

Ueber die Viskosität und Elastizität von Seifenlösungen.

Vorläufige Mitteilung.

Von H. Freundlich und H. J. Kores.

(Eingegangen am 5. März 1925.)

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Gelegentlich einer Untersuchung der Zähigkeit und Elastizität von Seifenlösungen mit der Couette'schen Anordnung wurde eine Beobachtung gemacht, die jetzt schon mitgeteilt zu werden verdient, zumal da auf diesem Gebiete eben an verschiedenen Stellen gearbeitet wird.

Bekanntlich zeigen wässrige Lösungen von ölsaurem Natrium auch in großen Konzentrationen und bei kleinen und mittleren Geschwindigkeiten keine Elastizität¹⁾. Sie weichen nicht vom Verhalten gewöhnlicher Flüssigkeiten ab, ihre innere Reibung R ist entsprechend der Newton'schen Grundgleichung dem Geschwindigkeitsgefälle $\frac{dc}{dx}$ proportional, also

$$R = \eta \frac{dc}{dx}.$$

— Aus dieser Gleichung ergibt sich bekanntlich das Poiseuille'sche Gesetz über den Durchfluß einer Flüssigkeit durch eine Kapillare. — Dies geht noch einmal aus Tabelle I hervor, dann auch aus Kurve 1 der Fig. 1. In den Tabellen

¹⁾ Freundlich und Seifriz, Zeitschr. f. phys. Chem. **104**, 233 (1923); Freundlich u. Fr. Schalek, ebendort **108**, 153 (1923).

bedeuten w die Winkelgeschwindigkeit, G den Quotienten aus Absolutgeschwindigkeit des äußeren Zylinders und Abstand der Zylinder voneinander, der ungefähr gleich dem Geschwindigkeitsgefälle ist, und s die Ablenkung auf der Skala, die ein Maß für die Drehung des inneren Zylinders, also für den Reibungswiderstand R ist.

Tabelle I.

Versuch mit Na-Oleat.
Gehalt 0,54 Proz.; $t = 13^\circ$.

w	G	s
10	1,05	0,3
23	2,4	0,75
35	3,7	1,18
53	5,6	1,85
69	7,3	2,45
78	8,24	2,95

In der Figur ist als Abszisse das Maß für das Geschwindigkeitsgefälle G eingetragen, als Ordinate die Ablenkung auf der Skala s . Man prüft so unmittelbar, wie sich der Widerstand der Flüssigkeit mit dem Geschwindigkeitsgefälle ändert. Gilt die Newton'sche Grundgleichung, so ist der Widerstand dem Gefälle proportional,

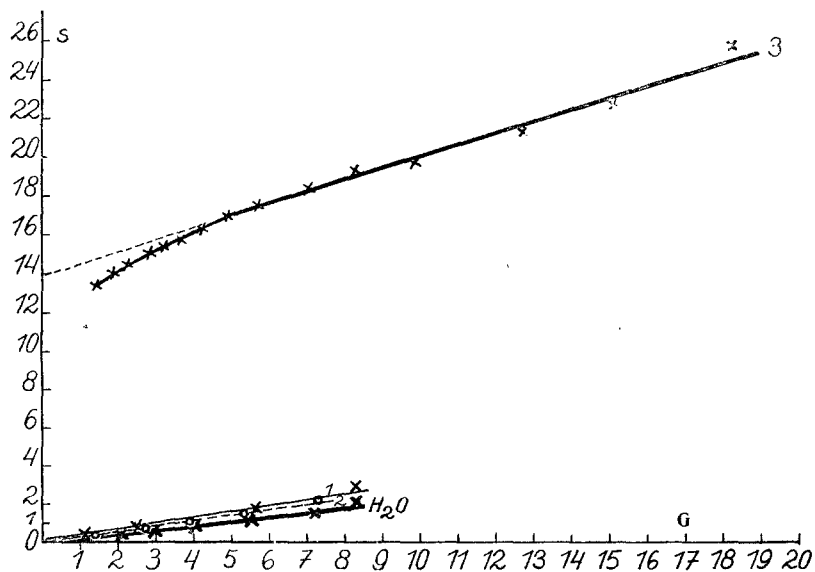


Fig. 1

man hat eine durch den Nullpunkt gehende Gerade.

In Tabelle II und Kurve 2 der Fig. 1 findet man Messungen an einer reinen verdünnten Lösung von Natriumstearat.

Tabelle II.
Versuche mit Na-Stearat.
Gehalt 0,1 Proz.; $t = 13^{\circ}$.

w	G	s
12,4	1,3	0,38
24,7	2,6	0,78
34,5	3,65	1,07
50,5	5,3	1,6
69,5	7,3	2,35

Natriumstearatlösungen zeigen zwar bei größeren Konzentrationen Elastizität, bei so großer Verdünnung ist aber keine Abweichung vom Newton'schen, bei Kapillarversuchen vom Poiseuille'schen Gesetz, zu beobachten.

Stellt man Mischlösungen der beiden Seifen her, so daß sie beide etwa in der gleichen Konzentration vorhanden sind, wie in den eben aufgeführten reinen Lösungen, so stellt sich überraschender Weise heraus, daß die Lösung stark elastisch²⁾ ist. (Siehe Tabelle III und Kurve 3 der Fig. 1).

Tabelle III.
Versuche mit einem Gemisch
von Na-Oleat und Na-Stearat.
Gehalt an Na-Oleat 0,44 Proz.
Gehalt an Na-Stearat 0,1 Proz.; $t = 13^{\circ}$.

w	G	s
12,9	1,36	13,5
17,2	1,8	14,1
21	2,2	14,6
26,5	2,8	15,2
30	3,16	15,5
34,5	3,64	15,9
40	4,2	16,4
46	4,85	17,1
53	5,6	17,7
66,5	7,0	18,6
78	8,2	19,5
92,5	9,75	20,0
120	12,65	21,5
144	15	23,1
172	18,15	26,2

Kurve 3 geht nicht mehr durch den Nullpunkt, sondern schneidet die Ordinatenachse in erheblichem Abstände vom Nullpunkt. Läßt man

²⁾ Der Zusatz „bei den in Betracht kommenden Geschwindigkeiten“ wird im folgenden der Kürze halber fortgelassen.

die Rotationsgeschwindigkeit von höheren Werten auf Null herabsinken, so wird nicht auch die Ablenkung sofort Null; die Torsion des Aufhängungsdrahtes geht erst in längeren Zeiträumen ganz zurück. Hier ist die Relaxationszeit so groß, daß das Sol auch im landläufigen Sinne elastisch ist. Mit steigendem Gefälle geht die Kurve in eine Gerade über, die aber keineswegs nach dem Nullpunkt zielt. Das Verhalten ist auch bei hohem Gefälle durchaus anomal. Der Kurventypus ist in dieser Meßreihe der gleiche, wie in zahlreichen anderen Fällen von elastischen Solen.

Die eingehende theoretische Behandlung soll erst in der ausführlichen Mitteilung gegeben werden. Hier sei nur folgendes bemerkt. Im Gemisch der beiden Seifen sieht man unter dem Ultramikroskop außerordentlich lange Fäden, die in der reinen Lösung nicht vorhanden sind. Die Oleatlösung ist optisch einigermaßen leer, die Stearatlösung zeigt die Anwesenheit kleiner Stäbchen bzw. Scheibchen. Die Neigung, lange Fäden zu geben, ist offenbar viel größer im Gemisch zweier Seifen, als in reiner Lösung; wahrscheinlich stellen die Fäden eine mesomorphe Phase dar.

Trotz einiger Einwendungen, die neuerdings gemacht worden sind³⁾ haben wir nicht das geringste Bedenken, nach wie vor von der Elastizität vieler Sole mit regelwidriger Zähigkeit zu sprechen, allein aus dem einfachen Grunde: sie sind eben im landläufigen Sinne elastisch. Es sei nur daran erinnert, daß nach Versuchen von Seifriz in vielen solchen Flüssigkeiten ein Nickelteilchen in seine Ausgangslage zurückspringen kann, wenn man es mit dem Magneten verschoben hatte, während dies in einer unelastischen Flüssigkeit wie Glycerin nicht zu beobachten war. Nicht minder schlagend sind Versuche von W. R. Heß⁴⁾. Gewiß hat man noch nicht für alle Sole, für die man Abweichungen vom Newton'schen Gesetz kennt, die Elastizität so unmittelbar, d. h. in Versuchen mit einer praktisch unendlich kleinen Beanspruchungsgeschwindigkeit, nachgewiesen. Das Verhalten dieser Lösungen bei Versuchen mit dem Couette'schen oder irgend einem Kapillaren-Viskosimeter ist aber qualitativ genau das gleiche, wie bei allen Solen mit Viskositätsanomalie. Die offensichtliche Identität dieser Anomalie mit dem auch landläufigerweise als Elastizität angesprochenen Widerstand im „Ruhe-

³⁾ Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **36**, 99 (1925).

⁴⁾ Pflüger's Archiv **162**, 187 (1915).

zustande“, berechtigt uns aber wohl sie allgemein als Elastizität anzusprechen, selbst wenn es in manchen Fällen nicht gelingen sollte, sie durch praktisch statische Verfahren nachzuweisen⁵⁾.

⁵⁾ Wenn Wo. Ostwald meint, es könne sich nicht um Elastizität handeln, weil diese gerade bei höheren und nicht bei niederen Geschwindigkeiten stärker auftreten müsse, so ist das ein Mißverständnis. Wie auch aus dem Verlauf der Kurve 3 herauszulesen ist, wächst der elastische Widerstand bei den elastischen Solen ebenso, wie etwa bei Gallerten, Asphalt

oder Metallen mit wachsender Beanspruchungsgeschwindigkeit. Er macht sich nur bei kleinem Geschwindigkeitsgefälle stärker bemerkbar, weil er da gegenüber dem noch geringen Widerstand infolge der reinen Viskosität überwiegt. Die Annäherung an das Verhalten normaler Flüssigkeiten bei höherem Geschwindigkeitsgefälle ist nur scheinbar, durch die Berechnungsweise vorgetäuscht, wie die in obiger Figur angewandte Darstellungsweise beweist. Der in der Darstellung Ostwald's steckende Vorschlag, die elastischen Eigenschaften sozusagen abzuschaffen, weil sie zu viele Konstanten für ihre Darstellung fordern, erscheint uns undurchführbar.

Ueber die Oberflächenspannung von Tonschlickern.

Von Wo. Ostwald und W. Rath.

1. Es ist bekannt, daß konzentrierte grobdisperse und polydisperse Systeme wie Teige, Breie, z. B. auch Tonschlicker, in mancher Hinsicht sich wie Flüssigkeiten, in anderer Beziehung wieder wie feste Körper verhalten. Bei langsamer Deformation (kleinen Deformationsgeschwindigkeiten) „fließen“ diese Systeme auch durch relativ enge Röhren. Bei schneller Deformation (großen Deformationsgeschwindigkeiten) zerreißen sie mit faserigen oder muscheligen Bruchflächen, sind schneidbar und für kürzere Zeiten formbeständig¹⁾. Bei langsamer Deformation nehmen diese Gebilde nicht nur wie jede Flüssigkeit unter dem Einfluß ihrer Schwere genau die Gestalt ihres Gefäßes an —, dies ist ja die Voraussetzung z. B. für die keramische Gießtechnik in Formen —, sondern sie zeigen etwa in einem Trichter mit nicht zu weitem Rohr auch die Erscheinung der Tropfenbildung.

Im Verlaufe umfangreicher Studien über kolloidchemische Eigentümlichkeiten von Tonen, von denen ein Teil vom Verfasser (mit F. Pickenbrock) bereits veröffentlicht wurde²⁾, der größere in Gemeinschaft mit W. Rath und K. Nishikawa bearbeitete demnächst veröffentlicht werden wird, wurde auch diese Erscheinung des Abtropfens relativ „konsistenter“ Tonschlicker beobachtet. Da die Stalagmetrie derartiger Systeme nicht nur von keramischem Interesse erscheint, seien diese Beobachtungen hier besonders mitgeteilt.

2. Als Stalagmometer wurde der in Fig. 1 skizzierte Apparat benutzt. Das Ausflußrohr A

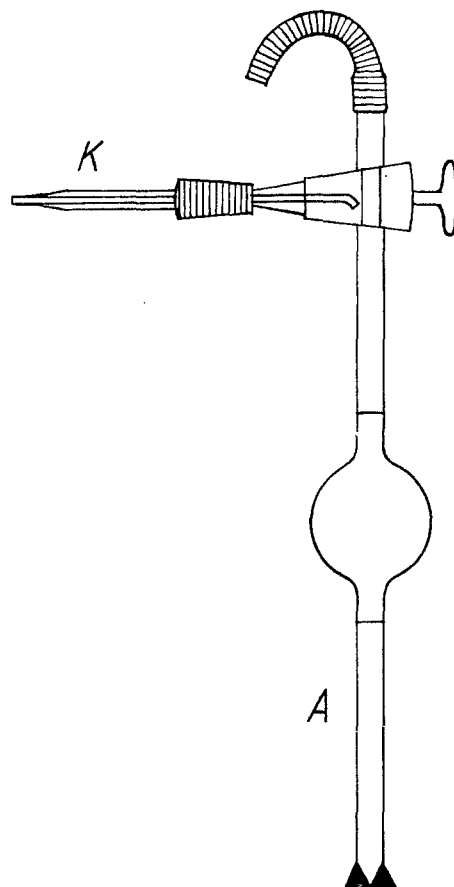


Fig. 1

hatte einen Durchmesser von ca. 0,5 cm und nur unten eine Verengung mit der breit geschliffenen Abtropffläche. Oberhalb der Volummarke befand sich ein Dreiwegehahn mit einem seitlichen Ansatz, an dem verschieden enge und

¹⁾ Ueber ein besonders demonstratives Beispiel dieser Art (Kartoffelmehl und Wasser) vgl. Wo. Ostwald, Kl. Praktikum, 5. Aufl., 80.

²⁾ Wo. Ostwald u. F. Pickenbrock, Kolloidchem. Beih. 19, 138' (1924).