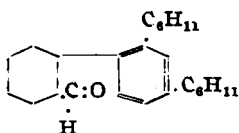


lisieren aus Alkohol oder Aceton auf 150° erhöhten. Die Substanz ist stickstoff-frei und neutral.

5.051, 4.660 mg Subst.: 15.73, 14.56 mg CO₂, 4.67, 4.27 mg H₂O. — 0.152, 0.129 mg Subst. in 2.40, 2.70 mg Campher: Δ = 7.0°, 5.5°.

C₂₃H₃₆O (352). Ber. C 85.25, H 10.23, Molgew. 352.

Gef. „ 84.93, 85.21, „ 10.35, 10.25, „ 362, 347.



Die Zusammensetzung dieser Verbindung entspricht der Summe von 3 C₆H₁₀, C₆H₆ und H₂CO₂ (aus HCN) minus H₂O. Es könnte auf Grund eines plausiblen Reaktionsverlaufes, unter Beteiligung des früher (a. a. O.) dabei isolierten Cyclohexylchlorids, ein Stoff von der nebenstehenden Formel vorliegen.

409. R. Eisenschitz und B. Rabinowitsch: Zur Bestimmung der Teilchengröße von Kolloiden aus deren Viscosität.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Hess, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 7. August 1931.)

1. Einleitung.

Die Aufgabe, aus den mechanischen Eigenschaften -- Viscosität usw. -- eines Kolloids Schlüsse auf seinen kolloidchemischen Feinbau, also Teilchengröße und Solvatation, zu ziehen, kann nur in 2 Schritten gelöst werden. Beim ersten muß man auf experimentellem Wege die mechanischen Materialkonstanten des Kolloids ermitteln; beim zweiten müssen diese Konstanten durch ein Feinstruktur-Modell des Kolloids interpretiert werden. In der Praxis hat man sich bisher darauf beschränkt, eine mechanische Materialkonstante, den Reibungskoeffizienten, zu ermitteln und ihn strukturtheoretisch zu interpretieren. Eine Probe auf die physikalische Realität des aus dem Reibungskoeffizienten gewonnenen Modells besteht darin, daß man andere Materialkonstanten aus dem Modell berechnet und an der Erfahrung prüft.

Grundlage dieser Arbeitsrichtung ist die Theorie von Einstein¹⁾, in welcher die Viscosität des einfachsten Modells, nämlich einer Suspension starrer Kugeln in einer gewöhnlichen Flüssigkeit, berechnet wird. Hierbei wird angenommen, daß die Kugeln weder auf einander, noch auf das Lösungsmittel Kräfte ausüben. Nach dieser Theorie ist die Viscosität der Suspension nur vom Gesamtvolumen der gelösten Kugeln, aber nicht von deren Einzelvolumen abhängig; zur Bestimmung von Teilchengrößen liefert die Theorie zunächst keinen Anhaltspunkt. Geht man von komplizierteren Modellen aus²⁾, so erhält man Formeln, nach welchen das Einzelvolumen der Teilchen aus der Konzentrations-Abhängigkeit der Viscosität berechnet werden kann. Derartige kompliziertere Modell-Vorstellungen wurden benutzt, um eine Molekulargewichts-Bestimmung der Kolloide zu gewinnen; denn gerade bei ihnen ist die Molekulargewichts-Bestimmung durch die klassischen Methoden (Kryoskopie, Diffusion) wegen der Kleinheit der meßbaren Effekte sehr schwierig.

¹⁾ A. Einstein, Ann. Phys. **19**, 289 [1906], **34**, 591 [1911].

²⁾ H. Fikentscher u. H. Mark, Kolloid-Ztschr. **49**, 135 [1929]; H. Staudinger u. W. Heuer, B. **63**, 222 [1930].

Allen diesen Molekulartheorien, den klassischen, sowie den auf die Interpretation der Viscosität gegründeten, ist die Vorstellung gemeinsam, daß man bei hinreichender Verdünnung in ein Ideargebiet kommt, in welchem sich die gelösten Teilchen voneinander unabhängig bewegen³⁾. Die Theorien gelten nur, wenn die Lösung sich wenigstens näherungsweise wie eine ideal verdünnte Lösung verhält. Wir möchten darauf hinweisen, daß Kolloide denkbar sind, die bei wachsender Verdünnung eine Ketten-, Netz- oder Gitterstruktur behalten. Deshalb gehört zu einer Molekulargewichts-Bestimmung zuerst die Entscheidung, ob die Lösung in hinreichender Näherung ideal verdünnt ist. Das ist nur dann der Fall, wenn jede Materialkonstante bei zunehmender Verdünnung gegen die entsprechende Materialkonstante des reinen Lösungsmittels konvergiert. Wenn man sich beim Verdünnen dem idealen Gebiet nähert, werden die Teilchen immer mehr und mehr voneinander unabhängig. Zugleich nähert sich die Materialkonstante der Lösung der des Lösungsmittels, ihre Abhängigkeit von der Konzentration wird im idealen Gebiet linear⁴⁾.

Wir werden dieses allgemeine Kriterium speziell auf die mechanischen Eigenschaften der kolloiden Lösungen anwenden und erhalten dadurch neue Anhaltspunkte über die freie Beweglichkeit der Teilchen in kolloiden Lösungen. Erst wenn dies experimentell geklärt ist, kann man molekular-theoretische Modelle ableiten.

Als mechanische Materialkonstanten werden dabei die Konstanten derjenigen Gesetze bezeichnet, welche die Spannungs-Beanspruchung des Volum-Elementes unabhängig von der jeweiligen Apparatur mit der dabei eintretenden Deformations-Beanspruchung verknüpfen. Alle Gesetze dieser Art sind nach einer Theorie von K. Weissenberg⁵⁾ Sonderfälle einer allgemeinen Gleichung, der „mechanischen Zustandsgleichung“; diese Gleichung umfaßt die gegenseitige Abhängigkeit der Gesamtheit aller möglichen Spannungs- und Deformations-Beanspruchungen des Kolloids.

In der vorliegenden Arbeit haben wir eine Untersuchung der Konzentrations-Abhängigkeit mechanischer Materialkonstanten von Cellit-Lösungen vorgenommen, um zu entscheiden, ob diese Lösungen als ideal verdünnte Lösungen angesehen werden dürfen. Dabei haben wir

³⁾ Dabei ist es gleichgültig, ob man eine molekular-disperse Lösung betrachtet, oder ein Sol, dessen suspendierte Teilchen aus vielen gleichartigen oder verschiedenartigen Molekülen aufgebaut sind.

⁴⁾ Wenn überhaupt keine Wechselwirkung der gelösten Teilchen stattfindet, muß die relative Änderung einer Materialkonstante der Lösung der Änderung der Konzentration proportional sein. Daraus folgt für Materialkonstanten, die im reinen Lösungsmittel einen endlichen Wert haben, daß sie in der ideal verdünnten Lösung von der Konzentration linear abhängen (z. B. der Reibungskoeffizient). Wenn eine Materialkonstante im reinen Lösungsmittel unendlich groß, in der Lösung aber endlich ist (z. B. der elektrische Widerstand einer Suspension geladener Teilchen in einem isolierenden Suspensionsmittel), ist ihr reziproker Wert im reinen Lösungsmittel 0, in der Lösung der Konzentration proportional.

Die verschiedenen Materialkonstanten sind gegen eine Wechselwirkung der gelösten Teilchen in verschiedenem Maße empfindlich. Man wird deshalb möglichst viele Eigenschaften der Lösung heranziehen, wenn entschieden werden soll, ob die Lösung ideal verdünnt ist.

⁵⁾ Vorgetragen im Kolloquium des Kaiser-Wilhelm-Instituts für physikalische und Elektrochemie am 8. Juni 1931.

uns auf diejenigen Materialkonstanten beschränkt, die aus Capillar-Versuchen ermittelt werden konnten.

2. Experimenteller Teil.

In unseren Lösungen wurde als gelöster Stoff Bayer-Cellit (I.-G. Farbenindustrie) verwendet; an Lösungsmitteln wurden Aceton, Dioxan, Methylacetat und Furfurol technischer Reinheit herangezogen. Die Konzentration der Aceton-Lösungen wurde zwischen $\frac{1}{2}$ und 20% variiert; Mit den anderen Lösungsmitteln wurden nur wenige Lösungen im gleichen Bereich verwendet, da es sich zunächst nur darum handelte, den Einfluß der Lösungsmittel in großen Zügen kennen zu lernen.

Untersucht wurde das Verhalten der Lösungen beim Durchpressen durch Capillaren. Zur Durchführung der Versuche kamen nur solche Methoden in Betracht, welche eine einwandfreie Messung der Schubspannung gestatten. Dies ist für niedrige Schubspannungen der Fall bei dem Viscosimeter nach Ostwald-Auerbach, für hohe Schubspannungen bei der Apparatur von Rabinowitsch⁶⁾.

In der Apparatur von Ostwald-Auerbach wurden die Versuche in üblicher Weise durchgeführt, die Capillardimensionen wurden sorgfältig ermittelt. In der Apparatur von Rabinowitsch kann man drei Arten von Versuchsreihen durchführen, nämlich Druck-, Längen- und Querschnitts-Versuche, Versuchsreihen, in denen je eine dieser drei Größen variiert wird, während die zwei anderen konstant gehalten werden. Bei jeder Substanz wurden mindestens zwei dieser Versuchsreihen durchgeführt.

Bei den verdünntesten Lösungen mußten sehr enge Capillaren verwendet werden, um den Eintritt der Turbulenz zu vermeiden. Die Einzelheiten der Versuchs-Durchführung sind in der zitierten Arbeit genau beschrieben. Hier ist noch zu ergänzen, wie die hochviscosen Lösungen unter geringen Schubspannungen untersucht wurden. Die Strömung ist in diesem Falle so langsam, daß der Einzelversuch über größere Zeiten (bis zu 2 Stdn.) ausgedehnt werden muß, um meßbare Ausflußmengen zu ergeben. Nun ist ein Abdunsten der flüchtigen Lösungsmittel während der langen Versuchsdauer zu befürchten. Um hierdurch verursachte Fehler zu vermeiden, wurde die ausgeflossene, zum Teil eingedunstete Flüssigkeit im Trockenschrank bis zur vollständigen Trockenheit abgedampft. Der Rückstand wurde auf Grund einer parallel angesetzten Konzentrations-Bestimmung auf die ursprüngliche Flüssigkeitsmenge umgerechnet. Die Temperatur blieb während der Dauer eines Versuches auf $\pm 0.1^{\circ}$ konstant.

Die direkten Meß-Ergebnisse erstrecken sich auf folgende Größen:

R = Capillar-Radius	M = Ausfluß-Menge (Gramm)
l = Capillar-Länge	t = Ausfluß-Zeit
p = Überdruck	d = Dichte der Lösung

Daraus erhält man:

$$Q = M/t d = \text{Strömungsvolumen} \quad P_0 = Rp/2l = \text{maximale Schubspannung in der Capillare.}$$

Jede der 3 Versuchsreihen liefert Q in einer zunächst für diese Apparatur gültigen Abhängigkeit von einer der 3 Versuchs-Variablen R, p, l. Wenn

⁶⁾ B. Rabinowitsch, Ztschr. physikal. Chem. (A) 145, 1 [1929].

man aus diesen Versuchen ein von der speziellen Apparatur unabhängiges Gesetz und damit die Materialkonstanten der Lösung ableiten will, muß man die Strömungsform in der Capillare kennen. In einer vorangegangenen Arbeit hat K. Weissenberg⁷⁾ die Hypothese gemacht, daß die Strömung lamellar und stationär ist. Unter dieser Voraussetzung berechnet er das Geschwindigkeits-Gefälle Ψ als Funktion der Schubspannung P in der Form eines nunmehr von der Apparatur unabhängigen „Reibungsgesetzes der lamellaren Strömung“⁸⁾: $\Psi = f(P)$.

Die Funktion f wird dabei aus jeder Versuchsreihe unabhängig bestimmt, und zwar so, daß aus den experimentellen Größen zunächst Q/R^3 als Funktion F von $Rp/2l$ dargestellt und aus dieser experimentellen Funktion F rein mathematisch die Funktion f berechnet wird. Je nachdem nun die so aus den 3 Versuchsreihen ermittelten Funktionen f miteinander übereinstimmen oder nicht, wird die Hypothese der laminaren, stationären Strömung bestätigt oder widerlegt.

Da bei vielen, in der kolloidchemischen Literatur veröffentlichten Viscositätsmessungen eine Prüfung der Strömungsform nicht durchgeführt ist, bleibt es dort zweifelhaft, ob der experimentelle Befund die Aufstellung eines von der Apparatur unabhängigen Materialgesetzes erlaubt.

Um dieses Reibungsgesetz bei unseren Lösungen zu ermitteln, haben wir im Anschluß an die genannte Arbeit zuerst die experimentellen Ergebnisse in ein $Rp/2l - Q/R^3$ -Diagramm im Logarithmen-Raster eingetragen und damit die Funktion F bestimmt. Dabei ergab sich, daß für jede Konzentration die Versuchsreihen mit guter Näherung durch eine einzige Kurve interpoliert werden konnten. Damit war erwiesen, daß die Strömungsform bei diesen Versuchen mit derselben Näherung als lamellar und stationär angesehen werden darf. Ferner zeigte ein Vergleich der bei verschiedenen Konzentrationen ermittelten Kurven, daß alle die gleiche und zwar eine verhältnismäßig einfache Form hatten, die mit hinreichender Näherung durch eine Formel mit 2 unbekanntem Konstanten wiedergegeben wird. So wurde versucht, für jede Konzentration eine Kurve zu interpolieren durch den Ansatz: $Q/R^3 = A(Rp/2l) + B(Rp/2l)^3$. Hierin sind die 2 unbekanntem Konstanten A und B nur noch von der Konzentration abhängig. Bei Verwendung dieses Ansatzes gehen die Kurven der Lösungen verschiedener Konzentration in natürlichem Maßstabe dadurch aus einer Modellkurve hervor, daß der Maßstab der Koordinaten geändert wird, also im vorliegenden Logarithmen-Raster nur durch Verschiebung der Modellkurve parallel zu den Koordinaten-Achsen. Auf diese Weise haben wir alle Versuche, bei allen Lösungsmitteln und Konzentrationen, bei allen Drucken, Längen und Querschnitten der Capillare innerhalb der Fehlergrenzen von etwa 15% mit einer einzigen Modellkurve interpolieren können.

⁷⁾ R. Eisenschitz, B. Rabinowitsch und K. Weissenberg, *Mitteil. d. deutsch. Materialprüfungs-Anstalten Sonderh. IX, 21* [1929].

⁸⁾ Da das Geschwindigkeits-Gefälle gleich der doppelten Deformations-Geschwindigkeit ist, stellt diese Gleichung einen Sonderfall der eingangs erwähnten mechanischen Zustandsgleichung vor; ihre Konstanten sind also mechanische Materialkonstanten.

Die Umrechnung der direkt ermittelten Funktion F auf die Funktion f ergab schließlich die Gleichung⁹⁾: (1) $\Psi = 8 AP + 12 BP^3$.

In der Figur 1 sind die experimentellen Werte und die interpolierten Kurven eingetragen. Die Übereinstimmung ist befriedigend. Dasselbe Ergebnis haben wir mit den anderen Lösungsmitteln erhalten; die Versuchsergebnisse werden an anderer Stelle erscheinen.

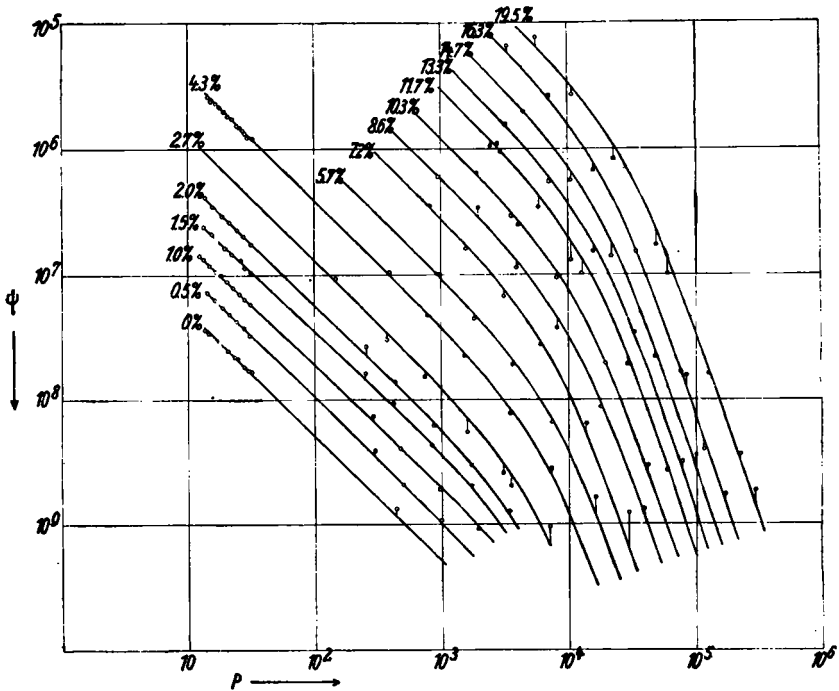


Fig. 1. Cellit in Aceton.

⁹⁾ Aus der Gleichung (1) folgt, daß bei niederen Schubspannungen der lineare Reibungsansatz gilt, bei hohen nicht. In der Literatur wird häufig die „Struktur-Viscosität“ beschrieben, bei welcher gerade umgekehrt die Gültigkeit des linearen Reibungsansatzes auf hohe Schubspannungen beschränkt ist. Man muß also fragen, ob die Cellit-Lösungen sich in Wirklichkeit anders verhalten als die „struktur-viscosen“ Kolloide, oder ob diese Diskrepanz vielleicht auf eine irrtümliche Interpretation des gleichen experimentellen Befundes zurückzuführen ist. Man kann sich an Hand von Gleichung (1) leicht überzeugen, daß in der Tat ein solcher Irrtum leicht unterlaufen kann. Trägt man nämlich den Quotienten P/Q als Funktion der Schubspannung P in natürlichem Maßstabe in ein Diagramm ein, so erhält man eine Kurve, die bei hohen Schubspannungen der in der Literatur beschriebenen „Druck-Abhängigkeit der Viscosität im Strukturgebiet“ gleicht. Wir vermuten daher, daß das bei Cellit gefundene Reibungsgesetz (1) auch bei anderen Kolloiden gilt, und daß die bekannte Beschreibung ihrer „Struktur-Viscosität“ wenigstens in einzelnen Fällen auf einer irrtümlichen Interpretation der Versuchsergebnisse beruht.

3. Berechnung der Materialkonstanten.

Um die in der Beziehung zwischen Ψ und P auftretenden Materialkonstanten anschaulich zu deuten, machen wir von der bereits angegebenen Eigenschaft der Kurven Gebrauch, daß sie durch eine Änderung der Maßeinheiten ineinander übergeführt werden. Diesen einfachen Zusammenhang kennzeichnen wir dadurch, daß wir die Lösungen als bei Beanspruchungen durch laminare Strömung mechanisch ähnlich bezeichnen. Wenn wir unseren Befund nun dahin extrapolieren, daß wir die Substanzen bei allen Beanspruchungen als mechanisch ähnlich ansehen, liefert uns die allgemeine Ähnlichkeits-Theorie¹⁰⁾ eine Berechnung von Relativwerten der Materialkonstanten. Es ergibt sich, daß in der Reihe der Lösungen die Reibungskoeffizienten η proportional den Ausdrücken $1/A$, die Elastizitätsmoduln γ proportional den Ausdrücken $\sqrt{A/B}$ sind.

Ein anderer Weg, Materialkonstanten zu berechnen, ergibt sich nach einer von Maxwell stammenden Vorstellung, unter der Annahme, daß das Kolloid ein Körper ist, der unter konstanter Spannung mit konstanter Deformations-Geschwindigkeit fließt und dabei elastische Energie gespeichert enthält. Nach einer neueren Theorie von Hencky¹¹⁾ muß man bei einem solchen Körper unterscheiden, ob er eine „reine Deformations-Bewegung“ ausführt (etwa wie beim Dehnen eines Gummibandes), oder ob er laminar strömt¹²⁾.

Wenn man die einfache Annahme macht, daß bei der reinen Deformations-Bewegung der bekannte Newtonsche Reibungsansatz gilt, die Spannung also der Deformations-Geschwindigkeit proportional ist, so gilt dieser einfache Zusammenhang bei laminarer Strömung nicht mehr; vielmehr ist der Reibungsansatz dann näherungsweise: $\eta \Psi = P + P^3/2 \gamma^2$. Da diese Formel mit unserem Befund übereinstimmt, kann man daraus die Konstanten η und γ berechnen. Und zwar ist: $\eta = 1/8A$ und $\gamma = \sqrt{A/3B}$. Selbstverständlich muß die Anwendbarkeit dieser einfachen Vorstellung auf unsere Substanzen erst durch weitere Experimente geprüft werden.

In der Figur 2 sind die Materialkonstanten η, γ und „Relaxationszeit“ τ ¹³⁾ = η/γ zusammengestellt. Das reine Lösungsmittel hat ein endliches $\eta = \eta_0$. Sein γ ist (praktisch) ∞ , da es unelastisch¹⁴⁾ ist; sein $\tau = 0$.

¹⁰⁾ Diese von R. Eisenschitz entwickelte Theorie erscheint demnächst an anderer Stelle.

¹¹⁾ H. Hencky, Ann. Physik [5] 2, 617 [1929].

¹²⁾ Bei einer reinen Deformations-Bewegung geht eine aus dem undeformierten Körper geschnittene gedachte Kugel in ein Ellipsoid über, dessen Achsen im Raume fest stehen, bei der laminaren Strömung in ein Ellipsoid, dessen Achsen eine dauernde Drehbewegung ausführen.

¹³⁾ Unter Relaxationszeit wird in der Maxwellschen Theorie diejenige Zeit verstanden, nach welcher die Spannung des gedehnten Körpers bei festgehaltener Dehnung auf den e-Teil (e = Basis des natürlichen Logarithmen-Systems) abgefallen ist.

¹⁴⁾ Es erscheint zuerst paradox, daß eine dünnflüssige Substanz denselben Elastizitätsmodul haben soll, wie ein starrer Körper. Indessen hat die Flüssigkeit mit dem starren Körper die gemeinsame Eigenschaft, daß sie auch unter beliebig hoher Spannung keine elastische Energie speichern kann. Ihr Unterschied drückt sich lediglich in der Relaxationszeit aus. Während der starre Körper überhaupt nicht relaxiert, relaxiert die Flüssigkeit unendlich schnell.

In ideal verdünnter Lösung wären daher $\eta - \eta_0$, $1/\gamma$ und τ proportional der Konzentration c . In Fig. 2 sind diese drei Konstanten als Funktionen der Konzentration in logarithmischem Maßstabe eingetragen. Im Gebiete der idealen Verdünnung müßten die Kurven in Gerade übergehen, welche unter 45° ansteigen.

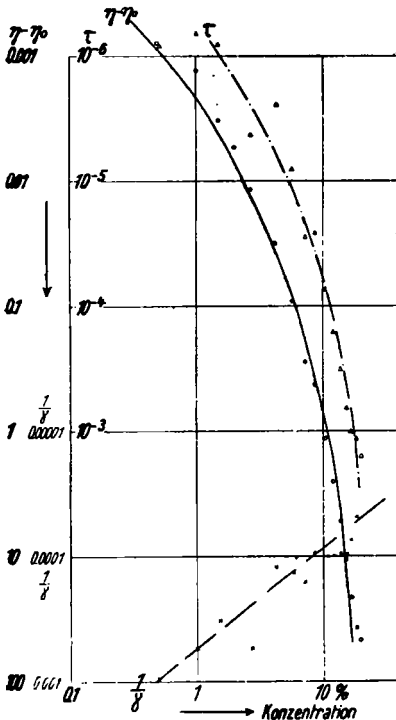


Fig. 2. Cellit in Aceton.

Denn durch Zufügen von Aceton zu trockenem Cellit steigt die elastische Dehnbarkeit. Es ergibt sich also, daß Cellit-Lösungen bis unterhalb 1% sich in bezug auf ihre Elastizität eher als „gequollener Festkörper“, als als verdünnte Lösungen beschreiben lassen. Wenn bei größerer Verdünnung das Idealgebiet erreicht werden soll, muß γ vorher ein Minimum durchlaufen. Ein solches Minimum ist ein mechanisches Kriterium für den Übergang von einem „gel-artigen“ zu einem „sol-artigen“ Zustand¹⁵⁾.

Aus den Lösungsmittel-Versuchen hat sich ergeben, daß die Materialkonstanten in verschiedenen Lösungsmitteln etwa die gleiche Konzentrations-Abhängigkeit zeigen und sich auch in ihren Absolutwerten nicht sehr stark voneinander unterscheiden. Es ist daher wahrscheinlich, daß der kolloidchemische Feinbau in allen benutzten Lösungsmitteln derselbe ist.

In dem untersuchten Konzentrations-Bereich dürfen also die gelösten Teilchen nicht als frei beweglich angesehen werden. Daher sind weder die osmotischen, noch die auf die Viscosität gegründeten Methoden zur Mole-

4. Diskussion der Ergebnisse.

Die Versuche ergeben, daß die Reibungskonstante η sehr stark konzentrations-abhängig ist; sie durchläuft 5 Zehnerpotenzen. In verd. Lösungen konvergiert sie gegen die Reibungskonstante des reinen Lösungsmittels; ihre Konzentrations-Abhängigkeit scheint in den Gang der Reibungskonstante ideal verdünnter Lösungen einzumünden.

Der Elastizitätsmodul γ ist nicht so stark konzentrations-abhängig; er ändert sich in demselben Konzentrations-Bereich etwa im Verhältnis 1 zu 20. Aus dem Diagramm geht hervor, daß er auch nicht annähernd den Gang zeigt, wie in einer ideal verdünnten Lösung, sondern daß seine Konzentrations-Abhängigkeit sogar in umgekehrter Richtung geht. Diese Konzentrations-Abhängigkeit ist am ehesten der von gequollenem Cellit zu vergleichen.

¹⁵⁾ Wenn es einen Bereich von Konzentrationen gibt, in welchem die gelösten Teilchen voneinander unabhängig bewegliche chemische Moleküle sind, kann er nur bei Konzentrationen unterhalb des Minimums von γ liegen.

kulargewichts-Bestimmung in ihnen anwendbar. Man darf auch nicht etwa den Reibungskoeffizienten dieser Lösungen und des reinen Lösungsmittels verwenden, um das Gebiet idealer Verdünnung zu interpolieren. Denn da die Konzentrations-Abhängigkeit von γ in diesem Bereich noch ihre Richtung umkehrt, besteht die Möglichkeit, daß die η_0 -c-Kurve einen Wendepunkt durchläuft und dann gegen den Nullpunkt zwar geradlinig, aber unter einem anderen Winkel, als dem interpolierten einmündet.

Es soll noch darauf hingewiesen werden, daß man aus dem Kurvenbild der Figuren unsere Schlüsse über die verdünnten Lösungen direkt ablesen kann. Die Kurve des reinen Lösungsmittels ist eine unter 45° geneigte Gerade, die der Lösungen ist bei niedrigen Schubspannungen gleichfalls unter 45° geneigt, bei größeren Schubspannungen wird die Neigung größer. Man sieht, daß bei gleicher Schubspannung die Kurven der verdünnteren Lösungen steiler verlaufen, als die der konzentrierteren. Würden die Lösungen gegen das reine Lösungsmittel konvergieren, so müßten die verdünnteren weniger steil verlaufen. Es ergibt sich also, daß man aus dem Reibungsgesetz für die laminare Strömung und seiner Abhängigkeit von der Konzentration erkennen kann, ob die untersuchten kolloiden Lösungen als ideal verdünnt angesehen werden dürfen.

Es sei uns gestattet, an dieser Stelle Hrn. Prof. K. Hess, sowie Hrn. Priv.-Doz. K. Weissenberg für die Unterstützung dieser Arbeit und wertvolle Anregungen unseren verbindlichsten Dank auszusprechen.

410. Adolf Butenandt: Über das Pregnandiol, einen neuen Sterin-Abkömmling aus Schwangeren-Harn (2. Mitteil.¹⁾; experimentell bearbeitet von F. Hildebrandt und H. Brücher).

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 25. August 1931.)

Bei der systematischen Aufarbeitung der äther-löslichen Anteile des Schwangeren-Harns konnten neben dem krystallisierten Follikel-Hormon (Progynon), einem ungesättigten Oxy-keton der Formel $C_{18}H_{22}O_2$ ²⁾, und dessen Hydrat, einem ungesättigten Triol der Formel $C_{18}H_{24}O_3$ ³⁾, eine Reihe weiterer Krystallisate dargestellt werden, unter denen das Pregnandiol, als anscheinend typisches Stoffwechselprodukt der schwangeren Frau, ein besonderes Interesse beansprucht.

Über die Darstellung des Pregnandiols und über die ersten Ergebnisse seiner Konstitutions-Ermittlung wurde vor einiger Zeit ausführlich berichtet¹⁾. Pregnandiol erwies sich als ein gesättigter, di-sekundärer Alkohol der sehr wahrscheinlichen Formel $C_{21}H_{34}(OH)_2$; es enthält 4 hydrierte Ringe im Molekül.

Das aus dem Pregnandiol leicht darstellbare Diketon $C_{21}H_{32}O_2$ geht bei energischer Behandlung mit Chromsäure in eine Keto-dicarbon-

¹⁾ 1. Mitteil.: B. 63, 659—663 [1930].

²⁾ Ztschr. physiol. Chem. 191, 140 [1930]; A. Butenandt, „Untersuchungen über das weibliche Sexual-Hormon“. Berlin 1931, Weidmannsche Buchhandlung.

³⁾ G. F. Marrian, Biochem. Journ. 24, 435, 1021 [1930]; A. Butenandt u. F. Hildebrandt, Ztschr. physiol. Chem. 199, 243 [1931].