Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie
(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 30.

Ueber die Auffassung leuchtender Kohlenstoffflammen als trübe Medien.

(Eingegangen am 16. Nov. 1919.)

Von Hermann Senftleben und Elisabeth Benedict (Breslau).

Ueber die Natur leuchtender Kohlenstoffflammen (Kerze, Azetylenflamme usw.) besteht allgemein die Ansicht, daß in ihnen fester glühender Kohlenstoff in feinsten Verteilung vorhanden ist, d. h. daß solche Flammen ähnlich wie eine kolloide Lösung beschaffen sind. Danach müßten sich Kohlenstoffflammen in jeder, speziell in optischer Beziehung, wie eine solche verhalten, ein Schluß, der zwar öfter bei optischen Untersuchungen an Flammen ausgesprochen, aber unseres Wissens nie weiter wesentlich verfolgt worden ist. Anomalien, die uns bei Untersuchungen an Flammen in ihrem optischen Verhalten entgegentraten, veranlaßten uns, dieser Frage näherzutreten und eingehend zu untersuchen, in wie weit sich aus dem optischen Verhalten der Flammen Schlüsse auf ihre Konstitution ziehen lassen¹⁾. Die Verfolgung dieser Ansicht war nur unter der Voraussetzung möglich, daß es gelang, typische Eigenschaften kolloider Medien an der Flamme nachzuweisen. Bei zu diesem Zwecke angestellten Versuchen zeigte es sich, daß bei genügend intensiver Bestrahlung der Flamme zerstreutes Licht deutlich genug wahrnehmbar war, um Messungen seiner Intensität zu gestatten. [Figur 1]²⁾. Auch

zeigte das diffuse abgebeugte Licht, wie es der oben ausgesprochenen Ansicht entspricht, bestimmte Polarisationsseigenschaften, die sich ebenfalls mit genügender Genauigkeit meßbar verfolgen ließen. Um aus diesen Versuchen weitere Schlüsse ziehen zu können, war es nötig, diese Untersuchungen quantitativ bis ins einzelne durchzuführen und mittelst der bereits vorliegenden Theorie der Optik trüber Medien aus ihnen Aufschluß bezüglich der Konstitution der Flamme zu gewinnen.

Fig. 1

¹⁾ Betreffs der ganz ausführlichen experimentellen und theoretischen Behandlung dieses Problems vgl. Ann. d. Phys. 60, 297 (1919).

²⁾ Diese Figur stellt die Photographie einer Kerzenflamme dar, auf die das Licht einer Bogenlampe stark konzentriert ist. Betreffs objektiver Darstellungsmöglichkeit dieser und der im folgenden beschriebenen Beugungserscheinungen an der Flamme vgl. Physik. Zeitschr. 20, 282 (1919) und Zeitschr. f. physik. u. chem. Unterr. 32, 130—132 (1919).

Als leuchtende Kohlenstoffflamme benutzen wir bei unseren Versuchen stets die Flamme der Hefner-Kerze, da diese am leichtesten konstant zu halten und zu reproduzieren war. Zur Bestrahlung der Flamme erwies sich allein das Licht einer Bogenlampe genügend intensiv, um das sehr schwache abgebeugte Licht in meß-

barer Helligkeit zu erhalten. Die Intensitätsmessungen selbst wurden teils mit einem König-Martens'schen Spektralphotometer, teils mit einem Pyrometer nach Holborn-Kurlbaum ausgeführt, teilweise, wenn es sich um Untersuchungen der Polarisations-eigenschaften handelte, in Verbindung mit geeigneten Polarisations-einrichtungen; da es sich als nötig erwies, die Messungen in verschiedenen Richtungen zum einfallenden Strahl vorzunehmen, wurde die Apparatur drehbar aufgestellt.

Von den verschiedenen Eigenschaften des in der Flamme zerstreuten Lichtes haben wir zunächst die Intensität des Lichtes und seinen Polarisationsgrad in Abhängigkeit von der Richtung zum einfallenden Strahl gemessen. Durch weitere Messungen wurde der Verlauf der Intensität des unter einem konstanten Winkel abgelenkten Lichtes mit der Wellenlänge bestimmt, und schließlich deren Zusammenhang mit der Absorption der Flamme festgelegt.

Aus den erst genannten Messungen ergab sich, daß die Intensität des abgelenkten Lichtes sehr stark mit der Richtung variiert, und zwar mit wachsendem Winkel zwischen Beobachtungsrichtung und einfallendem Strahl beträchtlich zunimmt, z. B. bei einer Änderung des Winkels von 45° auf 140° um 300 Proz. Der Polarisationsgrad, d. h. der polarisierte Anteil des abgelenkten Lichtes, erreicht bei einem Beobachtungswinkel von ca. 90° zum einfallenden Strahl ein ausgeprägtes Maximum von ca. 86 Proz. und zeigt nach kleineren und größeren Winkeln hin einen steilen Abfall.

Was nun die Abhängigkeit der Intensität des abgelenkten Lichtes von der Wellenlänge anlangt, so zeigen die Messungen eine starke Zunahme der Intensität nach kürzeren Wellenlängen hin, und zwar steigt sie in einem Wellenlängenbereich von $0,700\mu$ bis $0,475\mu$ annähernd um ca. 150 Proz.

Ueber den Verlauf der Absorption der Flamme liegen bereits direkte Messungen im sichtbaren und ultraroten Spektralgebiet von A. Becker³⁾ und R. Ladenburg⁴⁾ vor, aus denen eine sehr starke Abhängigkeit des Absorptionsvermögens von der Wellenlänge, mit deren Zunahme es stark abnimmt, folgt. Ein ähnlicher Verlauf ergibt sich indirekt aus Strahlungsmessungen, die Lummer-Pringsheim⁵⁾

sowie F. Kurlbaum⁶⁾ an leuchtenden Flammen durchgeführt haben. Im Gegensatz hierzu zeigt die Kohle, die ja die lichtaussendenden Partikel in der Flamme bildet, im massiven Zustande im sichtbaren und angrenzenden ultraroten Spektralgebiet ein von der Wellenlänge fast unabhängiges Absorptionsvermögen⁷⁾. Da die Aufklärung dieser Diskrepanz im Verhalten desselben Stoffes ein wesentliches Ziel der vorliegenden Arbeit bildete, sahen wir uns veranlaßt, noch einmal selbst Messungen des Absorptionsvermögens mit möglichster Genauigkeit vorzunehmen. Wir waren in der Lage, vermittelst einer von uns vor einiger Zeit angegebenen Methode der Temperaturbestimmung leuchtender Kohlenstoffflammen⁸⁾, aus dem für die Hefner-Kerze ermittelten Temperaturwert und aus zu diesem Zwecke vorgenommenen Emissionsmessungen, das Absorptionsvermögen der Flamme zu bestimmen und gelangten dabei zu einem mit den obigen Angaben übereinstimmenden Ergebnis.

Es liegt nun nahe, das verschiedenartige Verhalten des Kohlenstoffs auf seine feine Verteilung in der Flamme zurückzuführen, d. h. anzunehmen, daß die Lichtfortpflanzung in der Flamme wesentlich durch die Beugung des Lichtes an den eingelagerten Kohlenstoffteilchen bestimmt ist m. a. W. daß die Flamme wie ein trübes Medium wirkt. Von diesem Gedanken ausgehend vergleicht bereits A. Becker⁹⁾, den von ihm gemessenen Verlauf des Absorptionsvermögens mit demjenigen, der aus der Annahme folgt, daß die Absorption von der diffusen Zerstreuung des Lichtes herrühre und diese dem Gesetz folge, das von Rayleigh für die Beugung des Lichtes an kleinsten nichtleitenden Teilchen aufgestellt worden ist. (Theorie des Himmelsblaus.) Er findet keine Übereinstimmung, da sich die Absorption in der Flamme nach Rayleigh umgekehrt proportional der vierten Potenz der Wellenlänge ändern müßte, während die Messungen einen Gang ergeben, der umgekehrt proportional der 1,4 Potenz der Wellenlänge ist. Der Grund für diese Unstimmigkeit ist in den für die Kohlenstoffteilchen in der Flamme nicht zutreffenden Voraussetzungen der Rayleigh'schen Theorie zu suchen. Um die Absorptionseigenschaften der Flamme erklären zu können, mußten wir

³⁾ F. Kurlbaum, Physik. Zeitschr. 3, 187 (1902).

⁷⁾ H. Senftleben u. E. Benedict, Ann. d. Phys. 54, 65 (1917).

⁸⁾ H. Senftleben und E. Benedict, Physik. Zeitschr. 19, 180 (1918).

⁹⁾ A. Becker, loc. cit.

³⁾ A. Becker, Ann. d. Phys. [4] 28, 1017 (1909).

⁴⁾ R. Ladenburg, Physik. Zeitschr. 7, 697 (1906).

⁵⁾ O. Lummer u. E. Pringsheim, Verhandl. d. Deutsch. physik. Ges. 3, 36 (1901).

also eine Theorie zu Grunde legen, deren Voraussetzungen mit dem hier vorliegenden Problem besser in Einklang gebracht werden konnten.

Die Lichtfortpflanzung in trüben Medien ist theoretisch unter den verschiedensten Gesichtspunkten behandelt worden, was Größenordnung, Gestalt, Lagerung und Material der eingelagerten Teilchen anlangt. Für den Fall, daß die eingebetteten Partikel kugelförmig und nicht zu dicht gelagert sind, hat G. Mie¹⁰⁾ eine allgemeine Lösung dieses Problems gegeben, indem er die Theorie der Beugung elektromagnetischer Wellen an kleinen Kugeln beliebigen Materials, die nur durch die optischen Konstanten (Brechungsquotient und Extinktionskoeffizient) des massiven Materials charakterisiert sind, durchführte. Diese Entwicklungen Mie's haben wir unseren Untersuchungen der optischen Eigenschaften leuchtender Flammen zu Grunde gelegt und damit also kugelförmige Gestalt und nicht zu dichte Lagerung der Kohlenstoffteilchen vorausgesetzt. Für die zu diesen Rechnungen notwendigen optischen Konstanten der Kohle benutzten wir einen Mittelwert der von uns für verschiedene Wellenlängen bestimmten Werte¹¹⁾, machten also die Annahme, daß die optischen Konstanten der Kohle im sichtbaren Spektralgebiet keinen wesentlichen Gang mit der Wellenlänge zeigen¹²⁾. Auf Grund dieser Theorie ist es bei Kenntnis des Durchmessers der beugenden Teilchen möglich, die Intensität des abgebeugten Lichtes in Abhängigkeit sowohl von der Wellenlänge als auch von der Richtung zum beleuchtenden Strahl zu berechnen und ebenso seine Polarisations-eigenschaften hinsichtlich ihres absoluten Wertes und ihrer Abhängigkeit von der Richtung festzulegen; andererseits ließen sich, wie oben bereits erwähnt, alle diese Größen mit genügender Exaktheit messen, um einen Vergleich mit der Theorie zu gestatten. Im Hinblick auf diese Theorie geht aus dem gemessenen Verlauf der Intensität in Abhängigkeit von der Richtung zunächst ohne weiteres hervor, daß der Durchmesser der beugenden Teilchen nicht klein gegenüber der Wellenlänge des Lichtes sein kann. Um ihn genauer festzulegen, haben wir mit verschiedenen angenommenen Werten dieses Durchmessers den Verlauf der Intensität

des abgebeugten Lichtes mit der Richtung zum einfallenden Strahl nach der Mie'schen Theorie berechnet und gefunden, daß bei einem Teilchendurchmesser von 175μ die berechneten und die gemessenen Werte innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Aus diesem Werte konnte ohne Zuhilfenahme weiterer Annahmen der Prozentsatz des polarisierten Anteils des abgebeugten Lichtes sowohl nach seinem absolutem Betrage als auch nach seiner Abhängigkeit von der Richtung berechnet und die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes festgelegt werden. Ein Vergleich mit den oben erwähnten Messungen dieser Größe führte zu befriedigender Übereinstimmung, sowohl was die Lage und den absoluten Wert des Maximums der Polarisation wie auch deren Verlauf mit der Richtung anlangt. Eine außerhalb der Fehlergrenzen liegende Abweichung zeigte sich nur bei sehr kleinen Beugungswinkeln und beruht möglicherweise auf einer zu weitgehenden Idealisierung bezüglich der Gestalt und Lagerung der Teilchen. Auf Grund des oben festgelegten Teilchendurchmessers ließ sich nun auch der Verlauf der Intensität des abgebeugten Lichtes mit der Wellenlänge theoretisch berechnen, und es zeigte sich, daß die experimentellen und theoretischen Ergebnisse qualitativ wie quantitativ miteinander in gutem Einklang stehen.

Was nun den Verlauf des Absorptionsvermögens der Flamme mit der Wellenlänge betrifft, so läßt sich dieser ebenfalls aus der Mie'schen Theorie berechnen und bei Benutzung der oben angegebenen Konstanten der Kohlenstoffteilchen ergab sich ein stark mit der Wellenlänge variierender Gang desselben, der auch quantitativ mit dem gemessenen übereinstimmt.

Aus den Werten des Absorptionsvermögens war es möglich die letzte noch nicht festgelegte Konstante der Flamme, nämlich die Zahl der Kohlenstoffteilchen pro ccm zu bestimmen; es ergab sich ein Wert von $9,8 \cdot 10^8$. Dieser Wert gestattet eine Berechnung des Reflexionsvermögens der Flamme, das hiernach nur wenige Prozent beträgt und dessen experimentelle Bestimmung zu Werten derselben Größenordnung führte.

Mit Hilfe der oben festgelegten Werte der Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit und ihres Durchmessers war es nun weiterhin möglich, die Dichte des Kohlenstoffs in der Flamme zu berechnen, wobei wir zu einem Ergebnis gelangten, das mit einem von A. Becker auf direktem

¹⁰⁾ G. Mie, Ann. d. Phys. 25, 377 (1908).

¹¹⁾ H. Senftleben u. E. Benedict, loc. cit.

¹²⁾ Diese Annahme ist, wie aus unseren Messungen hervorgeht, durchaus zulässig, da die hierdurch hervorgerufenen Vernachlässigungen gänzlich innerhalb der Fehlergrenzen der Untersuchungen bleiben.

Wege durch Messung der Rußabscheidung bestimmten Werte in befriedigendem Einklang steht.

Aus den hier wiedergegebenen experimentellen und theoretischen Ergebnissen geht hervor, daß das Verhalten der Flamme in der Tat dem eines kolloiden Mediums analog ist. Wie bei einem solchen sind auch die optischen Eigenschaften der Flamme durch die Beugung des

Lichtes an den fein verteilten Teilchen bedingt, eine Anschauung, durch die auch das oben erwähnte verschiedenartige Verhalten des Kohlenstoffs in der Flamme und in massivem Zustande seine Erklärung findet.

Breslau, im November 1919.

Physikalisches Institut der Universität.

Die automatisch registrierende Sedimentiervorrichtung und ihre Anwendung auf einige kolloidchemische Probleme.

Von Sven Odén (Upsala).

(Eingegangen am 18. Juli 1919.)

1. Einleitung.

Vor einigen Jahren wurde in dieser Zeitschrift¹⁾ eine Methode angegeben, um die Verteilung der Teilchen in Suspensionen zu bestimmen, d. h. die Teilchenmenge — in Zahl oder Gewicht ausgedrückt — innerhalb der verschiedenen Radiengrößen der als sphärisch gedachten Teilchen einer Suspension festzustellen.

Die experimentell zu lösende Aufgabe bestand darin, die Sedimentationsgeschwindigkeit durch kontinuierliches Wägen der auf eine hineingehängte, dünne Platte niederfallenden Teilchen zu messen, somit das zu verschiedenen Zeiten gebildete Sediment in seiner Abhängigkeit von der Zeit zu bestimmen.

Aus der auf diese Weise experimentell ermittelten, als „Fallkurve“ oder vielleicht zweckmäßiger „Akkumulationskurve“ bezeichneten Funktion, $P(t)$, gelang es durch recht einfache mathematische Transformationen die „Verteilungskurve“ (dem Gewicht nach) oder die „Häufigkeitskurve“ (der Teilchenzahl nach) zu erhalten.

Die Nachteile dieser ersten Anordnung lagen teils in der umständlichen und beschwerlichen Handhabung des Apparats sowie hier und da kleineren Mängeln, teils darin, daß die Zeitbestimmungen durch direkte Beobachtung erfolgten und man somit genötigt war, lange Zeiten hindurch zu warten, bis beim Kontaktschluß ein Aufleuchten der Glühbirne stattfand. Dank reichlicher Unterstützung seitens der Kgl. Regierung war es mir in den letzten Jahren möglich, diesen Mängeln durch systematische Verbesserungen abzuweichen, sowie die ganze Anordnung automatisch einzurichten.

Die Fehler in der Ermittlung der Akkumulationskurve sind dadurch bedeutend ver-

mindert und die ganze Arbeitsweise ist exakter geworden.

Die Verwendung des Apparats geschah anfänglich auf dem Gebiete der mechanischen Bodenanalyse und geologischen Bodenkunde. Interessenten hierfür verweise ich auf meine diesbezüglichen Publikationen²⁾.

Durch die Arbeiten des letzten Jahres habe ich aber die Zweckmäßigkeit der Anordnung für das Studium verschiedener chemischer und kolloidchemischer Probleme eingesehen, und zwar nicht nur zur Ermittlung von Verteilungskurven, sondern indirekt zum Studium der Bildung und Struktur der Niederschläge, der elektrischen Kolloidsynthese, des Koagulationsmechanismus, der Stabilitätsbedingungen sowie zur allgemeinen Messung der Geschwindigkeitsreaktionen gewisser chemischer Systeme.

Aus dem ziemlich umfangreichen Versuchsmaterial soll hier als vorläufige Mitteilung ein Auszug gegeben werden. Es ist nämlich noch ein Nachteil dabei vorhanden, indem die Bearbeitung des experimentellen Materiales in mathematisch-exakter Weise mit einer ziemlich mühevollen Arbeit verbunden ist. Ich sehe mich daher genötigt, vorläufig durch Ueberschlagsrechnungen sowie graphische Lösungen einige Resultate vorzulegen, muß aber das Beobachtungsmaterial und die exaktere mathematische Bearbeitung sowie etwaige Korrekturen für spätere Publikationen reservieren.

Bezüglich der mathematischen Behandlung verweise ich auf meine frühere Abhandlung in dieser Zeitschrift, wenngleich es bisweilen zum besseren Verständnis im folgenden notwendig erscheint, auf das dort Mitgeteilte zurückzugreifen.

²⁾ „Studien über Tone I—V“ in Bull. of the geological institution (Upsala 1917–1919); Proc. of the Roy. Soc. of Edinburgh 36, 219 (1917); Intern. Mitt. f. Bodenkunde 5, 257 (1915), 9, 301 (1919)

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 18, 33—48 (1916).