

Die Viskositäts-Konzentrationsabhängigkeit in konzentrierter Lösung und ihre energetische Deutung. III¹⁾.

Von R. Houwink und K. H. Klaassens. (Eingegangen am 14. März 1937.)

(Kunststoffabteilung der N. V. Philips' Gloeilampen-Fabrieken, Eindhoven, Holland.)

§ 1. Einführung.

Wenn man die vorangehende Abhandlung I von Bredée und de Booy¹⁾ überblickt, zeigt es sich, daß keine der verschiedenen, bis jetzt in der Literatur vorgeschlagenen Formeln (5) bis (16) und (29) bis (32), die ganze η_r - c_v -Funktion, insofern wie sie jetzt für verschiedene Stoffe geprüft wurde, zu beschreiben imstande ist. Dies erstaunt um so mehr, wenn man bedenkt, daß in dieser Reihe von Formeln manche mathematisch üblichen Kunstgriffe, die in solchen Fällen angewandt werden (Logarithmierung, Potenzierung usw.), schon angewandt worden sind. Aus diesen Tatsachen kann man schließen, daß es notwendig scheint, auf erheblich kompliziertere Formeln überzugehen, wenn man die ganze η_r - c_v -Funktion mathematisch beschreiben will. Es darf dabei im voraus die Frage aufgeworfen werden, ob solch eine Arbeit, welche sich auf die Aneinanderreihung mehr oder weniger mathematischer Kunstgriffe basiert, einen tieferen Sinn hat. An sich läßt sich diese Frage im voraus nicht bejahend beantworten, aber untenstehend wird es sich zeigen, daß sich eine allgemeine Formel entwickeln läßt, die gewisse universelle physikalische Konstanten in sich eingeschlossen hält, welche mit der Gestalt und Größe der suspendierten Teilchen in Zusammenhang stehen.

§ 2. Allgemeines über universell anwendbare Viskositäts-Konzentrationsformeln und ihre mögliche Deutung.

a) η_r - c_v -Funktionen im allgemeinen. Beim Suchen nach — über das ganze Konzentrationsbereich bei Solen gültigen — η_r - c_v -Funktionen, ist es vielleicht prinzipiell möglich, von irgendeiner der Formeln (5) bis (16) oder (29) bis (32) auszugehen und durch Hinzufügung von Zusatz- und Korrektionsgliedern die Ausgangsformeln allgemein anwendbar zu machen.

Sobald eine Fließgrenze auftritt und man daher mit Gelen zu tun hat, werden neue Korrektionsglieder, selbst in den Formeln (26) und (28) aus Abhandlung II und in der jetzt zu besprechenden Formel (27) notwendig sein. Einen solchen Korrektionsfaktor findet

¹⁾ Es werden die zwei vorangehenden Arbeiten von H. L. Bredée und J. de Booy [Kolloid-Z. 79, 31, 43 (1937)] als Abhandlung I und II bezeichnet. Die vorliegende Abhandlung ist in engem Zusammenhang mit diesen Arbeiten entstanden.

man schon im f in der bekannten Bingham-Beziehung:

$$\frac{dv}{dy} = \frac{1}{\eta} (\tau - f), \quad (36)^2)$$

wo $\frac{dv}{dy}$ = Geschwindigkeitsgradient im Strömungsfeld, τ = Schubspannung, f = Fließgrenze. Daß solche Korrekturen bei bestimmten Suspensionen schon bei geringer Konzentration, wobei man noch keine Gele erwarten dürfte, notwendig sein können, geht aus Messungen von Schofield und Scott Blair³⁾ hervor, wobei in Tonsuspensionen mit einer Volumkonzentration von nur 2 Proz. schon eine Fließgrenze festgestellt wurde. Für die Behandlung dieser komplizierten Probleme sei auf eine andere Stelle verwiesen⁴⁾.

Bei unserer Bearbeitung des Problems werden nur die Sole berücksichtigt, und es wurde als Ausgangsbasis die schon in einer früheren Arbeit⁵⁾ verwendete Papkov-Formel (11) gewählt:

$$\log \eta_r = K c_v^\alpha. \quad (11)$$

Die Gründe für diese Wahl sind folgende: Erstens enthält ihre allgemeine Gültigkeit in konzentrierter Lösung, eben für stark verschiedene Stoffe, mit kugelförmigem sowohl wie mit langgestrecktem Molekülbau, einen besonderen Reiz; diese allgemeine Gültigkeit geht aus den Tab. I u. II der Abh. I von Bredée u. de Booy deutlich hervor. Zweitens scheinen aus den Werten von K und α Rückschlüsse auf Form und Größe der suspendierten Teilchen möglich. So wurde damals⁵⁾ gefunden, daß bei kugelförmig angenommenen dispergierten Teilchen $\alpha = 1,18$ ist und daß K um so größer wird, je größer die Teilchen sind. Bei linearkolloiden Teilchen ist $\alpha < 1,18$, und somit scheint α (ebensogut wie K) ein Maß für die Teilchenlänge darzustellen.

Wir müssen nochmals bemerken, daß, wie die Auswertung der Formeln (26) und (28) in Abhandlung II zeigt, die Möglichkeit gar nicht auszuschließen ist, daß man auch von anderen For-

²⁾ Die Numerierung der Formeln, Figuren und Tabellen in der vorliegenden Arbeit ist eine Fortsetzung der in den Arbeiten von Bredée und de Booy angewandten.

³⁾ R. K. Schofield und G. W. Scott Blair, J. phys. Chem. 34, 248 (1930).

⁴⁾ R. Houwink, Elasticity, Plasticity and Structure of Matter (Cambridge 1937), Chap. XII.

⁵⁾ K. H. Klaassens und R. Houwink, Kolloid-Z. 76, 217 (1936).

meln ausgehend zum Ziel gelangen kann. Es scheinen uns, nach der kritischen Prüfung von Bredée und de Booy, auch die Formel (9) von Fikentscher, Formel (10) von Bungenberg de Jong, Kruyt und Lens und die Formel (32) von Bruins als Ausgangsbasis sehr geeignet. Außerdem muß gesagt werden, daß man es bei der Papkov-Formel (11) schon mit einer Erweiterung der Arrhenius-Formel (5) zu tun hat.

Des weiteren sei bemerkt, daß prinzipiell auch noch andere Gruppen von Formeln denkbar sind, nämlich solche, die letzten Endes (bei $c_v \rightarrow 0$) nicht in die Einstein'sche Formel (1) übergehen; die Papkov-Formel ist davon eigentlich schon ein Beispiel. Es ist nämlich prinzipiell denkbar, daß sich bei unendlicher Verdünnung eine andere Formel als die Einstein'sche theoretisch ableiten läßt, und so lange Viskositätsmessungen in sehr großer Verdünnung mit so großen experimentellen Schwierigkeiten behaftet sind⁶⁾, daß eine exakte Kontrolle der Einstein'schen Formel schwer durchführbar ist, darf man solche Möglichkeiten im voraus nicht ausschalten⁷⁾.

Die von uns beschriebenen Versuchsergebnisse sind alle bei kleinen Fließgeschwindigkeiten (wie diese im Ostwald'schen Viskosimeter auftreten) erhalten worden. Man kann also sagen, daß die gemessenen η -Werte mit den von Philippoff⁸⁾ bezeichneten η_0 -Werten (η extrapoliert auf Schubspannung 0) praktisch übereinstimmen. Den Arbeiten von Philippoff⁹⁾ kann man entnehmen, daß bei zunehmender Schubspannung viele Sole immer kleiner werdende η -Werte aufweisen, bis ein Endwert (η_∞) erreicht ist. Es scheint für dieses η_∞ die Konzentrationsabhängigkeit eine viel einfachere Funktion zu sein als die η_0 - c_v -Relation. Für eine Prüfung der η_∞ - c_v -Funktion für stark verschiedene Stoffe liegt heute noch zu wenig experimentelles Material vor.

b) Unterhalb der Grenzkonzentration. Es gibt Gründe, um die η_r - c_v -Funktion in zwei, physikalisch verschiedene Teile zu zerlegen. Betrachtet man zunächst den Fall einer sehr stark verdünnten Suspension. Nach Einstein wird, infolge der Anwesenheit der dispergierten

Teilchen, in der strömenden Flüssigkeit mehr Energie dissipiert, d. h. in Wärme verwandelt, als sonst der Fall gewesen wäre. Es wird die Energiedissipation von dem, durch die Teilchen in der Lösung beanspruchten Raum und von der Teilchenform beeinflusst. Der Raum wird bei kugelförmigen Teilchen durch die von Bredée und van Bergen¹⁰⁾ herrührende Konstante V_0 , die Voluminosität in sehr verdünnter Lösung zum Ausdruck gebracht, welche also definitionsgemäß vorgestellt wird durch:

$$V_0 = \frac{\varphi}{c_v} \quad (37)$$

wo φ = Gesamtvolumen der dispergierten Substanz in ccm pro ccm Lösung, c_v = Gesamtvolumen der dispergierten Substanz (in trockenem Zustand) pro ccm Lösung. Bei kugelförmigen dispergierten Teilchen hat also V_0 (bei Gültigkeit der Einstein'schen Rechnung) tatsächlich die Bedeutung einer Voluminosität, weil V_0 aussagt, wieviel größer (infolge Solvation und dergleichen) die Teilchen in der Lösung erscheinen, als sie ursprünglich waren. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend haben die genannten Autoren auch bei nichtkugelförmigen Teilchen V_0 aus der Formel:

$$\eta_r - 1 = \eta_{sp} = 2,5 V_0 c_v \quad (38)$$

berechnet und daher die, infolge der nichtkugelförmigen Teilchenform erhöhte Energiedissipation als eine Art von „Voluminosität“ zum Ausdruck gebracht. An und für sich scheint dies auf den ersten Anblick nicht ganz unberechtigt, weil z. B. lineare Teilchen durch die Brown'sche Bewegung ein Rotationsellipsoid beschreiben, dessen Volumen tatsächlich ein bestimmtes Maß für die Energiedissipation sein wird¹¹⁾. Es kommt uns jedoch richtiger vor, die Energiedissipation getrennt zu betrachten, und deswegen werden wir schreiben:

$$\eta_r = 1 + 2,5 V_0 c_v = 1 + D V_{ow} c_v, \quad (39)$$

wo D = eine Konstante, als Dissipationsfaktor zu bezeichnen, V_{ow} = **wirkliche** Voluminosität, welche angibt, wievielmals das suspendierte Teilchen sein ursprüngliches Volumen beansprucht. Für kugelförmige Teilchen kann man bei unendlicher Verdünnung für D auf Grund der Einstein'schen Rechnung 2,5 einsetzen; es wird dann $V_0 = V_{ow}$.

Diese Entscheidung zwischen V_{ow} und V_0 läßt sich besonders auf eine Arbeit von Eisen-

⁶⁾ Vgl. hierzu: K. H. Meyer und A. van der Wyk, Kolloid-Z. **76**, 278 (1936).

⁷⁾ Obgleich gesagt werden muß, daß allem Anschein nach die Gültigkeit der Einstein-Formel wahrscheinlich ist. Vgl. die neuen Messungen von F. Eirich, M. Bunzl und H. Margaretha, Kolloid-Z. **74**, 276 (1936).

⁸⁾ W. Philippoff, Kolloid-Z. **75**, 155 (1936).

⁹⁾ W. Philippoff, Kautschuk **12**, 179 (1936).

¹⁰⁾ H. L. Bredée und L. A. van Bergen, Chem. Weekbl. **30**, 223 (1933).

¹¹⁾ Näheres findet man bei W. Haller, Kolloid-Z. **56**, 265 (1931).

schitz¹²⁾ stützen. Dieser berechnete, daß für ellipsoide Teilchen unter Einführung der Raumbeanspruchung ihres wirklichen Volumens (also V_{ow}) in die hydrodynamische Berechnung, die spezifische Viskosität etwa dem Achsenverhältnis $\frac{l}{d}$ proportional ist. Eine beim Anwachsen von $\frac{l}{d}$ erhöhte Viskosität wollen wir also durch den Faktor D zum Ausdruck bringen, wodurch die vielleicht irreführende Vorstellung einer größeren „Raumbeanspruchung“ (welche im Bredée'schen V_0 steckt und worüber er sich durchaus klar ist) im voraus vermieden wird.

Betrachtet man die η_r - c_v -Funktion im allgemeinen, so läßt sich der Fig. 2 entnehmen, daß die Anfangsneigung der Kurve gegeben ist durch:

$$\left(\frac{d\eta_r}{dc_v}\right)_{c_v \rightarrow 0} = \operatorname{tg} \beta = DV_{ow} = 2,5 V_0. \quad (40)$$

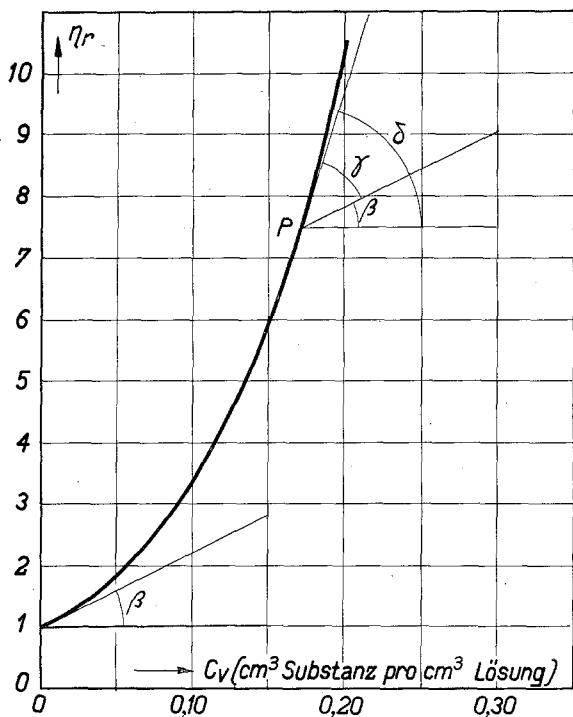


Fig. 2¹³⁾. Allgemeine Form der η_r - c_v -Funktion.

Es ist für die viskositätserhöhende Wirkung eines dispergierten Teilchens also an erster Stelle $\left(\frac{d\eta_r}{dc_v}\right)_{c_v \rightarrow 0}$ ¹⁴⁾ entscheidend, eine Tatsache, wel-

¹²⁾ R. Eisenschitz, Z. physik. Chem. Abt. A. **158**, 78 (1932).

¹³⁾ Vgl. zu der Numerierung Anm. 2.

¹⁴⁾ Es wurde hier η_r anstatt von η_{sp} betrachtet, weil sich dies unserer Formel (27) besser anschließt.

che schon längst bei verschiedenen Autoren — bei Staudinger¹⁵⁾ in seinem $\frac{\eta_{sp}}{c}$, bei Philippoff in seinem $[\eta]$ — anerkannt wurde (vgl. hierzu Abhandlung I).

Jetzt wollen wir speziell zum Ausdruck bringen, daß $\left(\frac{d\eta_r}{dc_v}\right)_{c_v \rightarrow 0}$ durch die zwei genannten Faktoren D und V_{ow} beherrscht wird.

Es muß hierzu im voraus gesagt werden, daß es heute nur in seltenen einfachen Fällen möglich scheint, die Größen der Faktoren D und V_{ow} getrennt zu erhalten; in den meisten Fällen kann man nur das Produkt DV_{ow} aus Viskositätsmessungen berechnen, was also auf dasselbe hinauskommt als die V_0 -Bestimmung von Bredée c. s. Doch scheint es uns prinzipiell richtiger, zu versuchen, die Faktoren D und V_{ow} und ihren möglichen Einfluß auf η_r getrennt zu betrachten, besonders weil in gewissen Fällen Gründe vorliegen, um über V_{ow} bestimmte Abschätzungen zu machen.

Nach Berechnungen von Guth und Simha¹⁶⁾ kann die Strömungsstörung bei starren kugelförmigen Teilchen etwa das 50fache Teilchenvolumen umfassen und auf dieser Basis ist einzusehen, daß bei ca. 1—2 Vol.-Proz. Konzentration die Strömungsstörungsbereiche bei solchen Teilchen sich zu überlagern anfangen können. Es gibt also Gründe, ab diesem Moment von einer Grenzkonzentration zu sprechen, und für uns ist von Bedeutung, daß diese von Eirich und Mitarbeitern¹⁷⁾ bei ihren Modellversuchen mit Glas-kugeln bei einer Volumkonzentration von 2 Proz. tatsächlich festgestellt wurde¹⁸⁾.

¹⁵⁾ H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Berlin 1932).

¹⁶⁾ E. Guth und R. Simha, Kolloid-Z. **74**, 266 (1936).

¹⁷⁾ F. Eirich, M. Bunzl und H. Margaretha, Kolloid-Z. **74**, 276 (1936).

¹⁸⁾ Es kann zur Diskussion gestellt werden, ob bei diesen Versuchen das Ergebnis nicht etwas abweichend gedeutet werden kann. Es sind nämlich die Radien der verwendeten Kugeln derartig groß, daß die Bedingungen für die Annahme sehr weitreichender Kräfte gerade vorhanden sind (vgl. die Literatur zitiert unter Fußnote 4). Es könnten also hier — gerade wie dies bei Ton wohl angenommen wird — Potentialmulden auf großer Entfernung der Teilchenoberfläche anwesend gedacht werden, so daß die von Eirich c. s. festgestellte Grenzkonzentration als eine (sehr schwache) Fließgrenze infolge der gegen-seitigen Wirkung der Kugeln aufzufassen wäre, anstatt einer Strömungsstörung infolge einer erhöhten Energiedissipation.

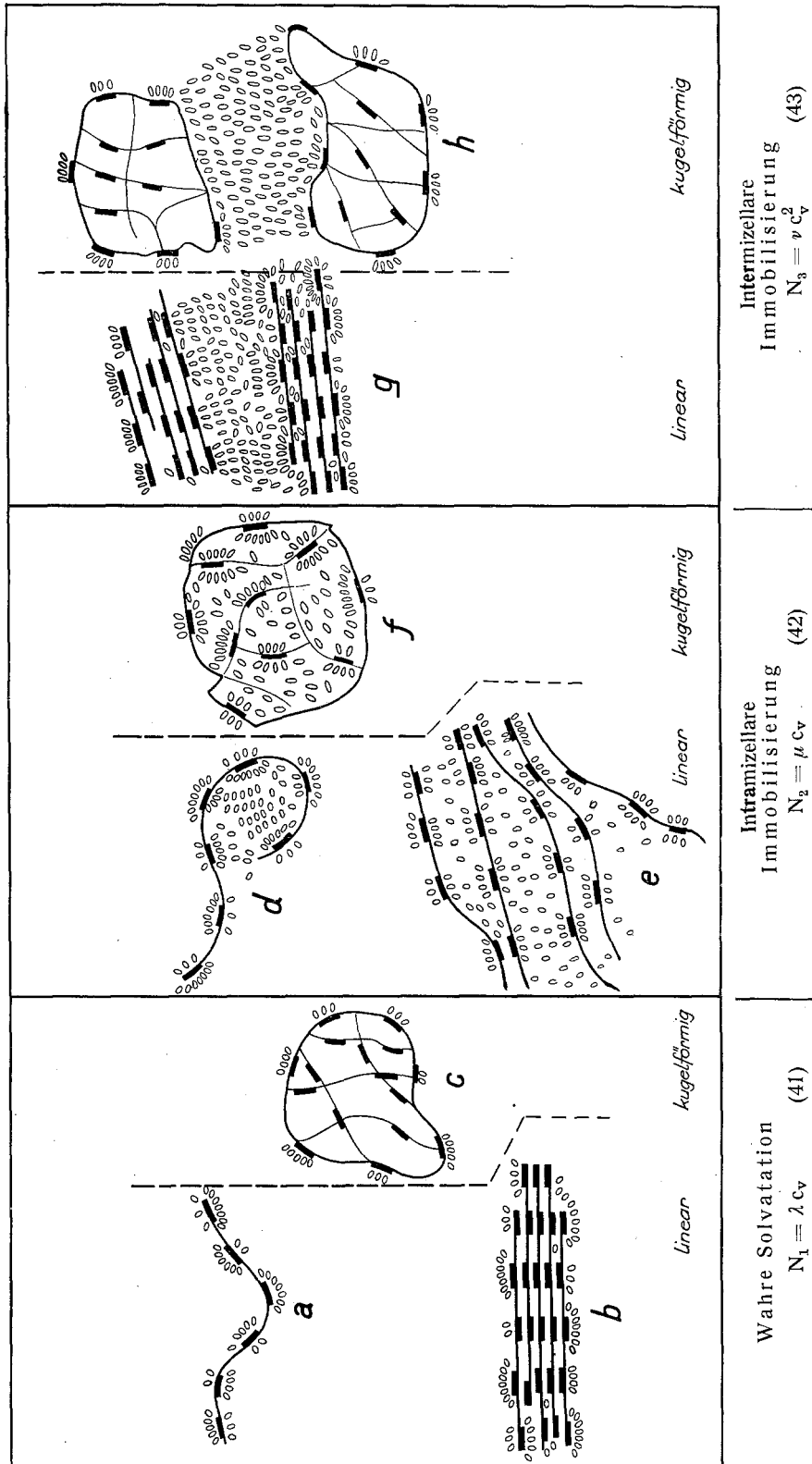


Fig. 3. Ursachen für das Zustandekommen von V_{ow} [teilweise nach Eirich und Mark¹⁹⁾].

¹⁹⁾ Vgl. F. Eirich und H. Mark, Ergebn. exakt. Naturwiss. 15 (Berlin 1936).

Für längliche Teilchen kann D noch erheblich größer werden [nach Guth²⁰) vielleicht $\left(\frac{l}{d}\right)^2$ proportional], aber die genaue Durchrechnung dieser Fälle bietet noch viele Schwierigkeiten.

Betrachten wir jetzt die Ursachen für das Zustandekommen von V_{ow} auf Grund nachfolgender, sich hauptsächlich einer Zusammenfassung von Eirich und Mark¹⁹) anschließender Betrachtung näher. Die Gesamtzahl N_1 der durch wahre Solvation gebundenen Flüssigkeitsmoleküle, dargestellt in Fig. 3a bis 3c, wird eine Funktion der Teilchenoberfläche, der Zahl der Haftstellen pro Oberflächeneinheit und der Adsorptionsenergie pro Haftstelle sein, zusammenfassend durch den Faktor λ in Beziehung (41) ausgedrückt. Auch die Zahl von intramizellar gebundenen Flüssigkeitsmolekülen N_2 kann in erster Annäherung c_v proportional gedacht werden und wird somit durch (42) zum Ausdruck gebracht. Setzt man weiter mit Eirich und Mark die Zahl der intermizellar gebundenen Flüssigkeitsmoleküle in einer bestimmten Dispersion c_v^2 proportional, so werden hier die Verhältnisse durch (43) ausgedrückt. Nennt man V_{fl} das Volumen eines Flüssigkeitsmoleküls, dann läßt sich das Gesamtvolumen an gebundener Flüssigkeit pro ccm durch den Ausdruck

$$(N_1 + N_2 + N_3)V_{fl}$$

ausdrücken, und es ist nun weiter leicht einzusehen, daß

$$V_{ow} = \frac{c_v + (N_1 + N_2 + N_3)V_{fl}}{c_v} \quad (44)$$

c) Oberhalb der Grenzkonzentration. Der zweite Teil der η_r - c_v -Funktion in Fig. 2, nämlich der, welcher oberhalb der eingangs definierten Grenzkonzentration sich befindet, hat eine steilere Neigung als der erste Teil. Es ist dieser Teil, der zum Ausdruck bringt, daß anfänglich die Strömungsstörungsgebiete einander überlappen und später die Teilchen einander vielleicht berühren; zur Beschreibung dieses Astes ist die Einführung von Korrektionsgliedern in die η_r - c_v -Funktion (39) notwendig. Aus der Fig. 2 läßt sich entnehmen, daß diese Korrektionsglieder eine Funktion von $\gamma = \delta - \beta$ sein werden, und — weil β konstant ist — kann man hierfür $\text{tg } \delta = \frac{d\eta_r}{dc_v}$ betrachten.

Es sei vorläufig angenommen, daß sowohl D wie V_{ow} sich bei der Konzentrationserhöhung än-

dern, aus welchem Grunde wir oben der Grenzkonzentration entsprechend die Bezeichnungen D^+ und V_{ow}^+ einführen werden, definiert durch:

$$\text{tg } \delta = \frac{d\eta_r}{dc_v} = D^+V_{ow}^+, \quad (45)$$

$$\begin{aligned} \text{wo } D^+ &= \text{eine Funktion von } c_v; D^+ = F(c_v) \\ V_{ow}^+ &= \text{,, ,, ,, } c_v; V_{ow}^+ = \Phi(c_v). \end{aligned}$$

Es wird nun unser Ziel sein, auf Grund dieser Formel (45) etwas über die Änderung von $D^+V_{ow}^+$ mit ansteigender Konzentration, also über $\frac{dD^+V_{ow}^+}{dc_v}$

auszusagen. Man darf dabei erwarten, daß es heute noch nicht möglich sein wird, die Funktionen $D^+ = F(c_v)$ und $V_{ow}^+ = \Phi(c_v)$ genau zu kennen; es wird sich aber zeigen, daß man mit Hilfe der Betrachtungen an Hand der Fig. 3 etwas über die Größenordnung dieser beiden Funktionen in verschiedenen Fällen voraussagen kann.

Bezüglich D^+ liegen in bestimmten einfachen Fällen schon Rechnungen vor. Es scheint für kugelige Teilchen in einem Konzentrationsbereich von ca. zweimal die Grenzkonzentration die Formel:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = 2,5\varphi + 14,1\varphi^2 \quad (46)$$

zu gelten²¹); für längliche Teilchen liegen noch keine Berechnungen vor.

§ 3. Auswertung der Formel (27) (bearbeitet gemeinsam mit Dr. C. F. Veenemans, Eindhoven).

Schon in der Abhandlung I von Bredée und de Booy wurde klargestellt, daß die Papkov-Formel (11) bei zunehmender Verdünnung nicht in die Einstein-Formel (1) übergeht. Wenn man die Richtigkeit von (1) voraussetzen will, ist es also notwendig, Korrekturen anzubringen, was durch Herrn Dr. C. F. Veenemans in liebenswürdiger Weise durchgeführt wurde. Wie untenstehend gezeigt wird, kommt man zu der Formel:

$$\log \eta_r = \frac{K_1 + K_2 p^6}{1 + p^6} c_v^{\frac{\alpha_1 + \alpha_2 p^6}{1 + p^6}} \quad (27)$$

Man kann die Beziehung zwischen η_r und c_v für alle Werte von c_v durch die Papkov-Formel

$$\log \eta_r = K c_v^\alpha \quad (11)$$

in dem Sinne darstellen, daß für c_v , kleiner als eine gewisse Grenzkonzentration c_{vg} , gilt:

$$\alpha = \alpha_1 (= 1) \text{ und } K = K_1,$$

während für c_v größer als c_{vg} gilt:

$$\alpha = \alpha_2 \quad \text{und } K = K_2.$$

²⁰) E. Guth, Kolloid-Z. 74, 147 (1936); 75, 15 (1936).

²¹) Siehe Fußnote 20.

Selbstverständlich ist der Übergang von α_1 in α_2 und von K_1 in K_2 nicht vollkommen scharf für $c_v = c_{vg}$, sondern es gibt um c_{vg} ein kleines Gebiet, in dem α_1 schnell übergeht in α_2 und K_1 in K_2 .

Einen solchen Übergang kann man durch die Formel:

$$a = \frac{\alpha_2 \left(\frac{c_v}{c_{vg}}\right)^n + \alpha_1}{\left(\frac{c_v}{c_{vg}}\right)^n + 1} \quad \text{und} \quad K = \frac{K_2 \left(\frac{c_v}{c_{vg}}\right)^n + K_1}{\left(\frac{c_v}{c_{vg}}\right)^n + 1} \quad (47)$$

darstellen, wo n eine Zahl größer als 1 ist. Für $c_v < c_{vg}$ und bei abnehmendem c_v nähert a sich zu α_1 , dies um so schneller, je größer man n wählt. Für $c_v > c_{vg}$ und bei ansteigendem c_v nähert a sich zu α_2 auch hier um so schneller, je größer n gewählt wird. Dasselbe gilt selbstverständlich für K .

Die Größe von n hängt mit dem experimentell gefundenen Übergangsbereich zusammen²²⁾.

Hieraus folgt, daß die für alle Werte von c_v geltende Formel lautet:

$$\log \eta_r = \frac{K_1 + K_2 p^n}{1 + p^n} c_v^{\alpha_1 + \alpha_2 p^n}, \quad (48)$$

$$\text{wo } p = \frac{c_v}{c_{vg}}$$

Für $c_v > c_{vg}$ und bei ansteigendem c_v , sowie für $c_v < c_{vg}$ und abnehmendem c_v geht diese Formel über in die Papkov'sche, mit den Konstanten α_2 und K_2 bzw. α_1 und K_1 .

Ist, wie in unserem Falle, $\alpha_1 = 1$, so bekommt man:

$$\log \eta_r = K_1 c_v,$$

d. h., man erhält unterhalb c_{vg} die Arrhenius-Formel (5).

Es ist nun:

$$\log \text{nat } \eta_r = 2,3 K_1 c_v$$

und:

$$\eta_r = e^{2,3 K_1 c_v} \quad (e = \text{Basis d. nat. Log.}).$$

Entwickelt man dies in eine Potenzreihe, so bekommt man:

$$\eta_r = 1 + 2,3 K_1 c_v + \frac{(2,3 K_1 c_v)^2}{2!} + \frac{(2,3 K_1 c_v)^3}{3!} + \dots$$

Nähert sich c_v zu Null, so nähert sich diese Formel zu:

$$\eta_r = 1 + 2,3 K_1 c_v,$$

so daß unter Berücksichtigung der Formel (39)

$$K_1 = \frac{2,5}{2,3} V_0 \text{ ist, und daher ist:}$$

$$\text{tg } \beta = D V_{ow} = 2,3 K_1. \quad (49)$$

Es ist also K_1 als eine physikalische Konstante von derselben Bedeutung wie V_0 von Bredée und Mitarbeitern anzusprechen.

²²⁾ Für unseren Zweck schien $n = 6$ geeignet. Es liegt jedoch nicht genügend experimentelles Material vor, um beurteilen zu können, ob $n = 6$ für jeden Stoff geeignet sein wird. Es muß also die Möglichkeit offen gehalten werden, daß unter bestimmten Umständen n einen anderen Wert bekommt; für unsere Betrachtungen macht dies jedoch keinen Unterschied, weil wir hauptsächlich auf (11) zurückkommen werden.

Weil bei hoher Konzentration (27) schnell in die Papkov-Formel (11) übergeht, wollen wir nur (11)

$$\log \eta_r = K_2 c_v^{\alpha_2} \quad (11)$$

weiter betrachten. Auf Grund der Formel (45) kann man nun versuchen, durch Differenzierung etwas über D^+ und V_{ow}^+ auszusagen. Wir werden uns damit begnügen, den Differentialquotienten $\frac{d \log \eta_r}{d c_v}$ anstatt $\frac{d \eta_r}{d c_v}$ zu prüfen.

Berechnet man nämlich $\frac{d \eta_r}{d c_v}$ aus (11), so ergibt sich:

$$\frac{d \eta_r}{d c_v} = 2,3 K_2 \alpha_2 c_v^{\alpha_2 - 1} e^{2,3 K_2 c_v^{\alpha_2}}. \quad (50a)$$

Diese Formel ist erheblich weniger übersichtlich als die untenstehende Formel (50) und deswegen wird letztere bevorzugt werden. Wohl werden dadurch quantitative Schlußfolgerungen erschwert, aber es wird sich zeigen, daß die zur Verfügung stehenden Interpretationsmöglichkeiten eine quantitative Auswertung vorläufig doch nicht gestatten.

Bei Differenzierung liefert (11):

$$\frac{d \log \eta_r}{d c_v} = K_2 \alpha_2 c_v^{\alpha_2 - 1}. \quad (50)$$

Trägt man hierin die in Tabelle II (Abhandlung I) für α_2 erwähnten Werte ein, so bekommt man verschiedene Möglichkeiten, von denen wir die nachfolgenden speziell betrachten werden:

$$1) \alpha_2 > 1 \quad \frac{d \log \eta_r}{d c_v} = 1,18 K_2 c_v^{0,18} \quad (51)$$

z. B.: $\alpha_2 = 1,18$

$$2) \alpha_2 = 1 \quad \frac{d \log \eta_r}{d c_v} = K_2 \quad (52)$$

$$3) \alpha_2 < 1 \quad \frac{d \log \eta_r}{d c_v} = \frac{0,75 K_2}{c_v^{0,25}} \quad (53)$$

z. B.: $\alpha_2 = 0,75$

Bei $\alpha_2 > 1$ nimmt also die Neigung der $\log \eta_r - c_v$ -Kurve bei ansteigendem c_v immer zu; bei $\alpha_2 < 1$ dagegen nimmt sie immer mehr ab. Der Fall $\alpha_2 = 1$ ist ein Sonderfall, wo die Kurve in eine gerade Linie übergeht, und für welchen die Arrhenius-Formel (5) gilt. In Fig. 4 sind diese drei Möglichkeiten, einigen praktisch vorkommenden Daten entnommen, dargestellt. Für solche Kurven wird der Tangens des Anfangsneigungswinkels, welchen wir mit Q bezeichnen werden, gegeben durch $\frac{d \log \eta_r}{d c_v}$ bei der Konzentration c_{vg} und daher ist:

$$Q = K_2 \alpha_2 c_{vg}^{\alpha_2 - 1}. \quad (54)$$

Weil c_{vg} im allgemeinen sehr klein ist, ist zu erwarten, daß Q ungefähr mit K_1 sylvat verlaufen wird, eine Annahme, welche in Fig. 5b bestätigt gefunden wird. In den Kurven von

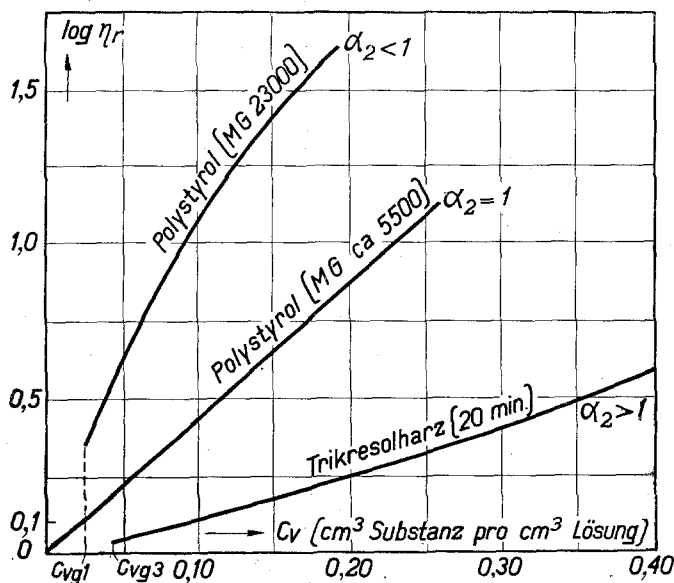


Fig. 4. Experimentell gefundene Möglichkeiten nach Formel (50).

Fig. 4 ist α_2 ein Maß für die Abbiegung im Anfang nach oben oder nach unten. Bei unseren weiteren Betrachtungen werden wir also die folgenden Maßstäbe benutzen:

Q ist ein Maß für $D+V_{ow}^+$ sofort nach Überschreiten der Grenzkonzentration c_{vg} .

α_2 ist ein Maß für $\frac{dD+V_{vow}^+}{dc_v}$ und sagt also aus, wie das Produkt $D+V_{vow}^+$ sich bei noch weiterer c_v -Zunahme ändert.

1. $\alpha_2 = 1,18$.

Auffallend ist, daß für eine bestimmte Gruppe von Stoffen, nämlich für die, bei welchen runde Teilchen angenommen werden, α_2 immer = 1,18 gefunden wird. Es sind dies die Phenol(Kresol)-formaldehydharze und Schwefel, wofür die Konstante a in der Bredée und de Booy's-Formel (26) = 0 ist. Ganz allgemein lassen sich diese Stoffe durch die Zahlen der Tabelle V charakterisieren.

Tabelle V.

Anwendung der Formel (27) auf einige Sole mit kugeligen Teilchen.

Sole: Phenolformaldehydharze*) und Schwefel (vgl. Tabelle II)

c_{vg} in Proz.	3,2 bis 5,0,
K_1	1,0 bis 2,0,
K_2	1,9 bis 3,5,
α_2	1,18,
Q	1,3 bis 2,4.

*) Derartige Werte wurden für Glyptalharze gefunden.

Die niedrigen K_1 -Werte sind durchaus mit der Kugelform der Teilchen in Übereinstimmung und sagen weiter aus, daß $N_1 + N_2 + N_3$ (Fig. 3) verhältnismäßig klein sind; es wird höchstens etwa 100 Proz. des Teilchenvolumens an Flüssigkeit festgehalten.

Es liegt nahe anzunehmen, daß diese Flüssigkeit in den schwammartig gequollenen Teilchen großenteils intramizellar gebunden ist. Daß K_1 mit steigendem Kondensationsgrad anwächst (siehe Tab. II) scheint mit der Einstein'schen Formel (1), worin der Teilchendurchmesser explizite nicht vorkommt, in Widerspruch. Man findet jedoch eine ähnliche η -Zunahme bei der Koagulation, und v. Smoluchowski²³⁾ weist darauf hin, daß selbst bei der dichtesten Anordnung das „wirksame Volumen“ in einem Aggregat $\frac{3\sqrt{2}}{\pi}$ mal größer ist als das Substanz-

volumen. Unseres Erachtens ist weiter in Betracht zu ziehen, daß bei der Kondensation kleine Teilchen (z. B. Phenolalkohole), von der Größenordnung der Flüssigkeitsteilchen, in größere übergehen²⁴⁾ und daher in der Einstein'schen Formel als eine c_v -Zunahme zum Ausdruck kommen. Eine weitere Komplikation tritt bei diesen Bestimmungen dadurch auf, daß vermutlich N_2 bei zunehmendem Polymerisationsgrad abnimmt. Es läßt sich daher vorläufig eine quantitative Beziehung zwischen K_1 und Polymerisationsgrad bei diesen kugeligen Teilchen nicht ableiten.

Auffallend ist der hohe Wert von $\alpha_2 = 1,18$, der größer ist, als bei irgend einem Stoffe mit länglichen Teilchen gefunden wird, und zwar ist dabei besonders wichtig, daß $\alpha_2 = 1,18$ mit sehr niedrigen Q -Werten gepaart geht. Dies sagt also aus, daß $D+V_{ow}^+$ bei kugeligen Teilchen sofort nach Überschreiten der Grenzkonzentration gering ist (Q ist klein), aber in sehr starkem Maße ansteigt (α_2 ist groß).

Es ist bei diesen Solen kaum anzunehmen, daß die aus Fig. 3c hervorgehende wahre Solvation pro Teilchen $\frac{N_1}{c_v}$ bei ansteigender Konzentration zunehmen wird; eher würde das Gegenteil zu erwarten sein auf Grund der Überlegung, daß pro Teilchen immer weniger Flüssigkeit zur Verfügung kommt. Dasselbe gilt für die intramizellar gebundene Flüssigkeit $\frac{N_2}{c_v}$. Für die intermizellar gebundene Flüssigkeit $\frac{N_3}{c_v}$ darf man auf Grund von Formel (43) erwarten, daß sie c_v proportional zunimmt. Es ist aber keineswegs

²³⁾ v. Smoluchowski, Z. physik. Chem. 92, 129 (1918).

²⁴⁾ R. Houwink, Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen (Leipzig 1934), 136.

einzusehen, daß dies in stärkerem Maße stattfinden wird als bei der Anwesenheit von kristallinen langen Mizellen (denen wir untenstehend begegnen werden und wofür $\alpha_2 < 1$ ist). Wir kommen also zur Schlußfolgerung, daß bei den kugeligen Teilchen $V_{ow}^+ = \Phi c_v$ klein sein wird im Verhältnis zu dem, was man bei bestimmten länglichen Teilchen erwarten darf. Das sagt also aus, daß $D^+ = F(c_v)$ sehr groß sein muß im Verhältnis zu dem, was wir bei bestimmten länglichen Teilchen finden werden. Es wird sich zeigen, daß wir die Erklärung hierfür auf die geringe Länge und Verformbarkeit der kugeligen Mizellen und ihre geringe Orientierungsfähigkeit schieben werden.

Man könnte geneigt sein, diese Wahrnehmungen bei den Solen mit kugeligen Teilchen durch die Annahme erklären zu wollen, daß die suspendierten Teilchen sehr klein sind im Verhältnis zu den später zu begegnenden länglichen Teilchen. Dieser Unterstellung wird jedoch dadurch widersprochen, daß bei einem der geprüften Schwefelsole der mittlere Teilchendurchmesser etwa 1000 Å betrug. Wir werden beim Polystyrol und bei einigen Zellosedervaten sehen, daß dort bei viel kleineren Abmessungen α_2 -Werte weit unter 1 wahrgenommen werden.

2. $\alpha_2 < 1,18$.

Für alle Stoffe, bei denen man nichtrunde Teilchen annehmen darf, wird $\alpha_2 < 1,18$ gefunden. Analysieren wir die Verhältnisse näher, zuerst bei Polystyrolen von verschiedenem Molekulargewicht (nach Staudinger berechnet). Man findet dann die im Anfang der Tabelle VI erwähnten Zahlen.

Erstens zeigt es sich, daß K_1 bei zunehmender Teilchenlänge bis zu sehr großen Werten ansteigt, was ohne weiteres aus den Staudinger'schen Arbeiten²⁵⁾ bekannt ist. Staudinger schreibt diese Tatsache der immer größer werdenden „Raumbeanspruchung“ der langen Teilchen bei der Rotation zu, welche „Raumbeanspruchung“ energetisch als eine Dissipation zu deuten ist (siehe oben). Nach dieser Auffassung ist also D bei langen Teilchen sehr groß, während auch V_{ow} infolge der großen Gesamtoberfläche der als freiliegend angenommenen Teilchen im allgemeinen groß sein wird, so daß erhebliche Werte für DV_{ow} bei sehr langen Teilchen durchaus verständlich sind. Mit wachsender Teilchenlänge nimmt auch Q zu, was also aussagt, daß die Kurve in Fig. 4 bei den längeren Teilchen steiler anfängt als bei den kürzeren; $D^+V_{ow}^+$ ist also sofort nach Überschreiten der Grenzkonzentra-

Tabelle VI.

Anwendung der Formel (27) auf einige Hochpolymeren verschiedener Teilchenlänge.

Substanz	Angaben über die Teilchengröße	c_{vg} in Proz.	K_1	K_2	α_2	Q
Polystyrol ²⁶⁾ in Tetralin (S.G. = 1,058)	MG = 120000	0,4	88,7	15,3	0,72	52,8
	MG = 23000	2,5	16,7	5,7	0,75	10,3
	MG = 5200	4,0	4,0	4,6	1,03	4,3
	MG = 3000	5,6	3,0	4,2	1,10	3,5
	MG = 1750	6,3	2,5	3,7	1,14	2,8
Rohgummi ²⁷⁾ in Chlorbenzol (S.G. = 1)	0 Min. mastiziert	—	188	56,2	0,77	—
	30 Min. mastiziert	0,24	158	42,4	0,78	124
	50 Min. mastiziert	0,30	83	27,6	0,81	67
	75 Min. mastiziert	0,43	46	18,9	0,84	38
Nitrozellulose ²⁷⁾ in Butylazetat (S.G. = 1,6)	nitrierte Baumwolle	0,09	906	149	0,74	677
	Nitrozellulose dick	0,17	364	116	0,82	300
	Nitrozellulose mittel	0,27	163	78	0,87	147
	Nitrozellulose dünn	—	51	—	—	—
Viskose ²⁸⁾ in 7 Proz. NaOH (S. G. = 1,6)	1 Tag gereift	0,21	190	53,8	0,80	147
	7 Tage gereift	0,37	108	34,1	0,80	84
	14 Tage gereift	0,54	80	27,2	0,80	62
	21 Tage gereift	0,60	67	23,5	0,80	52
	28 Tage gereift	0,60	58	21,3	0,80	48

²⁵⁾ Siehe Fußnote 15.

²⁶⁾ H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Berlin 1932), 173 und 207.

²⁷⁾ H. Fikentscher und H. Mark, Kolloid-Z. 49, 143 (1929).

²⁸⁾ H. L. Bredée und L. A. van Bergen, Chem. Wbl. 30, 223 (1933).

tion bei langen Teilchen größer als bei kürzeren, analog wie dies für $V_{D_{ow}}$ beobachtet wird. Besonders wichtig ist die Feststellung, daß α_2 bei zunehmender Teilchenlänge abnimmt, denn dies hat zur Folge, daß bei hohen c_v -Werten die $\log \eta_r - c_v$ -Kurven für längere Teilchen weniger steil nach oben verlaufen werden als für kürzere Teilchen, ungeachtet der steileren Anfangsneigung (größeres Q). Es wirken also längere Teilchen in konzentrierter Lösung relativ weniger viskositätserhöhend als kürzere, ein Befund, der in scharfem Gegensatz steht zu dem, was man in verdünnter Lösung wahrnimmt, und der auch von Bredée und de Booy in Abhandlung I und II beschrieben wird.

Es wird versucht werden, diese Verhältnisse näher zu deuten. Gleich wie bei den Solen mit kugeligen Mizellen ist anzunehmen, daß bei Konzentrationserhöhung die wahre Solvation $\frac{N_1}{c_v}$ eher ab- als zunehmen wird. Es ist aber nicht einzusehen, daß bei einer bestimmten Konzentration $\frac{N_1}{c_v}$ (bei Vernachlässigung der Wirkung der Endgruppen) bei langen Teilchen anders sein wird als bei kurzen Teilchen. Von der intramizellar gebundenen Flüssigkeit ist, so lange noch ungebundene Flüssigkeit vorhanden ist, selbst zu erwarten, daß $\frac{N_2}{c_v}$ bei Zunahme der Teilchenlänge — infolge der abnehmenden Brown'schen Bewegung — eher zu als abnehmen wird und dasselbe gilt auch für die intermizellare Flüssigkeit $\frac{N_2}{c_v}$. Es lassen sich daher keine Gründe anführen, die für längere Teilchen ein **kleineres** V_{ow}^+ oder ein **kleineres** $\frac{dV_{ow}^+}{dc_v}$ annehmlich machen als für kürzere. Es scheint dadurch wohl naheliegend, die kleineren $\frac{dD^+V_{ow}^+}{dc_v}$ Werte bei längeren Teilchen auf eine Abnahme von D^+ zu schieben. Bei längeren Teilchen wird also die Energiedissipation durch Konzentrationserhöhung mehr verringert als bei kleineren Teilchen. Es ist vorderhand hierfür an erster Stelle die gegenseitige räumliche Behinderung, die bei langen Teilchen den „Wirkungsbereich“ erheblich herabsetzen wird, verantwortlich zu machen.

Weiter sei besonders auf die Vorstellungen von Haller und Kuhn²⁹⁾ des statistischen Knäuels, welches bei langen biegsamen Teilchen

infolge der Wärmebewegung der einzelnen Kettenteile entstehend gedacht wird, hingewiesen. Kuhn berechnet, daß das Volumen des statistischen Knäuels bei einer Länge von $n = 10000$ Kettenglieder etwa 100mal größer sein kann als das, welches man bei kompakter Verpackung erwarten dürfte. Das „Knäuelvolumen“ wird berechnet mit $n^{3/2}$ (unter günstigen Umständen selbst mit $n^{1.9}$) anwachsen zu können, während die Länge des Knäuels \sqrt{n} proportional gedacht wird. Unseres Erachtens ist anzunehmen, daß bei Konzentrationserhöhung das „Knäuelvolumen“ abnehmen wird, was eine D^+ -Abnahme bedeuten würde und was sich also besonders bei langen Teilchen in einem kleinen α_2 bemerkbar machen würde.

Ein anderer Faktor, der bei Konzentrationserhöhung von langen Teilchen vermutlich relativ viskositätserniedrigend wirken wird, ist die Orientierung in Fließrichtung. Aus den Arbeiten von Philippoff³⁰⁾ geht klar hervor, wie sehr η für viele Sole bei zunehmender Fließgeschwindigkeit abnimmt. Es liegt nahe, hierfür die Parallelorientierung verantwortlich zu machen, und weil in konzentrierter Lösung (auch bei kleinen Schubspannungen) die Möglichkeit für eine Parallelorientierung günstiger sein wird als in verdünnter Lösung, sind wir geneigt diesen Faktor auch zur Erklärung der vorliegenden Probleme herbeizuziehen.

Nach diesen Erwägungen wird es auch klar sein, warum der maximal für α_2 gefundene Wert von 1,18 gerade bei kugeligen Teilchen auftritt.

Wenden wir uns jetzt den anderen in Tabelle VI erwähnten Hochpolymeren zu, bei denen in irgend einer Weise durch geeignete Mittel ein systematischer Molekül(Mizell)abbau stattgefunden hat. Betrachtet man die physikalischen Konstanten aus Formel (27) als Funktion der Teilchenlänge (angegeben durch K_1), dann bekommt man, wie die Fig. 5a zeigt, ein Bild, das dem beim Polystyrol sehr stark ähnlich ist. Bei allen geprüften Stoffen nimmt α_2 mit steigendem K_1 ab; nur die Viskose macht dabei insoweit eine Ausnahme, daß α_2 konstant zu bleiben scheint³¹⁾.

Es ist dieser Befund für Viskose mit dem von Bredée und de Booy auf Grund ihrer Formel (26) im Einklang, denn diese Autoren finden bei der ge-

²⁹⁾ W. Haller, Kolloid-Z. 56, 265 (1931); W. Kuhn, ibid 68, 2 (1934); Z. angew. Chem. 49, 858 (1936).

³⁰⁾ Siehe Fußnote 9.

³¹⁾ Messungen über viel ausgedehntere Konzentrationsbereiche wären dazu sehr erwünscht.

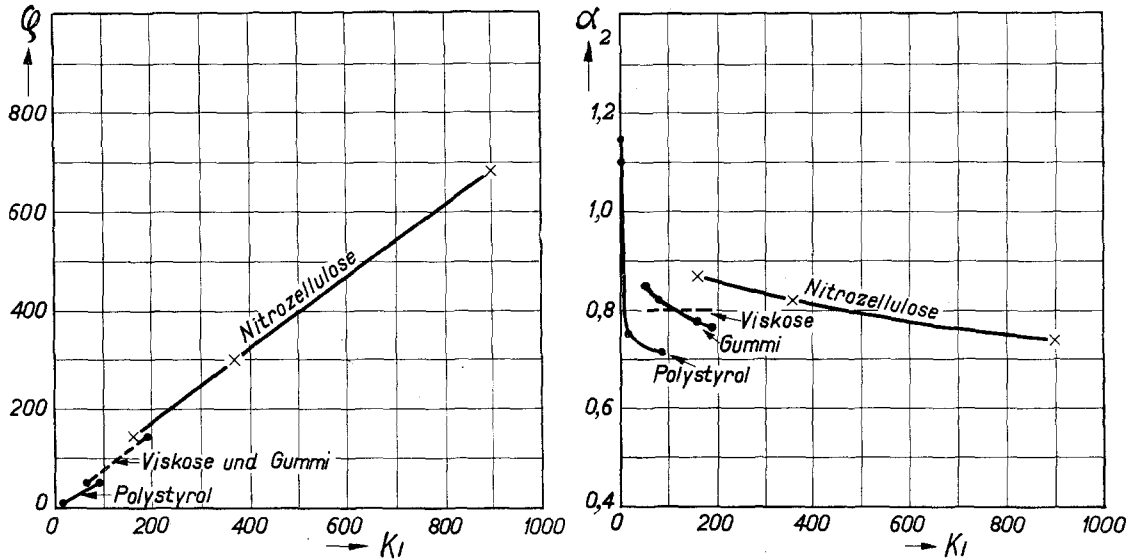


Fig. 5. Zusammenhang zwischen ζ und α_2 mit der Teilchenlänge (ausgedrückt durch K_1).

nannten Serie von Viskosen, unabhängig von der Teilchenlänge, $a = 1$. Die feinere Differenzierung, die ihre Formel (28) gestattet und welche offensichtlich wohl eine derartige Teilchengrößenänderung in der Potenz von c_v zum Ausdruck bringt, tritt in unserer Formel (27) ebensowenig ans Licht als in ihrer Formel (26).

Beim Suchen nach einer Erklärung für das Benehmen der Zelluloseprodukte spielt es selbstverständlich eine entscheidende Rolle, ob man in der Lösung Mizellen oder Fadenmoleküle unterstellt.

Nimmt man (mit Bredée und de Booy, vgl. Abhandlung I und II) Mizellen an, dann kann man die hohen K_1 -Werte speziell einem erheblichen V_{ow} zuschreiben, denn sowohl N_1 , wie N_2 und N_3 werden hier besonders groß sein³²).

Demgegenüber würde das Verhältnis $\frac{l}{d}$ (l = Länge, d = Dicke) schon für ungequollene Mizellen relativ klein [maximal³³ etwa 10], und in gequollenem Zustand noch geringer sein (Fig. 3e), so daß D infolge der Teilchenlänge relativ gering sein wird. Die — im Verhältnis zum Polystyrol — hohen Q -Werte würden mit der Annahme von sehr dicken gequollenen Teilchen in Einklang stehen. Die niedrigen α_2 -Werte wären hier dann nicht — wie beim Polystyrol — an erster Stelle

³²) Vgl. über die Quellung von Zellulosederivaten: H. Mark, Physik und Chemie der Zellulose (Berlin 1932), 96.

³³) Die Mizellabmessungen in nativer Zellulose sind vermutlich etwa $500 \cdot 50 \cdot 50 \text{ \AA}$. Vgl. R. O. Herzog, Papier-Fabr. 23, 121 (1925); J. Hengstenberg und H. Mark, Z. Kristallogr. 69, 271 (1929).

auf Grund einer erheblichen Länglichkeit zu erklären. Denn, wie soeben gesagt, ist $\frac{l}{d}$ auf < 10 anzunehmen — ein Wert, der schon beim Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 5200 vorliegt —, und der Tabelle VI läßt sich durch Intrapolation entnehmen, daß für ein solches Polystyrol α_2 mindestens = 1 sein würde. Wir wären deswegen eher geneigt, als ausschlaggebenden Faktor für das geringe α_2 ein abnehmendes $\frac{dV_{ow}^+}{dc_v}$ zu unterstellen, und zwar in der Annahme, daß $\frac{N_1}{c_v}$, $\frac{N_2}{c_v}$ und $\frac{N_3}{c_v}$ vermutlich alle bei ansteigender c_v abnehmen würden, aus dem unterstellten Grunde, daß schon bei geringer c_v alle Flüssigkeitsmoleküle gebunden sind³⁴). Die α_2 -Abnahme infolge der zunehmenden Teilchenlänge müßte man vielleicht einem relativ immer größer werdenden D^+ -Einfluß zuschreiben.

Nimmt man jedoch mit Staudinger³⁵) in der Lösung Fadenmoleküle³⁶) an, dann könnte

³⁴) Siehe Fußnote 27.

³⁵) Diese Auffassung wird von Staudinger noch in neueren Arbeiten vertreten. Vgl. H. Staudinger und E. Dreher, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 1091 (1936). Einwände hiergegen siehe J. W. McBain und D. A. Scott, Ind. Engng. Chem. 28, 470 (1936).

³⁶) Die scheinbare Diskrepanz, daß die von Staudinger unterstellten sehr langen Fadenmoleküle bei Zellulose (Kettenlänge 7500 \AA und höher) länger sind als die Mizellen (500 \AA), ist mit der Katzschens Theorie (vgl. Fußnote 4) dadurch zu erklären, daß in der festen mizellaren Zellulose Fransenmizellen vorliegen.

man die Abnahme von α_2 bei zunehmender Teilchenlänge, wie beim Polystyrol, besonders auf eine Abnahme von D^+ schieben. Für die Verhältnisse beim Rohgummi liegt eine ähnliche Erklärung am nächsten, wobei besonders für diesen Stoff die zitierten Betrachtungen über den statistischen Knäuel zu berücksichtigen sind.

In der Fig. 5b ist ζ als Funktion von K_1 dargestellt. Es zeigt sich, daß $D^+V_{ow}^+$ sofort nach Überschreiten der Grenzkonzentration (was in den ζ -Werten ausgedrückt wird) mit zunehmendem K_1 für alle untersuchten Hochpolymeren regelmäßig ansteigt, was zu erwarten war.

Obenstehende Erklärungen sind noch als sehr vorläufig zu betrachten. Es scheint uns hier ein außerordentlich fruchtbares Untersuchungsfeld vorzuliegen, das dringend weiteres experimentelles Material erfordert.

§ 4. Zusammenfassung.

In Anlehnung an die zwei vorangehenden Abhandlungen von Bredée und de Booys³⁷⁾ wird eine empirische Formel (27) entwickelt, welche die Viskositäts-Konzentrationsfunktion sehr verschiedener Stoffe über alle bis jetzt gemessenen Konzentrationen beschreibt.

Diese Formel bekommt oberhalb der Grenzkonzentration die sehr einfache Gestalt (11) und enthält dann nur zwei Stoffkonstanten K_2 und α_2 . Unterhalb der Grenzkonzentration geht sie in die Arrhenius-Formel (5) über und enthält dann

³⁷⁾ Siehe Fußnote 1.

³⁸⁾ Siehe Fußnote 10.

nur die Konstante K_1 , welche dieselbe physikalische Bedeutung hat wie die von Bredée und van Bergen³⁸⁾ eingeführte Voluminosität V_0 .

Es wird der viskositäts erhöhende Einfluß eines dispergierten Teilchens in zwei Faktoren zerlegt, und zwar werden unterhalb der Grenzkonzentration ein Energiedissipationsfaktor D und ein Faktor V_{ow} , welcher die wirkliche Voluminosität infolge der Solvation angibt, unterschieden. Oberhalb der Grenzkonzentration werden diese Faktoren respektiv als D^+ und V_{ow}^+ bezeichnet.

Die Konstante K_1 aus (27) ist $D V_{ow}$ proportional. Der aus (54) abgeleitete Faktor Q bildet einen Maßstab für $D^+V_{ow}^+$ sofort nach Überschreiten der Grenzkonzentration, während α_2 ein Maß für $\frac{d D^+V_{ow}^+}{d c_v}$ ist.

Es wird für Sole mit kugelförmigen Teilchen, unabhängig von der Teilchengröße, $\alpha_2 = 1,18$ gefunden. Bei länglichen Teilchen ist $\alpha_2 < 1,18$, und zwar um so niedriger, je länger die Teilchen sind. Hieraus geht hervor, daß in konzentrierter Lösung längere Teilchen relativ weniger viskositäts erhöhend wirken als kürzere und besonders als runde (Fig. 4).

Auf Grund gewisser Vorstellungen über die Solvation (Fig. 3) wird die Erklärung für obenstehendes meistens auf ein abnehmendes $\frac{d D^+}{d c_v}$ beim Längerwerden der Teilchen geschoben und es werden hierfür einige Deutungsmöglichkeiten diskutiert.

Über die grundlegenden mechanischen Eigenschaften des Mehlteiges.

Von R. K. Schofield und G. W. Scott Blair.¹⁾
(Rothamsted Experimental Station, Harpenden, England.)

Zusammenfassung früherer Arbeiten.

Zum Verständnis der Prozesse, die bei der Brotherstellung eine Rolle spielen, muß man ein klares Bild von den mechanischen Vorgängen besitzen, die bei der Einwirkung von Zug- und Scherkräften auf Brotteig auftreten. Eine Reihe von Forschern haben dieses Problem von der technischen Seite aus betrachtet und Eigenschaften gemessen, die aber noch nicht in die Grundkomponenten aufgelöst werden konnten. Selbst für rein industrielle Zwecke bringt das Zurückführen der mechanischen Eigenschaften auf die

Grundeinheiten offensichtliche Vorteile mit sich. Für ein wissenschaftliches Verständnis der beteiligten Prozesse ist dagegen ein solches Vorgehen unerlässlich. Bei der Dehnung von Mehlteig sind die auftretenden Deformationen teilweise elastischer und teilweise plastischer Natur. Hieraus ergeben sich zwei physikalische Eigenschaften grundlegender Bedeutung: Die Viskosität und der Schermodul. Da die Poisson'sche Zahl von Teig 0,5 beträgt, besteht keine Notwendigkeit, den Young'schen Modul als getrennten Faktor zu behandeln, da dieser dem dreifachen des Schermoduls entspricht, und der Volumenmodul eine Größenordnung höher liegt.

¹⁾ Übersetzt von K. Hoffmann (Leipzig).