum Ausdruck kam. Wie schon eingangs erwähnt, ist in diesen Fällen die große Menge an Nichtelektrolyten die Ursache des niederen Wertes der Leitfähigkeit.

Ich untersuchte nun die Zusammenhänge zwischen Leitfähigkeit und jenen Größen, die für die Beurteilung einer Milch herangezogen werden, und zwar spezifisches Gewicht, fettfreie Trockenmasse und Refraktion. Wie bekannt, werden in den Hand- und Lehrbüchern für diese Zahlen sehr große Schwankungsgrenzen angegeben. Ich fand jedoch, daß man bei Beschränkung auf normal gebildete Milch, also auf Milch mit Leitfähigkeitswerten, unter 46×10^{-4} zu ganz anderen Grenzzahlen kommt, nämlich bei normal gebildeter Kuhmilch für das spezifische Gewicht nur zu Werten über 1,0310, für die fettfreie Trockenmasse nur zu solchen über 8,80%, und bei der Refraktion nur zu solchen von mindestens 39,0%. War

auch nur einer dieser Werte unterschritten, so betrug die Leitfähigkeit mehr als 46×10^{-4} , so daß es sich also nicht mehr um normal gebildete Milch handelte. Aus diesen Erkenntnissen heraus kann auch die Leitfähigkeit der Milch beim Nachweis einer Verwässerung der Milch wertvolle Dienste leisten.

Wir wissen heute, daß die Analyse einer Milch deutlich das Bild einer gewässerten Milch zeigen und trotzdem unverfälscht sein kann. Es handelt sich in solchen Fällen eben um Milch euterkranker Kühe. Wenn auch heute in allen diesen Fällen durch die Bestimmung der Gefrierpunkterniedrigung einwandfrei Aufklärung gebracht werden kann, so ist es doch in vielen Fällen äußerst erwünscht, auch noch durch eine zweite Bestimmung das Urteil bestätigen zu können. Dies kann durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit erreicht werden. Liegt eine Milch mit einer derartigen Zusammensetzung vor, und ergibt die Messung der Leitfähigkeit einen Wert über 46×10^{-4} , so handelt es sich um ein Gemelk anormaler Zusammensetzung, wird hingegen hierbei ein normaler Wert oder sogar ein Wert unter dem Normalen erhalten, dann wurde die Milch durch einen Wasserzusatz auf diese Zusammensetzung gebracht.

Aus dieser kurzgefaßten Besprechung meiner Untersuchungsergebnisse ergibt sich somit ein zweifacher Wert der elektrischen Leitfähigkeit der Milch für die Milchuntersuchung. Zunächst besitzen wir darin ein vortreffliches Mittel, um eine anormale Sekretion unserer Milchkühe einfach und rasch festzustellen, und ferner ist diese Methode für den Nachweis einer Verwässerung von nicht zu unterschätzendem Wert. [A. 184.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Colloquium des Kaiser Wilhelm-Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Berlin-Dahlem, 18. Januar 1932.

P. Kubelka, Prag: „Adsorption und Capillarkondensation.“

Vortr. berichtet über Adsorptionsversuche von Dämpfen zahlreicher, wesentlich organischer Substanzen an verschiedenen Kohlen¹⁾. Er versucht, die Ergebnisse mit der Annahme von Capillarkondensation zu erklären. Capillarkondensation beruht auf der Dampfdruckerniedrigung benetzender Flüssigkeiten in Capillaren infolge der konkaven Krümmung der Menisken. Völlige Benetzung vorausgesetzt, gilt nach Thomson für diese Dampfdruckerniedrigung

$$\ln p = \ln p_s - \frac{2\sigma M}{sRT\rho} \quad \text{oder} \quad p = \frac{2\sigma M}{sRT \ln \frac{p}{p_s}} \quad (1)$$

in der p den Dampfdruck einer gekrümmten Oberfläche, p_s den normalen Dampfdruck an einer ebenen Oberfläche, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, M das Molekulargewicht, σ die Oberflächenspannung, s das spezifische Gewicht der Flüssigkeit, ρ den Krümmungsradius der konkaven Oberfläche bezeichnen. Bei Verwendung einer Kohle muß für zwei verschiedene Dämpfe bei den Drucken, die mit gleichen adsorbierten Mengen (und zwar als Flüssigkeitsvolumina gerechnet) im Gleichgewicht stehen, der Krümmungsradius der Menisken in den Capillaren in beiden Fällen gleich sein (vollständige Benetzung vorausgesetzt). Bezeichnet man die Größen der Thomsonschen Gleichung für ein zweites Gas mit einem Index, so ergibt sich für $p = p'$:

$$\ln \frac{p}{p_s} = \frac{M\sigma s T'}{M' \sigma' s T} \ln \frac{p'}{p'_s} \quad (2)$$

Bei dieser Beziehung sind Capillarenradien vorausgesetzt, in

¹⁾ Vgl. dazu P. Kubelka, Ztschr. Elektrochem. 37, 637 [1931]; Kolloid-Ztschr. 55, 1 [1931].

denen die Thomson-Gleichung noch gültig ist. Man bestimmt also zunächst für einen Dampf zu jedem $\frac{p}{p_s}$ -Wert den

entsprechenden Wert des Flüssigkeitsvolumens der adsorbierten Phase. Aus der erwähnten Beziehung läßt sich dann folgern, daß für einen zweiten Dampf jedem dieser Flüssigkeitsvolumina ein diesem entsprechender $\frac{p'}{p'_s}$ -Wert zuzuordnen ist. Diese

Kurve der „gleichwertigen Drucke“ mündet für jedes beliebige Substanzpaar geradlinig in den Koordinatenschnittpunkt $\frac{p}{p_s} = \frac{p'}{p'_s} = 1$ ein und ist bei größerer oder kleinerer Entfernung vom Sättigungsdruck zunehmend gekrümmt. Die Abweichung von der Geradlinigkeit liegt in dem Sinne, als ob die Flüssigkeit mit der kleineren Oberflächenspannung im adsorbierten Zustand eine erhöhte hätte. Die Neigung der Geraden

wird durch den Faktor $\frac{M\sigma s T'}{M' \sigma' s T}$ der Gleichung 2 wiedergegeben.

Weiter ergibt sich, daß die Kurve der „gleichwertigen Drucke“ für jedes Substanzpaar bei verschiedenen Kohlen gleich ist, in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Abweichungen von diesem Verhalten zeigt Wasser; es verlaufen nämlich die Kurven für Wasser und eine Normalsubstanz für verschiedene Kohlen verschieden. Es wird dies Verhalten aus der unterschiedlichen (teilweisen) Benetzbarkeit der verschiedenen Kohlen durch Wasser erklärt, weshalb auch in der Gleichung für ρ statt σ auftritt $\sigma \cdot \cos \varphi$, mit einem von Kohle zu Kohle veränderlichen φ . (φ ist der Randwinkel.) Für Kohlensäure sind die Abweichungen ebenfalls stark. Die Kurve der gleichwertigen Drucke für Wasser-Kohlensäure ist für verschiedene Kohlen gleich, die Gerade weicht jedoch von der theoretisch berechneten stark ab. Zur Erklärung wird die Annahme gemacht, daß die Oberflächenspannung der Kohlensäure, die bei der Versuchstemperatur unter normalen Bedingungen außerordentlich klein ist, durch die Adsorptionskräfte stark erhöht wird. Vortr. folgert aus seinen Versuchen, daß man auch noch in Druckgebieten, die sehr weit von der Sättigung entfernt sind, mit Capillarkondensation rechnen muß. Es gelingt, aus der Isotherme für einen Dampf an einer Kohle die

Isotherme für einen beliebigen zweiten für diese Kohle zu berechnen, wenn von der zweiten Substanz ein Punkt der Isotherme bekannt ist, sowie mit Hilfe eines daraus errechneten Faktors die Berechnung der Isotherme des zweiten Stoffes für beliebige andere Kohlen bei bekannter Isotherme der Vergleichssubstanz. Die Ermittlung der Strukturkurven der Kohlen, d. h. der jeweiligen capillaren Radien, bei denen bei jedem Partialdruck gerade noch Capillarkondensation stattfindet, wird nach der T h o m s o n s c h e n Gleichung durchgeführt. Sie werden für verschiedene Substanzen für eine Kohle identisch, wenn man für Dichte und Oberflächenspannung der Adsorptive in plausibler Weise korrigierte Werte einführt, die dem Zustand der Substanz in den Capillaren Rechnung tragen, und bei Wasser die unvollständige Benetzung berücksichtigt. Aus den Strukturkurven läßt sich für jede Kohle die Verteilung des Porenvolumens auf die verschiedenen Porenradien bestimmen, wobei sich eine Art M a x w e l l s c h e Verteilungskurve ergibt. Für die untersuchten Kohlen errechnen sich die häufigsten Größen der Durchmesser zu 0,68 bis 4,9 μ , also zu Werten, die erheblich unter den meist angenommenen liegen. —

M. Polanyi: „Bemerkungen über die Rolle der Oberflächenspannung bei Adsorptionserscheinungen.“

Vortr. führt zunächst aus, daß bei der Adsorption an nicht polaren Adsorbentien und bei schwach polarisierbaren Substanzen die elektrostatischen Adsorptionskräfte nicht zu einer befriedigenden Erklärung der Erscheinungen ausreichen. Als wesentlich für die Adsorption werden die W a n g - L o n d o n s c h e n „Dispersionskräfte“ angesehen. In einem derartigen Kraftfeld erhalten Moleküle eine Polarisierung, die zu einer Kraftwirkung der polarisierten Moleküle aufeinander führt, indem die einander zugekehrten Teile der Moleküle eine entgegengesetzte Ladung erhalten²⁾. Das Adsorptionspotential sinkt mit der dritten Potenz des Abstandes von der Wand. Über die Natur des Kraftfeldes werden die folgenden Voraussetzungen gemacht: Das Potential wird als wesentlich temperaturunabhängig angesehen, das Feld wird durch die in der Umgebung vorhandenen Moleküle nicht beeinflusst, die Wirkung der adsorbierten Moleküle aufeinander ist quer zur Richtung der Kraftlinien die gleiche wie bei Molekülen im freien Zustand. Die Dispersionskraft ist als gravitationsähnlich aufzufassen. Für ein bestimmtes Adsorbens ist das Adsorptionspotential etwa proportional V_a (a ist die v a n d e r W a a l s s c h e Kohäsionskraft der adsorbierten Substanzen). Bei Gasen unterhalb der kritischen Temperatur muß man die Adsorption in einem Druckgebiet von 1 at bis zu 1 mm als wesentlich beherrscht von Dispersionskräften ansehen. Für poröse Adsorbentien nimmt Vortr. eine Oberfläche mit „molekularen“ Spalten an, in denen man infolge einer Superposition der Wandpotentiale eine andere Kraftfeldverteilung erhält als an glatten Oberflächen. Der Fall einer räumlichen Behinderung der Moleküle durch die Enge der Spalte wird zunächst ausgeschlossen. Die Adsorption unterhalb der kritischen Temperatur läßt sich ohne Annahme einer Capillarkondensation deuten. Die Potentialverteilung $q(v)$ (wo v das Volumen der adsorbierten Schicht ist) läßt sich aus der Adsorptionsisotherme bestimmen. Es gilt für jeden Gasdruck p:

$$x = f(q(v), p)$$

(x ist die adsorbierte Menge in Gramm). Bei tiefen Temperaturen läßt sich für jedes x und p ein Paar q- und v-Werte finden, so daß $q = RT \ln p_0/p$ und $v = x/d$ (p_0 Sättigungsdruck, d Dichte des Adsorptivs). Die so ermittelte räumliche Verteilung des Adsorptionspotentials führt zu Übereinstimmung mit der aus der W a n g - L o n d o n s c h e n Theorie folgenden Potentialverteilung, auch für molekulare Spalten. Daraus folgt, daß man für zwei Substanzen A und B an verschiedenen Kohlen für die gleichen Werte von x/d und gleiche Temperatur die gleichen Verhältnisse von p/p_0 findet, in Übereinstimmung mit den Befunden von Kubelka. Die Beziehung gilt über einen weiten Bereich bis dicht unterhalb der Sättigung. In der Nähe der Sättigung erst tritt Capillarkondensation auf, und man muß hier mit einem Einfluß der Grenz-

flächenspannung rechnen. Wird ein Mol einer Substanz zu einer freien Schicht der Dicke Δ ausgebreitet, so wird dabei Arbeit geleistet im Betrage: $u = \sigma \cdot 2 \cdot \frac{v}{\Delta}$, demnach folgt aus der T h o m s o n s c h e n Gleichung:

$$RT \ln \frac{p_\Delta}{p_0} = \sigma \cdot \frac{2v}{\Delta}$$

Für molekulare Schichten wird die Oberflächenspannung kleiner als normal, wobei der Betrag u für Äther z. B. 1,3 Cal ist. Um diese Größe vermindert sich das Potential. Die aus der Adsorptionsisotherme ermittelten q-Werte enthalten daher einen Fehler. Eine Abnahme des Dampfdruckes unter den aus der normalen Oberflächenspannung zu erschließenden Wert tritt nur auf, wenn sich in den Spalten zwischen den adsorbierten Schichten eine freie Oberfläche bildet. Bringt man zwischen zwei Schichten, die sich im Abstände β gegenüberstehen, ein Mol der Substanz, so wird dabei ein gewisser Arbeitsbetrag gewonnen, der sich berechnet zu $u' = \sigma \cdot \frac{2v}{\beta}$. Der Dampfdruck der Flüssigkeit im Spalt berechnet sich, wenn eine derartige freie Oberfläche vorliegt, aus:

$$RT \ln \frac{p_0}{p_\beta} = u' = \sigma \cdot 2 \cdot \frac{v}{\beta}$$

Für verschwindende Spaltbreite verschwindet u' . Das Gesamtpotential wird: $q + u' - u$. u' wird verschwindend klein in einem Gebiet, das etwa in der Mitte zwischen Siedepunkt und kritischer Temperatur des Adsorptivs liegt. Man kann daher bei den gewöhnlich untersuchten Druckbereichen die Wirkung der Capillarkondensation bei der Adsorption vernachlässigen.

Deutsche Gesellschaft für technische Physik.

Berlin, 8. Januar 1932.

Vorsitzender: Prof. Dr. M e y.

F. S k a u p y: „Temperaturstrahlung von Oxyden und Oxydgemischen, Kristallstrahlung und Korngrenzenstrahlung.“ (Nach Versuchen von Herrn H. H o p p e.)

Vortr. hat das Emissionsvermögen von reinen Oxyden und von Oxydgemischen bei hohen Temperaturen untersucht. Gemessen wurde die spektrale Verteilung des Emissionsvermögens innerhalb des sichtbaren Spektrums, seine Abhängigkeit von der Temperatur und von der Korngröße. Die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe des Nernstflecks. An reinen Oxyden wurden Al_2O_3 , Nd_2O_3 , SnO_2 und ZrO_2 untersucht. Bei allen reinen, weißen Oxyden wurden folgende Ergebnisse erzielt: Die Emission ist im roten Teil des Spektrums gering, sie ist stark im blauen; sie nimmt mit abnehmender Korngröße wesentlich ab. Im Gebiet hoher Emission ist das Verhältnis des Emissionsvermögens von grobem Korn zu dem von feinem Korn größer als bei kleinem Emissionsvermögen. CeO_2 entspricht bei niedriger Temperatur einem weißen Oxyd, es hat eine geringe Emission im Rot, eine hohe im Blau; aber bei höheren Temperaturen (1600°) kehrt sich das Verhältnis um. Von Oxydgemischen wurden untersucht $Al_2O_3-Cr_2O_3$, CeO_2-ThO_2 , $MgO-ZnO$. Im Gemisch $Al_2O_3-Cr_2O_3$ besteht lineare Abhängigkeit des Emissionsvermögens von der Temperatur. Mit steigendem Chromgehalt nimmt die Emission dieses Gemisches im Rot stark zu, während sie dagegen im Blau stark sinkt. Bei einem 5% Cr_2O_3 enthaltenden Gemisch beträgt z. B. die Emission bei 0,45 μ nur noch 60% der Emission von reinem Al_2O_3 . Auch bei reinem Cr_2O_3 sinkt die Strahlung im Blau stark. Das Emissionsverhältnis von grobem zu feinem Korn ist bei diesem Gemisch wie bei den reinen Oxyden im Blau größer als im Rot. Ähnlich verhalten sich die anderen Gemische. — Das Emissionsvermögen von Einkristallen wurde an Rubin und Saphir untersucht. Die Strahlung des Rubins nimmt zwischen 1100 und 1500° abs. mit der Temperatur zu, wie es analog bei den Absorptionsbanden bekannt ist. Weißer Saphir strahlt nicht. Ein nichtmetallischer Körper (Al_2O_3) strahlt also in Form eines Einkristalls nicht, während er in Form von feinem Pulver stark strahlt. Da ein Unterschied zwischen den beiden Formen nur im Dispersitätsgrad besteht, so wird dieser, speziell werden die Grenzen der Körner für die Strahlung verantwortlich gemacht. Die Strahlung wird daher „Dispersitätsstrahlung“ oder „Korngrenzenstrahlung“ genannt. Vortr. ist der Ansicht, daß an den Grenzen eines Kornes

²⁾ F. London u. M. Polanyi. Naturwiss. 18, 1099 [1930]; Ztschr. physikal. Chem. (B) 11, 222 [1930]. Eine Übersicht in der Theorie der Adsorption des Vortr. erscheint demnächst in den „Transactions of the Faraday Society“.