

- 3) Saito, S., *ibid.* **133**, 12 (1953).
 4) McBain, J. W., *Colloid Science*, S. 240 (New York 1950).
 5) Saito, S., *Symposium der Kolloidchemie (Tokyo 1953)*.
 6) Kanamaru, K. und K. Masuda, *J. Soc. Chem. Ind. Japan (Kogyo Kagaku Zasshi)* **53**, 260 (1950).
 7) Klotz, I. M., *Chem. Rev.* **40**, 373 (1947).
 8) Dervichian, D. G., *Disc. Farad. Soc.* **6**, 1 (1949).
 9) Tamamusi, B., *Rev. mod. Colloid Sci.* **1**, 63 (1948) (japanisch).
 10) Pankhurst, K. G. A., *Research 'Surface Chemistry'*, S. 109 (London 1949).
 11) Elkes, J. und J. B. Finean, *ibid.* S. 281.
 12) Klotz, I. M., F. A. Walker und R. P. Pivan, *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 1486 (1946).
 13) Luck, J. M., *Disc. Farad. Soc.* **6**, 44 (1949).
 14) Klotz, I. M. und J. Ayers, *ibid.* **13**, 189 (1953).

Aus dem Chemischen Institut der Universität zu Osaka und dem Siomi-Forschungsinstitut für Chemie und Physik, Osaka (Japan)

Die Wechselwirkung zwischen synthetischen Polymeren und Netzmitteln

Teil II: Komplexbildung zwischen Polymeren und Detergent

Von Shuji Saito

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Mai 1954)

1. Über die polyelektrolytischen Eigenschaften der wäßrigen Polymere-Netzmittel-Gemische

Die Viskositätszahl einiger wäßriger Polymerenlösungen nimmt durch Zusatz von bestimmten Netzmitteln erheblich zu (23, 24). Man könnte für dieses Phänomen vorläufig folgende Mechanismen annehmen:

I. Die kettenförmige Assoziation oder die Bildung sog. sekundärer Strukturen der molekularen oder kolloiden Polymerenteilchen in der Lösung. Die Viskosität der hydrophoben Kolloidlösung nimmt dann zu, wenn die Kolloidteilchen miteinander eine sog. "scaffold"-Struktur bilden oder kettenförmig assoziieren wie Tabakmosaikvirus (1).

Das hydrophobe, trübe Polyvinylazetat (PVAZ) peptisiert sich vollkommen klar durch Zusatz von neutralen Na-Dodezylsulfat (NDS) oder Na-Alkylbenzolsulfonat, wobei eine merkliche Zunahme der Viskositätszahl $[\eta]$ zu erkennen ist. Nach der obigen Annahme könnte man vermuten, daß die Kolloidteilchen dabei durch die Dispersionskräfte zwischen den Paraffinteilen der adsorbierten Netzmittel Brücken bilden (siehe unten) und so eine durchsichtige sekundäre Struktur entsteht, welche die $\frac{\eta_{sp}}{c_p}$ -Zunahme hervorruft.

Aber die Bildung dieser sekundären Struktur kann normalerweise kaum in dem verdünnten Sol stattfinden, und die Viskosität

einer solchen Struktur muß auch gegen die thermische und mechanische Wirkung unbeständig sein, was ich jedoch experimentell — mit einer Ausnahme (24) — nicht beobachten konnte.

Da mit wasserlöslichem Polyvinylalkohol (PVA) fast der gleiche Effekt wie mit wasserunlöslichem PVAZ bei Wechselwirkung mit Netzmitteln zu erkennen ist, scheint der obenerwähnte Mechanismus noch nicht zureichend zu sein, zumal PVA bei seiner flexiblen Struktur in einer verdünnten Lösung durch Adsorption von Detergent wahrscheinlich vornehmlich intramolekulare, nicht intermolekulare Brücken bilden sollte und also $\frac{\eta_{sp}}{c_p}$ abnehmen würde.

II. Zunahme der Teilchendimension durch Detergentadsorption:

Einfache Vergrößerung der Teilchendimension ist zur Erklärung der experimentell beobachteten $\frac{\eta_{sp}}{c_p}$ -Zunahme selbstverständlich nicht ausreichend. Es muß also angenommen werden, daß sich Makromoleküle des PVAZ-Solteilchens durch Netzmittelzusatz nicht nur peptisieren, sondern dazu auch das einzelne Molekül intramolekular teilweise entknäuelnd wird. Nun ließen sich folgende zwei weitere Erklärungsmöglichkeiten aufstellen (23).

III. Das Auflösen nach dem gewöhnlichen Verfahren des ternären Systems (Polymere-Lösungsmittel-Gemische).

IV. Die Bildung der polyelektrolytähnlichen Komplexverbindung durch Adsorption der Netzmittel-Ionen an Polymere.

Z. B. stellt für PVAZ das 10%ige wäßrige Azeton ein besseres Lösungsmittel dar als das reine Azeton, und $[\eta]$ zeigt hier ein Maximum, obwohl Wasser für PVAZ ein vollkommen schlechtes Lösungsmittel ist (2). Bei PVA stellt man ebenso fest, daß $[\eta]$ in einer wasserhaltigen Alkohollösung ein Maximum zeigt, trotzdem PVA in Alkohol unlöslich ist. Abb. 1, Kurve a, zeigt ein Versuchsergebnis für PVA im Wasser-Äthylalkoholgemisch. Da PVA eine flexible Struktur hat, kann man näherungsweise $[\eta]$

mit $\frac{\eta_{sp}}{c_p}$ in bestimmten verdünnten Polymerenkonzentrationen (c_p) ausdrücken. Diese Erscheinung möge thermodynamisch erklärt werden (3, 4), aber sie unterscheidet sich von der Netzmittelwirkung deutlich, nicht nur im maximalen $\frac{\eta_{sp}}{c_p}$ -Wert, sondern auch im Mischungsverhältnis. Ferner scheint, weil der Effekt bei nicht-ionischen Netzmitteln ganz anders als bei den ionischen ist, der Mechanismus tatsächlich IV) zu sein. Dieser Mechanismus IV) wird folgendermaßen bestätigt:

a) Die Abhängigkeit von $\frac{\eta_{sp}}{c_p}$ gegen c_p in einem bestimmten Mischungsverhältnis.

Die $\left(\frac{\eta_{sp}}{c_p} / c_p\right)$ -Kurve der typischen Polyelektrolytlösung verläuft im allgemeinen wie Kurve a in Abb. 2. Im kleinen c_p -Bereiche ist $\frac{\eta_{sp}}{c_p}$, wegen des hohen Dissoziationsgrades der Polymeren-Ionen, größer, d. h. in der verdünnten Lösung streckt sich das Polymerenmolekül. Und mit der Zunahme von c_p verringert sich $\frac{\eta_{sp}}{c_p}$ durch die Verminderung des Dissoziationsgrades, woraus sich auf eine Knäuelung des Polymerenmoleküls schließen läßt.

Man könnte die gleiche Kurve bei den Polymeren - Netzmittel - Komplexverbindungen erwarten, aber im verdünnten Konzentrationsbereich werden die adsorbierten Detergent-Ionen von dem Polymeren desorbiert, so daß die Kurve wie b statt a (Abb. 2) verlaufen würde.

Die Ergebnisse übertragen sich nach Abb. 3. Kurve a und b sind die $\left(\frac{\eta_{sp}^w}{c_p} / c_p\right)$ -Beziehungen in dem Molverhältnis

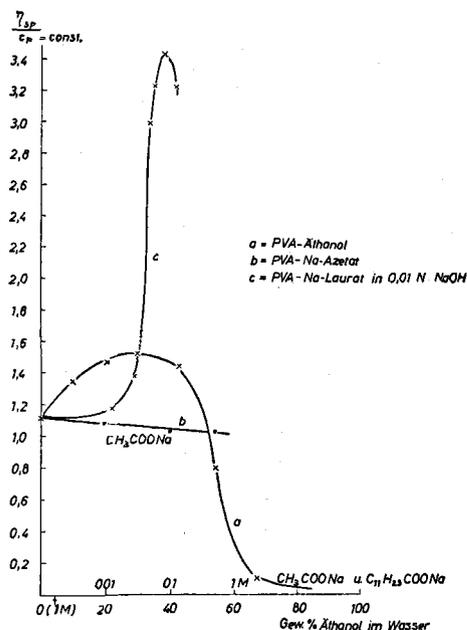


Abb. 1. η_{sp}/c für PVA-Wasser- (Salz bzw. Netzmittel)-Gemische mit steigenden Äthylalkoholgehalt

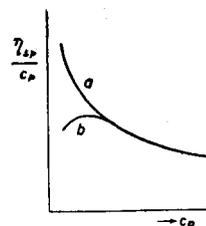


Abb. 2. Prinzipieller Gang von η_{sp}/c_p mit c_p (Erklärung s. Text)

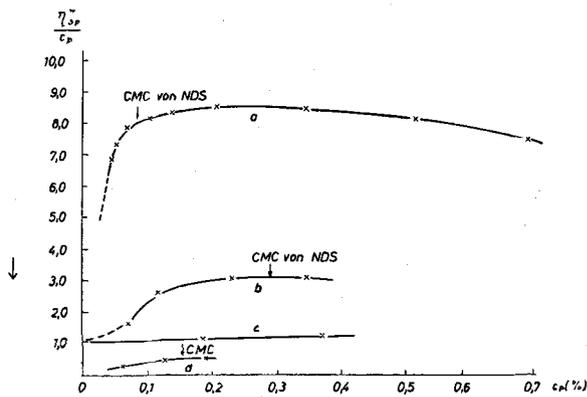


Abb. 3. Die Beziehung $\left(\frac{\eta_{sp}^w}{c_p} / c_p\right)$ bei Polymerenlösungen (a: PVA/NDS = 2,26, b: PVA/NDS = 7,55, d: PVAZ/NDS = 2,06, c: PVA ohne NDS). DP von PVA und PVAZ sind 2100 und 560

(Grundmol PVA/Mol NDS) 2,26 und 7,55, wobei η_{sp}^w die spezifische Viskosität der PVA-NDS-Lösung gegen reines Wasser und c_p die Konzentration (%) des PVA bedeutet, und Kurve *c* stellt die $\left(\frac{\eta_{sp}^w}{c_p} / c_p\right)$ -Beziehung ohne Netzmittelzusatz dar. Der Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) von PVA ist 2100. Die Kurve *d* ist die Beziehung $\left(\frac{\eta_{sp}^w}{c_p} / c_p\right)$ für PVAZ-NDS-Lösung beim Molverhältnis 2,06. Der DP von PVAZ ist 560. Der Verlauf der Kurve *a* stimmt, wie erwartet, mit der Kurve *b* der Abb. 2 überein.

Bei nicht-ionischen Polymeren sowie bei Netzmittellösungen verläuft die Konzentrationsabhängigkeit von $\frac{\eta_{sp}^w}{c_p}$ im allgemeinen positiv wie die Kurve *c* in Abb. 3. Die negative Konzentrationsabhängigkeit hoher Konzentration in Kurve *a* der Abb. 3 beweist, daß diese Komplexverbindung sich polyelektrolytisch verhält.

Die Tatsache, daß die Grenzkonzentration an der Stelle, an der $\frac{\eta_{sp}^w}{c_p}$ in Abb. 3 steil abnimmt, unterhalb der eigentlichen kritischen Mizellkonzentration (CMC) (0,008 bis 0,009 Mol/L für NDS) liegt, dürfte auf die polare Struktur der Polymeren zurückgeführt werden (siehe später). Eine ähnliche Beziehung $\left(\frac{\eta_{sp}^w}{c_p} / c_p\right)$ wurde auch im Gemisch von einigen wasserlöslichen Polymeren und Farbstoffen beobachtet (5, 6).

b) Effekt des Elektrolytzusatzes

Die Viskosität einer wäßrigen Polyelektrolytlösung nimmt durch Zusatz eines einfachen Elektrolytes ab, weil die Dissoziation des Polymeren dadurch herabgesetzt wird. Wenn der PVA-NDS-Komplex sich wie ein Polyelektrolyt verhält, wird $\frac{\eta_{sp}^w}{c_p}$ bei bestimmter Konzentration (c_p) durch KCl-Zusatz abnehmen.

Abb. 4 zeigt diese Ergebnisse für PVA/NDS = 2,26, $c_p = 0,07\%$, C_s ist Konzentration des KCl. Es ist klar, daß $\frac{\eta_{sp}^w}{c_p}$ durch Zusatz von einfachem Elektrolyt abnimmt. Die Lösung trübt sich bei KCl-Konzentrationen über 0,002 Mol/L. Da die polymerenfreie Netzmittellösung sich auch bei dieser Salzkonzentration trübt, bedeutet diese

Trübung sicher den Anfang des Aussalzens von Netzmitteln.

Die exakte Analyse der Ergebnisse der Abb. 4 ist nicht einfach. Der Dissoziationsgrad der adsorbierten Netzmittel-Ionen sinkt bei Salzzusatz, jedoch könnte man für den PVA-NDS-Komplex auch die Abnahme von $\frac{\eta_{sp}^w}{c_p}$ darauf zurückführen, daß durch Salzzusatz einige Detergent-Ionen aus dem Komplex desorbieren, wodurch ebenfalls eine Herabsetzung der elektrischen Aktivität des Komplexes hervorgerufen wird. Die Ergebnisse der Abb. 3 und 4 zeigen jedenfalls die polyelektrolytischen Eigenschaften der Komplexverbindung.

2. Über die Bildung der polyelektrolytischen Komplexverbindung

Die Solubilisierung von Polymeren oder im allgemeinen die Komplexbildung zwischen Polymerem und Netzmittel wird als eine Art von Adsorption verstanden, bei der die polare und apolare Adsorption deutlich zu unterscheiden ist.

Durch die Untersuchungen (7) der Solubilisierung von niedermolekularen Substanzen wurde bestätigt, daß die polaren Substanzen leichter solubilisierbar sind als die apolaren, und daß der Solubilisierungsmechanismus für die polaren und apolaren Solubilisate nicht der gleiche ist. Also muß man offensichtlich bei polaren Solubilisaten außer den apolaren Wechselwirkungen noch die polaren Kräfte wie Ion-Dipol oder die Wasserstoffbrückenbindung zwischen Solubilisator und Solubilisat berücksichtigen.

Es ist auch bekannt (8), daß Verbindungen, welche $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ usw. enthalten, die Seife fest adsorbieren, vielleicht durch die Wasserstoffbrückenbindung. Andererseits wird das Polystyrol mit Netzmitteln nicht solubilisiert, obwohl sein Monomeres leicht solubilisierbar ist (9).

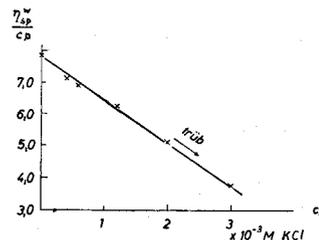


Abb. 4. Die Beziehung $\left(\frac{\eta_{sp}^w}{c_p} / c_s\right)$ für PVA-NDS-Lösung (Grundmol PVA/Mol NDS = 2,26, $c_p = 0,07\%$) beim Zusatz von KCl. DP = 2100

Und da PVAZ und Polymethylakrylat (PMA) (10) durch NDS solubilisiert werden, könnte man schließen, daß zur Solubilisation von Polymeren oder im allgemeinen zur Polymer-Detergent-Komplexbildung die polare Adsorption der Netzmittel-Ionen auf polare Polymere notwendig ist. Dies wird auch deutlich durch die unterschiedliche Wirkung von anionischen und kationischen Netzmitteln mit gleicher Alkylkettenlänge (24).

Für diese polaren Polymeren müssen einfache Ionen sowie Netzmittel-Ionen gleichfalls durch die Ion-Dipolanziehungskraft wirken (11). Doch hat einfaches Salz wie Na-Azetat tatsächlich keine Viskositätssteigerung Wirkung, wohingegen ein Netzmittelsalz, z. B. Na-Laurat, einen ausgesprochenen Viskositätssteigerung nachweisen läßt (Abb. 1, Kurve *b* und *c*). Um also den auffallenden Unterschied in der Zunahme von η_{sp}/c_p für die beiden Ionen-effekte zu erklären, muß angenommen werden, daß die obige Bedingung nicht ausreicht, und daß es sich um den langen apolaren Teil des Detergent-Ions handelt, der die selektive Adsorption dieses Ions durch die Dispersionskräfte hervorruft. Demgemäß können wir die hinreichenden Bedingungen für die polyelektrolytische Komplexbildung folgendermaßen zusammenfassen:

i) Die selektive Adsorption von Netzmittel-Ionen durch die Dispersionskräfte.

ii) Die Ion-Dipolanziehungskraft zwischen Netzmittel-Ion und Dipol im Polymeren, wobei die Ladung der adsorbierten Ionen nicht blockiert werden muß.

iii) Durch Adsorption der Netzmittel-Ionen darf die Oberfläche des Polymeren nicht öllöslich werden; denn für diese polaren Polymeren wird durch Netzmittel-zusatz weder Trübung noch vollständige Abnahme des η_{sp}/c_p bis zu mäßigen Netzmittelkonzentrationen beobachtet (23, 24).

Die Bedingungen i und ii sind für die polyelektrolytischen Eigenschaften notwendig. Wenn sich der Komplex nicht polyelektrolytisch verhält, z. B. wenn das Molverhältnis PVA/NDS sehr groß ist, kann man die Wechselwirkung nicht ohne andere Methoden unmittelbar erkennen (6).

Bei der Wechselwirkung zwischen Protein und organischen Ionen (12) und zwischen Polyelektrolyt und Netzmittel-Ionen (13) spielt die elektrostatische Coulomb-

kraft die Hauptrolle, und die Rolle der Dispersionskräfte wird durch den Versuch mit den Homologen einer Netzmittelsorte bestätigt. Über diese Wirkung hat man die Vorstellung (14), daß der Paraffinteil von Netzmittel und die apolaren Aminosäurereste von Protein wie Valin, Tyrosin oder Leucin einander anziehen. Da PVAZ sich sowohl in Benzol als auch in Methanol löst, ist die Adsorption des Netzmittels durch die polare sowie apolare Kraft möglich, wohingegen PVA nach seiner chemischen Struktur fast keine auffallende Amphiphilität besitzt. Diese Beziehung gilt auch in der Wechselwirkung zwischen Polyakrylsäure und anionischen Netzmitteln (25). Nach der früheren Mitteilung war die relative Zunahme von η_{sp}/c_p bei PVAZ vor und nach dem Zusatz von NDS bzw. Alkylbenzolsulfonat größer als die bei PVA. Dieses Verhalten könnte man dadurch erklären, daß die Adsorbierbarkeit des Netzmittels an PVAZ stärker sei als an PVA wegen seiner stärkeren Dispersionskräfte, vorausgesetzt, daß die beteiligten Dipole der beiden Polymeren miteinander gleich sind. Da aber PVAZ und PVA sich gegenüber Netzmitteln in gleicher Weise verhalten, muß man schließen, daß sowohl das hydrophobe PVAZ- und PMA-Sol als auch der hydrophile PVA und die Polyakrylsäure wesentlich mit gleichem Mechanismus wirken. Daraus ist anzunehmen, daß nur der schwach apolare Teil im Grundmolekül von Polymeren wie PVA und Polyakrylsäure für eine Komplexbildung ausreicht, und daß die Dispersionskräfte mit dem Polymerisationsgrade proportional gehen.

Zusammenfassend könnte man sagen, daß Netzmittel-Ionen durch Dispersionskräfte an Polymere selektiv adsorbieren und die Ion-Dipolkraft diese Dispersionskräfte verstärkt, wodurch sich der gebildete Komplex polyelektrolytisch verhält.

3. Spezifität der Komplexbildung

Bekanntlich ist die Komplexbildung zwischen Protein und organischen Ionen sehr spezifisch abhängig von eigentümlichen Zusammenhängen der topographischen Verhältnisse wie der Struktur der lyo- und hydrophilen Radikale, von Wasserstoffbrückenbindungen, deren Verteilung und von dem elektrischen Zustand in den beiden Komponenten (14, 15). Neulich hat Scholtan (6) die Adsorptionsfähigkeit zwischen Polymeren und Farbstoffen quan-

titativ, besonders hinsichtlich der konstitutionellen Eigenschaften der Farbstoffmoleküle untersucht.

Die Wirkung von Netzmitteln auf Kettenpolymere ist, nach meinen Versuchen, fast nur von der Netzmittelart abhängig. So zeigen z. B. die Vinylpolymeren mit verschiedenen Radikalen wie $-\text{OH}$, $-\text{OOCCH}_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOCH}_3$ oder ein Zellulosederivat (25) mit gleichem Netzmittel stets eine ähnliche Wirkung. Daraus kann man folgern, daß bei der Netzmittelwirkung, wenigstens für Kettenpolymere, die Natur des Netzmittels eine Hauptrolle spielt. Also wird die Netzmittelwirkung auf diese synthetischen Kettenpolymeren anders als beim Protein nur im untergeordneten Sinne spezifisch sein.

Wie schon erwähnt, ist die Adsorbierbarkeit der homologen Netzmittel-Ionen im allgemeinen von der Länge des Alkylradikals, d. h. von der Oberflächenaktivität abhängig, was tatsächlich in der Wechselwirkung zwischen Protein und Netzmittel bestätigt wurde (16, 17). Wenn die Länge des Alkylradikals des Detergentions dieselbe ist, hängt ihre Adsorbierbarkeit an ein Protein von der Größe des Querschnitts des betreffenden Ionenkopfes ab. Das Verhalten ist erklärbar durch das Penetriervermögen des Netzmittel-Ions an die inneren Stellen des gefalteten Proteinmoleküls (16) oder durch den stereochemischen Zusammenhang (18) mit den Dipolen des Adsorptionsmittels, d. h. des Proteins. Bei der flexiblen Struktur der Vinyl-Kettenpolymeren scheint die stereochemische Erklärung besser zuzutreffen, aber mit dieser Annahme allein kann man den Unterschied der Netzmittelwirkung des strukturell ähnlichen NDS und des Dodezylaminchlorids (DAC) auf PVA, PVAZ oder PMZ nicht erklären (siehe Abb. 3 und 8 in (24)).

Nach Klotz und Mitarbeitern (19) verbindet sich Rinderserumalbumin mit NDS, aber nicht mit DAC. Dies wird von ihnen dadurch erklärt, daß die negativ geladenen Carboxylradikale des Albumins durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung gegen DAC geschützt werden, wohingegen für NDS die positiv geladenen Aminoradikale entblößt sind, also als Stellen für Adsorption von DAC besetzt werden können. Eine solche Auffassung gilt aber nicht für PVAZ und PMA, welche keine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung in sich selbst haben. Sie gilt auch nicht für PVA, welches die Möglichkeit der intra-

molekularen Wasserstoffbrückenbindung hat, weil sich diese drei Polymeren gegenüber Netzmitteln ähnlich verhalten.

Bekanntlich ist im allg. das Solubilitätsvermögen der kationischen Detergentien für niedermolekulare Substanzen größer als das der anionischen, wenn sie dieselbe Moleküllänge haben (20, 21, 22). Die Moleküllänge ist umgekehrt proportional zur Solubilisierung der Kettenpolymeren. Daraus kann man vorläufig nur folgern, daß die Mechanismen der beiden Solubilitätserscheinungen im Grunde voneinander verschieden sind.

Aerosol (OT) hat nur eine schwache Wirkung auf diese Kettenpolymeren (24). Es ist strukturell nicht einfach und hat außer einem ionischen Teil noch polare Radikale. Selbst in der gewöhnlichen Solubilisierung sind die Beziehungen zwischen dem Solubilitätsvermögen und der polaren Struktur von Solubilisator und Solubilisat sehr kompliziert (6).

Zusammenfassung

Polyvinylalkohol, Polyvinylazetat usw. bilden mit einigen Netzmitteln polyelektrolytische Komplexverbindungen. Die Bindung wird erklärt durch die spezifische Mitwirkung der polaren und apolaren van-der-Waals-Kräfte zwischen beiden Substanzen, wobei die Natur der Detergentionen von besonderem Einfluß ist.

Herrn Prof. Dr. N. Sata schulde ich größten Dank für seine anregende und fördernde Anteilnahme an meiner Untersuchung.

Den Herren S. Suzuki (Toa Gosei Kagaku GmbH) und T. Kariyone (Kao Yusi GmbH) bin ich für die Überlassung der Versuchsmaterialien zu verbindlichem Dank verpflichtet.

Diese Untersuchung wurde zum Teil auf Kosten der Aufgaben des Untersuchungsministeriums für wissenschaftliche Forschung ausgeführt.

Literatur

- 1) Schachman, H. K., J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1841 (1947).
- 2) Yoshizaki, I., I. Sakurada, Chem. Hochpolym. (Kobunshi-Kagaku) **7**, 346 (1950).
- 3) Scott, R. L., J. Chem. Phys. **17**, 268 (1948).
- 4) Kawai, T., Bull. Chem. Soc. Japan **25**, 336, 341 (1952); *ibid.* **26**, 6 (1953).

- 5) Mototani, T., T. Iwasaki, Vortrag in der 6. Jahresversammlung der Chem. Soc. of Japan in Kioto (April 1953).
- 6) Scholtan, W., Makromol. Chem. **11**, 131 (1953).
- 7) Klevens, H. B., Chem. Rev. **47**, 1 (1950).
- 8) Alexander, A. E., P. Johnson, Colloid Science, Vol. II, S. 568, 701 (Oxford 1949).
- 9) McBain, J. W., Frontier in Chem. **8**, 133 (1950).
- 10) Saito, S., nicht publiziert.
- 11) Noguchi, H., Berichte (Kenkyu-Hokoku), (Inst. für Hochpolym. Nagoya, Univ. Nagoya, Japan) **3**, 1 (1950).
- 12) Haurowitz, F., Chemistry and Biology of Proteins, S. 186 (New York 1950).
- 13) Saito, S., Symposium der Kolloidchemie (Tokyo, Japan, Okt. 1953).
- 14) Luck, J. M., Disc. Farad. Soc. **6**, 44 (1949).
- 15) Pauling, L., The specificity of serological reactions (von Landsteiner), S. 276 (Cambridge, Massachusetts 1947).
- 16) Pankhurst, K. G. A., Research Surface Chemistry, S. 109 (London 1949).
- 17) Karush, F., M. Sonenberg, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1369 (1949).
- 18) Schulman, J. H., W. M. Armstrong, Research Surface Chemistry, S. 273 (London 1949).
- 19) Klotz, I. M., E. W. Gelewitz und J. M. Urquhart, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 209 (1952).
- 20) Kolthoff, I. M., W. Stricks, J. Phys. colloid Chem. **52**, 915 (1948).
- 21) Mc Bain, J. W., R. C. Merrill und J. R. Vinograd, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 670 (1941).
- 22) Klevens, H. B., Kolloid-Z. **128**, 61 (1952).
- 23) Sata, N. und S. Saito, Kolloid-Z. **128**, 154 (1952), korr. ibid. **129**, 147 (1952).
- 24) Saito, S., ibid. **133**, 12 (1953).
- 25) Saito, S., Kolloid-Z. **137**, 93 (1954).

Aus den Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.G., Forschung V, Oberbruch

Die Hagenbach-Couette-Korrektur für die spezifische Viskosität

Von Josef Schurz

(Eingegangen am 9. April 1954)

Bekanntlich hat man beim Arbeiten mit Kapillarviskosimetern an der gemessenen Auslaufzeit Korrekturen für die Energie anzubringen, die für die Anlaufvorgänge, d. h. für die Ausbildung laminarer Strömung an den Kapillarenden verbraucht wird (Couette-Korrektur), sowie für diejenige, die in kinetische Energie verwandelt und nach der Kapillare unter Wirbelbildung dissipiert wird (Hagenbach-Korrektur). Beide Beträge täuschen eine zu hohe Viskosität vor. Die wichtigere von beiden ist die Hagenbach-Korrektur, (engl. „kinetic energy correction“), ihre Durchrechnung (1) ergibt ein Subtraktionsglied in der Poiseuilleschen Gleichung:

$$\eta = \frac{\pi R^4 p}{8QL} - \frac{m \rho Q}{8\pi L}$$

- η : Viskosität,
- ρ : Dichte,
- R : Radius der Kapillare,
- L : Länge der Kapillare,
- p : treibender Druck in dyn/cm²
(= 981 · ρ · H_m),
- H_m : treibende Höhe,
- Q : Strömungsvolumen in ml/sec,
- m : Konstante $\approx 1,12$.

Für die Konstante m scheint der verlässlichste Wert 1,12 zu sein, doch ist noch in keiner Weise untersucht, wie in diesen Wert etwa die Fließanomalien kolloider Lösungen eingehen. Man kann auch durch geeignete Dimensionierung des Viskosimeters die Korrektur vernachlässigbar klein ma-

chen (2), doch braucht man dazu sehr dünne und lange Kapillaren bei kleinem Ausflößvolumen. Es hat sich daher als günstiger erwiesen, die Viskosimeter so zu dimensionieren, daß man bequem arbeiten kann, und die Hagenbach-Couette-Korrektur empirisch zu bestimmen, indem man das Instrument mit zwei normalen (d. h. newtonschen) Flüssigkeiten bekannter Viskosität eicht. Man verwendet dazu die Formeln:

$$\eta = At - \frac{B'}{t} \text{ bzw. } \eta = A \left(t - \frac{B}{t} \right) \quad [1]$$

wenn man $B' = A \cdot B$ setzt. Verwendet man für die Eichung zwei Flüssigkeiten mit den kinematischen Viskositäten ν_1 und ν_2 ($\nu = \eta/\rho$) und den Auslaufzeiten t_1 und t_2 , so errechnen sich die Konstanten zu:

$$A = \frac{\nu_2 t_2 - \nu_1 t_1}{t_2^2 - t_1^2}; B' = t_1 t_2 \frac{\nu_1 t_2 - \nu_2 t_1}{t_2^2 - t_1^2}; B = t_1 t_2 \frac{\nu_1 t_2 - \nu_2 t_1}{\nu_2 t_2 - \nu_1 t_1} \quad [2]$$

Im normalen Viskosimeter sind diese Konstanten von folgender Größenordnung: $A \approx 10^{-3} - 10^{-1}$, $B' \approx 10^{-1} - 10$, $B \approx 1 - 300$.

Bei der Berechnung der relativen Viskosität $\eta_{rel} = \eta/\eta_0$ (η = Viskosität der Lösung, η_0 = Viskosität des Lösungsmittels) fällt die Konstante A heraus, während B berücksichtigt werden muß. G. V. Schulz hat die Hagenbach-Korrektur für die spezifische Viskosität berechnet und dafür die Formel angegeben (2):