

wässrigen Bleinitrat-Lösungen (Fig. 3)<sup>19)</sup>. Für ein solches System ergab sich aus der in Fig. 3 aufgetragenen Pseudoisotherme<sup>20)</sup> bezogen auf je 0,1 g BaSO<sub>4</sub>-Pulver und 50 ccm Versuchsvolumen) der Zahlenwert  $3,5 \cdot 10^{-7}$  g Mol für  $X$  und der Zahlenwert  $0,33 \cdot 10^{-4}$  g Mol/Liter als die Löslichkeit des an Bariumsulfat adsorbierten Bleiions. Andererseits scheint aus vorläufigen Versuchen über die Geschwindigkeit der Einwanderung von ThB in dasselbe Bariumsulfat<sup>21)</sup> der Zahlenwert von ca.  $2,6 \cdot 10^{-9}$  g Mol für die Zahl der aktiven Stellen ( $z$ ) der wahren Adsorption zu ergeben. Somit ist die Isothermengleichung für die wahre Adsorption von Pb<sup>++</sup>-Ionen an diesem Bariumsulfat (je 0,1 g):  $c/a \approx \frac{1}{2,6} \cdot 10^{+9} (c + 0,33 \cdot 10^{-4})$ .

Nach dieser Gleichung beträgt die wahre Adsorption weniger als 1 Proz. derjenigen Pb<sup>++</sup>-Ionen, die durch die Bariumsulfat-Oberfläche aufgenommen werden.

Beim Übergang zu größeren Adsorptivkonzentrationen müssen unsere Überlegungen mehr oder weniger modifiziert bzw. ergänzt werden, weil eine größere adsorbierte Menge die Struktur der Grenzschicht wesentlich beeinflussen kann. Hierüber soll in unserer nächsten Mitteilung die Rede sein.

<sup>19)</sup> Die Zahlenwerte der Fig. 3 sind aus Versuchen von cand. phil. I. Herczeg in unserem Institut entnommen worden.

<sup>20)</sup> Der erste Punkt dieser Isotherme fällt aus dem sonst geraden Verlauf merklich heraus. Ob dies von Versuchsfehlern herrührt oder ob die Isotherme in diesem System schon bei äußerst geringen Adsorptivkonzentrationen umbiegt, läßt sich erst auf Grund weiterer Versuche mit Sicherheit entscheiden.

<sup>21)</sup> Versuche von I. Herczeg in diesem Institut.

## Zusammenfassung.

1. Unter Zugrundelegung der Umkristallisationserscheinungen wurde eine quantitative Vorstellung entwickelt über das Zustandekommen von aktiven Stellen (Adsorptionsstellen) an kristallinen Oberflächen. Eine experimentelle Prüfung an Adsorptionssystemen von der Zusammensetzung: Bleisulfat (fest)—Bleinitratlösungen hat zahlenmäßige Übereinstimmung gezeigt in dem Sinne, daß die Zahl der aktiven Stellen einer und derselben Oberfläche erwartungsgemäß zunimmt, wenn die Adsorptionsenergie zunimmt.

2. Auf Grund von theoretischen Überlegungen wurde gezeigt, in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß aus radioaktiven Indikatormessungen über die permutoide (Austausch-)Adsorption auch das Phasenvolumen für die wahre Adsorption hergeleitet werden kann. (Methode der Pseudoisotherme.) Indem noch die Zahl der aktiven Stellen aus der Geschwindigkeit der Einwanderung des betreffenden Indikators in das Innere des Kristalls berechnet wird, läßt sich die Isotherme für die wahre Adsorption konstruieren, auch in solchen Systemen (z. B. Adsorption von Pb<sup>++</sup>-Ionen an BaSO<sub>4</sub>), über deren wahre Adsorptionserscheinungen bisher keinerlei Kenntnisse vorlagen.

\* \* \*

Wir danken dem Ung. Landessenat der Naturwissenschaftlichen Stiftung sowie der Széchenyi-Gesellschaft für die materielle Unterstützung der Arbeit.

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzjde Industrie Breda (Holland).

## Die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität, IV.

Von H. L. Bredée und J. de Booy (Breda, Holland).

(Eingegangen am 13. März 1940)

### 1. Einleitung.

In den drei ersten Arbeiten über die Viskositäts-Konzentrationsabhängigkeit wurden von Bredée und de Booy (1) und von Houwink und Klaassens (2) einige empirische Formeln gegeben, welche die  $\eta_r - c_v$ -Funktion kolloider Lösungen sehr verschiedener Art befriedigend beschreiben. Diese Formeln enthalten zwei charakteristische Materialkonstanten, welche sich mit der Teilchengestalt und der Teilchengröße in Verbindung setzen lassen.

Mit Hilfe dieser Formeln und den zwei Stoffkonstanten ist der unterschiedliche Viskositätsverlauf bei Konzentrationserhöhung bei Sphärokolloiden einerseits, Linearkolloiden wechselnder Gestrecktheit andererseits quantitativ genau zu beschreiben. Zugleich ist es möglich, auf diese Weise einen grundsätzlichen Unterschied im Verhalten zwischen natürlichen und synthetischen Hochpolymeren festzustellen.

Zweck der vorliegenden Arbeit wird an erster Stelle sein, mit neuen Beispielen von anderen Ver-

treten dieser Kolloidklassen die Allgemeinheit der Formeln fester zu begründen und gleichzeitig den viskosimetrischen Unterschied zwischen natürlichen und synthetischen Hochmolekularen noch überzeugender hervortreten zu lassen.

An zweiter Stelle haben wir die Universalität unserer Formeln weiter untersucht durch ihre Anwendung auf nichtkolloide Dispersionen, nämlich auf grobdisperse Emulsionen und niedermolekulare Lösungen.

Zum Schlusse wollen wir einige rezente Veröffentlichungen besprechen, welche den gleichen Gegenstand behandeln, nämlich die Arbeiten von Heß und Philippoff (3) und von Sakurada (4).

Wir benutzen die zwei Formeln von Bredée und de Booy:

$$\left. \begin{aligned} \eta_r &= \left(1 + \frac{2,5 V_0'}{6} c_v\right)^6 & a) \\ V_0 c_v &= V_0' c_v (1 + V_0' c_v)^{a-1}; & b) \end{aligned} \right\} [1]$$

$$\left. \begin{aligned} \log \cdot \eta_r &= k' c_v & a) \\ k c_v &= k' c_v (1 + c_v + 0,1 k' c_v)^{A-1}. & b) \end{aligned} \right\} [2]$$

Hier bedeuten:  $\eta_r$  die relative Viskosität;  $c_v$  die trockne Volumkonzentration der dispergierten Substanz in ccm pro ccm Lösung;  $V_0$  die Voluminosität bei unendlicher Verdünnung;  $k$  eine der Voluminosität proportionale Konstante ( $k = 2,5/2,3 V_0$ );  $a$  und  $A$  die viskosimetrischen Gestrecktheitsfaktoren.

Wir erinnern daran, daß bei Sphärokolloiden  $V_0$  nur wenig von 1 abweicht, während  $a$  ( $A$ ) = 0 ist. Bei Linearkolloiden bedingt die langgestreckte Teilchenform eine hohe  $V_0$ , während  $a$  ( $A$ ), abhängig von der Teilchengestalt, Werte größer als 0 annimmt. Bei natürlichen Hochpolymeren ist außerdem die Beziehung zwischen  $V_0$  und  $a$  ( $A$ ) eine andere als bei einigen synthetischen Hochpolymeren. Im allgemeinen werden wir Formel [1] anwenden. Nur wenn es sich um eine feinere Unterscheidung handelt, werden wir auch die hinsichtlich des Gestrecktheitsfaktors schärfer differenzierende Formel [2] benutzen.

## 2. Anwendung der Viskositäts-Konzentrationsformeln auf weitere kolloid-disperse Systeme. Der Unterschied zwischen natürlichen und synthetischen Hochpolymeren.

Aus dem großen Tatsachenmaterial, das in der Viskositätsliteratur verbreitet ist, greifen wir einige, in den ersten Abhandlungen noch nicht untersuchte Substanzen heraus, deren Viskositäts-Konzentrationskurven wir ebenfalls mit Hilfe unserer Gleichungen zu deuten versuchen werden.

Für die Berechnungen soll die Konzentration  $c_v$  in ccm pro ccm Lösung eingesetzt werden. Für die Tabellen II, III und IV ist das auch geschehen. Bei den Tabellen I und V ist  $c_v$  aber in g pro g Lösung ausgedrückt worden, aus Mangel an genauen Angaben des spezifischen Gewichtes der Substanzen und der Lösungen. Die  $V_0$ -Werte müssen daher in diesen letzten Fällen mit einem, wenig von der Einheit abweichenden Faktor multipliziert werden.

Tabelle I.  
Materialkonstanten für Asphaltbitumina (5).

Substanz	Konz. in g pro 100 g Lösung	$\eta_r$	$V_0$ (Formel 1)
Asphaltene in Petrolenen (Maltenen) bei 0° C	2	2,137	$a = 0,60$ 14,5
	5	6,76	13,9
	10	71,82	15,1
	16	596,4	14,4
	20	1792,3	13,7
Asphaltene in Petrolenen (Maltenen) bei 25° C	2	1,820	$a = 0,58$ 11,5
	5	4,23	10,6
	10	20,01	10,5
	16	201,8	11,4
	20	367,0	10,2
Asphaltene in Petrolenen (Maltenen) bei 120° C	2	1,353	$a = 0,71$ 6,0
	5	2,09	5,8
	10	4,31	5,7
	16	11,45	6,0
	20	20,12	5,9

In Tabelle I geben wir die Resultate der Berechnung von  $V_0$  und  $a$  für Asphaltsole bei verschiedenen Temperaturen (nach Messungen von Mack (5)). Bekanntlich können die Asphaltbitumina als lyophile Sole von Asphaltene in Maltenen (oder Petrolenen) aufgefaßt werden (6). Die Asphaltene sind hochmolekulare Kohlenwasserstoffe von vorwiegend aromatischem oder hydro-aromatischem Charakter, die durch Polymerisation und Dehydrierung aus niedriger-molekularen Kohlenwasserstoffen gebildet worden sind. Sie sind als Teilchen von kolloiden Dimensionen in den wesentlich niedriger-molekularen Maltenen (Petrolenen) dispergiert, welche aus einer Mischung von Erdölharzen und öligen Bestandteilen bestehen. Mack macht die Angabe, daß die in Tabelle I verzeichneten Asphaltfraktionen von einem geblasenen mexikanischen Asphaltbitumen stammen und ein mittleres MG von 1800 besitzen, also Hemikolloide sind.

Tabelle I zeigt, daß unsere Formel sich bei den genannten Solen ausgezeichnet bewährt. Den Werten von  $V_0$  ist zu entnehmen, daß die Asphalt-

tene eine Voluminosität haben, welche bei Temperaturerhöhung deutlich abnimmt. Eine plausible Erklärung für dieses Verhalten wird z. B. von Houwink (7) gegeben.

In Tabelle II sind die  $V_0$ - und  $a(A)$ -Werte zusammengestellt für Konzentrationsreihen des

synthetischen Polymeres  $\omega$ -Oxydekansäure in symmetrischem Tetrachloräthan bei 25° C [nach Messungen von Kraemer und van Natta (8)]. Es sind die Berechnungen für 5 Produkte zunehmenden Polymerisationsgrades ausgeführt worden.

Tabelle II.

Materialkonstanten von Poly- $\omega$ -Oxydekansäuren in symmetrischem Tetrachloräthan bei 25° C (8).

MG des Polymers	Konzentration in g pro 100 ccm Lösung	Konzentration in ccm pro 100 ccm Lösung	$\eta_r$	$V_0$ (Formel 1)	$V_0$ (Formel 2)
780	0,4106	0,4562	1,0449	$a = 0,74$ 3,84	$A = 0,90$ 3,85
	0,8169	0,9077	1,0894	3,76	3,77
	2,739	3,143	1,3583	4,00	3,87
	4,804	5,338	1,7077	3,98	3,97
	7,929	8,810	2,3536	3,85	3,84
1710	0,1626	0,1807	1,0245	$a = 1,10$ 5,39	$A = 2,1$ 5,37
	0,4004	0,4449	1,0663	5,81	5,82
	2,060	2,289	1,3950	6,05	6,05
	4,236	4,707	1,9053	5,93	5,94
	7,079	7,865	2,7949	5,93	5,93
5670	0,2720	0,3020	1,1172	$a = 1,24$ 15,0	$A = 3,25$ 14,9
	0,5372	0,5969	1,2409	15,1	15,0
	1,351	1,501	1,6425	14,4	14,3
	2,647	2,941	2,5843	15,2	15,0
	5,335	5,928	5,3302	14,9	14,9
9330	0,07997	0,08886	1,0495	$a = 1,29$ 22,0	$A = 3,85$ 21,9
	0,1622	0,1802	1,1023	22,0	22,0
	0,6735	0,7483	1,4772	22,4	22,4
	1,355	1,506	2,0759	22,3	22,1
	2,181	2,423	3,0036	22,2	22,2
3,483	3,870	4,9055	21,9	22,0	
25200	0,02647	0,02941	1,0452	$a = 1,48$ 60,9	$A = 5,5$ 60,7
	0,02720	0,03022	1,0507	66,2	66,3
	0,06771	0,07522	1,1233	64,0	63,4
	0,06912	0,07680	1,1368	69,1	68,5
	0,1359	0,1510	1,2497	62,8	62,1
	0,2703	0,3003	1,5316	63,7	62,4
	0,5449	0,6054	2,2208	64,9	62,9
	0,9508	1,0564	3,2335	60,7	59,0
	1,488	1,653	5,7649	63,2	63,2

Deutlich läßt sich wiederum erkennen, daß die  $V_0$ -Werte innerhalb jeder Reihe bei bestimmten  $a(A)$ -Werten sehr befriedigend konstant bleiben. Zugleich zeigt sich die erwartete Zunahme von  $V_0$  und  $a(A)$  mit steigendem MG des  $\omega$ -Oxydekansäurepolymerisates.

Diese schönen Experimente von Kraemer und van Natta sind nun für unsere Betrachtungen von großer Bedeutung. In unserer zweiten Arbeit hatten wir einen Unterschied in den  $V_0$ - $A$ -Kurven zwischen vielen natürlichen und einigen synthetischen Hochpolymeren festgestellt.

In der Fig. 1 ist der dort gefundene Verlauf des viskosimetrischen Gestrecktheitsfaktors  $A$  als Funktion der Voluminosität  $V_0$  dargestellt für die in der genannten Arbeit untersuchte große Zahl natürlicher Hochpolymerer (Kurve I) und für zwei synthetische Hochpolymere (Kurven II und III). Als Beispiele der letztgenannten Gruppe hatten wir damals nur die Polystyrole (Kurve II) und die Polyoxymethylene (III) Staudinger's angeführt. Die  $V_0$ - $A$ -Kurve bei der polymerhomologen Reihe der  $\omega$ -Oxydekansäuren (IV) fällt nun beinahe ganz mit der der Polystyrole

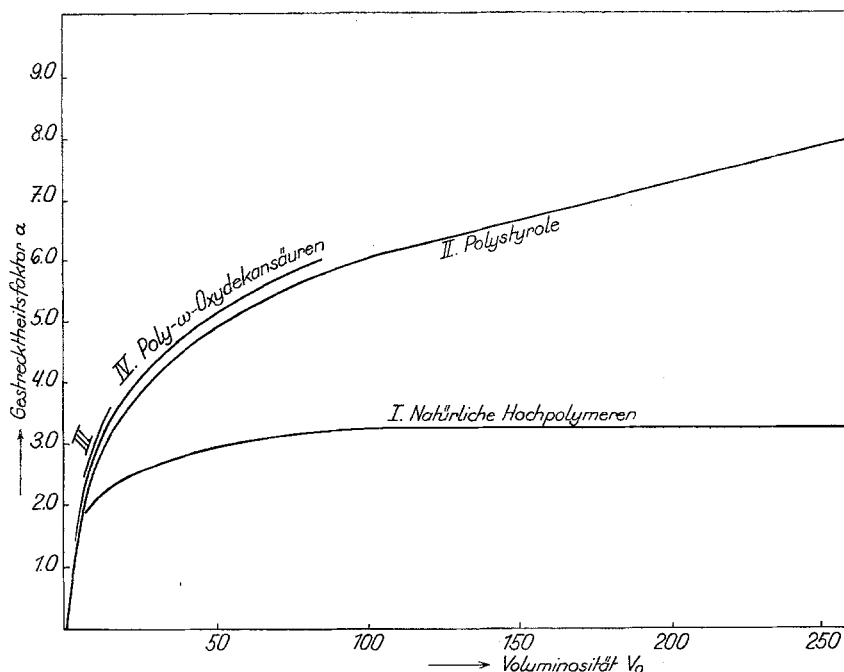


Fig. 1

Gestrecktheitsfaktor  $A$  als Funktion der Voluminosität  $V_0$  bei natürlichen und synthetischen Hochpolymeren.

zusammen, wie aus Fig. 1 deutlich folgt, und weicht also vollkommen von der der natürlichen Hochpolymeren ab.

Der wesentliche Unterschied im Verlauf der  $V_0$ — $A$ -Kurve bei natürlichen und synthetischen Hochpolymeren ist jetzt also sichergestellt worden. Unserer Ansicht nach ist die Ursache dieses Unterschiedes, wie schon in der zweiten Mitteilung unterstellt wurde, auf einen Unterschied in dem Assoziationszustand dieser beiden Kolloidklassen zurückzuführen. Die natürlichen Hochpolymeren neigen in den angewandten Lösungsmitteln bei Konzentrationserhöhung mehr zur Aggregatformung (Mizellkolloide) als die synthetischen (Molekülkolloide).

Wie auch schon in der genannten Abhandlung gezeigt wurde, braucht der Unterschied in den  $V_0$ — $A$ -Kurven nicht immer dem Unterschied zwischen natürlichen und synthetischen Hochpolymeren parallel zu verlaufen.

Am schönsten wäre der Beweis für den verschiedenartigen Lösungszustand der Substanzen auf den zwei Kurventypen aus Fig. 1 zu führen, wenn es gelingen würde, eine und dieselbe Substanz in zwei verschiedenen Lösungsmitteln zu dispergieren und dabei die zwei verschiedenen  $V_0$ — $A$ -Kurven zu erhalten. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dieses bei der Zellulose möglich wäre, welche nach Lieser (9) in Kupferoxyd-Ammoniak und in Viskose mizellar gelöst ist,

während in den großmolekularen starken organischen Basen (und wahrscheinlich auch in den anorganischen Säuren) die isolierten Fadenmoleküle existieren. Nach Lieser sollten mizellare und molekulare Zelluloselösungen in verdünntem Zustande annähernd gleiche spezifische Viskosität (also  $V_0$ ) besitzen. Für das gegenseitige Verhalten in konzentrierter Lösung hat diese Aussage aber keine Bedeutung, da ja gerade erst bei höheren Konzentrationen in polymer-homologen Reihen der Unterschied zwischen den beiden Kolloidgruppen zum Vorschein kommt. Es wäre nun durchaus denkbar, daß bei Zelluloselösungen in Kuoxam (mizellar) Kurve I aus Fig. 1 erhalten wird, während die Lösungen in den organischen Basen (molekular) zu einer  $V_0$ — $A$ -Kurve analog den Kurven II—IV führen.

Bekanntlich betrachtet Staudinger die Sole beider Klassen als molekular-dispers, wie letztlich noch von ihm und Daumiller (10) für das gleichfalls zur Kurve I gehörige Zellulosexanthogenat ausgesprochen wurde. Ohne auf diesen umstrittenen Punkt jetzt näher einzugehen, kann man sagen, daß es die Aufgabe jeder Betrachtungsweise bleibt, den Unterschied im Viskositätsverlauf bei Konzentrationserhöhung zwischen natürlichen und synthetischen Hochpolymeren, im allgemeinen zwischen zwei Gruppen von Hochpolymeren, wie er von uns dargetan ist und aus Fig. 1 hervorgeht, zu erklären.

3. Anwendung der Viskositäts-Konzentrationsformeln auf nicht-kolloide Dispersionen

a) Emulsionen.

Anlässlich des Symposiums für hydrophobe Kolloide (Utrecht 1937) wurde von Houwink (11) der Vorschlag gemacht, unsere  $\eta_r-c_v$ -Formeln auf Emulsionen anzuwenden. Von Eilers (12) und uns ist dies gemacht worden, und das Ergebnis hat die Allgemeinheit dieser Formeln deutlich hervortreten lassen.

Von Eilers wird bemerkt, daß nur solche Emulsionen für die Anwendung von Viskositätsformeln in Betracht kommen, welche keine Plastizität oder Thixotropie zeigen, das heißt Emulsionen mit gut peptisierten Teilchen, also mit Seife als Emulgator. Diese Emulsionen besitzen immer kugelige Ölteilchen. Für konzentrierte Emulsionen, in denen das Volumen der dispersen Phase 50—70 Proz. vom Gesamtvolumen beträgt, hat sich die Formel von Hatschek-Sibree (13) gut bewährt:

$$\eta_r = \frac{1}{1 - \sqrt[3]{k\varphi}} \quad [3]$$

Bis jetzt gab es aber noch keine Formel, welche das viskosimetrische Verhalten dieser Emulsionen, sowohl in verdünntem als in konzentriertem Zustande, genau beschrieb. In Tabelle III

Tabelle III.  
Materialkonstanten für Paraffinölemulsionen (13).

Substanz	Konz. in cm pro 100 ccm Lösung	$\eta_r$	$V_0$ (Formel I)
„Limpid“ Paraffinöl, Durchmesser der Teilchen 20—220 $\mu$	50	7,2	$a = 0,03$ 0,99
	60	16,4	1,01
	68,2	26,4	0,97
	75	78,0	0,99
„Limpid“ Paraffinöl, keine Teilchen oberhalb 10 $\mu$	48,4	7,7	$a = -0,08$ 0,97
	50,0	8,2	0,95
	55,0	12,8	0,95
	56,5	14,2	0,95
	58,1	16,7	0,95
	60,0	17,8	0,93
	64,1	46,5	0,97
	69,2	120	0,96
„Limpid“ Paraffinöl, keine Teilchen oberhalb 2 $\mu$	45,1	5,0	$a = -0,04$ 0,94
	51,7	10,1	0,99
	56,2	14,7	0,99
	66,2	38,0	0,97
	71,0	97,5	0,98
	74,3	280	1,00

sind nun die  $V_0$ - und  $a$ -Werte aus Formel (1) für einige konzentrierte Paraffinölemulsionen berechnet [nach Messungen von Sibree (13)]. Bei den angegebenen  $a$ -Werten bleiben die  $V_0$ -Werte in jeder Reihe vollkommen konstant.

Die Zahlenwerte der beiden Konstanten ( $a = 0$  und  $V_0 = 1$ ) beweisen außerdem, daß bei den Ölteilchen die Bedingungen für runde nicht-solvatisierte Teilchen erfüllt sind. Die Stoffkonstanten sind außerdem weitgehend unabhängig von den Dimensionen der Ölteilchen.

In Formel [2] muß man für  $A$  nicht den Nullwert, sondern einen negativen Wert ( $-1,1$ ) substituieren, um sehr gut konstant bleibende  $V_0$ -Werte zu erhalten. Dieser  $A$ -Wert würde aussagen, daß die Ölteilchen runder als rund sein würden! Es kann sein, daß die scharf differenzierende Formel [2] gestattet, zwischen verschiedenen Stufen von Rundheit zu unterscheiden, aber vielleicht ist in diesem Falle eine andere Erklärung wahrscheinlich. Die Viskosität der Emulsionen ist von Sibree nämlich gemessen worden bei sehr hohem Geschwindigkeitsgefälle. Man hat es dabei also mit der  $\eta_\infty$  im Sinne Philippoff's (14) zu tun, während alle Meßreihen sich bis hierher auf  $\eta_0$ -Werte bezogen. Jedenfalls beschreibt Formel [2] die  $\eta_r-c_v$ -Kurve der Emulsionen auch richtig.

b) Niedermolekulare Lösungen.

a) Wässrige Lösungen von Nicht-elektrolyten. Bedingung für die Anwendung der Einstein'schen Formel und also auch unserer Formeln ist, daß die suspendierten Teilchen groß sind gegenüber den Teilchen des Lösungsmittels. Von Einstein wurde seine einfache Formel beispielsweise angewendet auf eine verdünnte Rohrzuckerlösung. Er betrachtete also die Saccharosemoleküle als groß gegenüber den Wassermolekülen. Bekanntlich fand er für Rohrzucker einen  $k$ -Wert von 4,25, d. h. in unsere Sprache übersetzt eine  $V_0$  von 1,7 welche er auf Rechnung der Hydratation des Moleküls setzte. Diese  $V_0$  wird aber auch schon durch die nicht-kugelige Gestalt des Saccharosemoleküls hervorgerufen werden.

Wir haben nun unsere Formel [1] auf ausgedehnte Konzentrationsreihen verschiedener Kohlenhydrate, nämlich von Glukose (15) und von Saccharose (16) angewendet. Tabelle IV enthält die Ergebnisse der Berechnung von  $V_0$  und  $a$ .

Wie aus Tabelle IV hervorgeht, bekommt man für  $V_0$ , bei geeigneter Wahl von  $a$ , über das ganze Konzentrationsgebiet konstante Werte. Die  $a$ -Werte 0,18 für Glukose und 0,13 für Saccharose weisen auf eine, viskosimetrisch gesprochen,

Tabelle IV. Materialkonstanten für Kohlenhydrate in Wasser (15, 16).

Substanz	Konz. in g pro 100 ccm Lösung	Konz. in ccm pro 100 ccm Lösung	$\eta_r$	$V_0$ (Formel 1)
Glukose bei 25° C	10,02	6,41	1,307	$a = 0,18$ 1,57
	20,07	12,83	1,770	1,55
	30,20	19,34	2,49	1,55
	40,10	25,65	3,72	1,57
	50,15	32,10	5,85	1,57
	60,30	38,60	9,85	1,56
Saccharose bei 20° C	21,62	13,61	1,951	$a = 0,13$ 1,68
	47,06	29,63	6,173	1,68
	77,19	48,61	56,2	1,68

nur wenig von der runden Form abweichende Gestalt der Zuckermoleküle hin. Auch die  $V_0$ -Werte von 1,56 bzw. 1,68 deuten durchaus in dieselbe Richtung.

Wir machen darauf aufmerksam, daß von Bingham und Jackson (16) und von Messenger (17) Saccharose als Standardsubstanz für die Viskosimetrie empfohlen wurde. Umgekehrt kann man jetzt, mit Hilfe der oben berechneten  $V_0$ - und  $a$ -Werte, aus der Viskosität einer Rohrzuckerlösung ihre Konzentration berechnen. Es trifft dies für die Zuckerlösungen der Technik allerdings nicht ohne weiteres zu, da die Verunreinigungen dieser Lösungen sowohl eine Erhöhung als eine Erniedrigung der Viskosität bedingen können.

b) Nichtwässrige Lösungen. Wir haben auch versucht, unsere Formeln auf nichtwässrige Lösungen (Mischungen) nieder-molekularer Stoffe anzuwenden. Als Beispiel wählen wir Lösungen von Naphthalin in Benzol und Toluol (18). Tabelle V gibt die Resultate der Berechnung von  $V_0$  und  $a$ .

Tabelle V. Materialkonstanten für Naphthalin in Benzol und Toluol (18).

Substanz	Konz. in g pro 100 g Lösung	$\eta_r$	$V_0$ (Formel 1)
Naphthalin in Benzol bei 25° C	8,11	1,085	$a = 0$ 0,40
	17,16	1,200	0,40
	22,97	1,275	0,39
	28,82	1,367	0,39
	34,10	1,449	0,39
Naphthalin in Toluol bei 25° C	5,73	1,058	$a = 0$ 0,38
	13,72	1,157	0,41
	20,12	1,243	0,40
	27,31	1,352	0,42

Überraschenderweise wird auch hier die  $\eta_r-c_0$ -Kurve genau von unseren Formeln beschrieben, d. h.  $V_0$  bleibt bei  $a = 0$  befriedigend konstant. Man soll aber unterscheiden zwischen der formellen Beschreibung der Viskositäts-Konzentrationsrelation und der physikalischen Bedeutung der berechneten Konstanten. Schon der  $a$ -Wert 0, welcher auf eine runde Teilchengestalt hindeuten sollte, ist für das Naphthalinmolekül etwas verdächtig, aber in noch stärkerem Maße beweist der  $V_0$ -Wert 0,40, welcher also kleiner ist als die Einheit, daß den viskosimetrischen Konstanten in diesem Falle nicht die gleiche Bedeutung wie bei den kolloiden und grobdispersen Systemen zugeschrieben werden kann.

$V_0$ -Werte kleiner als 1 sind nicht unbekannt. Sie sagen aus, daß die Konstante  $k$  in der Einstein'schen Grundgleichung kleiner als 2,5 ist. Von Burgers (19) wird darauf hingewiesen, daß bei den sehr genauen Messungen von Meyer und van der Wijk (20) an polymer-homologen Paraffinen die  $k$ -Werte für den größten Teil der Reihe unter dem für runde Teilchen berechneten Wert von 2,5 bleibt ( $C_{17}H_{36}:k = 1,05$ ;  $C_{30}H_{62}:k = 2,48$ ). Burgers erklärt diese Tatsache durch die Unterstellung, daß die Hinzufügung des Paraffins zum  $CCl_4$  offenbar zuerst eine teilweise Aufhebung von Assoziationen oder anderen Wechselwirkungen, welche normalerweise zwischen den Molekülen des  $CCl_4$  bestehen, zur Folge hat. Die beobachtete Viskositätszunahme ist folglich viel geringer als von der Theorie verlangt wird. Die  $k$ -Werte können daher in diesem Falle nicht für die Dimensionsbestimmung der gelösten Teilchen benutzt werden.

Jaeger (21) äußert sich in dieser Hinsicht folgendermaßen: "In our considerations concerning the viscosity of mixtures of liquids and of solutions it has already been remarked, that the presence of the molecules of the solutes amidst the molecules of the solvent necessarily will impede the normal conditions of flow of the latter, and that, therefore, it must lead to an increase of the viscosity. As we have seen in the case of ordinary mixtures and solutions, this effect, if present, is accompanied by a number of other effects, which at time can make the interpretation of the change of the viscosity a difficult matter."

Eine andere Ursache des Auftretens von  $k$ -Werten  $< 2,5$  ( $V_0 < 1$ ) kann auch das Nichtzutreffen der Einstein'schen Grundbedingung sein, daß die suspendierten Teilchen groß sind gegenüber den Teilchen des Lösungsmittels. Bei Naphthalin in Benzol ist dies sicher nicht der Fall. Der Energie-Dissipationsfaktor im Sinne Hou-

wink's (2), welcher für einen beträchtlichen Teil den  $V_0$ -Wert bestimmt, ist dann kleiner als für große suspendierte Teilchen.

Von Kendall und Monroe (18) wurde an 84 Beispielen gezeigt, daß die  $\eta_r$ - $c$ -Kurve von binären Mischungen organischer Substanzen durch keine der von ihnen damals untersuchten Formeln (Arrhenius, Bingham und ihren eigenen Formeln mit einer gebrochenen  $\eta$ -Potenz) allgemein umfassend beschrieben wurde. Unsere Formel, mit ihren zwei Stoffkonstanten, bietet wahrscheinlich eine größere Möglichkeit hierzu, wenn auch die Zahlenwerte der beiden Konstanten nicht auf analoge Weise wie bei den bisher geprüften Dispersionen gedeutet werden dürfen.

#### 4. Diskussion einiger rezenter Arbeiten über die Viskositäts-Konzentrationsfunktion.

Zum Schlusse wollen wir noch zwei Arbeiten besprechen, welche nach der Erscheinung unserer drei ersten Abhandlungen veröffentlicht worden sind und die den gleichen Gegenstand behandeln.

Heß und Philippoff (3) finden bei der Anwendung ihrer 8. Potenz-Viskositätsformel, die unserer Formel [1a] ganz analog ist, für verschiedene Stoffe damals noch unerklärliche Abweichungen. Diese Unstimmigkeiten sind jetzt völlig zu verstehen und quantitativ richtigzustellen, da wir gerade für ihre Beseitigung unsere viskosimetrischen Gestrecktheitsfaktoren  $a$  und  $A$  eingeführt haben (1). Die unkorrigierte 8. Potenz-Formel von Heß und Philippoff gibt gerade wie unsere Formel [1a] nur für Teilchen mit dem bestimmten Gestrecktheitsfaktor  $a = 1$  konstante Werte, d. h. für die meisten natürlichen Hochpolymeren. Die Abweichungen wurden von Heß und Philippoff also, wie zu erwarten, gefunden bei Stoffen mit runden oder nur wenig gestreckten Teilchen einerseits, und bei sehr langgestreckten Teilchen andererseits.

Für das von ihnen aufgeführte Pseudoglobulin z. B. berechnet sich nach Formel [1] ein  $a$ -Wert von 0,1, welcher auf eine beinahe runde Teilchengestalt hindeutet, während man für  $V_0$  3,4 findet. Für die auch nur wenig gestreckten Teilchen des Na-Kaseinates (22) ergibt sich ein  $a$ -Wert von 0,6 und eine  $V_0$  von 10,5. Auch bei den von Daneš (23) untersuchten Polystyrolen begegnen Heß und Philippoff Abweichungen, die ganz im Sinne unserer Betrachtungen über den Einfluß der Teilchenform und Größe auf die Viskositätszunahme bei Konzentrationserhöhung liegen.

Von Sakurada (4) wird vor kurzem die Frage besprochen: „Genügt eine einzige Konstante für die Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von hochpolymeren Verbindungen?“ Er berücksichtigt hierbei auch unsere Arbeiten über dieses Thema. Wir wollen die Ausführungen Sakurada's kritisch betrachten.

An erster Stelle sei bemerkt, daß die Antwort auf obenstehende Frage sofort aus unseren Untersuchungen hervorgeht. Es hat sich ja gezeigt, daß für die richtige Beschreibung der  $\eta_r$ - $c$ -Funktion bis zu sehr hohen relativen Viskositäten zwei Materialkonstanten erforderlich sind, nämlich  $V_0$  und  $a$  ( $A$ ). Wenn für alle Stoffe die  $a$ -Konstante als die gleiche Funktion von  $V_0$  auszudrücken wäre, könnte vielleicht eine einzige Stoffkonstante ( $V_0$ ) genügen. Aus Fig. 1 geht aber ohne weiteres hervor, daß dies nicht der Fall ist. Daß von Sakurada auch gefunden wird, daß für die Beschreibung der  $\eta_r$ - $c$ -Relation zwei Konstanten erforderlich sind, ist also keine neue Errungenschaft.

Unsere zweite Bemerkung richtet sich gegen die von Sakurada empfohlene und benutzte Viskositäts-Konzentrationsgleichung:

$$\eta_r = 1 + \frac{a' \varphi' c}{100 - \varphi' c} \quad [4]$$

Die Gültigkeit dieser Formel, welche wir schon in unserer ersten Arbeit (1) besprochen haben, ist eine sehr beschränkte. Sakurada selbst sagt, daß sie praktisch bis zu einer Konzentration von  $c = 50$  sehr gut anwendbar ist. Da  $a'$  nach ihm Werte zwischen 1 und höchstens 10 annehmen kann, bedeutet dies, daß seine Formel maximal bei relativen Viskositäten von  $1 + 10 = 11$  gültig ist. Wie klein dieses Gebiet ist, zeigt sich sofort, wenn man bedenkt, daß relative Viskositäten von vielen Tausenden keine Ausnahme sind.

Von Sakurada wird weiter seine Gleichung [4] in Verbindung gesetzt mit der bei der zweiten  $c$ -Potenz abgebrochenen „allgemeinen Viskositätsgleichung“:

$$\eta_r = 1 + a \frac{\varphi c}{100} + b \left( \frac{\varphi c}{100} \right)^2 \quad [5]$$

Neben  $\frac{a\varphi}{100}$ , welcher Ausdruck unserem  $V_0$ -

Wert äquivalent ist, stellt der Quotient  $\frac{a^2}{b} = m$

die zweite bestimmende Konstante dar. Im Mittel ist  $a'$  aus Gleichung [4] gleich 1,5. Nebenbei sei bemerkt, daß die beiden Formeln [4] und [5] ein viel zu kleines Viskositätsgebiet umfassen, um die  $m$ -Werte genau experimentell bestimmen

zu können. Wenn wir aber von diesem Einwand absehen, und die (ungenauen) Sakurada'schen  $m$ -Werte betrachten, so sehen wir, daß  $m$  für die natürlichen Hochpolymeren wenig schwankt (Mittelwert 1,80), während  $m$  bei den synthetischen Hochmolekularen systematisch von 1,07 bis 5,06 zunimmt, abhängig von dem Polymerisationsgrad. Der  $m$ -Wert ist also unserem Gestrecktheitsfaktor  $a$  oder  $A$  funktionell gleichzusetzen.

Diese physikalische Bedeutung seines  $m$ -Faktors wird von Sakurada aber nicht erkannt, wenigstens nicht explizit ausgesprochen. Er hat übersehen, daß die Zunahme der  $m$ -Konstante mit zunehmender Gestrecktheit der Teilchen bedeutet, daß die Viskositätszunahme bei Konzentrationserhöhung relativ um so geringer ist, je gestreckte die Teilchen sind, daß also die relativ stärkste Zunahme bei runden Teilchen stattfindet. Wenn nämlich  $m$  klein ist (runde Teilchen), bedeutet dies, daß  $b$  groß ist ( $m = \frac{a^2}{b}$ ), daß also die Viskosität offenbar bei höheren Konzentrationen, wo die zweite  $c$ -Potenz in den Vordergrund tritt, stark ansteigt. Wenn  $m$  groß ist (längere Teilchen), ist  $b$  klein, steigt die Viskosität bei Konzentrationserhöhung also weniger stark an.

Diese Gesetzmäßigkeiten hatten wir in unseren früheren Abhandlungen schon deutlich aufgezeigt. Von Houwink und Klaassens wurden sie in der dritten Arbeit (2) auch energetisch gedeutet.

Dagegen wird der viskosimetrische Unterschied zwischen natürlichen und synthetischen Hochpolymeren auch von Sakurada bestätigt und nachdrücklich betont.

#### Zusammenfassung.

Es werden weitere Beispiele angeführt für die allgemeine Gültigkeit unserer zweikonstantigen Viskositäts-Konzentrationsformeln für kolloide Dispersionen. Der früher schon gefundene Unterschied im Viskositätsverlauf bei Konzentrationserhöhung zwischen natürlichen und synthetischen Hochpolymeren verschiedenen Polymerisationsgrades wird dabei bestätigt. Derselbe steht jetzt außer Zweifel fest. Über die Ursache dieses Unterschiedes wird diskutiert.

Es wird gezeigt, daß unsere Formeln hervorragend geeignet sind, die  $\eta_r$ - $c_v$ -Kurven auch bei grob-dispersen Systemen (Emulsionen) und niedermolekularen Lösungen (sowohl wässrigen

Lösungen von Nichtelektrolyten als nichtwässrigen Lösungen) zu beschreiben. Die beiden Materialkonstanten, Voluminosität  $V_0$  und viskosimetrischer Gestrecktheitsfaktor  $a$  oder  $A$ , erhalten in diesen letzten Fällen durch störende Umstände bisweilen schwer interpretierbare Zahlenwerte.

Zum Schlusse werden zwei rezente Veröffentlichungen, die den gleichen Gegenstand behandeln, kritisch besprochen. Es zeigt sich, daß die Ergebnisse dieser Arbeiten durch die schon in unseren ersten Abhandlungen mitgeteilten Betrachtungen völlig erklärt werden können.

#### Literatur.

1. H. L. Bredée und J. de Booy, Kolloid-Z. **79**, 31, 43 (1937).
2. R. Houwink und K. H. Klaassens, Kolloid-Z. **79**, 138 (1937).
3. K. Heß und W. Philippoff, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 639 (1937).
4. I. Sakurada, Kolloid-Z. **82**, 345 (1938).
5. Ch. Mack, J. phys. Chem. **36**, 2901 (1932).
6. Siehe auch J. Ph. Pfeiffer und P. M. van Doormaal, Kolloid-Z. **76**, 95 (1936).
7. R. Houwink, Second report on viscosity and plasticity (Amsterdam 1938), 240.
8. E. O. Kraemer und F. J. van Natta, J. phys. Chem. **36**, 3175 (1932).
9. Th. Lieser, Kolloid-Z. **81**, 234 (1937); Th. Lieser und R. Ebert, Ann. Chem. **532**, 89, 94 (1937).
10. H. Staudinger und G. Daumiller, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1995 (1938).
11. Hydrophobic Colloids, Symposiumbook (Amsterdam 1938), 179.
12. H. Eilers, Chem. Weekbl. **35**, 136 (1938); Hydrophobic Colloids, Symposiumbook (Amsterdam 1938), 179.
13. E. Hatschek, Kolloid-Z. **8**, 34 (1911); J. O. Sibre, Trans. Faraday Soc. **26**, 26 (1930); **27**, 161 (1931).
14. W. Philippoff und K. Heß, Z. physik. Chem., Abt. B **31**, 237 (1936); Cellulosechem. **17**, 57 (1936).
15. Nach Messungen von Powell, J. chem. Soc. **105**, 1 (1914).
16. Nach Messungen von E. C. Bingham und R. F. Jackson, Bulletin Bur. of Standards, Washington Nr. 298 **14**, 59 (1917).
17. T. H. Messenger, J. Research Assoc. Brit. Rubber Mfrs. **5**, 25 (1936).
18. J. Kendall und K. P. Monroe, J. amer. chem. Soc. **39**, 1802 (1917).
19. J. M. Burgers, Second report on viscosity and plasticity (Amsterdam 1938), 168.
20. K. H. Meyer und A. van der Wijk, Helv. chim. Acta **18**, 1067 (1935); Kolloid-Z. **76**, 278 (1936).
21. F. M. Jaeger, Second report on viscosity and plasticity (Amsterdam 1938), 96.
22. Berechnet nach Messungen von H. Chick und C. J. Martin, Kolloid-Z. **11**, 102 (1912).
23. V. Z. Daneš, Kolloid-Z. **73**, 174 (1935).