**9. Spektrophotometrische Untersuchung
der Opaleszenz eines einkomponentigen Stoffes
in der Nähe des kritischen Zustandes;
von W. H. Keesom.**

§ 1. Für die in der Nähe eines kritischen Zustandes eines ein- oder mehrkomponentigen Stoffes auftretende Opaleszenz¹⁾ liegen Erklärungsversuche vor 1. von Konowalow²⁾, der dieselbe auf Kondensation rund substantiellen Kernen (Staub) zurückführt, deren Zahl nicht vom thermodynamischen Gleichgewicht abhängig ist; 2. von Donnan³⁾, der annimmt, daß kleine Flüssigkeitstropfen noch eine positive Oberflächenspannung zeigen und daher stabil sein können in einem Gebiet, wo Koexistenz mit flachem Meniskus nicht mehr möglich ist; 3. von Smoluchowski⁴⁾, der die Opaleszenz aus durch die Molekularbewegung bedingten von den Boltzmann-Gibbs'schen statistischen Prinzipien beherrschten Dichteunterschieden zu erklären sucht. Letztere Hypothese wurde in diesen Annalen in einer besonders schönen Weise von Einstein⁵⁾ ausgearbeitet. Am Ende der betreffenden Abhandlung hebt dieser Forscher das große Interesse einer quantitativen experimentellen Untersuchung dieser kritischen Opaleszenz hervor. Es dürfte dementsprechend angebracht sein, für die Leser dieser Annalen die von Hrn. Prof. Kamerlingh-Onnes und mir schon im Jahre 1908 erhaltenen Resultate kurz zusammenzufassen.⁶⁾

Das von Äthylen von ungefähr kritischer Dichte bei einigen gemessenen Temperaturen bis $2,35^{\circ}$ über der kritischen senk-

1) Zuerst erwähnt von M. Avenarius, Ann. Phys. Chem. 151. p. 306. 1874.

2) D. Konowalow, Ann. d. Phys. 10. p. 360. 1903.

3) F. G. Donnan, Chem. News. 90. p. 139. 1904.

4) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. 25. p. 205. 1908.

5) A. Einstein, Ann. d. Phys. 33. p. 1275. 1910.

6) Einen ausführlichen Bericht in Comm. fr. the phys. Lab. of Leiden Nr. 104, stellen wir Interessenten gern zur Verfügung.

recht zum einfallenden unpolarisierten Lichtbündel zerstreute Licht wurde in einem lichtstarken mit Okularspalt versehenen

Fig. 1.

Hilgerschen Spektroskop verglichen mit einem von derselben Lichtquelle ausgehenden durch Spiegel auf den Spalt des Spektroskopen geworfenen und durch polarisierende Prismen

meßbar geschwächten Lichtbündel. Die experimentelle Anordnung wird, was den Hauptsachen betrifft, aus Fig. 1 deutlich sein.

Diese Messungen ergaben erstens für die Abhängigkeit der Intensität des zerstreuten Lichtes in einem bestimmten kleinen Wellenlängenbereich (in der Nähe der D -Linie) von der Temperatur folgende Tabelle.

Tabelle I.

t	$i_{D,t}$	t	$i_{D,t}$
13,53°	0,190	11,61°	1
12,54	0,337	11,42	2,61
11,86s	0,671	11,24	6,11

Die kritische Temperatur des verwendeten (nicht ganz reinen) Äthylens war 11,18° C. Für diese relative Messungen ist $i_{D,t}$ für $t = 11,61^\circ$ gleich 1 gesetzt.

Diese Messungsergebnisse werden in Fig. 2 durch die ausgezogene Kurve dargestellt.¹⁾

In erster Annäherung und nicht zu dicht an der kritischen Temperatur heran, ist $i_{D,t}$ umgekehrt proportional dem Unterschied von der Beobachtungstemperatur und der kritischen anzusetzen. Die von diesem Gesetz geforderten Werte sind in Fig. 2 durch die gestrichene Kurve angegeben. Wiewohl Abweichungen vorliegen, sind diese doch viel kleiner als die Abweichungen von einer Beziehung $i_{D,t}$ proportional $(T - T_k)^2$.

Die von uns gefundene Temperaturabhängigkeit ist die von der Smoluchowskischen Hypothese verlangte, während dagegen die Konowalowsche Proportionalität mit $(T - T_k)^2$ verlangen würde (die Donnansche ist nicht so weit quantitativ ausgearbeitet). Unsere Messungen sprechen also zugunsten der Smoluchowskischen Hypothese und verleihen ihr eine quantitative experimentelle Basis.²⁾

1) Eine ähnliche Kurve erhielt F. B. Young, Phil. Mag. (6) 20. p. 793. 1910, seitdem für Äther durch Vergleichung des durch dasselbe in der Nähe des kritischen Zustandes zerstreuten Lichtes mit dem von Milch-Wassermischungen verschiedener Konzentration zerstreuten Licht.

2) Es ist als wahrscheinlich zu betrachten, daß die Donnanschen Tröpfchen sich auf denselben Grund wie die Smoluchowskischen Dichte-

Zweitens ergab sich für das Verhältnis in dem Licht von zwei verschiedenen Wellenlängen, die den Fraunhoferschen Linien D und F entsprechen, in einer Richtung senkrecht

Fig. 2.

zum einfallenden unpolarisierten Lichtbündel bei einer selben Temperatur zerstreut wurde, folgende Tabelle.

unterschiede zurückführen lassen werden, und daß daher die Ausarbeitung der Donnanschen Hypothese zu denselben quantitativen Verhältnissen führen würde (vgl. V. Rothmund, Zeitschr. physik. Chem. **63**. p. 54. 1908; K. v. Wesendonck, Verh. d. D. Physik. Ges. **10**. p. 483. 1908).

Tabelle II.

t	$r_{F:D,t}$	t	$r_{F:D,t}$
13,59°	2,00	11,68°	1,66
12,54	2,01	11,43	1,18
11,85s	1,85		

Der Unterschied des für die beiden höchsten Temperaturen gefundenen Wertes vom Wert $\lambda_D/\lambda_F = 2,13$, der durch die Rayleighsche Theorie der Lichtzerstreuung durch Teilchen, die klein sind gegen die Wellenlänge, gefordert wird, könnte vielleicht von kleinen von der experimentellen Anordnung herührenden Korrekturen, die zeiten unserer Messungen wegen Zeitmangel nicht ausgewertet werden konnten, noch aufgehoben werden.

Aus der Tab. II läßt sich schließen, daß das Äthylen bei der kritischen Dichte bei und unterhalb 0,7° über der kritischen Temperatur sich optisch als ein disperses System verhält, dessen Dispersitätsgrad kleiner ist als der eines Mediums, in dem lichtzerstreuende Teilchen distribuiert sind, die im Sinne der Rayleighschen Theorie klein sind gegen die Lichtwellenlänge.

Behufs Auswertung der in der Tab. II enthaltenen experimentellen Daten wäre eine theoretische Untersuchung erwünscht, inwieweit auf Grund der Smoluchowskischen Hypothese innerhalb eines einkomponentigen Stoffes in der Nähe seines kritischen Zustandes eine Länge (etwa ein mittlerer Durchmesser des von gewissen Molekülgruppierungen eingenommenen Raumes) anzuweisen ist, die für die Farbe des zerstreuten Lichtes in analoger Weise maßgebend ist wie die lineare Abmessungen der lichtzerstreuenden Teilchen in einem dispersen zweiphasigen System.

Drittens haben wir bei einer Temperatur eine sehr vorläufige Messung der absoluten Intensität des zerstreuten Lichtes gemacht, indem wir dasselbe mit dem von einem Silberspiegel reflektierten Licht verglichen.

Wir leiteten aus jener Messung ab, daß bei 11,93° die Menge des von 1 cm³ Äthylen senkrecht zur Einfallrichtung pro Öffnungswinkel 1 zerstreuten Lichtes der Wellenlänge D :

s_D , gleich 0,0007 ist, wenn die Menge des einfallenden (unpolarisierten) Lichtes = 1.¹⁾

§ 2. Behufs der Vergleichung des zuletzt genannten Resultates mit der Smoluchowskischen Hypothese, war es nötig, aus dieser den Wert des Zerstreuungskoeffizienten s abzuleiten. Bei dieser Ableitung²⁾, die von mir durchgeführt wurde, wurde das Volumen (1 cm^3) verteilt gedacht in gleich großen Volumenelementen, deren jedes eine große Zahl Moleküle enthält, aber dennoch klein ist gegen die Lichtwellenlänge, und zwar so, daß der Zustand innerhalb eines Volumenelementes, was die optischen Eigenschaften betrifft, überall gleich angenommen werden darf. Der Zustand eines jeden Volumenelementes ist vom mittleren Zustand verschieden, es möge der Unterschied durch $\Delta\mu$ (μ = Brechungsindex) charakterisiert werden. Den Arbeiten von Rayleigh³⁾ oder Lorenz⁴⁾ ist gleich zu entnehmen, daß die Menge des Lichtes, das wegen diesem Unterschied $\Delta\mu$ von einem Volumenelement senkrecht zum einfallenden Licht pro Öffnungswinkel 1 zerstreut wird, gegeben wird durch

$$\frac{2\pi^2 S^2}{\lambda^4} \left(\frac{\Delta\mu}{\mu_0} \right)^2,$$

wenn die Menge des unpolarisierten einfallenden Lichtes = 1 angenommen ist und

S = die Größe des Volumenelementes,

λ = die Wellenlänge im Medium mit dem mittleren Brechungsindex μ_0 .

Dabei ist Kohärenz zwischen den verschiedenen Teilen von S angenommen. Daß dieses nicht mehr statthaft ist, wenn dem

1) Bei der Diskussion dieser Messung macht der Umstand, daß der Silberspiegel, der in einem Glasrohr aufgeschlossen war, das so nahe möglich dem Äthylrohr gleich und gleich montiert war, von Luft atmosphärischen Druckes, also von anderem Brechungsindex wie der des Äthylens umgeben war, eine Schwierigkeit. Wir würden einer neuen Diskussion entsprechend jetzt das Resultat auf $s_D = 0,0008$ anschlagen.

2) H. Kamerlingh Onnes u. W. H. Keesom, Comm. fr. the phys. Lab. Leiden Nr. 104b. p. 27, Fußn. 1. 1908. Dem Wunsch von Hrn. Prof. Einstein entsprechend wird die da gegebene Ableitung hier etwas ausführlicher dargestellt.

3) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) 12. p. 86—88. 1881.

4) L. Lorenz, Oeuvres Scientifiques 1. p. 496.

kritischen Zustand dichter genähert wird, ist der Grund für das allmähliche Abweichen vom Rayleighschen Blau.

Das von 1 cm^3 zerstreute Licht wird dann

$$s = \frac{2 \pi^2}{k \lambda^4} \frac{\overline{(\Delta \mu)^2}}{\mu_0^2},$$

k = die Zahl der Volumenelemente in 1 cm^3 .

Aus

$$\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2} = \text{konst. } \varrho \quad (\varrho = \text{Dichte})$$

ergibt sich

$$\frac{\Delta \mu}{\mu_0} = \frac{(\mu_0^2 - 1)(\mu_0^2 + 2)}{6 \mu_0^2} \delta, \quad \text{wo } \delta = \frac{\Delta \varrho}{\varrho}.$$

Mit¹⁾

$$\overline{\delta^2} = - \frac{R_T T}{\nu v_0^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_0},$$

R_T = die Gaskonstante für 1 g der Substanz,

T = die Temperatur,

ν = die Zahl der Moleküle in 1 Volumenelement,

v_0 = das mittlere spezifische Volumen,

$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_0$ = den Wert von $\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)$ für v_0 ,

folgt dann, indem wir mit Einstein R_M die Gaskonstante für das Grammolekül, N die Zahl der Moleküle im Grammolekül, und λ_{vak} die Lichtwellenlänge im Vakuum einführen:

$$s = \frac{\pi^2}{18 N \lambda_{\text{vak}}^2} \cdot (\mu_0^2 - 1)^2 (\mu_0^2 + 2)^2 \frac{R_M T}{v_0 \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_0}.$$

Die Größe des Volumenelementes hat sich aus diesem Resultat herausgehoben.

Diese Formel stimmt genau mit der Einsteinschen (17b) l. c. p. 1294, bis auf den Faktor 2, was davon herrührt, daß Einstein das einfallende Licht als polarisiert annimmt.

Behufs der numerischen Rechnung wurde $(\partial p / \partial v)_0$ für ein gewisses Gebiet rund dem kritischen Punkte entwickelt in

$$\frac{p_0}{v_0 T_0} v_{11} (T - T_k),$$

wo

$$v_{11} = \frac{\partial^2 v}{\partial v \partial t} \quad \text{für } t = 1, \quad v = 1$$

1) M. v. Smoluchowski berechnete l. c. schon $[\delta]$.

(p , v , t reduzierter Druck, Volumen, Temperatur) = -10 der Berechnung von Verschaffelt¹⁾ entlehnt wurde.

Wir erhielten für unseres Äthylen für $11,93^{\circ}\text{C}$. ($T - T_k = 0,75$): $s_D = 0,00075$.²⁾

Die hier gefundene Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert, die übrigens eine Erhärtung durch mehr und genauere Messungen erwünscht läßt, dürfte neben der umgekehrten Proportionalität von $i_{D,t}$ mit $T - T_k$ als eine wichtige Stütze der Smoluchowskischen Hypothese angesehen werden.

Leiden, Physik. Inst. d. Univ.

1) J. E. Verschaffelt, Comm. fr. the phys. Lab. Leiden Suppl. Nr. 6. 1903.

2) Eine jetzt ausgeführte Kontrollberechnung, für welche u. a. p_{11} für den Punkt, wo in der speziellen empirischen ungestörten Zustandsgleichung V s. 1 für Kohlensäure $\partial p / \partial v = 0$, $\partial^2 p / \partial v^2 = 0$ (H. Kamerlingh-Onnes und Frl. T. C. Jolles, Comm. Leiden Suppl. Nr. 14 § 2), $= -10,1$ berechnet wurde, ergab $0,00079$.

(Eingegangen 12. Mai 1911.)