

überblickt, kann eine solche Folgerung nicht bestätigt werden, zumal die zweite mit vollkommen trockener Essigsäure ausgeführte Reihe von Versuchen zu einem ganz verschiedenen Schlusse führt.

Der ganze Gang der Erscheinung ist unserer Meinung nach durch das hohe Adsorptionsvermögen der Gerbsäure zu erklären, das wir demnächst durch weitere Untersuchungen augenscheinlich machen werden. Diese Aufnahmefähigkeit der Gerbsäure besteht nicht nur für Wasser allein, sondern auch für die Essigsäure. Nach dieser Voraussetzung wird die feuchte Gerbsäure bei Berührung mit einer verdünnten Essigsäurelösung einen gewissen Anteil davon adsorbieren, so daß die Lösung ärmer und ihr Gefrierpunkt sich erhöhen wird, bis Gleichgewicht herrscht zwischen dem Wasser und der Essigsäure, welche zu adsorbieren die Gerbsäure imstande ist; wird dagegen die feuchte Gerbsäure mit konzentrierter Essigsäure in Berührung gebracht, so gibt sie einen Teil ihres Wassers an die Essigsäure ab, deren Gefrierpunkt sinkt bis zur Einstellung des Gleichgewichts zwischen dem Wasser und der Essigsäure, die aufzunehmen unter jenen äußeren Bedingungen die Gerbsäure imstande ist. Bei einer Konzentration, wo die Gerbsäure denselben Anteil von den zwei Bestandteilen des Lösungsmittels adsorbiert, wird keine Aenderung stattfinden. Wie wir sehen werden, findet diese Anschauungsweise in der schon erwähnten zweiten Reihe von Versuchen vollste Bestätigung.

Da die vollkommen wasserfreie Gerbsäure in ebenfalls wasserfreier Essigsäure unlöslich ist, wird der Gefrierpunkt der Essigsäure nur insofern eine Aenderung erfahren, als durch die Mineralsalze bedingt wird, wie dies beim Wasser der Fall ist.

In Berührung mit 91,65 prozentiger Essigsäure adsorbiert dagegen die wasserfreie Gerbsäure Wasser und Essigsäure, und auch angenommen, daß die Aufnahme in gleicher Proportion erfolge, wird jedenfalls die Konzentration der Essigsäure zunehmen und der Gefrierpunkt muß desto mehr ansteigen (Fig. 20), je größer die zugefügte Gerbsäuremenge ist.

Wenn also auch die von Paternò das erste Mal verwendete Gerbsäure möglicherweise Wasser enthielt, so ist jedenfalls das kryoskopische Verhalten der Gerbsäure in den zwei Lösungsmitteln doch nicht demselben zuzuschreiben. Die Folgerung von Sabanejew, daß die Gerbsäure in Wasser und in Essigsäure löslich sei, so daß ihr Molekulargewicht festgestellt werden kann, ist nicht richtiger als die von Paternò; im Gegenteil beweisen die auseinandergesetzten Versuche in unwiderlegbarer Weise, daß die Gerbsäure sowohl in Wasser als in Essigsäure unlöslich ist und in beiden Lösungsmitteln kolloide Suspensionen bildet.

Rom, 20. April 1913.

Chem. Institut der Universität.

Die Viskosität der Emulsoid-Sole und ihre Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit.

Von Emil Hatschek (London).

(Eingegangen am 18. Juni 1913)

In einer früheren Arbeit habe ich einen Apparat beschrieben, mit welchem es möglich ist, Viskositätsbestimmungen bei, innerhalb sehr weiter Grenzen, variabler Schergeschwindigkeit anzustellen, sowie ein Beispiel einer derartigen Untersuchung gegeben¹⁾. Letztere erläutert allerdings nur die Methode der Messung überhaupt, zielte jedoch nicht darauf hin, einen Zusammenhang zwischen Schergeschwindigkeit und innerer Reibung aufzudecken, was bei dem untersuchten Systeme, einer Emulsion von Petroleum in Seifenwasser, an sich ausgeschlossen war, da schon ziemlich niedrige Scherge-

schwindigkeiten Zerstörung desselben herbeiführten.

Die im nachstehenden beschriebenen Messungen an mehreren Gelatine-Solen und einem Stärke-Sole wurden dagegen eigens in dieser Absicht aufgeführt, d. h. es wurde an jedem Sole, bei konstanter Temperatur, eine größere Reihe von Messungen bei verschiedenen Schergeschwindigkeiten vorgenommen. Aus gewissen, weiter unten zu erörternden Gründen, wurden die ganzen Reihen gewöhnlich im entgegengesetzten Sinne wiederholt, d. h. es wurde erst mit steigender Geschwindigkeit und dann mit abnehmender gearbeitet oder umgekehrt.

¹⁾ E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. 12, 238 (1913).

Bezüglich der Details des Apparates sei auf die oben zitierte Arbeit verwiesen. Derselbe war auf einem schweren Fundamente in einem unterirdischen Laboratoriumsraume aufgestellt; dasselbe Fundament trug auch Fernrohr und Skala. Der Antrieb erfolgte durch einen großen Gleichstrommotor, welcher infolge der sehr geringen Belastung nahezu leer und mit nahezu konstanter Geschwindigkeit lief. Der Motor war mit drei Schnurscheiben versehen und wurde mittels eines dreistufigen Widerstandes angeschlossen, so daß mit dem Motor allein neun verschiedene Geschwindigkeiten erzielt werden konnten; ferner kamen für die niedrigeren Tourenzahlen zwei doppelte Vorgelege zur Verwendung.

Zur Untersuchung wurde jeweils ein Volumen von 2500 ccm verwendet; der Wassermantel enthielt ungefähr 2000 ccm. Da die Temperatur im Arbeitsraume an sich sehr wenig variierte und die durch die Scherung erzeugten Wärmemengen die erwähnten Flüssigkeitsvolumina nicht merkbar erwärmen, blieb die Temperatur während der Versuchsdauer (gewöhnlich 1½ bis 2 Stunden) innerhalb 0,1 bis höchstens 0,2° konstant, obzwar keinerlei thermostatische Vorrichtung benutzt wurde.

Wie erwähnt (l. c.), wurde bei diesen Messungen die Ablenkung eines Zylinders gemessen, welcher koaxial in einem mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllten und rotierenden Zylinder aufgehängt war. Die Ablenkung ist proportional dem Produkte aus Viskosität \times Winkelgeschwindigkeit: ist die Viskosität konstant, d. h. unabhängig von der Schergeschwindigkeit, so ist demnach der Quotient Ablenkung: Winkelgeschwindigkeit, resp. das entsprechende und bequemere zu berechnende Produkt: Ablenkung \times Dauer einer Umdrehung, konstant.

Diese Beziehung gilt natürlich nur für wirbelfreie Scherung, welche, wie bereits aus früheren Arbeiten mit ähnlichen Apparaten hervorgeht, nur unterhalb einer gewissen Maximalgeschwindigkeit stattfindet. Oberhalb dieser stellt sich ein ziemlich rasches und unregelmäßiges Ansteigen der scheinbaren Viskosität ein. Die erste Aufgabe war daher die Bestimmung dieser Maximalgeschwindigkeit für den vorliegenden Apparat mit Wasser. Die später untersuchten Flüssigkeiten hatten alle ziemlich bedeutend höhere Viskositäten als Wasser, und es ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, daß Wirbelströmung bei denselben nicht bei niedrigerer Geschwindigkeit als bei Wasser eintreten könnte, mit anderen Worten, daß die Verwendung des Apparates

unterhalb der für Wasser bestimmten Maximalgeschwindigkeit einwandfrei sein mußte.

Die Resultate der Messungen an Wasser sind in Tabelle I gegeben und in Fig. 1 graphisch dargestellt. Kolonne 1 der Tabelle gibt die Nullstellung, d. h. die Skalenablesung in der Ruhelage, welche wiederholt kontrolliert wurde, was durch den Buchstaben K in dieser Kolonne ausgedrückt ist. Kolonne 2 gibt die bei einer gewissen Geschwindigkeit abgelesene Einstellung, 3. die wirkliche Ablenkung, d. h. die Differenz aus den Werten in 2 und 1, Kolonne 4 die Dauer einer Umdrehung (bestimmt durch Zählen einer hinreichenden Anzahl von Touren mit Stoppuhr), Kolonne 5 die hieraus berechnete Winkelgeschwindigkeit in Bogengraden pro Sekunde, welche in der graphischen Darstellung als Abszisse eingetragen ist, und endlich Kolonne 6 das Produkt aus Ablenkung \times Dauer einer Umdrehung. Dieses Produkt ist, wie bereits erörtert, gleich Viskosität \times Apparatkonstante, und ist demnach in der graphischen Darstellung als Ordinate eingetragen. Die so erhaltene Kurve stellt somit den Zusammenhang zwischen Schergeschwindigkeit und Viskosität dar.

Tabelle I
Wasser. Temperatur 16,4°.

Nullpunkt (Ablösung in Ruhelage)	Ablösung	Ablenkung (Ablösung minus Nullwert)	Dauer einer Umdrehung in Sekunden	Winkelgeschwindigkeit in Bogengraden pro Sekunde	Produkt aus Ablenkung u. Dauer einer Umdrehung
15	353	338	0,84	478,5	383,9
15	281	266	1,024	353,0	272
15	239	224	1,18	305,3	264
15	220	205	1,27	283,4	260,3
15	180	165	1,55	232,2	256
15	158	143	1,75	205,7	250
K.	102	87	2,73	131,8	237
"	86	71	3,29	109,4	233,5
"	85	70	3,33	108,1	233,1
"	78	63	3,74	96,2	235,7
"	73	58	4,00	90,0	232
"	66	51	4,5	80,0	229,5
"	61	46	5,02	71,7	231
K.	52,5	37,5	6,04	59,6	227
"	48,8	33,8	6,78	53,1	229
"	36,5	21,5	10,76	33,5	231
"	32,5	17,5	12,9	27,9	232
"	31	16	14,6	26,0	233

Mittelwert der letzten 11 Produkte = 231,5
Höchster Wert = 235,7 Niedrigster Wert = 227
Abweichungen vom Mittelwert \pm 4,2 und 4,5
= ca. 2 Prozent

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, ist die Viskosität, abgesehen von kleinen Schwankungen, für Wasser konstant bis zu einer Winkelgeschwindigkeit

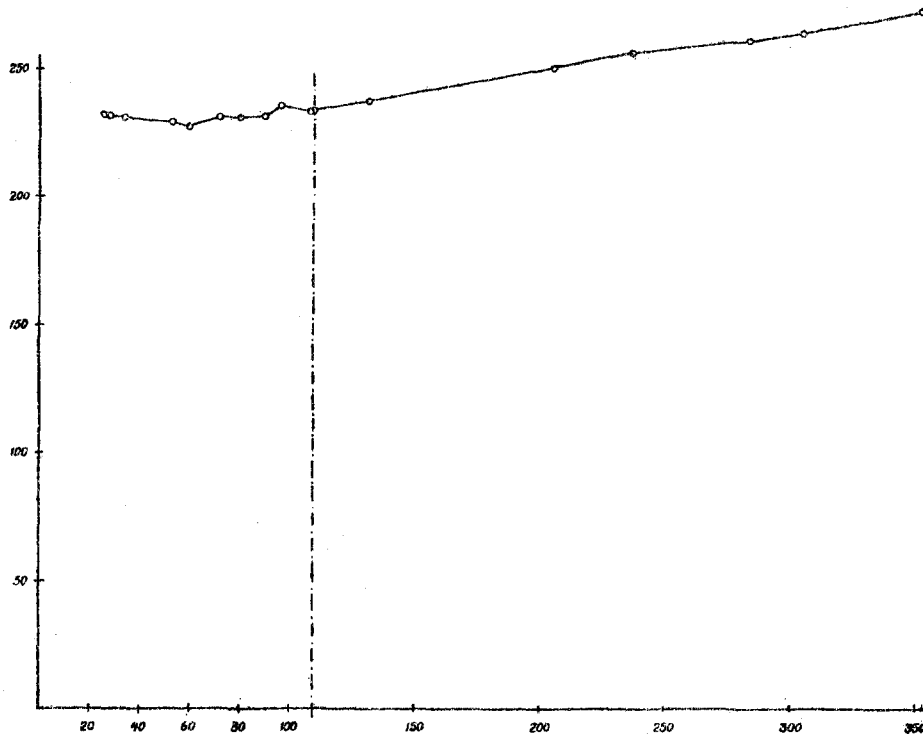


Fig. 1

keit von ca. $109,4^{\circ}$ pro Sekunde, d. h. einer Umdrehung in 3,29 Sekunde. Hier beginnt der Anstieg, welcher auf beginnende Wirbelbildung zurückzuführen ist. Bei allen weiteren Messungen kamen demnach nur Geschwindigkeiten unterhalb 109° zur Verwendung, so daß Wirbelbildung ausgeschlossen war.

Die Abweichungen vom Mittelwerte betragen im konstanten Gebiete ca. 2 Proz. Sie sind wohl hauptsächlich auf inkonstante Geschwindigkeit des Motors zurückzuführen, verbunden mit dem Umstande, daß die Messungen von einem Beobachter ausgeführt wurden, und die Ablesung demnach nicht genau zur selben Zeit stattfinden konnte wie die Bestimmung der Tourenzahl. Uebrigens verschwinden diese Schwankungen, wenn auch an sich nicht unbeträchtlich, gegen die im folgenden beobachteten Variationen der Viskosität bei Emulsoidsolen.

Als erstes Beispiel wurde ein in üblicher Weise hergestelltes $\frac{1}{2}$ prozentiges Gelatine-Sol untersucht, und zwar 24, 48 und 72 Stunden nach Lösung. Das Sol wurde in der Zwischenzeit im kalten Raume aufbewahrt und war am dritten Tage nicht merklich zersetzt, was schon aus dem Anwachsen der Viskosität hervorgeht.

Die Resultate der drei Messungen sind in Tabelle II zusammengestellt und in Fig. 2, 3 und 4 graphisch dargestellt. Die erste Serie, am 24 Stunden alten Sole, wurde nur in einem Sinne, d. h. mit zunehmender Geschwindigkeit, ausgeführt, bei den beiden anderen jedoch je im entgegengesetzten Sinne wiederholt. Der Anfangspunkt ist sowohl in der Tabelle wie in den Kurven mit A, der Endpunkt der ersten Serie, resp. also der Umkehrungspunkt, mit B, und der Endpunkt der ganzen Messung mit C bezeichnet, so daß die Reihenfolge klar ersichtlich ist.

Fig. 2 zeigt nun deutlich, daß die Viskosität von dem Maximalwerte 969, bei einer Winkelgeschwindigkeit von $3,53^{\circ}$, stetig bis zum Werte 743, bei $83,7^{\circ}$, fällt und dann bis zu der höchsten Geschwindigkeit, $109,0^{\circ}$, ziemlich konstant bleibt. Die Viskosität ist also der Schergeschwindigkeit antitab.

Es ist nun bekannt, daß die Viskosität von Gelatine-Solen bei wiederholter oder fortgesetzter Scherung abnimmt, und man könnte daher versucht sein, den hier beobachteten Abfall nicht als eine Funktion der zunehmenden Schergeschwindigkeit, sondern nur als das Endresultat der ca. $\frac{3}{4}$ stündigen Scherung anzusehen.

Tabelle II
Gelatine-Sol A. 1/2 Proz. 24 Stunden alt.
Temperatur 14,6°.

Nullpunkt (Ablesung in Ruhelage)	Ablesung	Ablenkung (Ablesung minus Nullwert)	Dauer einer Umdrehung in Sekunden (d. h. reziproke Winkelgeschwindigkeit)	Winkelgeschwindigkeit in Bogengraden pro Sekunde	Produkt aus Ablenkung u. Dauer einer Umdrehung
A. 10	19,5	9,5	102,0	3,53	969
10	20,4	10,4	91,6		952
10	23,0	13,0	73,2	4,92	950
10	29,5	19,5	49,2		959
K.	31,8	21,8	42,8	8,41	933
.	37,0	27,0	35,2		950
.	40,5	30,5	31,6	11,4	964
.	44,5	34,5	27,7		955
.	51,0	41,0	22,9	15,7	938
.	59,5	49,5	19,6		970
.	76,0	66,0	14,1	25,5	937
.	83,0	73,0	12,5		912
.	96,0	86,0	10,4	34,6	894
.	124,0	114,0	7,0		798
.	137,5	127,0	6,1	59,0	771
.	158,0	148,0	5,1		754
.	183,0	173,0	4,3	83,7	743
.	196,0	186,0	4,0	90,0	744
.	235,0	225,0	3,3	109,0	742
B. .	269,0	259,0	2,9		751

Dasselbe Sol, 48 Stunden alt.
Temperatur 14,8°.

A. 10	36	26	102,2	3,52	2657
10	60	50	50,0	7,02	2500
10	75	65	36,0	10,00	2340
K.	85	75	31,6	11,39	2370
.	105	95	23,8	15,12	2311
.	154	144	14,3	25,17	2089
.	198	188	10,5	34,28	1974
12	224	212	7,0	51,43	1484
12	335	323	5,2	69,20	1679
12	353	341	4,5	80,0	1534
12	402	390	3,4	105,9	1326
B. K.	310	298	4,6	77,2	1371
.	287	275	5,2	69,2	1430
.	229	217	7,3	49,3	1584
.	177	165	10,4	34,6	1736
.	144	132	14,3	25,17	1887
.	127	115	18,8	19,1	2162
.	105	95	26,0	13,8	2418
.	99	87	28,8	12,5	2505
.	81	69	39,4	9,1	2718
13	65	52	58,4	6,16	3036
13	57	44	78,2	4,6	3440
C. 13	55	42	91	3,96	3822

Hierüber kann natürlich nur eine Wiederholung der ganzen Messung im entgegengesetzten Sinne entscheiden. Ist der Abfall nur Resultat der fortgesetzten Scherung, so muß er natürlich bei Umkehrung noch weitergehen; ist dagegen

Dasselbe Sol, 72 Stunden alt.
Temperatur 15,5°.

Nullpunkt (Ablesung in Ruhelage)	Ablesung	Ablenkung (Ablesung minus Nullwert)	Dauer einer Umdrehung in Sekunden (d. h. reziproke Winkelgeschwindigkeit)	Winkelgeschwindigkeit in Bogengraden pro Sekunde	Produkt aus Ablenkung u. Dauer einer Umdrehung
A. 10	428	418	3,4	105,8	1421
10	330	320	5,0	72,0	1600
10	277	267	6,4	56,2	1708
10	170	160	12,5	28,5	2000
10	114	104	23,2	15,5	2412
10	93	83	31,8	11,3	2639
K.	89	79	34,8	10,3	2749
.	75	65	47,0	7,6	3055
.	58	48	71,8	5,0	3446
.	50	40	95,8	3,7	3852
B. K.	64	54	70,4	5,1	3801
.	85	75	45,4	7,9	3405
.	105	95	35,0	10,3	3325
.	117	107	29,6	12,1	3167
.	144	134	22,2	16,2	2975
11	204	193	14,0	25,7	2702
11	250	239	10,4	34,6	2485
11	334	323	6,7	53,7	2164
11	404	393	5,0	72,0	1965
11	472	461	4,0	90,4	1844
C. 11	450	439	3,83	93,9	1681

die Viskosität wirklich variabel und eine Funktion der Schergeschwindigkeit, so muß sich bei der Umkehrung dieselbe, oder wenigstens eine

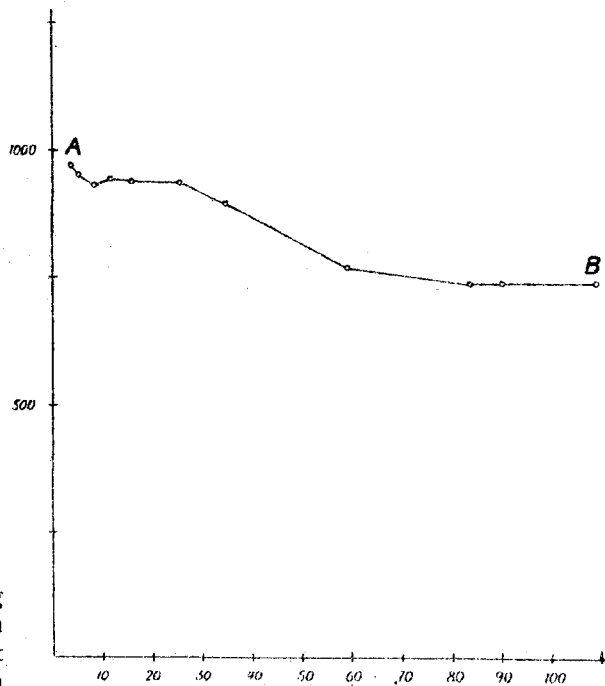


Fig. 2

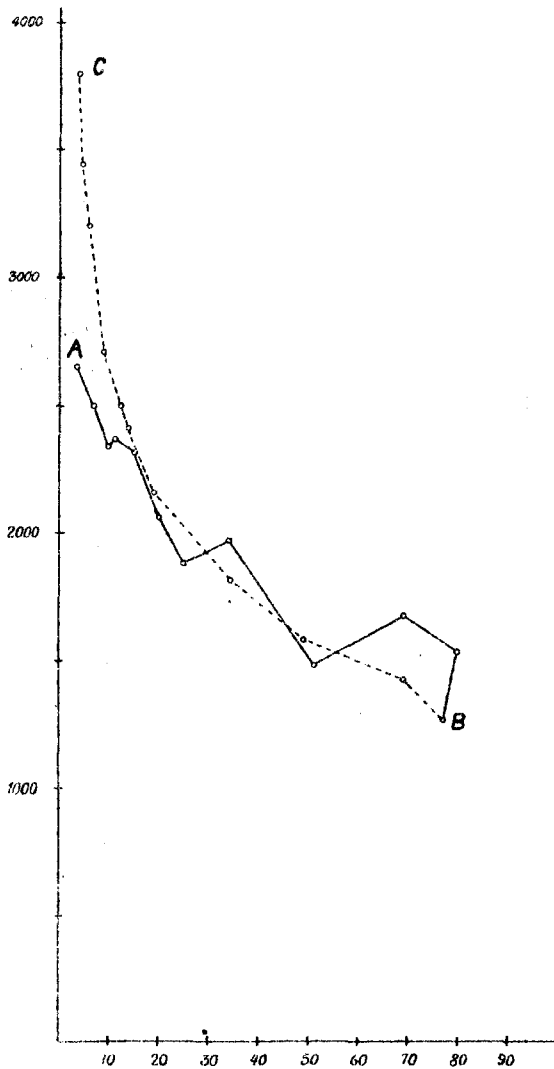


Fig. 3

ähnliche Kurve ergeben, wie bei der ersten Messung.

Daß die letztere Annahme die richtige ist, geht nun in sehr überzeugender Weise aus Fig. 3 und 4 hervor, die die Resultate solcher vollständiger Messungen am selben Sole, nach 48 resp. 72 Stunden, darstellen. In Fig. 2 ist die Viskosität bei einer Geschwindigkeit von $3,52^{\circ}$ 2657 (bei A) — nebenbei bemerkt nahezu dreimal so groß als bei derselben Geschwindigkeit 24 Stunden früher — und fällt dann mit zunehmender Geschwindigkeit sehr unregelmäßig, um bei der höchsten Geschwindigkeit (bei B) den Wert 1316 anzunehmen, d. i. nahezu genau die Hälfte des Anfangswertes. Die Messung wurde dann im umgekehrten Sinne

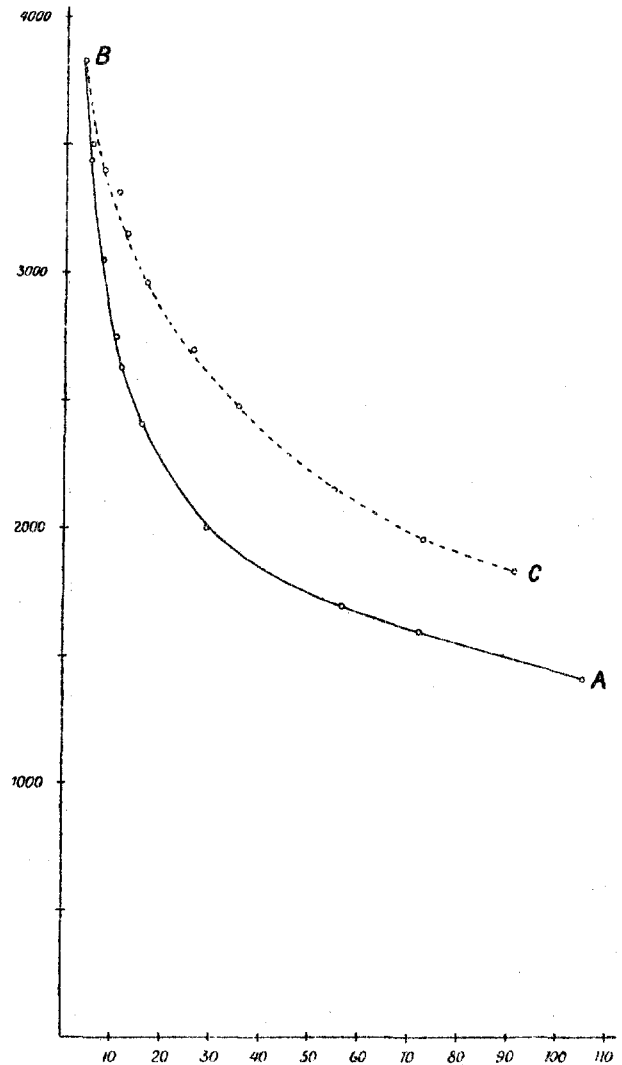


Fig. 4

wiederholt. Mit abnehmender Geschwindigkeit stieg die Viskosität sehr stetig, um schließlich bei $3,96^{\circ}$ einen Wert von 3822 zu erreichen, d. h. ungefähr 45 Proz. höher als der bei $3,52^{\circ}$ gemessene Anfangswert 2657. Dies ist eines der Hysterisis-Phänomene, welche man bei allen derartigen Systemen zu gewärtigen hat, doch widerlegt es auf alle Fälle die Annahme, daß die kumulative Wirkung der Scherung die hier beschriebenen Vorgänge erklären könne.

Noch schlagender sind die in Fig. 4 ersichtlichen Resultate. In dieser Serie wurde im umgekehrten Sinne vorgegangen, d. h. es wurde zuerst mit abnehmender und dann mit steigender Geschwindigkeit gemessen. Beide Kurven sind bemerkenswert stetig, und die zweite, B C,

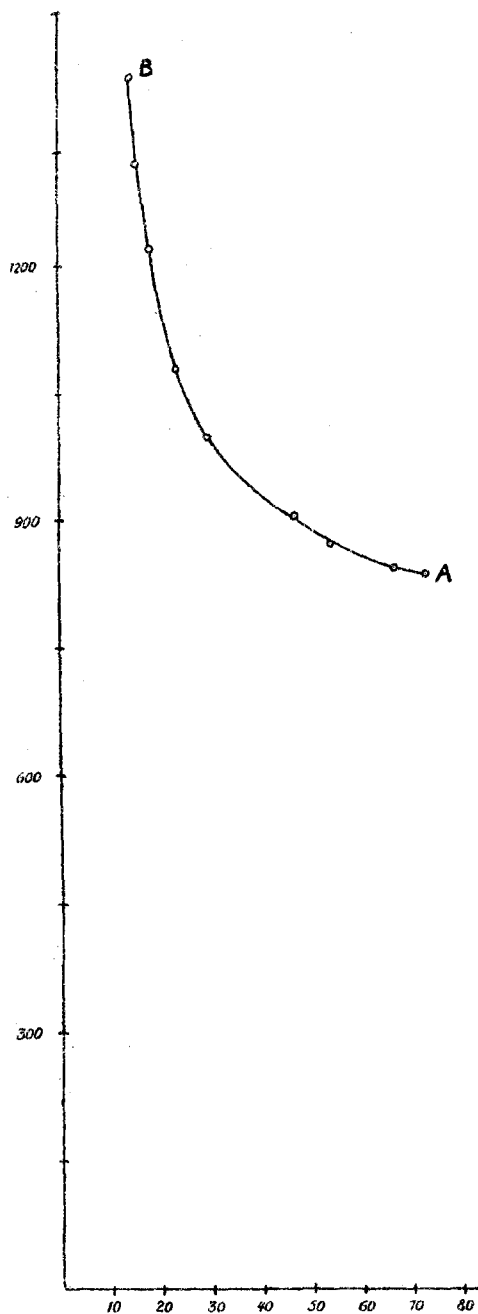


Fig. 5

liegt ganz oberhalb der ersten, A B, d. h. es ist wieder beträchtliche Hysterese vorhanden, und im selben Sinne wie bei den letzt besprochenen Messungen, in welchen die Reihenfolge die entgegengesetzte war. Der Minimalwert A, bei $105,8^{\circ}$, ist 1421, der maximale, bei B, 3822, also mehr als $2\frac{1}{2}$ mal so hoch.

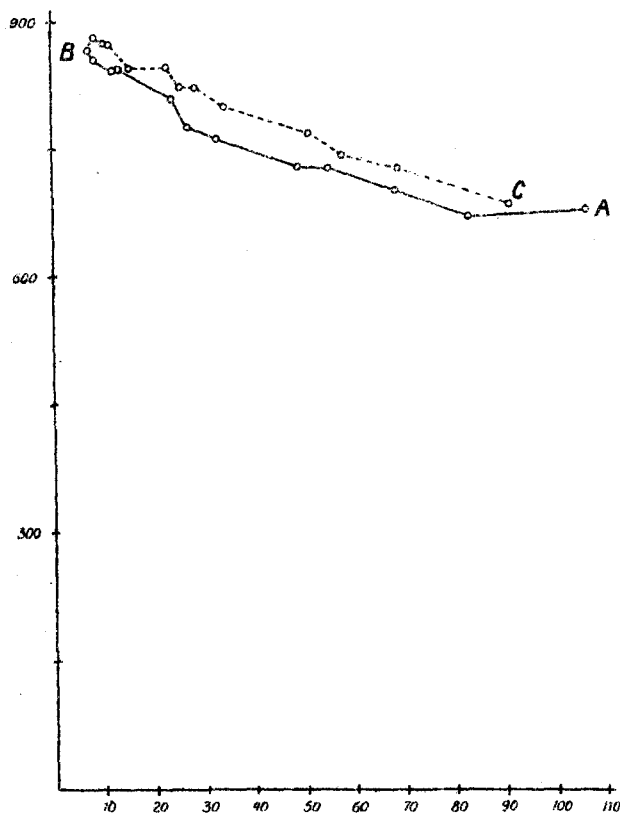


Fig. 6

Weitere Messungen an einem anderen, ebenfalls $\frac{1}{2}$ prozentigen Gelatine-Sol sind in Tabelle III und Fig. 5 und 6 wiedergegeben.

Fig. 5 gibt die Viskositäten des 48 Stunden alten Sols: dieselben bilden eine Fig. 4 sehr ähnliche und ebenfalls sehr stetige Kurve, und die Werte nehmen mit steigender Geschwindigkeit ausgesprochen ab. Aus Mangel an Zeit konnte die Messung nicht im umgekehrten Sinne wiederholt werden, doch geschah diese bei der nächsten Serie am 72 Stunden alten Sole, Fig. 6. Dieses Sol war stark zersetzt, wie aus dem viel geringeren Maximalwerte ersichtlich, doch zeigte es noch immer den Abfall der Viskosität bei steigender Geschwindigkeit, sowie deutliche Hysterese bei Umkehrung. Die absoluten Werte sowie die relative Aenderung sind von derselben Größenordnung wie bei dem ersten Sole, welches 24 Stunden alt war.

Ein äußerst bemerkenswertes Verhalten zeigte ein zweiprozentiges Kartoffelstärke-Sol. Dieses wurde in folgender Weise hergestellt: 50 g Stärke wurden in kaltem Wasser zum Gesamtvolumen von 500 ccm suspendiert und unter stetigem Umrühren in 2000 ccm langsam siedendes

Wasser in kleinen Portionen eingegossen. Das Sol wurde sogleich in kaltem Wasser auf Zimmertemperatur gekühlt und durch einen Glaswollepfropfen in den Apparat filtriert.

Tabelle III
Gelatine-Sol B. $\frac{1}{2}$ Proz. 48 Stunden alt.
Temperatur 14,8°.

Nullpunkt (Ablesung in Ruhelage)	Ablesung	Ablenkung (Ablesung minus Nullwert)	Dauer einer Umdrehung in Sekunden (d. h. reziproke Winkelgeschwindigkeit)	Winkelgeschwindigkeit in Bogengraden pro Sekunde	Produkt aus Ablenkung u. Dauer einer Umdrehung
A. 15	185	170	4,9	73,5	833
15	172	157	5,35	67,2	840
15	147	132	6,6	54,5	870
15	134	119	7,6	47,4	903
16	107,5	91,5	10,6	34,0	969
16	94	78	12,8	29,7	998
16	88	72	15,0	24,0	1080
16	78	62	19,7	18,2	1221
16	74	58	22,8	15,8	1322
B. 16	74	58	25,0	14,4	1450

Dasselbe Sol, 72 Stunden alt. (Teilweise zersetzt). Temperatur 14,8°.

A. 10	203	193	3,58	100,5	690
10	168	158	4,32	83,3	672
10	152	142	5,00	72,0	710
K.	144	134	5,24	68,7	702
"	122	112	6,52	55,2	730
"	110	100	7,32	49,2	732
"	81	71	10,8	33,3	766
"	69	59	13,2	27,2	778
"	64	54	15,0	24,0	810
"	46	36	23,4	15,4	842
"	39,5	29,5	28,6	12,6	843
"	37,5	27,5	32,6	11,0	896
"	34,2	24,2	35,2	10,2	857
"	30,2	20,2	42,4	8,4	856
"	28,0	18,0	48,2	7,4	867
B.					
K.	30,8	20,8	42,4	8,4	882
"	35,0	25,0	35,0	10,3	875
"	38,0	28,0	31,2	11,5	873
"	41,0	31,0	27,2	13,2	843
"	47	37	22,9	15,7	847
"	69	59	14,0	25,7	826
"	76	66	12,5	28,8	825
"	87	77	10,4	34,6	800
"	120	110	7,0	51,4	770
"	130	120	6,2	58,0	744
"	150	140	5,2	69,2	728
"	184	174	3,94	91,3	685
C.	214	204	3,34	107,7	681

Die Resultate der Messungen sind in Tabelle IV und Fig. 7 ersichtlich. Der Anfangswert (A) bei der maximalen Winkelgeschwindigkeit 101,1° war 730, und stieg bei abnehmender Geschwindigkeit, genau wie bei den Gelatine-Solen,

stetig und stark an, um bei 24,5° einen Wert von 1233 anzunehmen. Hier jedoch begann, immer noch bei abnehmender Geschwindigkeit, ein sehr plötzlicher und steiler Abfall, und bei der minimalen Geschwindigkeit war die Viskosität (B) auf 779 gesunken, also nur etwas höher als der Anfangswert bei ca. zwölffacher Geschwindigkeit. Die Messung wurde hierauf im entgegengesetzten Sinne wiederholt, doch nahm die Viskosität in unregelmäßiger Weise weiter ab, um bei 52,9° einen Minimalwert von 364 zu erreichen, also nahezu genau die Hälfte des Anfangswertes. Dann begann wieder ein stetiger Anstieg, wobei jedoch der höchste erreichte Wert — 620 bei C — noch immer sehr merklich niedriger war als der Anfangswert 730 bei etwas höherer Winkelgeschwindigkeit.

Tabelle IV
Stärke-Sol A. 1 Proz. Gleich nach Herstellung gemessen. Temperatur 14,1°.

Nullpunkt (Ablesung in Ruhelage)	Ablesung	Ablenkung (Ablesung minus Nullwert)	Dauer einer Umdrehung in Sekunden (d. h. reziproke Winkelgeschwindigkeit)	Winkelgeschwindigkeit in Bogengraden pro Sekunde	Produkt aus Ablenkung u. Dauer einer Umdrehung
A. 2	207	205	3,56	101,1	730
2	177	175	4,5	80,0	787
2	166	164	5,0	72,0	820
K.	140	138	6,8	53,0	938
"	129	127	7,6	47,3	965
"	105,5	103,5	10,8	33,3	1118
"	93,5	91,5	13,1	27,4	1192
"	86	84	14,7	24,5	1234
"	47,5	45,5	19,5	18,4	886
"	38	36	23,5	15,3	846
"	27	25	29,4	12,3	735
"	23,5	21,5	35,8	10,0	769
"	21	19	41,0	8,8	779
B.					
K.	22	20	36,0	10,0	720
"	24,5	22,5	29,2	12,3	657
"	24,8	22,8	26,5	13,5	604
"	26,5	24,5	22,8	15,7	558
"	30	28	19,0	18,9	532
"	32,5	30,5	14,0	27,7	427
"	35	33	12,5	28,8	412
"	39,5	37,5	10,4	34,6	390
"	55,5	53,5	6,8	52,9	364
"	62	60	6,1	59,0	366
"	75	73	5,1	70,6	372
"	110	108	4,4	81,8	475
"	140	138	3,96	90,9	546
C.	190	188	3,3	109	620

Diese sehr eigentümlichen Erscheinungen lassen sich wohl nur so erklären, daß die Wirkung der fortgesetzten Scherung die anderen Faktoren weitaus überwiegt, d. h. daß nach einer kurzen Zeit eine weitgehende Zerstörung der

Struktur des Sols stattfindet. Selbst unter dieser Voraussetzung ist aber die außerordentlich große Abnahme der Viskosität sehr bemerkenswert.

Abgesehen von diesem anomalen Falle zeigen jedoch alle Messungen sehr deutlich, daß die Viskosität wenigstens der Gelatine-Sole keine Konstante ist, sondern, innerhalb der hier eingehaltenen Grenzen, variabel und sehr deutlich von der Schergeschwindigkeit abhängig ist, mit welcher sie antibat verläuft. Offenbar hängt diese Abhängigkeit auch mit der absoluten Größe der Viskosität zusammen, da bei den Solen mit höherer Viskosität der Unterschied zwischen dem höchsten und niedrigsten Werte auch verhältnismäßig größer ist, als bei den weniger viskosen Solen.

Um die hier besprochenen Messungen mit den in anderen Apparaten, z. B. im Kapillarviskosimeter, ausgeführten vergleichen zu können, ist es nötig, statt der willkürlichen Abszisse — Winkelgeschwindigkeit in Bogengraden — einen absoluten Maßstab einzuführen. Als solche eignet sich nur das Geschwindigkeits-Gefälle, d. h. die (absolute) Geschwindigkeit der bewegten Fläche dividiert durch ihren Abstand von der ruhenden Fläche. Daß dieses Gefälle bei den benutzten Maßen innerhalb der gescherten Schichte konstant ist, d. h. durch den obigen Quotienten ausgedrückt, ist durch die Arbeiten früherer Forscher bewiesen (l. c. Anmerkung 11, S. 245).

Bei dem von mir benutzten Apparate war der Durchmesser des rotierenden äußeren Zylinders 110 mm, der des feststehenden, inneren, 100 mm. Der Umfang des bewegten Zylinders war demnach 345 mm, so daß einer Winkelgeschwindigkeit von je 10 Bogengraden eine absolute Geschwindigkeit von 9,58 mm entspricht. Der Abstand der ruhenden von der bewegten Fläche, d. h. die Dicke der gescherten Flüssigkeitsschichte, war 5 mm. Das Gefälle ist daher:

Absolute Umfangsgeschwindigkeit : 5.

Bei der maximalen benutzten Geschwindigkeit von 109° ist die Umfangsgeschwindigkeit 105,3 mm und das Geschwindigkeitsgefälle daher ca. 21,1 mm pro mm.

Wir können diese Zahl nun leicht mit dem entsprechenden Werte z. B. für ein Kapillarviskosimeter vergleichen. Fließt durch eine Kapillare vom Querschnitte q in der Zeiteinheit ein Volumen v , so ist die mittlere Geschwindigkeit $f = \frac{v}{q}$. Eine einfache Betrachtung ergibt dann, daß die maximale Geschwindigkeit, d. h. die des

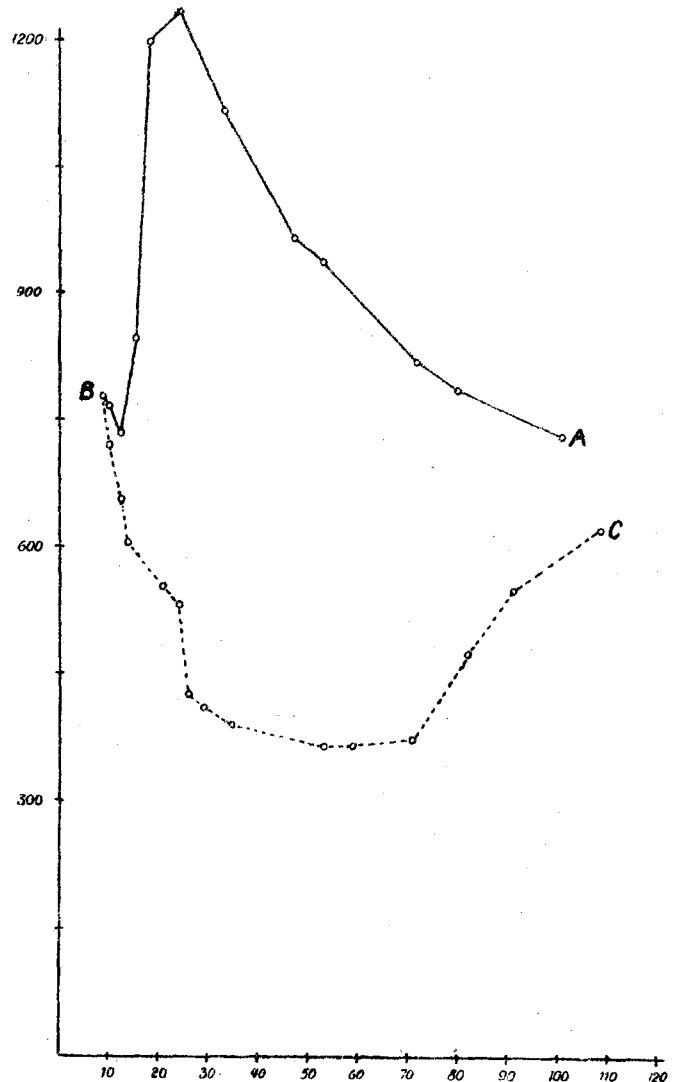


Fig. 7

axialen Flüssigkeitsfadens, $F = 3f$ ist. Das Schergefälle ist daher, wenn wir gleichmäßige Zunahme von der ruhenden Schichte zum axialen Faden annehmen (Gültigkeitsbedingung des Poiseuille'schen Gesetzes) $G = \frac{3f}{r}$.

Setzen wir die Werte für f , resp. q , ein, so erhalten wir schließlich:

$$G = \frac{3v}{\pi r^3}$$

wo, wie bemerkt, v das in der Zeiteinheit durchgeflossene Volumen und r der Kapillarenradius ist.

Als Beispiel sei ein Ostwald'sches Kapillarviskosimeter gegeben. Das Volumen zwischen den beiden Marken (d. h. gesamtes durchge-

flossenes Volumen) sowie der Radius der Kapillare wurden durch Wägung mit Quecksilber bestimmt.

Die Konstanten des Instrumentes waren wie folgt:

Gesamtes Volumen zwischen den Marken 2,018 cm
Querschnitt der Kapillare 0,345 qmm

Radius der Kapillare $r = 0,33$ mm

Ausflußzeit für 2,018 ccm Wasser bei 18,4°
30,8 Sekunden

Ausgeflossenes Volumen pro Sekunde $v = 66$ cmm.

Aus letzterer Zahl und dem Querschnitte berechnet sich die durchschnittliche Geschwindigkeit zu 191 mm pro Sekunde, die Geschwindigkeit des axialen Fadens zu 573 mm, und schließlich das uns vorzugsweise interessierende Geschwindigkeitsgefälle von der Wand zum axialen Faden zu 1736 mm pro mm.

Dieser Wert ist über 80 mal so hoch als der höchste in den vorbeschriebenen Versuchen erreichte. Ein derartiges Gefälle muß bei labilen Systemen, wie dem untersuchten Stärke-Sol, schon beim ersten Durchlaufen eine weitgehende Zerstörung der Struktur zur Folge haben — sehr wahrscheinlich eine so weitgehende, daß dagegen die kumulative Wirkung wiederholter Versuche, d. h. fortgesetzter Scherung, ganz verschwinden könnte.

Fließt nun durch das oben definierte Instrument eine andere Flüssigkeit, die z. B. die zehnfache Durchflußzeit ergibt, so ist es sofort klar, daß auch das Geschwindigkeitsgefälle geändert, und zwar zehnmal kleiner wird. Man kann also nicht einmal behaupten, daß Messungen im selben Instrumente an „vergleichbaren“ Systemen, etwa Solen, die sich nur in der Konzentration unterscheiden, vergleichbare Resultate ergeben, wenn die Durchlaufzeiten merklich auseinanderliegen. Denn im selben Maße sind auch die Schergefälle, d. h. die „Beanspruchungen“ der Systeme verschieden, von denen die Viskosität

nach den beschriebenen Versuchen abhängig zu sein scheint. Bei Kautschuk-Solen z. B. variieren die Durchlaufzeiten bei Konzentrationen zwischen 0 und 1 Proz. von 1 bis 20 oder 30. Das Schergefälle variiert — umgekehrt — zwischen den letzteren Grenzen, und die Messung am einprozentigen Sole wird demnach unter ganz anderen Bedingungen ausgeführt, als die am 0,1 prozentigen.

Es ist nun aus theoretischen, von mir bereits dargelegten Gründen sehr wahrscheinlich²⁾, daß oberhalb eines gewissen Gefälles die Viskosität von ersterem unabhängig, d. h. wirklich eine Konstante ist, und daß diese Grenze bei den hohen Gefällen im Kapillarviskosimeter bereits weit überschritten ist. Auf Grund des bisher gesammelten Materiales ist diese wichtige Frage allerdings noch nicht zu entscheiden. Die in Fig. 2 und 6 graphisch dargestellten Messungen deuten zwar auf eine angenäherte Konstanz bei den höheren Gefällen hin, doch ist diese kaum genügend ausgesprochen und fehlt bei den mehr viskosen Solen überhaupt. Zwischen den höchsten erreichten Werten und den niedrigsten im Kapillarviskosimeter liegt allerdings noch ein sehr weites Intervall, dessen Ueberbrückung nicht ohne Schwierigkeiten sein dürfte und weiteren Versuchen vorbehalten bleiben muß.

Der hier benutzte Apparat wurde vom unten genannten Institute auf meine Veranlassung und nach meinen Angaben umkonstruiert. Ich benutze gerne diese Gelegenheit, dem Vorstande, sowie besonders auch Herrn Dr. R. S. Willows, Professor der Physik, für wertvolle Ratschläge und persönliche Hilfe bei den Messungen meinen verbindlichen Dank auszusprechen.

*Physikalisches Laboratorium des Sir John Cass
Technical Institute, London.*

²⁾ E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. 8, 34 (1911).

Zur Theorie der Färbung.

Die Verteilung von Farbstoffen zwischen zwei Lösungsmitteln.

Von W. Reinders (Delft).

(Eingegangen am 6. Juni 1913)

Es bestehen zurzeit drei Theorien zur Erklärung des Färbeprozesses: die chemische Theorie, die Theorie der festen Lösung und die mechanische oder Adsorptionstheorie.

Nach der chemischen Theorie¹⁾ vollzieht sich eine chemische Reaktion zwischen dem

Farbstoff und einer Substanz in der Faser, aus der ein unlösliches Produkt resultiert, das in der Faser enthalten bleibt. Dieser aktive Faserstoff — nach E. Knecht in der Wolle die Lanulinsäure, in der Seide die Serizinsäure — sollte die Natur eines amphoterer Elektrolyts

¹⁾ E. Knecht, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 21, 1556, 2804; 22, 1120 (1889). W. Suida, Sitzungsber. d.

Kais. Akad. d. Wiss. Wien 113 [II B], 725 (1904); Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 2131.