

Chromatische Suspensionen von löslicher Stärke in Benzol.

Von Koichi SATO.

(Eingegangen am 11. October, 1941.)

Vor einem halben Jahrhundert wurde von C. Christiansen ein sehr interessanter Versuch angestellt, in welchem disperse Systeme reine schöne und mannigfaltige Farben zeigten, ohne dass die disperse Phase oder das Dispersionsmittel selbst eine ausgesprochene selektive Absorption im sichtbaren Spektrum zeigte. Bringt man das farblose Glaspulver (oder Pulver von NaCl)⁽¹⁾ in eine Flüssigkeit, die annähernd denselben Brechungsexponenten wie Glas hat, so erscheint das System gefärbt. Diese hübschen Erscheinungen werden nicht nur in den Suspensionen von Pulver, sondern auch in Emulsionen, die "Chromatische Emulsionen" genannt werden,—z.B. in der Emulsion von Glycerin in einem Gemisch von Aceton und Benzol mit Nitrozellulose als Emulgator (Bodroux, Holmes und Cameron)⁽²⁾—beobachtet.

In den vorliegenden Versuchen wurde gefunden, dass die Suspensionen von löslicher Stärke in Mischungen von Benzol und Schwefelkohlenstoff auch eine chromatische Suspension darbieten, wobei die Beziehung zwischen den Brechungskoeffizienten von Stärke und der Wasser-

(1) Wo. Ostwald, *Licht und Farbe in Kolloiden*. 1924; E. Knudsen, *Kolloid-Z.*, **66** (1934), 257; W. Geffcken, *Kolloid-Z.*, **86** (1939), 55.

(2) W. Clayton, *The theory of emulsions and their technical treatment*. third. ed. 1937.

dampfsorption aufgesucht wurde. Zur Feststellung einer allgemeinen Regel in den chromatischen Suspensionen wurde die Erscheinung auch an den Suspension von Glaspulver in Benzol mit geringer Menge von Äthylalkohol in Betracht gezogen.

Chromatische Suspensionen mit Glaspulver. Als Versuchsmaterial wurde Terexglas (Mazda) verwendet, indem man es zuerst im Mörser so fein wie möglich pulversierte, und dann die Glaspulver in den Exikator mit konz. H_2SO_4 legte bis sie ganz getrocknet waren. Wie man es in der Mineralogie tut, wurde der Brechungskoeffizient des Glaspulvers sowohl mittels der Immersionsmethode als auch mittels der Dispersionsmethode bestimmt, wobei man einen Monochromator (Leitz) als Lichtquelle verwendete. Der Brechungskoeffizient des Glaspulvers war $n_D = 1.484$, mit der Dispersion von $n_F - n_C = 0.007$ ($20^\circ C$). Man bereitete nun eine Reihe Mischungen von Benzol und Äthylalkohol in Gläsern aus folgenden Zusammensetzungen: 100, 90, 87.5, 85, 82.5, 80, 70, 60% in Volumenkonzentration an Benzol. Tat man je 1 g. vom Glaspulver in diese Mischungen hinein, so traten die verschiedenen Farben in Erscheinung, wie in Tab. 1. gezeigt ist.

Tabelle 1.

Nr.	Benzol (ccm.)	Alkohol (ccm.)	Zerstreuungsfarbe	Durchgelassene Farbe
1	10	0	Blau, wie Tabaksrauch	—
2	9	1	Violettblau	Orange
3	8.75	1.25	Violett	Gelb
4	8.5	1.5	Rotviolett	Grün
5	8.25	1.75	Rot	Hellblau
6	8	2	Orange	Tiefblau
7	7	3	Gelb	
8	6	4	Weiss	

Die Messung des Brechungsvermögens der verwendeten Flüssigkeiten erfolgte im Refraktometer von Abbe bei $20^\circ C$. Dieses Instrument gestattet bekanntlich neben dem Brechungsindex n_D der untersuchten Flüssigkeiten zugleich auch dessen Dispersion $n_F - n_C$ zu bestimmen.

In Tabelle 2 sind die auf diese Weise bestimmten Brechungskoeffizienten und die Dispersion angegeben.

Tabelle 2.

Nr.	Benzol (ccm.)	Alkohol (ccm.)	Brechungskoeffizient (n_D)	Dispersion ($n_F - n_C$)
1	10	0	1.501	0.017
2	9	1	1.489	0.016
3	8.75	1.25	1.485	0.016
4	8.5	1.5	1.481	0.016
5	8.25	1.75	1.478	0.015
6	8	2	1.474	0.015
7	7	3	1.461	0.014
8	6	4	1.447	0.013

Wenn man das violett erscheinende System erwärmt, so variiert die Farbe von violett zu rot bzw. orange.

Ganz ähnliche Erscheinungen wurden auch in folgenden Systemen beobachtet; nämlich in den Suspensionen von Terexglas (1) in Benzol-Chloroform, (2) in Benzol-Tetrachlorkohlenstoff, (3) in Pyridin-Äthylalkohol, (4) in Toluol, (5) in Xylol, und (6) in CS_2 -Äthylalkohol; auch in den Suspensionen von Fluoritspulver in Methylalkohol-Benzol traten diese Erscheinungen auf.

Die Brechungskoeffizienten von Glycerin oder Paraffinöl sind denen von Xylol oder Toluol sehr ähnlich, die Terexglasplaster zeigen indessen darin keine Farbenerscheinungen.

Chromatische Zerstreuung in den Suspensionen von Stärke und ihre Beziehung zu Wasserdampfsorption. Man mischte Schwefelkohlenstoff mit Benzol in folgenden Volumprozenten: 50, 40, 30, 20, 10, 0, an CS_2 . Mittels eines Refraktometers von Abbe wurden die Brechungskoeffizienten dieser Flüssigkeiten bei 20°C. bestimmt, wobei auch die Dispersion festgestellt wurde. Tab. 3 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 3.

Nr.	Benzol (ccm.)	CS_2 (ccm.)	Brechungskoeffizient (n_D)	Dispersion ($n_F - n_C$)
1	10	0	1.501	0.017
2	9	1	1.514	0.018
3	8	2	1.527	0.020
4	7	3	1.540	0.022
5	6	4	1.553	0.024
6	5	5	1.567	0.026

Setzt man je 1 g. von gut getrockneter löslicher Stärke (Merck) in Glasröhren mit Glasstöpsel, worin sich Benzol oder verschiedene Mischungen von Benzol und Schwefelkohlenstoff befinden, so entsteht da eine Reihe von Farben wie in Tab. 4 angezeigt ist.

Tabelle 4.

Nr.	Benzol (ccm.)	CS_2 (ccm.)	Färbung (20°C.)
1	10	0	Weiss
2	9	1	Orange
3	8	2	Rosefarbig
4	7	3	Lilafarben
5	6	4	Blau
6	5	5	Milchweiss

Die verwendete lösliche Stärke war nicht isotrop, sondern anisotrop, und zwar waren die anisotropen Mizellen schraubenförmig in den Stärke-

körnchen orientiert, auf denen bei Betrachtung mit einem Polarisationsmikroskop ein schwarzes Kreuz erschien. Deswegen war es schwer die genauen Brechungskoeffizienten dieses Materials zu bestimmen.

Die Farben in chromatischer Zerstreuung mit isotropen Substanzen sind rein und einfach. Wenn die Farben aber von doppelbrechenden Kristallen oder Micellen stammen, so treten auch Farben auf, die meist unrein sind und zwar stark mit weissem Licht gemischte Nuancen zeigen. Man könnte jedoch den Brechungskoeffizienten n_D von löslicher Stärke annähernd gleich 1.540 und dessen Dispersion gleich 0.008 setzen.

Zweitens wurde die Veränderung in der chromatischen Zerstreuung der löslichen Stärke durch Wasserdampfsorption beobachtet. Man brachte die Stärke, die in einer Uhrschale lag, in den Exikator, worin man anstatt Schwefelsäure, Wasser hinein getan hatte. Die Temperatur im Gefäss war 23°C.

Der kleine Wägebecher mit 3 g. der getrockneten löslichen Stärke wurde gleichzeitig ins Gefäss gesetzt. Nach 6 Stunden nahm man eine kleine Menge von der Stärke heraus, tat sie in ein Glasrörchen mit reinem Benzol, und beobachtete die Färbung des Systems. Gleichzeitig bestimmte man durch Wägung des Bechers die von der Stärke aufgenommene Wassermenge, und je nach 24, 48 Stunden usw. wurde dieses Verfahren wiederholt. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 gezeigt. Während die Wasserdampfsorption der löslichen Stärke mit der Zeit allmählich abwächst, variiert das System seine Färbung, wie in Tabelle 5 zusammengefasst ist.

Solange die Wassersorption der Stärke weniger als 10% bleibt, verhält sich das System dilatant in Benzol, aber bei einer grösserer Wasserdampfsorption verhält sich das System deutlich thixotrop.⁽³⁾

Tabelle 5.

Nr.	Zeit in Stunden	Wasserdampfsorption in Gewichtsprozent	Färbung in Benzol (23°C.)
1	6	1.24	Gelb
2	24	4.47	Orange
3	48	7.71	Rosefarbig
4	72	10.02	Lilafarben
5	96	11.80	Blau
6	120	13.20	Blau
7	168	15.45	Blau
8	336	20.96	Milchweiss

Diskussion über die Versuchsergebnisse. Trägt man die Dispersionskurven auf hyperbolische lineare Netze ein, so bekommen wir für alle Dispersionen gerade Linien. Fig. 1 zeigt also die Dispersionskurven des Terexglaspulvers und der verwendeten Flüssigkeitsgemische an.

(3) Vergl. B. Tamamushi und S. Tomatsu; dieses Bulletin, 17 (1942), 23.

Die Farben der durchgelassenen Strahlen sind schwer zu beobachten. Bei der chromatischen Suspension von Terexglasplaster in Mischung von Benzol 8.75 ccm. und Äthylalkohol 1.25 ccm. ist das Bündel von durchgelassenen Strahlen sehr schmal und alle anderen Strahlen werden zerstreut, wie in Fig. 2 gezeigt ist.

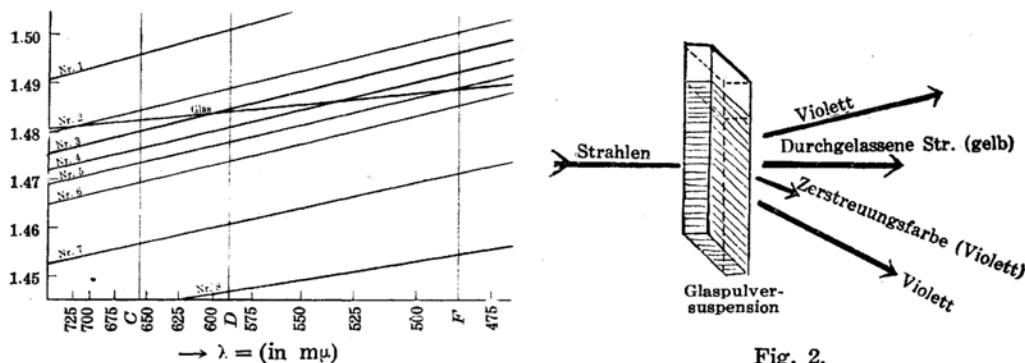


Fig. 1.

Fig. 2.

Um die Farben der durchgelassenen Strahlen zu beobachten, muss man eine Blende zur Verhinderung von Zerstreuungslicht einsetzen. Wenn man die Farbe von den durchgelassenen Strahlen in Fig. 1 sieht, so findet man, dass die Wellenlänge von den durchgelassenen Strahlen zum Schnittpunkt der Dispersionskurven der zwei Phasen entspricht. Die Farbe des Zerstreuungslichtes ist komplementär zu den durchgelassenen Strahlen.

Die Färbung kommt dadurch zustande, dass sich die Dispersionskurven für zwei Phasen innerhalb des sichtbaren Gebietes der Strahlen schneiden, wobei die beiden Phasen ein gleiches Brechungsvermögen besitzen. Das Licht mit der Wellenlänge des Schnittpunktes der Dispersionskurven geht ungestört durch die beiden Phasen, während das Licht anderer Wellenlänge zerstreut wird, und zwar umso mehr je grösser der Unterschied im Lichtbrechungsvermögen der zwei Phasen ist.

Die Terexglasplaster geben in Glycerin oder Paraffinöl keine deutliche Färbung, da die beiden Flüssigkeiten ähnlichen Brechungskoeffizienten und ähnliche Dispersionskurven wie Terexglas haben.

Wenn zwei Phasen die gleichen Brechungskoeffizienten bei D-linie und die gleichen Dispersionen haben, so dass sich die Dispersionskurven für die zwei Phasen bei D-linie schneiden, so erscheint die violette Färbung, komplementär zur gelben. Unter Verwendung der bekannten Flüssigkeiten kann man also den Brechungskoeffizienten und die Dispersion eines Pulvers bestimmen, indem man die Färbung der chromatischen Zerstreuung beobachtet.

Wenn man die Brechungskoeffizienten und die Dispersionen der löslichen Stärke und der abgestuften Flüssigkeiten auf das hyperbolische lineare Netz einträgt (Fig. 3), bemerkt man keine ähnliche Beziehung wie bei dem System von Glaspulver in Benzol-Alkohol-Gemisch. Die beobachteten Schnittpunkte der Dispersionslinien von Stärke und Flüssigkeiten sind von den erwarteten Punkten stark abweichend.

Da die Stärke in manchen Flüssigkeiten mehr oder weniger quellbar ist, so müssen die beobachteten Brechungskoeffizienten von den wirklichen Brechungskoeffizienten von Stärke abweichen und sich eher den Brechungskoeffizienten von den betreffenden Flüssigkeiten nähern. Dies ist schematisch in Fig. 4 gezeigt.

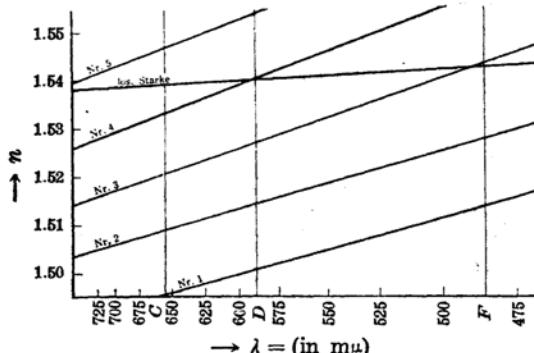


Fig. 3.

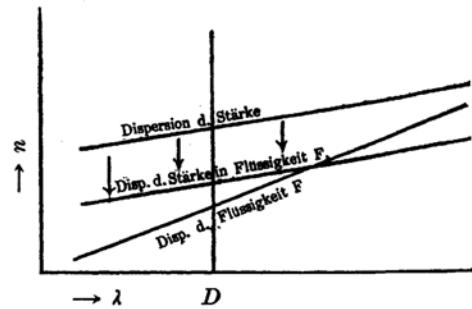


Fig. 4.

Wir stellen nun den Brechungskoeffizienten der Stärke mit Hilfe der Newtonschen Mischformel folgenderweise dar:

$$n^2 = \delta_1 n_1^2 + \delta_2 n_2^2,$$

wobei $n_1 = 1.540$ den Brechungskoeffizienten der Stärke und n_2 den Brechungskoeffizienten der Flüssigkeit bedeutet: δ_1 und δ_2 sind die relativen Volumanteile der beiden Phasen. Setzt man hierbei $\delta_1 = \delta_2 = 0.50$, so haben wir folgende Werte für n (Tabelle 6).

Tabelle 6.

n_1	Brechungskoeffizient der durchgetränkten Stärke (n)
1.514	1.527
1.527	1.533
1.540	1.540
1.553	1.547

Diese Annahme kann allerdings nicht immer bestätigt werden. Auf Grund der oben erhaltenen Ergebnisse an der chromatischen Zerstreuung der löslichen Stärke, ist es jedenfalls schwierig eine eindeutige Erklärung über die Beziehung zwischen den Farben und Dispersionen zu geben.

Die lösliche Stärke, die 1.24-gewichtsprozent Wasser aufgesaugt hat, zeigt in Benzol eine gelbe chromatische Zerstreuung, während die Stärke mit Wasser in 4.47-gewichtsprozent die Orangefarbe zeigt. Diese Farbverschiebung röhrt vom Absteigen des Brechungskoeffizienten der Stärke.

Die Neigung der Dispersionskurve der Stärke variiert möglicherweise allmählich mit der Veränderung des Brechungsvermögens, es ist deshalb unmöglich in solchen Fällen die Schnittpunkte der beiden Dispersionslinien genau zu bestimmen.

Wenn man annehmen könnte, dass die Dispersionen dabei unvariiert bleiben, so würden die Schnittpunkte der beiden Dispersionslinien mit den erwarteten übereinstimmen.

her. Man berechnete die Brechungskoeffizienten der Stärke, die Wasser in verschiedenen Mengen enthält, mit Hilfe der Newtonschen Mischformel, wobei sich Werte, wie in Tabelle 7 angegeben sind, ergaben.

Tabelle 7.

Nr.	Zeit in Stunden	Wassersorption in Gewichtsprozent	Volumenanteil		n
			(Stärke)	(Wasser)	
1	0	0	1.00	0	1.540
2	6	1.24	0.98	0.02	1.536
3	24	4.47	0.94	0.06	1.528
4	48	7.72	0.90	0.10	1.521
5	72	10.02	0.87	0.13	1.515
6	96	11.80	0.85	0.15	1.511
7	120	13.20	0.83	0.17	1.507
8	168	15.45	0.81	0.19	1.503
9	336	20.96	0.76	0.24	1.493

(Dichte der Stärke: 1.5, Dispersion: $n_F - n_C$ 0.008)

Man kann die Färbung von diesen Systemen aus diesen Ergebnissen (Vergl. Fig. 5) nicht ohne weiteres erklären, auch wenn man den Einfluss der Durchtränkung der Stärke mit Benzol in Betracht zieht.

In Systemen von Nr. 6, 7, 8, 9, erscheint in allen Fällen eine blaue Färbung, wonach der Brechungskoeffizienten von Stärke immer kleiner als 1.501 sein müsste, was aber in Wirklichkeit nicht der Fall ist.

Dieser Widerspruch ist wahrscheinlich der Quellung der Stärke in Wasser zuzuschreiben, die in Stärkekörnchen sowohl intramizellar als auch intermizellar stattfinden

kann. Es ist noch zu bemerken, dass die Stärkekörnchen, die im voraus Wasserdampf aufgenommen hatten, auch in Benzol stark quellbar sind.⁽³⁾

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. B. Tamamushi für die Anregung zu vorliegender Arbeit herzlich danken. Auch Herrn Dr. Kotaro Tomiyama bin ich für seine wertvollen Ratschläge bei dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

(1) Die chromatische Zerstreuung wurde an den Suspensionen von Glaspulver (Terexglas $n_D^{20} = 1.484$, $n_F - n_C = 0.007$) in Mischungen von Benzol und Äthylalkohol beobachtet.

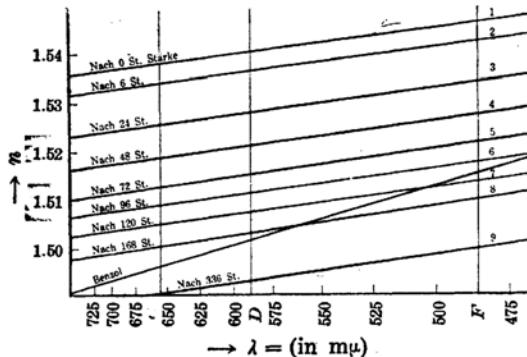


Fig. 5.

(2) Eine ganz ähnliche Erscheinung wurde auch an den Suspensionen von getrockneter Stärke in Mischungen von Benzol und Schwefelkohlenstoff gefunden.

(3) Wenn die lösliche Stärke Wasserdampf aufnimmt, kommt die Färbung auch in Suspensionen in reinem Benzol zum Erscheinen.

(4) Durch Aufnahme des Wassers weicht sich der Brechungskoeffizient von Stärke von dem wirklichen stark ab, wodurch eine eindeutige Erklärung der Erscheinung in den chromatischen Suspensionen schwer zu geben ist.

*Nedzu Chemisches Laboratorium Musashi Hochschule.
Itabashiku, Tokyo.*
