

vergrößert werden, da jede Grenzflächenvergrößerung mit einer Verschlechterung der optimalen Teilchenpackung, also mit Ueberwindung einer Strukturspannung erkauft werden muß. Viskosität und Oberflächenspannung würden also durch Auftreffen der geschilderten einfachsten mechanischen Zusammenhänge in konzentrierten dispersen Systemen gleichsinnig beeinflußt werden. Es braucht wohl nicht besonders betont zu werden, daß dieser Zusammenhang von Viskosität und Oberflächenspannung nur ein indirekter und ein nur bei derartigen Systemen erkennbarer ist, da ein Geschwindigkeitsfaktor und eine Intensitätsgröße natürlich nicht im allgemeinen miteinander vergleichbar sind. Beide Größen zeigen nur Symbasie ihrer Aenderungen beim Vorhandensein von Strukturen im angegebenen Sinne.

Die beobachtete Erhöhung der Oberflächenspannung in konzentrierten und durch mechanische Vorbehandlung stark gequollenen Tonschlickern wird also auf die innere mechanische Verfestigung solcher Systeme zurückgeführt. Es ist bekannt, daß die Oberflächenspannung fester Körper im allgemeinen größer sein wird als diejenige etwa ihrer Schmelzen. Vielleicht liefert die nähere stalagmometrische Untersuchung von dispersen Systemen in der Art von Tonschlickern oder auch, um einfachere Verhältnisse zu haben, von konzentrierten Quarsuspensionen besonders bequeme Hilfsmittel zum Studium dieser Frage nach der Aenderung der Oberflächen-

spannung beim stetigen Uebergang flüssig-fest<sup>6)</sup>. Es wäre ja nicht das erste Mal, daß das Studium kolloider und grobdispenser Systeme auch auf Fragen sehr allgemeiner physikalisch-chemischer Natur neues Licht wirft.

#### Zusammenfassung.

1. Tonschlicker zeigen bei größeren Konzentrationen erheblich höhere Oberflächenspannung als Wasser.

2. Mechanische Vorbehandlung der Tonschlicker vermehrt besonders stark die Oberflächenspannung des betreffenden Systems.

3. Es werden für diesen Effekt spezielle mechanische Zusammenhänge oder Strukturen, die Folgen von besonders intensiver Wasserbindung in derartigen Systemen verantwortlich gemacht.

4. Es wird darauf hingewiesen, daß die bei dispersen Systemen leicht zu beobachtenden stetigen Uebergänge, z. B. fest-flüssig sichere Extrapolationen auf die Eigenschaften z. B. fester Körper gestatten als die sprungweisen Formänderungen homogener Systeme.

<sup>6)</sup> Ganz allgemein sei darauf hingewiesen, daß im Gegensatz zu dem sprungweisen Uebergang fest-flüssig, wie er sich etwa beim Schmelzen oder Erstarren homogener Systeme zeigt, anscheinend nur disperse Systeme stetige Aenderungen der Formart bis zu den extremsten Grenzwerten aufweisen. Extrapolationen aus den Eigenschaften flüssiger Systeme z. B. auf diejenigen fester Körper erscheinen also beim Studium der entsprechenden Aenderungen disperser Systeme von erheblich größerer Sicherheit als in den bisher fast ausschließlich hierzu benutzten Fällen der sprungweisen Umwandlungen homogener Systeme.

## Ueber die Geschwindigkeitsfunktion der Viskosität disperser Systeme. IV.

Von Wolfgang Ostwald.

Durch weiteres Studium der Literatur wie durch Briefwechsel mit verschiedenen Fachgenossen wurde der Verfasser auf einige Arbeiten aufmerksam gemacht, die in engem Zusammenhang mit den Untersuchungen stehen, über die in dieser Reihe bereits berichtet wurde und noch berichtet werden wird. Die Verfasser jener Arbeiten sind teilweise schon früher in speziellen Fällen zu gleichen oder ähnlichen Schlußfolgerungen gelangt, wie sie hier beschrieben wurden und der Verfasser beeilt sich, diese Priorität hiermit anzuerkennen. Allerdings sind diese Untersuchungen zum Teil in dem Verfasser unzugänglichen Zeitschriften, zum Teil in solchen erschie-

nen, in denen man viskosimetrische Untersuchungen kaum vermuten konnte.

1. So hat de Waele im Journ. Oil and Colour Chemists Assoc. 6, 33 [1923]<sup>1)</sup> für das Fließen von „Vaseline“ die Gleichung gefunden

$$P = k \cdot V^n,$$

worin P der Druck, V das Volum, k und n Konstanten sind und n kleiner als 1 ist. Eine analoge Gleichung von der Form

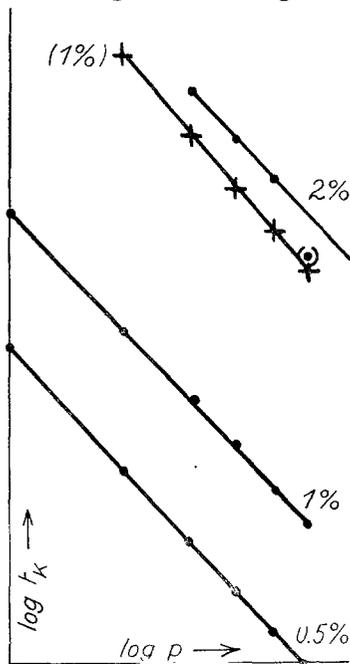
<sup>1)</sup> zitiert nach F. D. Farrow u. G. M. Lowe, Journ. of Textile Inst. 14, 414 (1923). Letzere Zeitschrift wird anscheinend nicht einmal im Chem. Zentralblatt referiert, obschon sie eine ganze Reihe chemischer Arbeiten enthält.

$$V \cdot t^{-1} = k \cdot P^n,$$

worin  $t$  die Zeit ist, wurde von F. D. Farrow und G. M. Lowe (loc. cit.) auf die Druckviskosimetrie von Stärkekleistern angewandt und ausgezeichnet bestätigt gefunden. Der Exponentenwert ist in letzterem Falle (mit einer Ausnahme) größer als 1; der größte angegebene Wert beträgt 1,89 bei einer 5,21 prozentigen Stärkelösung. Formt man die Gleichung von de Waele so um, daß nicht das Volum, sondern der Druck als Potenz erscheint, so würde sich also auch bei Vaseline und Stärkekleistern dieselbe Größenordnung des Exponentenwertes ergeben, wie sie vom Verfasser bei den verschiedenartigsten Solen gefunden wurde. Außer diesen Gleichungen mit zwei Konstanten ist von Porst und Moskowitz<sup>2)</sup> eine dreikonstantige logarithmische Formel

$$V \cdot t^{-1} = k_1 (P - k_2)^n,$$

von Buckingham<sup>3)</sup> sogar eine vierkonstantige angegeben worden, die gegenüber den zweikonstantigen Gleichungen natürlich weniger



Figur 1

interessant erscheinen. Desgleichen kommen auch die Ausdrücke von E. Bingham<sup>4)</sup> und Green

für das vorliegende Problem weniger in Betracht, da sie nur für das „plastische Fließen“ höchst viskoser Stoffe von der Art angeriebener Oelfarben gelten und auch hier nur bei größeren Fließgeschwindigkeiten, nicht aber bei den

besonders interessanten kleinen Drucken.

2. Außer den in den ersten zwei Mitteilungen dieser Serie genannten Arbeiten von R. Heß,

<sup>2)</sup> Porst u. Moskowitz, Journ. Ind. Eng. Chem. 14, 49 (1922); siehe auch W. Herschel u. Bergquist, ibidem 13, 703 (1921).

<sup>3)</sup> Buckingham, Proc. Amer. Soc. Testing Materials 21, 1154 (1921).

<sup>4)</sup> E. Bingham, Fluidity and Plasticity. Mac. Graw. Hill (New York 1922).

E. Röthlin, E. Hatschek, H. Freundlich und E. Schalek usw. sowie den oben genannten amerikanischen und englischen Autoren finden sich auch in einer Mitteilung von F. Kirchhof<sup>5)</sup> bereits Messungen über die Abhängigkeit der Viskosität von Kautschuksolen bei variierender Geschwindigkeit. Auch hier wurde mittels eines angeschalteten Manostaten der Druck variiert. Die gefundenen Werte gehorchen ausgezeichnet der logarithmischen Gleichung, wie beifolgende Figur zeigt. Die Kurven beziehen sich auf drei Kautschuklösungen in Benzol und eine in Pentachloräthan. Die Exponentenwerte liegen zwischen 1,05 und 1,14. Ferner haben H. R. Kruyt und H. G. de Jong<sup>6)</sup> Agarsole bei drei verschiedenen Füllhöhen untersucht, freilich nicht um die Geschwindigkeitsfunktion der Viskosität zu studieren, sondern um umgekehrt die Gültigkeit des Hagen-Poiseuilleschen Gesetzes auch an diesem System zu erweisen. Dies ist in erster Annäherung möglich, falls man höhere Temperaturen zum Beispiel 50° und genügend kleine Konzentrationen wählt.

Schließlich teilte Herr Winslow H. Herschel, U. St. Bureau of Standards, Washington, dem Verfasser brieflich mit, daß er mit gutem Erfolge an Kautschuk-Benzol-Solen die Gleichung angewandt hat:

$$\mu = \frac{\pi g d^4 (P - A)^n}{128 l q}$$

in dem  $\mu$  die „Reibungskonstante“,  $n$  eine Zahlenkonstante,  $A$  der Anfangsdruck ist, bei dem die Flüssigkeit überhaupt zu strömen beginnt, ferner  $P$  der Druck,  $q$  die Durchflußmenge pro Sekunde,  $d$  und  $l$  Durchmesser und Länge der Kapillare,  $g = 981$  ccm pro Sekunde. Eine Veröffentlichung dieser Versuche ist noch nicht erfolgt<sup>7)</sup>.

3. Zusammenfassend ergibt sich also, daß die einfache logarithmische Beziehung zwischen Viskosität und Deformationsgeschwindigkeit für die speziellen Fälle des Vaselins und der Stärkekleister bei Messungen in Kapillarviskosimetern schon von de Waele und von F. D. Farow und G. M. Lowe angewandt wurde. Dem gegenüber wird in den bisher publizierten Mitteilungen des Verfassers und seiner Mitarbeiter unter anderem gezeigt, erstens, daß diese

<sup>5)</sup> F. Kirchhof, Koll.-Zeitschr. 15, 30 (1914).

<sup>6)</sup> H. G. de Jong, Het Agarsole. Bijdrage tot de kennis van den emulsoiden Toestand, Dissertation (Utrecht 1921); Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 42, 1 (1923).

<sup>7)</sup> Vgl. auch die frühere theoretische Arbeit derselben Verf. in Trans. Am. Soc. Civil Engineers 84, 527 (1921).

Funktion für ca. 25 verschiedenartige Sole<sup>8)</sup> in Kapillarviskosimetern sehr verschiedener Art gilt, zweitens, daß sie auch für Messungen im Heß- und Couette-Apparat Geltung behält und somit eine außerordentlich allgemeine Bedeutung hat. Drittens wird aber der Anschluß dieser Funktion an das Hagen-Poiseuille'sche Gesetz und an das zweite symmetrisch gelegene Gebiet anomaler Viskosität (bei höheren Drucken) entwickelt und damit die Bedeutung der logarithmischen Gleichung offenbar wesentlich vertieft. Beide Gebiete anomaler Viskosität werden durch

<sup>8)</sup> Inzwischen ist im Laboratorium des Verfassers die Zahl derartig untersuchter Systeme auf mehrere Hundert gewachsen.

dieselbe Funktion dargestellt mit dem algebraischen Unterschiede, daß im Gebiete großer Drucke der Exponent des Druckes kleiner als 1, im Gebiete kleiner Drucke dagegen größer als 1 gefunden wird.

Auch von den genannten Forschern sowie von F. Kirchhof, H. R. Kruyt und H. G. de Jong sind schon Kapillarviskosimeter zur Messung der Viskosität bei variierenden Geschwindigkeiten benutzt worden. Die vor 11 Jahren veröffentlichten Messungen von F. Kirchhof gehorchen ebenfalls ausgezeichnet der logarithmischen Gleichung. Die Exponenten haben die übliche Größenordnung ( $> 1$ ).

## Literatur-Übersicht.

SB. = Sitzungsbericht. R. = Referat. C. = Chem. Centralblatt.

### VIII. Biochemie und Physiologie.

- Abderhalden, E., u. A. Fodor, Studien über die Pepsinwirkung. (Fermentforschung 7, 61; C. 1923, III, 459.)
- Acklin, O., Die Rolle der Bakterien bei der „Milchsäuregärung“ der Glukose durch Peptone. IV. (Biochem. Zeitschr. 142, 351, 1923; C. 1924, I, 680.)
- Beckmann, K., Hämolyseversuche in Alkali und Erdalkalisalzen unter normalen und pathologischen Bedingungen. (Biochem. Zentralbl. 135, 317; C. 1923, III, 80.)
- Bose, J. C., Einfluß verschwindend kleiner Mengen chemischer Substanzen auf die Photosynthese. (Nature 112, 95, 1923; C. 1924, I, 678.)
- Burker, K., Ein neues Oberflächengesetz, das Hämoglobinverteilungsgesetz. (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 7, 309; C. 1923, III, 686.)
- Dorner, A., Ueber die Aufnahme von Anilinfarbstoffen in das Protoplasma und die Zellwand. (Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 56, 27; C. 1923, III, 72.)
- Effront, J., Einfluß des Pflanzenbreis auf die chemischen Verhältnisse des Milieus und auf das Zusammenarbeiten der biochemischen Katalysatoren. (Compt. rend. soc. de biologie 88, 132; C. 1923, I, 1045.)
- Ueber die Absorption von Alkali, organischer Säure und Enzymen durch Pflanzenbreie. (Compt. rend. soc. de biologie 88, 129; C. 1923, I, 1045.)
- Ehrenberg, R., u. E. Loewenthal, Zur Kaseinautolyse. (Klin. Wochenschr. 2, 81; C. 1923, III, 71.)
- Ueber Enzymablauf. (Klin. Wochenschr. 2, 696; C. 1923, III, 71.)
- Euler, H. v., K. Josephson u. K. Myrbäck, Ueber den Molekularzustand und die Stabilität der Saccharase. (Zeitschr. f. physiol. Chem. 130, 87, 1923; C. 1924, I, 56.)
- u. K. Myrbäck, Enzymatische Analogiefälle zum Danysz-Effekt. (Zeitschr. f. d. ges. exp. Medizin. 33, 483; C. 1923, III, 455.)
- Fauré-Fremiet, E., Ueber die Wirkung einiger Chloride auf die Hydratation des Eies von Sabelaria. (Compt. rend. soc. de biologie 88, 1076; C. 1923, III, 1418.)
- Fischer, R., Ueber die Elektrophorese des Serums und die Richtung der Wanderung des Globulin-Albuminkomplexes. (Compt. rend. soc. de biologie 88, 1251; C. 1923, III, 1495)
- Gabbe, E., Untersuchungen über die elektrische Ladung der Blutkörperchen. (Zeitschr. f. d. ges. exp. Medizin 33, 324; C. 1923, III, 460.)
- Gallagher, P. H., Der Oxydationsmechanismus in der Pflanze. I. Teil. Die Oxygenase von Bach und Chodot: Funktion der Lecithine bei der Atmung. (Biochemical Journ. 17, 515; C. 1923, III, 1624.)
- Girard, P., Untersuchungen bezüglich der elektrischen Osmose der lebenden Gewebe. (Arch. internat. de physiol. 20, 437; Ber. d. ges. Physiol. 19, 358; C. 1923, III, 1183.)
- Hagihara, J., Ueber den Einfluß von Kolloiden auf Fermente. II. (Biochem. Zeitschr. 142, 222, 1923; C. 1924, I, 680.)
- Handovsky, H., Das Ionenproblem. (Deutsch. med. Wochenschr. 49, 1410, 1923; C. 1924, I, 675.)
- Heilbron, J. M., Die Photosynthese von Pflanzenprodukten. (Nature 111, 502; C. 1923, III, 73.)
- Herrera, A. L., Ueber die Nachahmung von Protoplasma und Chromosomen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 32, I, 508; C. 1923, III, 1493.)
- Inichoff, G. S., Ueber die chemische Wirkung des Labferments. (Biochem. Zeitschr. 131, 97, 1922; C. 1923, I, 1045.)
- Iwanoff, L. A., Ueber den Einfluß der Temperatur auf die Chlorophyllzersetzung durch das Licht. (Biochem. Zeitschr. 131, 140, 1922; C. 1923, I, 1036.)
- Jarisch, A., Untersuchungen über die Säurehämolyse und ihre Beeinflussung durch Kalzium. Nach Versuchen mit Ed. Tonello. (Biochem. Zeitschr. 131, 547, 1922; C. 1923, I, 1053.)
- Kehoe, R. A., Die Aktivierung eines durch Schwermetallsalze verifteten Enzyms. (Journ. of laborat. and clin. med. 7, 736, 1922; Ber. d. ges. Physiol. 16, 271; C. 1923, III, 165.)