

Die Formel (2) ist wie folgt leicht erhältlich. Im Gleichgewicht ist die Netto-Übertragung der Kolloide Null, und wir haben

$$s\omega^2xc - k \frac{dc}{dx} = 0. \quad (3)$$

Durch Integration erhalten wir

$$c = K \cdot e^{\frac{s\omega^2}{2k} x^2}, \quad (4)$$

wobei K eine Integrationskonstante ist. Mittels der Bedingung, daß die Menge der im sektorförmigen Gefäß AA'B'B enthaltenen Kolloide konstant bleibt, finden wir

$$K = \frac{s\omega^2}{2k} \frac{x_1^2 - x_0^2}{\frac{s\omega^2}{2k} x_1^2 - \frac{s\omega^2}{2k} x_0^2} c_0. \quad (5)$$

Mittels der Formel (2) können wir die Konzentrationsverteilung im Sedimentationsgleichgewicht berechnen, wenn s und k bekannt sind, welche durch die Sedimentationsgeschwindigkeitsmethode bestimmt werden. Also ist diese Formel nützlich für die Konstruierung der Konzentrationsverteilungskurve im Sedimentationsgleichgewicht aus den Ergebnissen der Sedimentationsgeschwindigkeitsmethode.

Zur Erläuterung sei ein Beispiel gegeben (Fig. 2). Für die Berechnung sind die folgenden Einzelheiten angewendet.

$$\begin{aligned} s &= 11,5 \times 10^{-13} \text{ Sek.} && \text{R-Phykoerythrin}^3) \\ k &= 5,3 \times 10^{-7} \text{ qcm/Sek.} \\ \omega &= 523 \\ x_0 &= 5,38 \text{ cm} \\ x_1 &= 5,95 \text{ cm.} \end{aligned}$$

Die Kurve A drückt das erhaltene Resultat aus. Zum Vergleich ist die experimentell erhaltene Kurve B gegeben. Diese Kurve ist eine der typischen Konzentrationsverteilungskurven, die mittels des Experimentes mit der Svedbergschen Ultrazentrifuge in Upsala erhalten worden sind. Wir sehen, daß die beiden Kurven ähnlich in ihrer Gestalt sind.

Ein weiterer Vergleich der Ergebnisse der Sedimentationsgleichgewichts- und -geschwindigkeitsmethode mittels der Formel (2) wird zur Erklärung der Eigenschaften der Kolloide im zentrifugalen Feld von Nutzen sein.

#### Zusammenfassung.

Es wurde über eine Sedimentationsgleichgewichtsformel diskutiert und der Vergleich zwischen der durch diese Formel berechneten Konzentrationsverteilungskurve und der experimentell erhaltenen Konzentrationsverteilungskurve ausgeführt. Diese Kurven sind einander ähnlich.

<sup>3)</sup> The Svedberg, Kolloid-Z. 51, 20 (1930).

## Kritische Auswertung der Viskositäts-Konzentrationsformeln kolloider Lösungen. I.

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

(Eingegangen am 23. Januar 1937.)

### Einführung.

In ihrer Arbeit „Viskosität in Lösung und Kondensationsgeschwindigkeit von Phenolformaldehydharzen“ wurde von K. H. Klaassens und R. Houwink<sup>1)</sup> mitgeteilt, daß sie eine Prüfung der verschiedenen veröffentlichten Viskositäts-Konzentrationsformeln kolloider Lösungen geplant hatten, wobei sie schon zu vorläufigen Resultaten von anscheinend allgemeiner Wichtigkeit gelangt waren. Von H. L. Bredée und J. de Booy war gleichzeitig, in Anschluß an ihre mit L. A. van Bergen publizierten Betrachtungen<sup>2)</sup> über die Viskosität hochpolymerer Verbindungen als Funktion von Konzentration und Teilchengröße eine ähnliche Untersuchung angestellt worden. Es zeigte sich, daß von beiden Seiten im Wesen übereinstimmende Resultate erreicht waren, nur die Interpretation der Ergebnisse war eine andere. Durch einen ausführlichen Gedankenaustausch erwies es sich als möglich, zu einer aufbauenden Synthese zu gelangen.

<sup>1)</sup> K. H. Klaassens und R. Houwink, Kolloid-Z. 76, 217 (1936).

Der erste Teil der vorliegenden Sammelarbeit (anzudeuten als Abhandlung I), welcher die Diskussion und Prüfung der älteren Formeln enthält, ist nach kollegialer Übereinstimmung von Bredée und de Booy verfaßt worden.

In dem zweiten Teil (Abhandlung II) wird von den letztgenannten Autoren eine neue allgemeine Konzentrationsformel entwickelt, mit deren Hilfe sie speziell die sich ergebenden Unterschiede der Teilchengestalt zwischen verschiedenen Gruppen von Hochpolymeren zu deuten versuchen.

Im dritten Teil (Abhandlung III) ist von Houwink und Klaassens, in Zusammenarbeit mit Veene-mans, eine andere neue Konzentrationsformel abgeleitet worden, welche eine Verallgemeinerung der in der Arbeit<sup>3)</sup> erwähnten Papkov'schen Viskositätsformel darstellt. Diese Formel wird von den Autoren zur allgemeinen Charakterisierung der Teilchenform in Lösung ausgearbeitet werden.

<sup>2)</sup> H. L. Bredée, L. A. van Bergen und J. de Booy, Chem. Weekbl. 30, 223 (1933).

<sup>3)</sup> Siehe Anm. 1.

§ 1. Die Einstein'sche Viskositätsformel und ihre Abweichungen in sehr verdünnten Lösungen.

Der Bestimmung der Viskosität kolloider Lösungen als Funktion der Konzentration der dispersen Phase ist immer großes Interesse entgegengebracht worden, sei es aus theoretischen Gründen, sei es wegen der technischen Wichtigkeit vieler der betreffenden Sole. Es handelt sich dabei an erster Stelle um die Sole verschiedener natürlicher Hochpolymeren, wie Zellulose und ihrer Derivate, Eiweißstoffe, Kautschuk und Derivate u. a. Daneben haben in den letzten Jahren auch die Viskositätserscheinungen der Sole vieler synthetischer hochpolymerer Stoffe eine eingehende Bearbeitung gefunden, wobei besonders auf die wichtigen Arbeiten Staudinger's über Polystyrole und andere Fadenmoleküle und Houwink's<sup>3a)</sup> über dreidimensional polymerisierende Kunstharze hingewiesen sei.

Ausgangspunkt für die Beschreibung der Viskosität in sehr verdünnter Lösung ist die bekannte, von Einstein<sup>4)</sup> entwickelte Beziehung:

$$\eta_r = 1 + 2,5 \varphi, \quad (1)$$

worin  $\eta_r$  = relative Viskosität =  $\frac{\eta_{\text{Lösung}}}{\eta_{\text{Lösungsmittel}}}$ , 2,5 = eine Konstante, welche für kugelförmige starre Teilchen gilt,  $\varphi$  = das Gesamtvolumen der dispergierten Substanz in ccm pro ccm Lösung.

Bei der Ableitung dieser Formel ist vorausgesetzt worden, daß die Lösung starre kugelförmige Teilchen enthält, welche groß gegenüber den Molekülen des Lösungsmittels, klein gegenüber den Dimensionen des Meßapparates sind, und daß die Lösung eine verdünnte ist, so daß die gegenseitige Wechselwirkung zwischen den suspendierten Kugeln vernachlässigbar ist.

Bei vielen kolloiden Lösungen begegnet man jedoch relativen Viskositäten, welche sehr viel höher sind, als mit den aus Formel (1) berechneten Werten übereinstimmen würde, während außerdem die Viskosität bei den Hochpolymeren häufig eine Funktion der jeweiligen Teilchengröße ist, was auch nicht mit den Grundlagen der Einstein'schen Formel in Einklang steht, weil die Teilchen-dimensionen nicht explizite in (1) vorkommen. Bei diesen Solen ist das hydrodynamisch wirksame Volumen  $\varphi$ , mit welchem die dispergierten Teilchen in die Einstein'sche Formel eingehen, offenbar

viel größer als ihre wirkliche „trockne“ Volumkonzentration in ccm Substanz pro ccm Lösung, welche mit  $c_v$  angedeutet sei. Es kann dieses die Folge einer Solvation der Teilchen oder einer länglichen Teilchengestalt oder von beiden sein.

Fikentscher und Mark<sup>5)</sup> haben den Begriff Solvationsvolumen  $b$  eingeführt, das ist das Volum von 1 g gelöster Substanz in solvatisiertem Zustand. Also  $\varphi = b c_v$ . Staudinger<sup>6)</sup> hat in seiner bekannten Beziehung

$$\eta_{sp.} = K_m \cdot M \cdot c, \quad (2)$$

worin  $\eta_{sp.}$  = spezifische Viskosität =  $\eta_r - 1$ ,  $M$  = Molekulargewicht der gelösten Substanz,  $K_m$  = eine für jede polymerhomologe Reihe charakteristische Konstante,  $c$  = Konzentration in Grundmolaritäten, die genannten Abweichungen vom Einstein'schen Gesetz in verdünnter Lösung zur Charakterisierung der Moleküllängen bei polymerhomologen Reihen angewandt.

Vor etwa vier Jahren haben wir selbst<sup>7)</sup> in Zusammenarbeit mit L. A. van Bergen einige Betrachtungen über die Viskositätserscheinungen bei den genannten Systemen entwickelt, wobei wir analog dem Fikentscher- und Mark'schen Solvationsvolumen den Begriff Voluminosität bei unendlicher Verdünnung,  $V_0$ , eingeführt haben, welcher das Verhältnis zwischen dem experimentell aus der Einstein'schen Formel sich ergebenden  $\varphi$ -Werte und dem wirklichen Volumen  $c_v$  der dispergierten Teilchen in trockenem Zustande darstellt. Also:  $V_0 = \frac{\varphi}{c_v}$  oder  $\varphi = V_0 c_v$ .

Die Einstein'sche Formel kann also geschrieben werden:

$$\eta_r = 1 + 2,5 V_0 c_v \quad \text{oder} \quad \eta_{sp.} = 2,5 V_0 c_v. \quad (3)$$

Unser  $V_0$  ist also  $K_m \cdot M$  von Staudinger proportional.

Vorläufig sei ganz davon abgesehen,  $V_0$  in einem konkreten Fall als bedingt durch Solvation oder durch gestreckte Teilchengestalt zu interpretieren. Es sei nur daran erinnert, daß bedeutende theoretische Arbeiten<sup>8)</sup> vorliegen, welche die Voluminosität nur auf Grund der Teilchenlänge zu begründen versuchen. Elektrische Ladungseffekte sind jedenfalls ausgeschaltet zu denken.

<sup>6)</sup> H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Berlin 1932), 56.

<sup>7)</sup> H. L. Bredée, L. A. van Bergen und J. de Booy, Chem. Weekbl. **30**, 223 (1933).

<sup>8)</sup> R. Eisenschitz, Z. physik. Chem., Abt. A **158**, 78 (1931); **163**, 133 (1933); W. Kuhn, ebenda **161**, 1 (1932); Kolloid-Z. **62**, 269 (1933); E. Guth, Kolloid-Z. **74**, 147 (1936).

<sup>3a)</sup> R. Houwink, Phys. Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen (Leipzig 1934).

<sup>4)</sup> A. Einstein, Ann. Physik (4) **19**, 289 (1906); **34**, 591 (1911); Kolloid-Z. **27**, 137 (1920).

<sup>5)</sup> H. Fikentscher und H. Mark, Kolloid-Z. **49**, 135 (1929).

Etwas später als wir hat Sakurada<sup>9)</sup> Betrachtungen entwickelt, welche die unsrigen ganz decken. Anstatt  $V_0$  schreibt er nur  $f$ , das „spezifische Volumen des Kolloidteilchens“.

## § 2. Abweichungen der Einstein'schen Viskositätsformel bei höheren Konzentrationen.

Bei nicht sehr verdünnten Solen begegnet man einer weiteren dritten Abweichung vom Einstein'schen Gesetz: die Viskosität nimmt viel rascher als der Konzentration proportional zu. Bei stark solvatisierten und (oder) sehr langgestreckten Teilchen erreicht  $\eta_r$  schon in nicht sehr konzentrierten Solen eine außerordentliche Größe.

Dieser überproportionalen Zunahme kann man durch Einführung höherer  $c_v$ -Potenzen in die Einstein'sche Formel gerecht werden. Einstein selbst hat schon eine zweite Näherung für kugelförmige Teilchen gegeben:

$$\eta_r = 1 + 2,5\varphi + 4,4\varphi^2. \quad (4)$$

Über die theoretische Größe des Koeffizienten der zweiten  $\varphi$ -Potenz schwanken die Meinungen<sup>10)</sup>. Bei einigermaßen stark konzentrierten Solen versagt aber auch die Formel (4) völlig, und man ist gezwungen, zu empirischen Formeln überzugehen. Ausdrücklich sei hier mit Guth<sup>11)</sup> betont, daß diese Korrekturglieder bei hochviskosen Lösungen derartig groß werden, daß sie weit der Grundform überlegen sind, also den Charakter eigentlicher Korrekturen entbehren. Alle Formeln, welche die  $\eta_r$ - $c_v$ -Kurve kolloider Lösungen über ein ausgedehntes Konzentrationsgebiet zu beschreiben behaupten, sind rein empirischer Natur, da die vorherrschenden Komplikationen mathematisch noch völlig unfaßbar sind.

Man kann nur versuchen, den Formeln eine derartige Gestalt zu geben, daß ihnen eine gewisse physikalische Bedeutung bei Extrapolation nach sehr verdünnten Lösungen zukommt. Sie müssen also  $V_0$  oder eine ähnliche Konstante enthalten. In Abhandlung III wird gezeigt werden, daß hierüber hinaus noch gewisse Möglichkeiten zu bestehen scheinen.

In der Literatur begegnet man verschiedenen empirischen Formeln für die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität. In unserer genannten

Abhandlung<sup>12)</sup> haben wir auch eine Formel angegeben, welche gestattet, diese Konzentrationsfunktion für Sole vieler natürlicher Hochpolymerer über ein sehr ausgedehntes Gebiet genau zu beschreiben und welche als einzige Materialkonstante  $V_0$  enthält. Bei niedrigen Konzentrationen geht sie ohne weiteres in die Einstein'sche Formel (3) über. Es blieben aber einige wichtige Ausnahmefälle bestehen, wobei unsere Formel bei der Beschreibung der  $\eta_r$ - $c_v$ -Kurve versagte, namentlich bei den Staudinger'schen Polystyrolen. Es wurde damals schon speziell darauf hingedeutet und die Absicht ausgesprochen, diesen prinzipiellen Unterschied näher zu untersuchen.

Wir beabsichtigen im folgenden eine allgemeine kritische Betrachtung aller in der Literatur veröffentlichten Viskositäts-Konzentrationsformeln kolloider Lösungen zu geben und ihr gegenseitiges Verhalten zu erläutern. Es haben sich dabei einige wichtige Unterschiede im Benehmen verschiedener Kolloidklassen ergeben.

Es sei noch betont, daß nur Meßreihen verwendet sind, in denen bei den höheren Konzentrationen keine Abweichungen vom Hagen-Poiseuille'schen Gesetz (Strukturviskosität) beobachtet werden konnten. Solche Abweichungen sind im allgemeinen zu erwarten bei Stoffen mit  $V_0$ -Werten oberhalb etwa 80, wie wir haben feststellen können.

## § 3. Diskussion der verschiedenen Viskositäts-Konzentrationsformeln.

Von verschiedenen Forschern sind empirische Formeln entwickelt worden, welche die  $\eta_r$ - $c_v$ -Kurve kolloider Lösungen zu beschreiben versuchen. Untenstehend sind diese Formeln nicht in historischer Reihenfolge, sondern nach später zu erwähnenden Prinzipien gruppiert, angeführt:

Arrhenius<sup>13)</sup>, Berl<sup>14)</sup>, Duclaux<sup>15)</sup>:

$$\log \eta_r = k c_v, \quad (5)$$

$k$  ist eine Konstante.

Fikentscher und Mark<sup>16)</sup>:

$$\eta_r = 1 + k \frac{b c_v}{1 - b c_v}, \quad (6)$$

$k$  und  $b$  sind Konstanten ( $b$  = Solvatationsvolumen).

<sup>9)</sup> I. Sakurada, Kolloid-Z. 63, 311; 64, 195 (1933).

<sup>10)</sup> E. Guth, Kolloid-Z. 74, 147 (1936); E. Guth und R. Simha, Kolloid-Z. 74, 266 (1936); F. Eirich, M. Bunzl und H. Margaretha, Kolloid-Z. 74, 276 (1936).

<sup>11)</sup> E. Guth, Kolloid-Z. 74, 166 (1936).

<sup>12)</sup> Siehe Fußnote 7.

<sup>13)</sup> Sv. Arrhenius, Z. physik. Chem. 1, 285 (1887).

<sup>14)</sup> E. Berl, Z. ges. Schieß-Sprengstoffw. 5, 82 (1910).

<sup>15)</sup> A. Duclaux und E. Wollmann, Bull. Soc. Chim. IV, 27, 414 (1920).

<sup>16)</sup> Siehe Fußnote 5.

Bingham<sup>17)</sup>:

$$\eta_r = \frac{k}{k - c_v}, \quad (7)$$

k ist eine Konstante.

Sakurada<sup>18)</sup>:

$$\eta_r = 1 + a \frac{\varphi c_v}{1 - \varphi c_v}, \quad (8)$$

a und  $\varphi$  sind Konstanten ( $\varphi$  = spez. Volum der Teilchen in Lösung).

Fikentscher<sup>19)</sup>:

$$\log \eta_r = \left( \frac{0,75 k^2}{1 + 1,5 k c_v} + k \right) \cdot c_v, \quad (9)$$

k ist eine Konstante, die Eigenviskosität.

Bungenberg de Jong, Kruyt u. Lens<sup>20)</sup>:

$$\log \frac{\eta_{sp}}{c_v} = a + b c_v, \quad (10)$$

a und b sind Konstanten.

Papkov<sup>21)</sup>:

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

K und  $\alpha$  sind Konstanten.

Kratky und Saito<sup>22)</sup>:

$$\eta_r = 1 + \frac{1}{30} \left( \frac{l}{d} \right)^2 c_v + k \left( \frac{l}{d} \right)^4 c_v^2, \quad (12)$$

k ist eine Konstante,  $\frac{l}{d}$  ist das Verhältnis von Länge und Breite des stäbchenförmigen Teilchens.

Bredée, van Bergen und de Booy<sup>23)</sup>:

$$\eta_r = 1 + 2,5 V_0 c_v + 3,0 (V_0 c_v)^2 + 1,1 (V_0 c_v)^4, \quad (13)$$

$V_0$  ist eine Konstante, die Voluminosität bei unendlicher Verdünnung.

Philippoff und Hess<sup>24)</sup>:

$$\eta_r = \left( 1 + \frac{[\eta]}{8} c \right)^8, \quad (14)$$

$[\eta]$  ist eine Konstante, c ist in Gewichtsprozenten auszudrücken.

Baker<sup>25)</sup>:

$$\eta_r = (1 + a c_v)^k, \quad (15)$$

a und k sind Konstanten.

Wir selbst haben inzwischen unsere ursprüngliche Formel (13) zu einer Formel, der Baker'schen (15) analog, modifiziert, wobei der Exponent 6 besser den vorliegenden Meßergebnissen angepaßt ist als die 8. Potenz von Philippoff und Hess, also:

Bredée und de Booy:

$$\eta_r = \left( 1 + \frac{2,5 V_0}{6} c_v \right)^6. \quad (16)$$

Mit Ausnahme der Formeln (6), (8), (10), (11), (12) und (15) reicht zur Charakterisierung der Sole also eine einzige Stoffkonstante aus.

Über eine Diskussion der Formeln von Ostwald und Mündler, sowie W. R. Hess und von Bruins siehe die „Nachbemerkung“ am Ende dieser Arbeit.

Durch entsprechende Umformung und nachherige Reihenentwicklung nach Potenzen von  $c_v$  lassen sich die verschiedenen Formeln in eine mathematisch vergleichbare Gestalt bringen, woraus ihr gegenseitiges Verhalten hervorgeht. Seitens Sakurada<sup>26)</sup> ist dieser Vergleich für die Formeln (5), (6), (9) und (15) schon ausgeführt worden. In den untenstehenden Entwicklungen hat der Zahlenfaktor 2,303 die Bedeutung  $\epsilon \log \cdot 10$ .

Arrhenius:

$$\eta_r = 1 + 2,303 k c_v + \frac{2,303^2}{2!} k^2 c_v^2 + \frac{2,303^3}{3!} k^3 c_v^3 + \dots \quad (5a)$$

Fikentscher und Mark:

$$\eta_r = 1 + k b c_v + k b^2 c_v^2 + k b^3 c_v^3 + \dots \quad (6a)$$

Bingham:

$$\eta_r = k \left( 1 + \frac{c_v}{k} + \frac{c_v^2}{k^2} + \frac{c_v^3}{k^3} + \dots \right). \quad (7a)$$

Sakurada:

$$\eta_r = 1 + a \varphi c_v + a \varphi^2 c_v^2 + a \varphi^3 c_v^3 + \dots \quad (8a)$$

Fikentscher:

$$\eta_r = 1 + 2,303 (0,75 k^2 + k) c_v + \text{höhere Terme.} \quad (9a)$$

Bungenberg de Jong, Kruyt u. Lens:

$$\eta_r = 1 + k_1 c_v + 2,303 k_1 k_2 c_v^2 + \frac{2,303^2}{2!} k_1 k_2^2 c_v^3 + \dots \quad (10a)$$

[Bei der Umrechnung ist in Formel (9)  $a = \log k_1$  und  $b = k_2$  gesetzt worden.]

Papkov:

$$\eta_r = 1 + 2,303 K c_v^\alpha + \frac{2,303}{2!} K^2 c_v^{2\alpha} + \frac{2,303^3}{3!} K^3 c_v^{3\alpha} + \dots \quad (11a)$$

Kratky und Saito: unverändert wie Formel (12).

Bredée, van Bergen und de Booy: unverändert wie Formel (13).

<sup>26)</sup> Siehe Fußnote 9.

<sup>17)</sup> E. C. Bingham, Fluidity and Plasticity (New York 1922), 203.

<sup>18)</sup> Siehe Fußnote 9.

<sup>19)</sup> H. Fikentscher, Cellulosechem. 13, 58 (1932).

<sup>20)</sup> H. G. Bungenberg de Jong, H. R. Kruyt und J. Lens, Kolloid-Beih. 36, 429 (1932).

<sup>21)</sup> S. Papkov, Kunststoffe 25, 253 (1935).

<sup>22)</sup> O. Kratky und G. Saito, Cellulosechem. 16, 585 (1935).

<sup>23)</sup> Siehe Fußnote 7.

<sup>24)</sup> W. Philippoff und K. Hess, Z. physik. Chem., Abt. B 31, 237 (1936); W. Philippoff, Cellulosechem. 17, 57 (1936).

<sup>25)</sup> F. Baker, J. chem. Soc. 103, 1653 (1913).

Philippoff und Hess:

$$\eta_r = 1 + [\eta]c + \frac{28}{8^2} [\eta]^2 c^2 + \dots + \frac{1}{8^8} [\eta]^8 c^8. \quad (14a)$$

Baker:

$$\eta_r = 1 + kac_v + \frac{k(k-1)}{2!} a^2 c_v^2 + \frac{k(k-1)(k-2)}{3!} a^3 c_v^3 + \dots \quad (15a)$$

Bredée und de Booy:

$$\eta_r = 1 + 2,5 V_0 c_v + \frac{15 \cdot 2,5^2}{6^2} V_0^2 c_v^2 + \dots + \frac{2,5^6}{6^6} V_0^6 c_v^6. \quad (16a)$$

Die mathematische Beziehung der verschiedenen Materialkonstanten ergibt sich durch Vergleich der Koeffizienten der ersten c-Potenz, denn bei niedrigen Konzentrationen kommen die höheren c-Potenzen in Wegfall und es resultieren nur die ersten c-Potenzen der Einstein'schen Gleichung. Untenstehend sind diese Materialkonstanten auf den  $V_0$ -Wert aus Formel (13) und (16) bezogen:

Arrhenius:  $k = \frac{2,5}{2,3} V_0. \quad (17)$

Fikentscher und Mark:  $kb = 2,5 V_0. \quad (18)$

Sakurada:  $a\varphi = 2,5 V_0. \quad (19)$

Fikentscher:  $0,75 k^2 + k = \frac{2,5}{2,3} V_0. \quad (20)$

B. de Jong, Kruyt u. Lens:  $k_1 = 2,5 V_0. \quad (21)$

$a = \log k_1. \quad (21a)$

Papkov:  $K = \frac{2,5}{2,3} V_0 (c_1 - c)_{c \rightarrow 0}. \quad (22)$

Kratky und Saito:  $\frac{l}{d} = \sqrt{75 V_0}. \quad (23)$

Philippoff und Heß:  $[\eta] = 2,5 V_0. \quad (24)$

Baker:  $ak = 2,5 V_0. \quad (25)$

Es zeigt sich also, daß alle verschiedenen Stoffkonstanten  $V_0$  proportional sind. Nur die Eigenviskosität Fikentscher's und  $\frac{l}{d}$  von Kratky und Saito sind ungefähr der Quadratwurzel aus  $V_0$  proportional, während der K-Wert Papkov's eine Limitfunktion von  $V_0$  ist. Philippoff<sup>27)</sup> macht den Vorschlag, die Anfangstangente der  $\eta_r - c_v$ -Kurve, welche er nach Kraemer und Lansing<sup>28)</sup> mit  $[\eta]$  bezeichnet, als Standard-Konstante zu benutzen. Diese  $[\eta]$  ist also dem Staudinger'schen  $\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{c \rightarrow 0}$  gleichbedeutend. Es ist aber schwer, sich bei dieser Konstante etwas vorzustellen. Anders liegt diese Sache bei unserem  $V_0$ , welches laut Formel (24)  $[\eta]$  proportional ist. Es scheint uns deshalb angebracht, diese

<sup>27)</sup> Siehe Fußnote 24.

<sup>28)</sup> E. O. Kraemer und W. D. Lansing, J. phys. Chem. 39, 156 (1935).

Voluminosität  $V_0$ , welcher ihrer Definition gemäß ein physikalisches Bild zugrunde gelegt werden kann, als Standard-Konstante zu benutzen.

Die Formeln (5a) bis (16a) unterscheiden sich durch die verschiedenartigen Koeffizienten der höheren c-Potenzen, da alle ersten Glieder als  $1 + Kc_v$  geschrieben werden können. Eine Ausnahme macht nur die Papkov'sche Formel (11), welche als erste Näherung  $1 + Kc_v^a$  enthält. Diese Formel muß also bei niedrigen Konzentrationen prinzipiell abweichen, weil sie dabei nicht in die Einstein'sche Grundformel übergeht. Papkov selbst findet z. B. für Gelatinesole einen  $a$ -Wert von ungefähr 0,5, wodurch seine Formel bei sehr niedrigen Konzentrationen übergeht in  $\eta_r = 1 + K\sqrt{c_v}$ , was mit der Einstein'schen Beziehung in Widerspruch steht. Von Klaassens und Houwink<sup>29)</sup>, die diese Papkov'sche Formel bei ihren Messungen an Phenolformaldehydharzen verwendet haben, ist diese Unbrauchbarkeit im Gebiete verdünnter Lösungen auch experimentell bewiesen worden. Die theoretische Auswertung der Papkov'schen Formel wird übrigens Gegenstand der dritten Abhandlung in dieser Serie von Houwink und Klaassens sein, wobei diese Formel eine derartige Ausdehnung bekommen wird, daß sie die ganze  $\eta_r - c_v$ -Relation zu beschreiben vermag (vgl. Formel 27).

Auch in der zweiten Abhandlung werden zwei solche Viskositäts-Konzentrationsformeln vorgeschlagen und diskutiert werden, so daß man jetzt sagen kann, daß die drei nachfolgenden Formeln mit allgemeiner Anwendbarkeit vorliegen:

Bredée und de Booy:

$$\left. \begin{aligned} \eta_r &= \left(1 + \frac{2,5 V_0'}{6} c_v\right)^6 & a \\ V_0 c_v &= V_0' c_v (1 + V_0' c_v)^{a-1} & b \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

a ist eine neue Konstante.

Bredée und de Booy:

$$\left. \begin{aligned} \log \eta_r &= k' c_v \\ k c_v &= k' c_v (1 + c_v + 0,1 k' c_v)^{A-1} \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Houwink, Klaassens und Veenemans:

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

worin  $K_1, K_2, \alpha_1, \alpha_2$  und p neue Konstanten sind, welche jedoch in bestimmten Viskositätsbereichen teilweise wegfallen und teilweise den Konstanten aus der Papkov-Formel (11) identisch werden.

<sup>29)</sup> K. H. Klaassens und R. Houwink, Kolloid-Z. 76, 217 (1936).

Tabelle I. Materialkonstanten für einige natürliche Hochpolymeren.

1	2	3	4	5	6	6A	6B	7	8	9	10	
Substanz	Konzentration in Gramm pro 100 ccm Lösung*	$\eta_r$	k von Arrhenius (5)	k von Fikentscher (9)	a von B. de Jong, Kruyt u. Lens (10)	[ $\eta$ ] von Philippoff und Hess (14)	$V_0$ von Bre- dée, v. Ber- gen und de Booy (13)	$V_0$ von Bredée u. de Booy (16)	K von Papkov (11)	K von Houwink, Klaassens und Veenmans (27)	$a$ von	
A Nitrozellulose (mittel) in Azeton <sup>19)</sup>	0 (extrapol.)	1,00	75,5	9,47	b = 38,3 2,260	181	74,9	73,4	$a = 0,67$ —	79,8 = $K_1$ 68,5	$a_1 = 1,00$	
	1	1,78	68,5	9,46	2,201	174	74,0	72,0	15,0	36,2	—	
	2	3,06	62,5	9,50	2,158	173	76,3	73,8	17,2	19,9	—	
	3	4,68	57,0	9,47	2,075	169	75,6	74,3	17,9	18,1	—	
	4	16,3	52,3	9,43	1,956	165	74,9	74,0	18,1	18,0	—	
	5	32,2	48,4	9,45	1,806	161	74,5	73,6	18,0	17,8	—	
	6	32,2	45,1	9,37	1,627	157	74,5	73,0	17,8	—	$K_2$ $a_2 = 0,67$	
0 (ber)	1,00	79,8	9,67	2,263	183	73,4	—	—	—	—	—	
B Nitrozellulose (dünn) in Azeton <sup>19)</sup>	0	1,00	26,1	5,38	b = 12,5 1,785	60,5	25,1	24,0	$a = 0,74$ —	26,1 = $K_1$ 24,8	$a_1 = 1,00$	
	1	1,77	24,8	5,34	1,761	59,1	23,8	24,0	7,49	21,6	—	
	2	3,06	24,3	5,40	1,763	60,0	24,9	24,6	8,79	12,7	—	
	3	4,68	22,3	5,30	1,714	56,7	24,1	23,5	8,97	10,6	—	
	4	7,70	22,2	5,43	1,724	58,1	25,2	24,4	9,60	9,73	—	
	6	16,3	20,2	5,42	1,656	55,7	24,5	23,7	9,72	9,78	—	
	8	32,2	18,9	5,45	1,591	54,4	24,1	23,5	9,78	9,63	—	
	12	102	16,8	5,46	1,425	52,1	23,6	23,3	9,63	9,54	—	
	14	172	16,0	5,47	1,337	51,5	23,6	23,3	9,54	9,51	—	
	16	284	15,3	5,51	1,248	51,3	23,7	23,5	9,51	—	$K_2$ $a_2 = 0,74$	
	0	1,00	26,1	5,27	1,778	60,0	24,0	—	—	—	—	
	C Azetyllulose in Azeton <sup>19)</sup>	0	1,00	72,0	9,20	b = 28,0 2,340	169	71,0	69,7	$a = 0,59$ —	75,8 = $K_1$ 59,0	$a_1 = 1,00$
		2	15,1	59,0	9,20	2,288	162	71,0	69,6	11,9	15,8	—
		4	103,2	50,4	9,22	2,287	157	70,9	69,9	13,5	13,8	—
		6	421,5	43,8	9,17	2,166	150	70,7	69,5	13,8	14,0	—
		8	1408	39,4	9,18	2,005	147	73,0	70,5	14,0	13,9	—
		10	3800	35,8	9,22	1,780	144	75,6	70,9	13,9	13,8	—
12		8925	32,9	9,16	1,512	141	78,4	71,1	13,8	13,8	—	
13		14000	31,8	9,20	1,393	141	81,0	72,2	13,8	13,8	—	
14		20900	30,9	9,20	1,294	141	83,4	72,8	13,8	—	$K_2$ $a_2 = 0,59$	
0		1,00	75,7	9,40	2,241	174	69,7	—	—	—	—	
D Gelatine nach Bincer <sup>21)</sup>		0,000	1,00	23,4	5,03	b = 8,50 1,764	54,5	21,8	21,4	$a = 0,76$ —	23,3 = $K_1$ 23,6	$a_1 = 1,00$
		0,862	1,60	23,6	5,13	1,768	56,0	22,5	22,6	7,55	9,59	—
		1,74	2,37	21,6	5,00	1,748	52,4	21,5	21,4	8,15	10,1	—
		2,61	3,52	21,0	5,05	1,772	52,2	21,9	21,4	8,74	9,19	—
		3,49	4,94	19,9	5,00	1,756	50,6	21,6	21,0	8,87	9,11	—
	4,38	7,00	19,5	5,04	1,765	50,2	21,7	21,0	9,11	9,31	—	
	7,06	17,42	17,6	5,06	1,766	48,6	21,4	20,7	9,31	9,37	—	
	8,89	30,97	16,8	5,12	1,773	48,3	21,4	20,8	9,37	9,20	—	
	13,51	102,4	14,9	5,16	1,727	46,4	21,0	20,7	9,20	9,17	—	
	18,25	329,8	13,8	5,27	1,706	46,7	21,7	21,4	9,17	9,11	—	
	23,05	966,1	13,0	5,38	1,662	47,3	23,0	22,3	9,11	—	$K_2$ $a_2 = 0,76$	
0,000	1,00	23,2	4,95	1,728	53,5	21,4	—	—	—	—		

E	0,00 2,49 5,01 10,0 20,3 31,1 0,00	1,000 1,777 3,14 7,06 32,8 136,0 1,000	10,7 10,0 9,9 8,5 7,5 6,9 10,4	3,32 3,20 3,32 3,32 3,34 3,44 3,13	b = 4,05 1,387 1,394 1,428 1,377 1,372 1,379 1,380	24,6 24,0 24,6 22,1 21,6 21,8 24,0	9,9 9,6 10,2 10,1 9,6 9,9 9,6	9,6 9,7 10,0 9,3 9,3 9,8	α = 0,80 — 4,79 5,46 5,35 5,43 5,43	10,4 = K <sub>1</sub> a <sub>1</sub> = 1,00 10,0 5,46 5,46 5,43 5,43
F	0,0 0,5 1,0 1,5 2,0 2,0	1,00 9,75 44,9 183 622 1,00	225 198 165 151 140 240	17,0 16,5 15,8 15,6 15,6 17,2	b = 83,4 2,824 2,827 2,808 2,835 2,825 2,743	500 526 487 489 494 553	226 230 217 224 235 221	221 222 213 221 230	α = 0,75 — 52,6 52,2 52,8 52,5	240,0 = K <sub>1</sub> a <sub>1</sub> = 1,00 52,6 52,2 52,8 52,5

\*) In den Berechnungen in den Kolonnen 3—10 ist nach der Einstein'schen Rechenmethode  $c_v$  in Gramm pro cem eingesetzt worden. Die Konzentration ist bei diesen Berechnungen in Gramm trockne Substanz pro cem Sol ausgedrückt (Tab. I). Im Prinzip wäre sie in cem Substanz pro cem Sol ( $C_v$ ) auszudrücken, aber da die spezifischen Gewichte der meisten Stoffe von den Autoren nicht angegeben worden sind, wurde die Grammkonzentration pro cem Lösung verwendet. Die Zahlenwerte der Konstanten sind dadurch ein wenig von den wirklichen Werten abweichend<sup>30)</sup>. Wenn man die Konzentration pro 100 cem Lösung ein-

setzen will, wie es häufig geschieht, werden dadurch die Zahlenwerte aller Konstanten 100 mal kleiner. Die Form der Gleichungen bleibt dabei, ausgenommen bei der Fikentscher-Formel (9) und der P a k o v -Formel (11), dieselbe. Wenn man dabei pro 100 cem rechnet, ändert sich der Zahlenfaktor 0,75 bei (9) in den 100 mal größeren Faktor 75, und bei (11) muß K mit dem Faktor 100<sup>a</sup> multipliziert werden.

Die Bedeutung dieser Formeln wird in den genannten Arbeiten ausführlich klargelegt. Sie sind an dieser Stelle nur der Vollständigkeit halber wiedergegeben. Bei der Prüfung der Anwendungsmöglichkeit der verschiedenen Formeln haben wir zuerst die Gruppe der natürlichen Hochpolymeren, für welche die Formeln meistens aufgestellt wurden, herangezogen. Hierzu gehören also die Sole der Zelluloseester in organischen Lösungsmitteln, von Zellulose in Kuoxam und von Zellulose-Xanthogenat in wässrigen Laugen, die Hydrosole der Gelatine und anderer Proteine, die Organosole von Kautschuk usw. Anschließend haben wir die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität bei den Solen der synthetischen Hochpolymeren, sowohl vom Typus der dreidimensional polymerisierenden als vom Typus der Kettenpolymeren untersucht.

#### § 4. Anwendung der Viskositäts-Konzentrationsformeln bei den Solen natürlicher Hochpolymeren.

Es war schon lange bekannt, daß die Arrhenius'sche Formel (5) bei diesen Solen eine viel zu starke Zunahme der Viskosität ergibt. Die k-Werte müssen also bei höheren Konzentrationen immer mehr sinken, um die wirkliche  $\eta_r-c_v$ -Kurve beschreiben zu können. Es ist dies eine Folge der durch die logarithmische Darstellung gegebenen zu hohen Koeffizienten der höheren  $c_v$ -Potenzen.

Alle weiteren Formeln können im Grunde als ein Versuch, diesem Fehler abzuweichen, gedeutet werden, sei es durch abgeänderte, regulierbare Koeffizienten, sei es durch eine begrenzte Anzahl von  $c_v$ -Potenzen. Die Formeln (6) bis (11) sind Beispiele der ersten, die Formeln (12) bis (16) der zweiten Methode (vgl. die a-Nummern).

Hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit lassen sich schon im voraus einige Formeln ausschalten. An erster Stelle sind das die Fikentscher-Mark-sche Formel (6) und die gleichgestaltete Sakurada'sche (8), da diese ihrer Ableitung gemäß nur für  $bc_v$ - und  $\varphi$ -Werte kleiner als 1 gültig sind, während diese Werte bei einigermaßen hohen Konzentrationen bald scheinbar größer als 1 werden. Des weiteren scheidet auch die Formel

<sup>30)</sup> Die Konstanten der Formeln (5), (13), (14) und (16) müssen mit dem spez. Gewicht selbst, die Konstante der Formel (9) ungefähr mit der Quadratwurzel des spez. Gewichtes multipliziert werden, während die Konstante a von Formel (10) mit dem Log. des spez. Gewichtes vermehrt werden muß, b dagegen mit dem spez. Gewicht multipliziert.

von Bingham (7) aus, da sie nicht in die Einstein'sche übergeht, und die Formel von Kratky und Saito (12), da sie nur zwei  $c_v$ -Potenzen enthält und nur für ein begrenztes Gebiet zu verwenden ist. Es ist auch schon bemerkt worden, daß die Papkov'sche Formel (11) die  $\eta_r$ - $c_v$ -Kurve im Anfang von der Einstein'schen Beziehung abweichend abbildet, so daß sie erst oberhalb einer bestimmten „Grenzkonzentration“ verwendbar scheint.

Es bleiben also die Formeln von Fikentscher (9), Bungenberg de Jong, Kruyt und Lens (10), Bredée, van Bergen und de Booy (13), Philippoff und Hess (14) und Bredée und de Booy (16) zu diskutieren übrig. Die Baker'sche Formulierung (15) sei als das Prototyp der konkreten Formeln (14) und (16) betrachtet und deshalb nicht weiter verfolgt. Es ist nur zu bemerken, daß Baker selbst  $k$ -Potenzen in der Nähe von 6 angewendet hat. An den Beispielen der Tabelle I sei der Vergleich der genannten fünf Formeln vorgenommen. In dieser Tabelle sind auch die Abweichungen der Arrhenius'schen Formel (5) demonstriert, während auch die Werte der Materialkonstanten aus den Formeln (11) [Papkov] und (27) [Houwink, Klaassens und Veenemans] berechnet sind (siehe dafür die zwei folgenden Abhandlungen).

Die Beispiele der Tabelle I stellen nur eine typische Auswahl dar; es sind tatsächlich viel mehr Fälle durchgerechnet worden. Die aus den experimentellen  $\eta_r$ -Werten berechneten Werte der verschiedenen Materialkonstanten sind zusammengetragen worden für zwei Nitrozellulosen, Azetylzellulose, Gelatine, Gummiarabikum und Krepe-Kautschuk.

Aus Tabelle I geht deutlich hervor, daß die Eigenviskosität  $k$  von Fikentscher [Formel (9)] innerhalb einer Meßreihe am besten konstant bleibt. Auch unser  $V_0$  aus (16) zeigt sich sehr befriedigend konstant, obgleich es bei sehr hohen Viskositäten (Tabelle I C) einen kleinen Gang aufweist.  $V_0$  aus (13) ist ungefähr dem  $V_0$  aus (16) gleichwertig, ergibt aber bei hohen Viskositäten (Tabelle I C) einen noch deutlicheren Gang. Es sei noch darauf hingewiesen, daß laut Formel (20) die Eigenviskosität  $k$  in erster Näherung  $\sqrt[3]{V_0}$  proportional ist.

Bestimmt abweichend ist  $[\eta]$  aus der 8. Potenz-Formel von Philippoff und Hess. In allen Fällen (ausgenommen Tabelle I F) sinkt sie stark mit zunehmender Konzentration. Es wird vielleicht einige Sole geben, bei denen die 8. Potenz geeignet ist, in den weitaus meisten Fällen genügt unsere 6. Potenz aus Formel (16) besser.

Es muß hierbei aber sofort bemerkt werden, daß von Philippoff ausdrücklich angegeben worden ist, daß die Konzentration in seiner Formel in Gewichtsprozenten, d. h. in Gramm pro 100 Gramm Lösung eingesetzt werden muß. Nun ist es leider nicht gut möglich, alle in der Literatur angegebenen Meßreihen auf diese Gewichtsprozent umzurechnen, da die spez. Gewichte der Lösungen meistens fehlen. Aber im großen und ganzen kann man sagen, daß, wenn man diese Umrechnung schätzungsweise ausführt, also die  $[\eta]$ -Werte jeweils mit den spez. Gewichten der betreffenden Sole multipliziert, die 8. Potenz ungefähr Konstanz der Materialkonstanten ergibt.

Die 6. Potenz-Formel trifft also für eine Konzentrationsbenennung in Volumprozenten, die 8. Potenz-Formel ungefähr für Gewichtsprozent zu. Die Benutzung von Volumprozenten scheint uns aber aus dem Grunde erwünscht, da bei Anwendung von Gewichtsprozenten die Materialkonstanten abhängig von dem spezifischen Gewicht des gewählten Lösungsmittels werden.

Der  $a$ -Wert von Bungenberg de Jong, Kruyt und Lens ist in den Tabellen IA bis ID sehr ungenügend konstant. Es ist dabei außerdem noch zu beachten, daß  $a = \log 2,5 V_0$  [Formel (21a)], so daß nur die Zahlen hinter dem Dezimalzeichen zu vergleichen sind, da die vor den Kommas nur die Stelle des Dezimalzeichens im Endwert bestimmen. In den zwei letzten Beispielen I E und I F dagegen bleibt  $a$  ziemlich konstant. Formel (10) ist also nicht von allgemeiner Anwendbarkeit.

In der oberen Horizontalreihe jeder Teiltabelle in Tabelle I sind die Werte der Konstanten für  $c_v = 0$  extrapoliert (soweit sie nicht konstant bleiben; sonst ist einfach der Mittelwert genommen). In der unteren Horizontalreihe jeder Teiltabelle sind die Werte der betreffenden Konstanten, nach den Formeln (17), (20), (21) und (24) aus dem  $V_0$ -Wert der Formel (16) berechnet, angeführt. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen diesen berechneten und den experimentellen Werten aus der oberen Horizontalreihe.

Die Ergebnisse der Formeln (11) und (27) lassen wir hier außer Betracht. Man vergleiche für deren Interpretation Abhandlung III.

#### § 5. Anwendung der Viskositäts-Konzentrationsformeln bei den Solen synthetischer Hochpolymeren.

In Tabelle II sind die  $\eta_r$ - $c_v$ -Kurven verschiedener synthetischer Hochpolymeren mit

Hilfe der Formeln (5), (9), (10), (16), (26), (11) und (27) [(13) und (14) nicht weiter] gedeutet worden. Die Konzentration ist bei diesen Berechnungen, unter Benutzung der angegebenen spezifischen Gewichte, als  $c_v$  in ccm Substanz pro ccm Lösung eingetragen worden.

Bei den Beispielen der Tabelle II weist die  $\eta_r-c_v$ -Kurve, abhängig von den Dimensionen der dispergierten Teilchen, einen grundsätzlich anderen Verlauf auf als bei den natürlichen Hochpolymeren aus Tabelle I. Bei den in Tabelle II A, B und C angeführten Meßergebnissen von Klaassens und Houwink<sup>31)</sup> an einem Phenolformaldehyd- und zwei Triketolformaldehyd-Kondensationsprodukten, deren Teilchen in Lösung nach Vermutung der Autoren kugelförmige Gestalt haben, zeigen nicht nur die Konstanten  $k$  und  $V_0$  der Gleichungen (9) und (16) einen Anstieg, sondern sogar die Arrhenius'sche Formel (5), welche in Tabelle I stark sinkende  $k$ -Werte lieferte, gibt hier schwach ansteigende Konstanten. Die Viskosität steigt also mit zunehmender Konzentration viel steiler an, als von diesen Formeln beschrieben wird. Diese als rund unterstellten Kolloidteilchen erteilen ihrer Lösung als solcher nur eine geringe relative Viskosität, was sich in einem von 1 sehr wenig abweichenden  $V_0$ -Wert äußert, der sich also dem Einstein'schen „trockenen“ Volumen eng anschließt. Es ist dies zugleich ein weiterer Hinweis für die Kugelform der Teilchen. Auf der anderen Seite aber steigt die Viskosität dieser Sole bei zunehmender Konzentration offenbar nach einem anderen Gesetz an als bei den natürlichen Hochpolymeren (den „lyophilen“ Kolloiden), welche eine im absoluten Maß viel höhere relative Viskosität besitzen. Es ist dies eine Tatsache, die bisher in der Literatur falsch beurteilt worden ist<sup>32)</sup>. Erst Houwink und Klaassens<sup>33)</sup> haben dies erkannt. Sie finden nämlich für die genannten Kunstharzsole bei der Papkov'schen Formel einen  $\alpha$ -Wert von 1,18, also einen sogar noch stärker wachsenden Konzentrationseinfluß als bei der Arrhenius'schen Formel (s. hierüber weiter Abhandlung III).

Nicht nur bei den dreidimensionalen Polymerisationsprodukten stellt man ein derartiges Benehmen fest. Auch bei anderen Solen mit nahezu runden Teilchen findet man ein solches abweichendes Wachsen der Viskosität, wie ohne weiteres aus dem in Tabelle II D wiedergegebenen Beispiel eines Schwefelols erkennbar ist<sup>34)</sup>.

<sup>31)</sup> Siehe Fußnote 29.

<sup>32)</sup> Zum Beispiel H. Staudinger, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1682 (1935).

<sup>33)</sup> Siehe Fußnote 29.

Bei den genannten Solen versagen also die Fikentscher'sche und unsere Formel (16)<sup>35)</sup> ganz, die Philippoff-Hess'sche Formel (14) auch. Formel (10) von Bungenberg de Jong gibt in Tabelle II A, II B und II D ziemlich konstante  $a$ -Werte (ein bestimmter Gang ist nicht zu erkennen), bei Tabelle II C und II G dagegen ist am Ende ein ausgesprochener Anstieg dieser  $a$ -Werte unverkennbar. Formel (10) ist also auch hier nicht von allgemeiner Anwendbarkeit, obgleich sie erheblich besser brauchbar ist als bei den natürlichen Hochpolymeren aus Tabelle I.

Bei den Lösungen der eindimensionalen langgestreckten Polystyrole Staudinger's, welche in Tabelle II E bis II H angeführt sind, begegnet man einer entgegengesetzten Tendenz wie bei den Kugelkolloiden. Wenn das Molekulargewicht des betreffenden Polystyrols größer wird, geht der Anstieg der Konstanten aus Gleichung (5), (9) und (16) innerhalb einer Meßreihe allmählich in ein immer stärker zunehmendes Sinken derselben bei höheren Konzentrationen über. Die Viskosität wächst also mit zunehmender Länge der Teilchen relativ weniger schnell bei Konzentrationserhöhung.

In Tabelle II E [Polystyrol<sup>36)</sup> mit MG 2400] steigen die Eigenviskosität  $k$  von Fikentscher und unsere  $V_0$  aus Formel (16) noch einigermaßen (die  $k$  von Arrhenius etwas weniger). In Tabelle II F [Polystyrol<sup>36)</sup> mit MG 7500] ist die Steigerung der genannten Konstanten schon etwas weniger (die Arrhenius'sche Konstante sinkt bereits), in den Tabellen II G und II H [Polystyrole<sup>37)</sup> mit MG 23000 resp. 120000] ist eine schnelle Abnahme der Eigenviskosität  $k$  und  $V_0$  bei steigender Konzentration zu verzeichnen ( $k$  nach Arrhenius versagt natürlich völlig).

Der  $a$ -Wert von Bungenberg de Jong, Kruyt und Lens bleibt ziemlich konstant; es treten wohl Schwankungen auf, aber ein deutlicher Gang ist nur bei II G zu konstatieren. Nicht ohne Recht haben also Staudinger u. Heuer<sup>38)</sup> diese Formel herangezogen, um ihre Messungen bei den Polystyrolreihen zu interpretieren. Sie schreiben die Formel (10) in folgender Gestalt:

$$\log \frac{\eta_{sp.}}{c} = \log \left( \frac{\eta_{sp.}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} + Kst. \cdot c,$$

<sup>34)</sup> Sven Odén, Z. physik. Chem. 80, 720 (1912). Die von H. Staudinger in Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1691 (1935) umgerechneten Meßwerte sind benutzt worden.

<sup>35)</sup> Änderung (Erhöhung) der 6. Potenz ergibt keine endgültige Verbesserung.

<sup>36)</sup> H. Staudinger und W. Heuer, Z. physik. Chem., Abt. A 171, 129 (1934).

<sup>37)</sup> H. Staudinger, Buch S. 193.

<sup>38)</sup> Siehe Fußnote 36.

Tabelle II. Materialkonstanten für einige synthetische Hochpolymeren und Schwefel.

1	2	3	4	5	6	7	7a	8	9	10	
Substanz	Konzentration in Gramm pro 100 ccm Lösung*)	$\eta_r$	k von Arrhenius (5)	k von Fikentscher (9)	a von B. de Jong Kruyt u. Lens (10)	$V_0$ von Bredée u. de Booy (16)	$V_0$ von Bredée u. de Booy (26)	K von Papkov (11)	K von Houwink, Klaassens und Veenmans (27)	$\alpha$ von	
A Phenolformaldehydharz in Azeton (60 Min.) S. G. = 1,156 <sup>29)</sup>	0 (extrapol.)	1,000	1,41	0,85	b = 1,68 0,500	1,30	a = 0 1,33	$\alpha = 1,18$ —	1,45 = $K_1$ 1,28	$\alpha_1 = 1,00$	
	1	1,026	1,44	0,80	0,464	1,19	1,18	3,02	1,44	—	
	2	1,059	1,44	0,87	0,504	1,33	1,31	2,99	1,52	—	
	3	1,095	1,52	0,90	0,520	1,41	1,36	2,93	1,72	—	
	5	1,157	1,47	0,89	0,487	1,37	1,29	2,58	2,38	—	
	7,5	1,266	1,58	0,95	0,504	1,48	1,35	2,59	2,47	—	
	10	1,383	1,63	0,98	0,501	1,54	1,35	2,53	2,58	$K_2$	
	20	2,066	1,82	1,10	0,499	1,78	1,36	2,50	2,51	$\alpha_2 = 1,18$	
	30	3,252	1,97	1,29	0,504	2,01	1,32	2,51	2,54	—	
	40	5,328	2,10	1,31	0,517	2,23	1,26	2,54	—	—	
	0 (ber)	1,000	1,44	0,87	0,512	1,33	—	—	—	—	
	B Triketolformaldehydharz in Azeton (20 Min.) S. G. = 1,099 <sup>29)</sup>	0	1,000	1,00	0,66	b = 1,43 0,376	0,94	a = 0 0,94	$\alpha = 1,18$ —	1,02 = $K_1$ 1,03	$\alpha_1 = 1,00$
		1	1,022	1,03	0,68	0,370	0,97	0,96	2,96	1,14	—
		2	1,045	1,06	0,70	0,367	0,95	0,94	2,25	1,14	—
3		1,071	1,09	0,72	0,376	1,01	0,99	2,10	1,64	—	
5		1,130	1,16	0,76	0,391	1,09	1,03	2,04	1,92	—	
7,5		1,211	1,22	0,79	0,393	1,14	1,05	1,97	1,96	—	
10		1,305	1,27	0,83	0,395	1,20	1,08	1,96	1,86	$K_2$	
20		1,777	1,37	0,89	0,370	1,33	1,07	1,86	1,87	$\alpha_2 = 1,18$	
30		2,533	1,47	0,98	0,359	1,47	1,05	1,87	1,90	—	
40		3,773	1,58	1,06	0,362	1,63	1,03	1,90	—	—	
0		1,000	1,11	0,72	0,406	1,02	—	—	—	—	
C Triketolformaldehydharz in Azeton (90 Min.) S. G. = 1,144 <sup>29)</sup>		0	1,000	1,50	0,89	b = 1,57 0,536	1,38	a = 0 1,40	$\alpha = 1,18$ —	1,52 = $K_1$ 1,50	$\alpha_1 = 1,00$
		1	1,031	1,52	0,90	0,536	1,40	1,39	3,52	1,53	—
		2	1,064	1,55	0,91	0,536	1,43	1,40	3,18	1,83	—
	3	1,097	1,54	0,92	0,527	1,42	1,38	2,97	2,65	—	
	5	1,175	1,60	0,95	0,534	1,50	1,41	2,82	2,78	—	
	7,5	1,293	1,71	1,01	0,547	1,60	1,44	2,78	2,66	—	
	10	1,412	1,72	1,02	0,536	1,63	1,42	2,66	2,65	$K_2$	
	20	2,181	1,94	1,16	0,555	1,91	1,43	2,65	2,73	$\alpha_2 = 1,18$	
	30	3,650	2,14	1,30	0,593	2,21	1,40	2,73	2,82	—	
	40	6,538	2,34	1,37	0,650	2,53	1,34	2,82	—	—	
	0	1,000	1,52	0,90	0,542	1,40	—	—	—	—	
	D Schwefel-Sol von Sven Odén S. G. = 1,92 <sup>34)</sup>	0,00	1,000	1,92	1,03	b = 2,59 0,580	1,73	a = 0 1,75	$\alpha = 1,18$ —	1,90 = $K_1$ —	$\alpha_1 = 1,00$
		3,84	1,083	1,73	0,99	0,566	1,61	1,57	3,89	3,69	—
		7,68	1,223	2,21	1,18	0,642	2,06	1,86	3,69	3,46	—
15,36		1,488	2,15	1,18	0,578	2,06	1,78	3,46	3,37	$K_2$	
24,14		2,011	2,42	1,34	0,580	2,36	1,82	3,37	3,57	$\alpha_2 = 1,18$	
30,72		2,432	2,42	1,34	0,532	2,40	1,73	3,57	3,62	—	
48,28		5,262	2,86	1,61	0,579	3,05	1,73	3,62	—	—	

E  Polystyrol MG 2400 in Benzol bei 20° C S. G. = 1,058 <sup>85</sup>	0,00	1,000	2,91	1,43	b = 2,19	2,70	a = 0,48	a = 1,10	2,88 = K <sub>1</sub> a <sub>1</sub> = 1,00 2,76 2,81 2,67 2,72 3,12 3,38 3,43 3,47	
	0,52	1,036	3,14	1,49	0,809	2,87	2,65	4,08	—	
	1,04	1,074	3,15	1,50	0,855	2,91	2,85	4,44	—	
	2,60	1,185	3,00	1,46	0,824	2,80	2,86	3,84	—	
	5,20	1,399	2,96	1,48	0,803	2,81	2,71	3,54	—	
	7,80	1,669	3,01	1,52	0,798	2,90	2,64	3,46	—	
	10,4	2,020	3,11	1,57	0,801	3,04	2,64	3,46	—	
	15,6	2,970	3,21	1,68	0,803	3,24	2,65	3,43	—	
	20,8	4,539	3,36	1,78	0,825	3,50	2,64	3,43	—	
	0,00	1,000	2,89	1,40	0,822	2,65	2,66	3,47	—	
	F  Polystyrol MG 7500 in Benzol bei 20° C S. G. = 1,058 <sup>85</sup>	0,00	1,000	6,14	2,22	b = 2,72	5,60	a = 0,92	a = 0,92	6,08 = K <sub>1</sub> a <sub>1</sub> = 1,00 5,44 5,60 5,47 5,59 5,62 5,38 4,38 4,19 4,22 4,17 4,21
0,52		1,071	6,06	2,17	1,148	5,61	5,59	3,57	—	
1,04		1,148	6,10	2,18	1,147	5,61	5,60	3,80	—	
2,60		1,404	6,00	2,30	1,151	5,68	5,59	4,02	—	
5,20		1,934	5,82	2,33	1,149	5,68	5,62	4,13	—	
7,80		2,641	5,72	2,37	1,146	5,76	5,57	4,19	—	
10,4		3,569	5,62	2,40	1,148	5,71	5,56	4,22	—	
15,6		6,23	5,40	2,45	1,150	5,76	5,57	4,22	—	
20,8		11,08	5,32	2,54	1,149	5,80	5,53	4,17	—	
0,00		1,000	6,08	2,25	1,176	6,01	5,63	4,21	—	
G  Polystyrol MG 23000 in Tetralin bei 20° C S. G. = 1,058 <sup>85</sup>	0,00	1,00	16,9	4,13	b = 5,08	15,6	a = 1,234	a = 0,75	16,7 = K <sub>1</sub> a <sub>1</sub> = 1,00 15,9 14,3 7,90 5,64 5,76 5,76 5,65	
	0,52	1,21	16,8	4,17	1,592	15,8	15,4	4,19	—	
	1,04	1,43	15,8	4,07	1,606	15,0	16,0	4,57	—	
	2,60	2,28	14,5	4,10	1,592	14,4	15,4	5,30	—	
	5,20	4,37	13,0	3,95	1,574	13,6	15,3	5,64	—	
	7,80	7,71	11,9	3,92	1,588	13,2	15,4	5,76	—	
	10,4	12,6	11,2	3,92	1,586	12,8	15,6	5,76	—	
	15,6	28,9	10,0	3,87	1,571	12,3	15,6	5,65	—	
	0,00	1,00	16,8	4,10	1,529	12,3	15,6	5,65	—	
H  Polystyrol MG 120000 in Tetralin bei 20° C S. G. = 1,058 <sup>85</sup>	0,000	1,00	88,4	10,20	b = 15,75	83,1	a = 1,478	a = 0,72	88,7 = K <sub>1</sub> a <sub>1</sub> = 1,00 88,2 61,9 18,9 15,6 15,7 15,3 14,4	
	0,104	1,22	88,0	10,25	2,330	82,5	81,6	12,0	—	
	0,26	1,56	78,7	9,75	2,335	75,1	85,4	13,8	—	
	0,52	2,25	71,1	9,47	2,319	70,8	81,6	15,4	—	
	0,78	3,00	64,7	9,05	2,329	65,0	78,5	15,6	—	
	1,04	4,05	61,8	8,95	2,318	64,2	81,4	15,6	—	
	2,60	14,1	46,7	8,21	2,338	54,0	81,0	15,3	—	
	5,20	55,0	35,4	7,64	2,340	46,4	81,8	14,4	—	
	0,000	1,00	88,7	10,25	2,267	46,4	81,8	14,4	—	

\* In den Berechnungen in den Kolonnen 3—10 ist C<sub>v</sub> nach der Einstein'schen Rechenmethode in cm Substanz pro cm eingesetzt worden.

worin  $K_{St}$  die „Steigungskonstante“ ist. Es ist aber nicht diese  $K_{St}$  die Materialkonstante, sondern

$$\log \left( \frac{\eta_{sp.}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = a = \log 2,5 V_0,$$

und  $K_{St} = b$  aus Formel (10) ändert sich nur in der Weise, daß sie bei steigender  $V_0$  ebenfalls ansteigt, also wie  $V_0$  ebenfalls der Länge des Fadenmoleküls symbar verläuft.

Es gibt also keine einzige der älteren Konzentrationsformeln, welche die Viskositäterscheinungen bei den angeführten synthetischen Polymeren über das ganze Gebiet befriedigend beschreibt. Über die Leistungen der drei neuen Formeln (26), (28) und (27) in dieser Hinsicht wird in den beiden folgenden Arbeiten eingehend berichtet werden.

Diese beiden Arbeiten werden sich in quantitativer Weise befassen mit den charakteristischen Unterschieden, welche sich in der Konzentrationsfunktion der Viskosität bei Hochpolymeren mit Teilchen verschiedener Gestalt ergeben haben.

#### Zusammenfassung.

Nach einer einleitenden Übersicht über die Abweichungen der Einstein'schen Formel zur Beschreibung der Viskositäts-Konzentrationsfunktion bei kolloiden Lösungen werden die verschiedenen empirischen Formeln, welche in der Literatur für die Beschreibung der genannten Funktion angegeben worden sind, diskutiert.

Durch Reihenentwicklung nach Potenzen der Volumkonzentration  $c_v$  wird das gegenseitige Verhältnis dieser Formeln und ihrer Konstanten erläutert. Es wird vorgeschlagen, die verschiedenen Materialkonstanten auf die Konstante  $V_0$ , die Voluminosität bei unendlicher Verdünnung, zu beziehen, welche alle experimentell sich ergebenden Abweichungen vom einfachen Einstein'schen Gesetz umfaßt.

Bei der Prüfung der verschiedenen Formeln ergibt sich, daß die Formeln von Fikentscher, von Bredée und van Bergen und de Booy, und von Bredée und de Booy auf befriedigende Weise diese  $\eta_r$ - $c_v$ -Kurve bei vielen natürlichen Hochpolymeren beschreiben. Bei der Anwendung auf synthetische Hochpolymeren findet man jedoch, daß die genannten Formeln eine mit der Teilchengestalt zusammenhängende Abweichung erleiden: bei Solen mit kugeligen Teilchen steigt die Viskosität rascher mit der Konzentration an, als von diesen Formeln verlangt wird; bei Solen mit Teilchen zunehmender Gestrecktheit dagegen hat die Viskosität die Tendenz, in immer

weniger starkem Maße, als den genannten Formeln entsprechen würde, anzusteigen.

Die Formel von Bungenberg de Jong, Kruyt und Lens, welche durch die Benutzung zweier Konstanten im Prinzip besser geeignet sein würde, diesen letztgenannten Erscheinungen gerecht zu werden, zeigt sich jedoch nicht von ganz allgemeiner Anwendbarkeit.

Die von Papkov angegebene Formel ist nicht über das ganze Konzentrationsgebiet gültig, sondern erst oberhalb einer gewissen „Grenzkonzentration“.

Zum Schluß wird auf drei neue Viskositäts-Konzentrationsformeln hingewiesen, welche den konstatierten Einfluß der Teilchenform auf die Konzentrationsfunktion der Viskosität quantitativ zu beschreiben vermögen. Es sind dies zwei Formeln (26) und (28) von Bredée und de Booy und eine von Houwink, Klaassens und Veenemans modifizierte Papkov'sche Formel (27).

Die Diskussion dieser drei Formeln sowie der aus ihrer Anwendung sich ergebenden theoretischen Betrachtungen über die Teilchengestalt in Lösung wird in den beiden nachfolgenden Abhandlungen gegeben werden.

#### Nachtrag:

Herr Prof. Dr. Wo. Ostwald machte uns liebenswürdigerweise aufmerksam auf seine schon im Jahre 1919 mit K. Müндler veröffentlichte Viskositäts-Konzentrationsformel<sup>39)</sup>, welche analog seiner „allgemeinen Solvatationsgleichung“ lautet:

$$\eta_r = 1 + k_1 c_v + k_2 c_v^n. \quad (29)$$

$k_1$ ,  $k_2$  und  $n$  sind Konstanten.

Es ist ohne weiteres klar, daß:

$$k_1 = 2,5 V_0. \quad (30)$$

Von Lüers und Schneider<sup>40)</sup> ist diese Gleichung auf Malzmehl-Wassergemische angewandt worden, wobei sie eine gute Beschreibung der  $\eta_r$ - $c_v$ -Kurve fanden. Die untersuchten Teiglösungen erreichten aber nur eine verhältnismäßig niedrige relative Viskosität. Wenn man Formel (29) auf unsere in Tabelle I und II angegebenen Systeme anwendet, zeigt es sich, daß  $n$  im Anfang der  $\eta_r$ - $c_v$ -Kurve den Wert 2 besitzt; wie auch von Lüers und Schneider gefunden wurde, daß aber bei höheren und sehr hohen

<sup>39)</sup> Wo. Ostwald und K. Müндler, Kolloid-Z. 24, 7 (1919); siehe auch Wo. Ostwald, Z. physik. Chem. Abt. A 159, 375 (1932).

<sup>40)</sup> H. Lüers und M. Schneider, Kolloid-Z. 27, 273 (1920).

Viskositäten der Exponent immer höher werden muß (bis 3, 4 usw.), um die Meßpunkte dort richtig erfassen zu können. Für die Darstellung von sehr ausgedehnten Konzentrationsreihen genügt die Ostwald'sche Formel (29) also nicht.

An dieser Stelle muß noch bemerkt werden, daß die Formel von W. R. Hess<sup>41)</sup>

$$\eta_r = \frac{1}{1 - ac_v} \quad (31)$$

als eine Art Antizipierung der Formeln von Fikentscher und Mark (6), Bingham (7) und Sakurada (8) zu betrachten ist.

In letzter Zeit ist von E. M. Bruins<sup>42)</sup> eine sehr sinnreiche neue Viskositäts-Konzentrationsformel entwickelt worden, welche folgende Gestalt hat:

$$\eta_r = a c_v + \cos h \cdot b c_v. \quad (32)$$

Dieser hyperbolischen Cosinusfunktion ist von Bruins eine theoretische Betrachtung zugrunde gelegt worden. Nach Reihenentwicklung ist Formel (32) wie folgt zu schreiben:

$$\eta_r = 1 + a c_v + \frac{(bc_v)^2}{2!} + \frac{(bc_v)^4}{4!} + \dots \quad (32a)$$

Hieraus geht hervor, daß:

$$a = 2,5 V_0. \quad (33)$$

Formel (32), welche als Korrektionsglied die Gleichung einer Kettenlinie enthält, schien uns im Anfang berufen, die Viskositätskurven aller untersuchten Sole beschreiben zu können.  $a$  ist  $V_0$  proportional,  $b$  könnte der Teilchengestalt

sympat verlaufen. Es zeigt sich bei der quantitativen Prüfung, daß bis zu relativen Viskositäten von ungefähr 10 ( $bc$ -Werten von ungefähr 2) Formel (32) die verschiedenen  $\eta_r - c_v$ -Kurven richtig darstellt, sowohl für runde als für gestreckte Teilchen, was von keiner der älteren Viskositätsformeln erreicht wird. Oberhalb relativer Viskositäten von ungefähr 10 aber treten starke Differenzen auf zwischen der wirklichen Kurve und der theoretischen nach Formel (32). Dieses Auftreten von höheren Eigenfunktionen ist von Bruins als wahrscheinlich unterstellt worden, denn seine Formel (32) ist nur eine erste Näherung einer allgemeineren Gleichung:

$$\eta_r = 1 + ac_v + \sum a_\lambda (\cos h \cdot \lambda bc_v - 1) \quad (\lambda = 1, 2, 3, \dots). \quad (34)$$

Als zweite Näherung würde man bekommen:

$$\eta_r = ac_v + \cos h \cdot bc_v + a_2 (\cos h \cdot 2 bc_v - 1). \quad (35)$$

Es ist klar, daß man mit Hilfe von Formel (34) prinzipiell alle Viskositäts-Konzentrationskurven nach Ermittlung der verschiedenen Konstanten richtig erfassen kann, daß aber durch die Teilchenform bedingte verschiedenartige Anstieg der relativen Viskosität durch mehrere Konstanten angegeben wird, deren Zahl abhängt von der Größe des untersuchten Konzentrationsgebietes. Der Vergleich dieser Konstanten führt also zu physikalisch schwer interpretierbaren Resultaten.

Wie von Bruins in einem privaten Briefwechsel mitgeteilt wurde, betrachtet er die  $b$ - und  $a_2$ -Konstanten als bedingt durch den wirklichen Querschnitt der Teilchen (vgl. die folgende Abhandlung).

<sup>41)</sup> W. R. Hess, Kolloid-Z. 27, 1 (1920).

<sup>42)</sup> E. M. Bruins, Chem. Weekbl. 34, 78 (1937).

## Die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität und die Einteilung der Kolloide nach ihrer Teilchengestalt. II.

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

(Eingegangen am 23. Januar 1937.)

§ 1. Ableitung einer allgemein anwendbaren Viskositäts-Konzentrationsformel für kolloide Lösungen.

In der vorstehenden Abhandlung ist gezeigt worden, daß die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität bei den in Tabelle I angeführten natürlichen Hochpolymeren durch einige Formeln befriedigend wiedergegeben werden kann, wobei nur der Wert der Materialkonstante ( $k$ ,  $V_0$  oder  $[\eta]$ ) von Stoff zu Stoff wechselt. Bei den in Tabelle II zusammengetragenen Vertretern

der synthetischen Hochpolymeren dagegen ändert sich, abhängig von der Teilchenlänge und -form, nicht nur die Materialkonstante, sondern auch die Potenz-Ordnung der Viskositätszunahme, und zwar in dem Sinne, daß bei steigender Konstante (längere Teilchen) die Viskosität bei Konzentrationserhöhung weniger stark wächst. Man bedarf für diese Substanzen also wenigstens zweier Konstanten, um die  $\eta_r - c_v$ -Kurve richtig schreiben zu können.

In der schon erwähnten Formel (26), welche untenstehend nochmals angegeben ist, haben wir