

**ZUR THEORIE  
DER STRÖMUNGSDOPPELBRUCHUNG**

VON

**A. PARIS**

---

TARTU (DORPAT) 1929

---

**C. Mattiesen, Tartu (Dorpat).**

1. Es ist zuerst von Diesselhorst, Freundlich und Leonhardt<sup>1)</sup> darauf hingewiesen worden, dass manche kolloide Lösungen, wie  $V_2O_6$ -Sol, unter gewissen Bedingungen optische Anisotropie zeigen. Dank dem Verfahren der Röntgenanalyse, das von Debye und Scherrer<sup>2)</sup> ausgearbeitet worden ist, sind wir zu der Überzeugung gelangt, dass die optische Anisotropie der kolloiden Systeme mit der kristallinen Gestalt oder, allgemein ausgedrückt, mit der nichtkugeligen Form der Solteilchen eng verknüpft ist. Die Teilchen solcher Sole orientieren sich unter gewissen Bedingungen regelmässig, und bei einer regelmässigen Orientation von Teilchen von nichtkugeliger Form tritt Doppelbrechung zutage<sup>3)</sup>.

Die regelmässige Orientation der Teilchen im Sol kann unter gewissen Konzentrationsbedingungen von selbst entstehen, unter dem Einfluss eines elektrischen und magnetischen Feldes, oder aber dadurch hervorgerufen werden, dass man das Sol regelmässig strömen lässt. Eine durch Strömen oder Fliessen des Sols hervorgerufene Doppelbrechung bezeichnet man als Strömungs- oder Fliessdoppelbrechung.

2. Was die Theorie der Fliessdoppelbrechung anbetrifft, so sind die hydrodynamischen Kräfte der fliessenden Flüssigkeit herangezogen worden, um dieser Erscheinung eine Erklärung zu geben. So sagen Diesselhorst und Freundlich<sup>4)</sup>: „lässt man etwa das Sol in einem Kapillarrohr fliessen, wobei sich infolge der Reibung Stromschichten von verschiedener Geschwindigkeit bilden, so stellen sich die Teilchen ihrer Länge nach in die Richtung der Stromlinien und ein Stück des fliessenden Sols mit den gitterförmig angeordneten Teilchen verhält sich bezüglich seiner Doppelbrechung wie ein optisch einachsiger Kristall, dessen optische Achse der Längsachse der Teilchen parallel ist“. Wenn dies bei vielen Versuchsergebnissen zweifelsohne als Hauptfaktor

bei dem Zustandekommen der Strömungsdoppelbrechung angesehen werden kann, so müssen wir doch bemerken, dass neben der hydrodynamischen Erklärung der Grösse der Strömungsdoppelbrechung auch andere Kräfte herangezogen werden müssen, die bei der genannten Erscheinung hervortreten können.

In einer interessanten Arbeit über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Merkurisalicylsäure haben Berkman und Zocher<sup>5)</sup> die Abhängigkeit der Strömungs- oder Fliessdoppelbrechung von der Fliessgeschwindigkeit untersucht. Es hat sich ergeben, dass mit steigender Fliessgeschwindigkeit die Fliessdoppelbrechung ein stetiges Anwachsen zeigt. Es ergab sich weiter, dass die Konzentration des Sols auf die Fliessdoppelbrechung einen starken Einfluss ausübt. Verfolgt man aber die Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Fliessgeschwindigkeit bei höheren Konzentrationen, so ist zu sehen, dass mit steigender Fliessgeschwindigkeit die Doppelbrechung zunächst zu- und dann merkwürdigerweise abnimmt. Berkman und Zocher schreiben diesen Umstand einer Strukturveränderung zu, die durch starkes Strömen hervorgerufen wird, welche letzteres infolgedessen auf die Fliessanisotropie verringernd wirkt. Im folgenden versuchen wir zur Erklärung der Veränderung der Doppelbrechung durch die Fliessgeschwindigkeit die elektrischen Kräfte heranzuziehen, die beim Fliessen der Flüssigkeit entstehen können.

3. Es ist von J. Elster<sup>6)</sup> gezeigt worden, dass beim Fliessen eines Wasserstrahls über eine Platte aus isolierender Substanz (Glas) ziemlich grosse Potentialdifferenzen entstehen können. Für den Elster'schen Effekt ist besonders kennzeichnend, dass die Potentialwerte stark zunehmen mit der Abnahme des Winkels, unter welchem der Flüssigkeitsstrahl die Platte trifft. Je mehr sich die Bewegung des Wasserstrahls einer tangentialen Bewegung, einem Gleiten nähert, um so grösser ist der Elster'sche Effekt.

Ausser diesem Neigungswinkel der Platte zu der Richtung des Wasserstrahls hängt die Grösse der entstehenden elektromotorischen Kraft von der Geschwindigkeit des Wasserstrahls ab. Es hat sich herausgestellt, dass die Grösse der elektromotorischen Kraft ( $E$ ) in quadratischer Abhängigkeit zu der Wasserstrahlgeschwindigkeit steht, und zwar

$$E = av^2 \quad (1)$$

wo  $a$  eine Konstante bedeutet und  $v$  die Geschwindigkeit des Wasserstrahls ist.

Andererseits wissen wir, dass die Teilchen in einem stabilen Sol keine indifferente Gebilde darstellen, sondern dass zwischen den Teilchen Kräfte herrschen, die als elektrisch angesehen werden können. Als Beweis für das Vorhandensein solcher Kräfte dient das Verhalten der kolloiden Systeme im elektrischen oder magnetischen Felde, und ebenso auch die freiwillige Strukturbildung in manchen Solen, wie das z. B. Zocher<sup>7)</sup> in konzentrierten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Solen festgestellt hat. Dies alles in Betracht ziehend ist anzunehmen, dass das beim Fliessen des Sols entstehende elektrische Feld nicht ohne Einfluss auf die Solteilchen bleibt, insbesondere bei hohen Fliessgeschwindigkeiten und bei einer gewissen Grösse des  $\zeta$ -Potentials des Kolloidteilchen.

4. Das Fliessen des Sols kann unter Umständen nicht nur eine orientierende Wirkung auf Solteilchen ausüben, sondern es kann auch eine aggregierende bzw. koagulierende Wirkung hervorbringen. Freundlich und Kroch<sup>8)</sup> haben gezeigt, dass die durch Rühren hervorgerufene Koagulation, oder die sogenannte mechanische Koagulation, mit dem Quadrat der Rührgeschwindigkeit steigt. Wo. Ostwald<sup>9)</sup> hat für eine solche Koagulation die elektrischen Kräfte verantwortlich gemacht. Es ist wohl anzunehmen, dass wir auch beim Fliessen des Sols mit einer solchen Koagulation bzw. Aggregation zu rechnen haben, und dass dieselbe mit zunehmender Fliessgeschwindigkeit mehr und mehr hervortritt und zuletzt die orientierenden Kräfte zu überwiegen beginnt. Da die Aggregation bzw. Koagulation mit einer Abnahme der Teilchenzahl verknüpft ist, so ist unter bestimmten Bedingungen die Abnahme der Grösse der Strömungsdoppelbrechung im Falle der Anisotropie des Sols selbstverständlich, und da die Grösse der mechanischen Koagulation in quadratischer Abhängigkeit zu der Fliessgeschwindigkeit steht, so ist wohl anzunehmen, dass auch die verringerte Wirkung des Fliessens auf die Grösse der Fliessdoppelbrechung sich in derselben Abhängigkeit befindet.

Wir besitzen leider nur eine kleine Anzahl von Ergebnissen exakt ausgeführter Versuche, und es ist deswegen nicht möglich, die mathematische Seite der Fliessanisotropie eingehender zu untersuchen. Immerhin scheint mir doch schon auf Grund der Ergebnisse, welche Berkman und Zocher<sup>5)</sup> in ihrer Arbeit

angeführt haben, dass die Abhängigkeit der Grösse der Doppelbrechung von der Fliessgeschwindigkeit sehr einfach ausgedrückt werden kann.

Angenommen, dass die orientierenden Kräfte (im einfachsten Falle als hydrodynamische Kräfte betrachtet) in einfacher Abhängigkeit zu der Fliessgeschwindigkeit stehen und diejenigen der aggregierenden bzw. koagulierenden Wirkung, dem Elster-Effekt bzw. der mechanischen Koagulation gemäss, in quadratischer Abhängigkeit zu der Fliessgeschwindigkeit, so können wir bei Annahme eines monodispersen Systems, mit gleicher Gestalt der Teilchen, gleichem Werte des  $\zeta$ -Potentials u. a., für die Grösse der Fliessedoppelbrechung eine Annäherungsgleichung aufstellen in der Form

$$\Delta = k_1 v - k_2 v^2 \quad (2)$$

Streng genommen sind  $k_1$  und  $k_2$  keine Konstanten, sondern sie stellen eine Funktion von Gestaltcharakteristik,  $\zeta$ -Potential und Dispersität des Systems dar.

Zur Illustrierung der Anwendbarkeit dieser Gleichung sei dieselbe auf die Auswertung der  $\Delta$ -Werte einer Versuchsreihe von Berkman und Zocher angewandt.

Tabelle

$$k_1 = 2.5; k_2 = 0.95$$

v in ccm	$\Delta$ beob.	$\Delta$ berechn.
0.50	1.0	1.01
0.83	1.52	1.42
1.09	1.59	1.60
1.24	1.64	1.64
1.66	1.66	1.63

Es ist begreiflich, dass bei einer solchen Abhängigkeit die Fliessedoppelbrechung bei höheren Fliessgeschwindigkeiten abnehmen kann. Leider sind aber in der genannten Arbeit keine Zahlenwerte für einen solchen Fall angeführt, sondern die Versuchsergebnisse sind nur graphisch dargestellt.

Tartu (Dorpat),  
Physikalisch-chemisches Laboratorium  
der Universität.

### Literaturverzeichnis.

1. H. Diesselhorst, H. Freundlich u. W. Leonhardt, Elster-Geitel-Festschrift, S. 453 (1915).
  2. P. Debye u. P. Scherrer, Phys. Zeitschr. *17*, 277 (1916);  
P. Scherrer, Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen *98* (1918);  
P. Scherrer in Zsigmondy, Kolloidchemie, 3. Aufl. (1920), 387.
  3. H. Zocher, Zeitschr. f. phys. Ch. *98*, 293 (1921).
  4. H. Diesselhorst u. H. Freundlich, Physik. Zeitschr. *16*, 422 (1915).
  5. S. Berkman u. H. Zocher, Koll.-Zeitschr. *42*, 309, 322 (1927).
  6. J. Elster, Wied. Ann. *6*, 553 (1879).
  7. H. Zocher, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie *147*, 91 (1925).
  8. H. Freundlich u. H. Kroch, Zeitschr. f. phys. Ch. *124*, 155 (1926).
  9. Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. *41*, 71 (1927).
-