

120. K. Hess und W. Philippoff: Über die Konzentrationsabhängigkeit der Zähigkeit bei organischen Hochpolymeren.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 16. Februar 1937.)

1) Einleitung.

Eine der auffallendsten Eigenschaften der organischen Hochpolymeren, die bei den natürlichen Vertretern wie Cellulose und Kautschuk am ausgeprägtesten ist, ist die schon bei sehr niedrigen Konzentrationen auftretende hohe Zähigkeit der Lösungen, die mit zunehmender Konzentration schnell weiter ansteigt (im extremen Fall war die Zähigkeit der Lösung einer aus naturroher Baumwolle hergestellten Nitro-cellulose 5×10^6 -fach größer als die des Lösungsmittels¹⁾, ohne daß damit nachweislich ein Grenzwert erreicht wäre).

Seit den ersten, zunächst von der Kollodiumwolle verarbeitenden Industrie ausgehenden Bestrebungen, die Zähigkeit der Lösungen zur Charakterisierung der gelösten Stoffe heranzuziehen²⁾, ist man bis in die letzte Zeit bemüht gewesen, für diese Konzentrationsabhängigkeit eine passende Formel aufzustellen. E. Berl³⁾ sowie J. Duclaux und E. Wollman⁴⁾ finden die schon seit langem von Svante Arrhenius⁵⁾ für die innere Reibung verdünnter wäßriger Lösungen einfacher Stoffe aufgestellte Exponentialfunktion

$$\eta_{rel} = a^{kc} \dots\dots\dots (1)$$

geeignet⁶⁾. Nach F. Baker⁷⁾ besteht für Nitro-cellulosen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln eine befriedigende Gültigkeit der Gleichung

$$\eta_{rel} = (1 + ac)^k \dots\dots\dots (2)$$

Später hat H. Fikentscher⁸⁾ die kompliziertere Beziehung

$$\log \eta_{rel} = (ak^2/(1 + bkc) + k) \cdot c \dots\dots\dots (3)$$

aufgestellt, die über größere Meßbereiche Gültigkeit haben soll.

Von den weiteren Vorschlägen⁹⁾ sei nur noch der von H. G. Bungenberg de Jong, H. R. Kruyt und J. Lens¹⁰⁾ hervorgehoben:

$$\log \eta_{sp}/c = a + bc, \dots\dots\dots (4)$$

der schließlich von H. Staudinger¹¹⁾ in der Form

$$\log \eta_{sp}/c = (\log \eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0} + k_{st} \cdot c \dots\dots\dots (5)$$

verwendet wird.

¹⁾ W. Philippoff u. K. Hess, Ztschr. physik. Chem. (B) **31**, 243 [1936]; vergl. auch E. W. J. Mardles, Journ. chem. Soc. London **123**, 1951 [1923].

²⁾ Bruley, Mem. Poudres **8**, 111 [1898]; Lehner, Angew. Chem. **19**, 1583 [1906]; G. Lunge, Angew. Chem. **19**, 2054 [1906]; E. Berl u. R. Klaye, Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. **2**, 381 [1907]; E. Berl, Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. **4**, 81 [1909]; C. Piest, Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. **5**, 409 [1910]; Angew. Chem. **24**, 970 [1911]; **26**, 24 [1913]; Schwarz, Ztschr. Chem. u. Ind. Kolloide **12**, 32 [1913].

³⁾ E. Berl u. R. Büttler, Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. **5**, 82 [1910].

⁴⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **27**, 414 [1920].

⁵⁾ Ztschr. physik. Chem. **1**, 287 [1887].

⁶⁾ vergl. dazu auch Sv. Arrhenius selbst in Biochem. Ztschr. **11**, 112 [1917].

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **103**, 1658 [1913]; vergl. auch E. W. J. Mardles, Journ. chem. Soc. London **123**, 1956 [1923]. ⁸⁾ Cellulosechem. **13**, 58 [1932].

⁹⁾ vergl. z. B. S. Papkov, Kunststoffe **25**, 253 [1935]; H. L. Bredée u. L. A. van Bergen, Chem. Weekbl. **30**, 225 [1933]. ¹⁰⁾ Kolloid-Beih. **36**, 441 [1932].

¹¹⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, Ztschr. physik. Chem. (B) **31**, 243 [1936].

Neben diesen empirisch ermittelten Gleichungen, denen zunächst keinerlei physikalische Bedeutung zukommt, sind zur Prüfung der in Frage stehenden Beziehungen auch Ansätze herangezogen worden, die durch theoretische Überlegungen über das Zustandekommen der Zähigkeit von Lösungen gewonnen wurden. Hierher gehört in erster Linie die Einsteinsche Formel

$$\eta_{\text{rel}} = 1 + v/V \cdot k, \dots\dots\dots (6)$$

die auf Grund einer hydrodynamischen Ableitung entwickelt worden ist¹²⁾ und die lediglich aussagt, daß durch die suspendierten Teilchen, für die nach der Ableitung Kugelform vorausgesetzt wird, die innere Reibung um einen Bruchteil wächst, der das $k = 2.5$ -fache des Gesamtvolumens des in der Volumeneinheit suspendierten Stoffes beträgt ($v =$ Volumen der suspendierten Phase, $V =$ Volumen der Flüssigkeit).

Nachdem für die Prüfung der Gleichungen zunächst nur Lösungen von Nitro-cellulose in organischen Lösungsmitteln benutzt worden waren, sind später hierfür die verschiedenartigsten Systeme herangezogen worden (wäßrige Sol-Lösungen von Schwefel, Vanadinpentoxyd¹³⁾, Proteinen, Kohlenhydraten [Cellulose, Stärke usw.], Organosole von Cellulose-estern und -Äthern, von Kautschukpräparaten der verschiedensten Art, von künstlichen Hochpolymeren, groben Suspensionen von Stärkekörnern^{13a)}, sowie schließlich grobe Suspensionen von stäbchenförmigen Körpern bekannter Abmessungen, die in interessanten Modellversuchen von Guth und Eirich¹⁴⁾ herangezogen wurden). Die Auswahl dieser Systeme erfolgte dabei im allgemeinen weniger nach systematischen Gesichtspunkten als vielmehr mehr oder weniger zufällig, etwa nach Maßgabe der Zugänglichkeit der Präparate für den betreffenden Autor oder im Rahmen anderweitiger Ziele.

In dieser Willkür und in dem oben gekennzeichneten Bestreben, den gesamten Kurvenverlauf durch eine einzige Formel zu erfassen, kommt etwas sehr Kennzeichnendes für die allgemeine Einstellung gegenüber der in Frage stehenden Erscheinung zum Ausdruck, nämlich die unbedingte und meist stillschweigend gemachte Voraussetzung, daß der Viscositäts-Konzentrations-Abhängigkeit ein vom System unabhängiger Vorgang zugrundeliegt, d. h. daß diese Abhängigkeit durch eine universelle Formel geregelt ist, während man doch zunächst erwarten sollte, daß sich bei so verschiedenartigen Systemen, wie sie oben genannt sind, von Fall zu Fall spezifische Einflüsse geltend machen sollten.

Folgt man den von den verschiedenen Autoren aus ihren Meßergebnissen gezogenen Schlüssen, so gewinnt man in der Tat den Eindruck, daß für die verschiedenen kolloiden Systeme offenbar eine sehr weitgehende Ähnlichkeit besteht, indem diese oder jene der angeführten Gleichungen in verhältnismäßig weiten Meßbereichen unabhängig vom System die Viscosität-Konzentrationsabhängigkeit befriedigend wiedergibt. Danach gestattet die Anwendung einer der Gleichungen, — und darin liegt zunächst die besondere Bedeutung

¹²⁾ A. Einstein, Ann. Physik **19**, 289 [1906]; **34**, 591 [1911]; Kolloid-Ztschr. **27**, 137 [1930]; vergl. dazu auch die von H. Fikentscher u. H. Mark (Kolloid-Ztschr. **49**, 135 [1929]) durch Berücksichtigung des Eigenvolumens der suspendierten Teilchen gegebene Verfeinerung von Gl. 6; vergl. ferner die auf Veranlassung von K. Hess durchgeführten Rechnungen von R. Eisenschütz, Ztschr. physik. Chem. (A) **158**, 78 [1931]; (A) **163**, 133 [1933].

¹³⁾ H. Gessner, Kolloid-Beih. **19**, 213 [1924].

^{13a)} F. Hatschek u. R. S. Jane, Kolloid-Ztschr. **39**, 300 [1926].

¹⁴⁾ F. Eirich, H. Margaretha u. M. Bunzl, Kolloid-Ztschr. **75**, 20 [1936].

dieser Betrachtungsweise — verschiedene Präparate bzw. die Wirkung von irgendwelchen Einflüssen auf die Präparate durch eine einzige konzentrationsunabhängige Konstante zu charakterisieren („spezifische Viscositätskonstante“ von Arrhenius, „Eigenviscosität“ nach Fikentscher).

Es ist durchaus verständlich, wenn man sich bei der Anwendung der Gleichungen zunächst nur mit verhältnismäßig groben Näherungen begnügt und Abweichungen von 10 bis 20% und darüber in Kauf genommen hat. Die Ansprüche an derartige Darstellungen wachsen aber in dem Maße, als versucht wird, über den rein empirischen Charakter des ganzen Verfahrens hinaus der Beziehung zwischen Zähigkeit und Konzentration theoretische Vorstellungen zugrunde zu legen, indem man aus der Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit durch eine verhältnismäßig einfache Gleichung auf eine scheinbare Unabhängigkeit der Beziehung vom chemischen Charakter des Systems schließt und den zugrundeliegenden Vorgang mit einer einzigen Größe, nämlich dem Molekulargewicht oder, besser gesagt, der Teilchengröße in Zusammenhang bringt.

Es ist zur Genüge bekannt, daß die eingehendere Nachprüfung eines derartigen Zusammenhangs bisher in verschiedener Hinsicht unbefriedigend geblieben ist. Wenn auch im großen und ganzen die Zähigkeit mit der Teilchengröße symbar geht, so mehren sich doch die Beispiele, bei denen gerade in den Bereichen niedrigster Konzentration, in denen aus allgemein anerkannten Gründen die bekannten Lösungsgesetze in erster Linie gelten sollten, beträchtliche Abweichungen zwischen dem Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit der Zähigkeit und der des osmotischen Druckes auftreten¹⁵⁾. Im besonderen haben sehr exakte Messungen dieser Größe durch isotherme Destillation bewiesen¹⁶⁾, daß bei den Hochpolymeren die Lösungszustände in bezug auf die Molekülgröße in Abhängigkeit von der Konzentration wesentlich komplizierter liegen können als bei Annahme einer einfachen Beziehung von Zähigkeit und Molekülgröße vorausgesetzt wird. Schließlich hat auch die gedankliche Analyse des in Frage stehenden Zusammenhangs zu Funktionen geführt, die mit den Beobachtungen nicht in Übereinstimmung stehen¹⁷⁾.

Es schien uns wünschenswert, die Abhängigkeit der Viscosität von der Konzentration erneut zu prüfen und dabei die Ansprüche an die Gültigkeit einer derartigen ausschließlich experimentellen Formel zu erhöhen.

Im folgenden wird zunächst untersucht, wie weit bei Annahme einer vernünftigen Fehlergrenze die vorgeschlagenen Formeln bisher befriedigen.

2) Über den Gültigkeitsbereich der bekannten Formeln für die Konzentrationsabhängigkeit der Zähigkeit.

Bereits aus den kritischen Bemerkungen, die bei Aufstellung neuer Gleichungen über ältere Vorschläge gemacht worden sind, kann man folgern, daß die Verhältnisse nicht so einfach liegen, wie es auf den ersten Blick den

¹⁵⁾ R. O. Herzog u. H. M. Spurlin, *Ztschr. physik. Chem.*, Bodenstein-Festband, S. 239 [1931]; R. Obogi u. E. Broda, *Kolloid-Ztschr.* **69**, 172 [1934]; H. Staudinger, W. Kern u. I. I. Herrera, *B.* **68**, 2346 [1935]; H. Staudinger u. G. V. Schultz, *B.* **68**, 2320 [1935]; M. Ulmann u. K. Hess, *B.* **69**, 1426 [1936].

¹⁶⁾ K. Hess u. M. Ulmann, *B.* **67**, 2131 [1934]; M. Ulmann, *B.* **68**, 134, 1217 [1935]; **69**, 1442 [1936]; K. Hess u. M. Ulmann, *B.* **69**, 1448 [1936].

¹⁷⁾ R. Eisenschitz, *Ztschr. physik. Chem. (A)* **158**, 78 [1931]; (A) **163**, 133 [1933]; W. Kuhn, *Ztschr. physik. Chem. (A)* **161**, 427 [1932].

Eindruck macht und wie man es auch in zusammenfassenden Darstellungen des Gebietes für die Gültigkeit einer Universalformel oft dargestellt findet. Während z. B. E. Berl und R. Bütler¹⁸⁾ (nitrierte Stärke in Aceton) sowie später vor allen Dingen H. Staudinger¹⁹⁾ die Arrheniussche Gleichung für Organosole erfolgreich verwenden, finden andere Autoren beträchtliche Abweichungen. Nach H. G. Bungenberg de Jong, H. R. Kruyt und J. Lens²⁰⁾ ergeben Hydrosole von Gummi arabicum und Gelatine in den Gebieten kleiner Konzentrationen große Abweichungen für diese Gleichung. H. Fikentscher²¹⁾ gibt an, daß die Gleichung zwar bei den niederviscosen Kolloiden einigermaßen befriedigt, bei hochviscosen Produkten wie Kautschuk in Benzol, Nitro-cellulose in Aceton, Polyvinylacetat in Benzol usw. (1 bis 17-proz. Lösungen) aber zu „außerordentlich großen Abweichungen“ führt. E. W. J. Mardles²²⁾ gibt an, daß die Bakersche Formel, für die Baker selbst bei Nitrocellulose-Lösungen gute Übereinstimmung findet, bei Cellulose-acetat im Gebiet niedriger Konzentrationen gilt, über weitere Bereiche hinweg aber versagt.

Auch die Verwendung der physikalisch begründeten Gleichungen wird verschieden beurteilt. Während H. Fikentscher und H. Mark²³⁾ bei hochviscosen Nitro-cellulosen in Butylacetat im Gebiet niedrigster Konzentrationen und H. Staudinger bei Paraffinen und künstlichen Hochpolymeren noch ziemlich gute Übereinstimmung mit der Formel von Einstein annehmen, weisen Bungenberg, Kruyt und Lens²⁴⁾ daraufhin, daß die Übereinstimmung in diesen Fällen „außergewöhnlich schlecht“ ist.

Prüft man an einigen Beispielen, in welchem Umfang in den bisher untersuchten Fällen die Darstellung verschiedener Systeme durch eine einzige Beziehung in Betracht kommt, dann ergibt sich folgendes. Aus den in Tab. 1 zusammengestellten Ergebnissen der holländischen Forscher geht hervor, daß in verschiedenen Systemen doch nur eine begrenzte Gültigkeit von Gl. 4 besteht. Nimmt man entsprechend einer bei Viscositätsmessungen praktisch zu erfüllenden Genauigkeit der Bestimmung von 0.1 bis 0.2% Abweichungen der beobachteten Werte von denen der Rechnung in Höhe von $\pm 3\%$ noch als befriedigend an, so fallen mit einer Ausnahme (Nr. 2 in Tab. 1) die hydrophilen Sole stark aus dem Rahmen dieser Forderung heraus. Nur für Gelatinesol (Nr. 2) ist die Gleichung im Gebiet der mittleren Konzentrationen (1.1 bis 16%) befriedigend erfüllt. Auch für die Organosole (man vergl. Beispiele Nr. 5, 7/11, 13, 14, 18 und 21 in Tab. 1) wird man im Falle genügend großer Meßbereiche Gl. 4 kaum als erfüllt ansehen können²⁵⁾. Auch die von H. Staudinger und W. Heuer²⁶⁾ neuerdings

¹⁸⁾ E. Berl u. R. Bütler, Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. **5**, 82 [1910].

¹⁹⁾ vergl. besonders B. **62**, 241, 2921 [1929] (Paraffine und Polystyrole); B. **60**, 1782 [1927] (Polyvinylacetate); B. **62**, 2395 [1929] (Polyäthylenoxyde); Helv. chim. Acta **12**, 934 [1929] (Polyindenc); Helv. chim. Acta **12**, 972 [1929] (Polyäthylanole).

²⁰⁾ Kolloid-Beih. **36**, 451 [1932].

²¹⁾ Cellulosechem. **13**, 61 [1932].

²²⁾ Journ. chem. Soc. London **123**, 1951 [1923].

²³⁾ Kolloid-Ztschr. **49**, 138 [1929]; vergl. auch bei E. Guth u. H. Mark in Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **12**, 121 [1933].

²⁴⁾ Kolloid-Beih. **36**, 451 [1932].

²⁵⁾ Bei den Beispielen Nr. 12, 15, 16, 17 und 19 der Tab. 1 sind die Meßbereiche nur klein (0.25 bis höchstens 2%).

²⁶⁾ Ztschr. physik. Chem. (A) **171**, 169 [1934]; vergl. auch H. Staudinger, „Hochmolekulare Verbindungen“, J. Springer, Berlin 1932, S. 172.

Tabelle 1. Meßbereich und Abweichung für $\log \eta_{sp}/c = a + b \cdot c$ (Gl. 4) bei verschiedenen Systemen.

Nr.	Autor der Messungen	Untersuchtes System	Konz. in g/100 ccm Sol	Abweichung in % des ber. Wertes
1	H. G. Bungenberg, de Jong, H. R. Kruyt u. J. Lens (1)	Gummi arabicum-Sol (Elektrolytzusatz)	0.68—31.1	+10 — 9
2		Gelatine-Sol (p_{II} 4.35)	1.12—16.66	÷ 2 — 4
3	F. Bottazzi und D'Erico (2) ...	Glykogen-Sol	20—45	+40 — 1
4	H. Chick u. C. J. Marten (3)	Casein-Sol (Lauge als Peptisator)	4.35—9.39	+30 — 1
5	F. Kirchhof (4) ..	Kautschuk-Sol in Benzin	0.5—3	÷ 6
6		Benzol	0.5—3	— 4
7		Chloroform	0.5—3	+ 7
8		Tetrachlorkohlenstoff	0.5—3	+ 9
9		Tetrachloräthan	0.5—3	+ 8
10	E. Berl u. R. Bütler (5)	Nitro-stärke (Aceton)	1—5	sehr starke Abweichungen
	H. Fikentscher u. H. Mark (6) ...	Nitro-cellulose „mittelviscos“; in Butylacetat	0.1—1.0	+ 8 —10
11		„dick“; in Butylacetat	0.05—1.0	+ 2 — 3
12		Nitro-Baumwolle in Butylacetat	0.025—0.4	÷13
13	H. Staudinger (7)	Polystyrole Polymeris.-Temp. 240°	0.25—2.0	+ 9 — 2
14		Temp. 190°	0.25—2.0	+ 1 — 3
15		Temp. 160°	0.25—1.5	0 — 2
16		Temp. 130°	0.25—1.0	— 1
17		Temp. 115°	0.125—2.0	+10 —14
18		Temp. 75°	0.1—0.75	+ 3
19		Raum-Temp.	0.1—0.5	+ 6
20		Raum-Temp.	0.1—0.5	— 5 +21

(1) Kolloid-Beih. **36**, 441 [1932].(2) Pflügers Arch. **115**, 359 [1906].(3) Kolloid-Ztschr. **11**, 102 [1912].(4) Kolloid-Ztschr. **15**, 30 [1914].(5) Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. **5**, 82 [1910].(6) Kolloid-Ztschr. **49**, 135 [1929].(7) B. **62**, 241, 2921 [1929].

angegebenen Beispiele für Polystyrole ergeben nur eine beschränkte Gültigkeit für Gl. 4 bzw. der mit ihr identischen Gl. 5. Es fällt dabei auf, daß bei mehreren Präparaten in den verdünnteren Gebieten (~ 0.5 bis 2.5%) die K_{st} -Konstante sehr stark abweicht, während über 2.5% bis zum Teil recht hohen Konzentrationen (20%) eine beachtenswerte Konstanz für k_{st} festzustellen ist.

Das von H. Fikentscher in seiner Untersuchung über Organosole beigebrachte reichhaltige Versuchsmaterial ist in Tab. 2 wiedergegeben und erscheint besonders lehrreich. Nimmt man auch hier eine Abweichung von $\pm 3\%$ noch als befriedigend für die Gültigkeit von Gl. 3 an, so trifft diese Gleichung für die Beispiele Nr. 2, 4, 5 (oberhalb 0.4%), 6, 7, 11 und 12/17 zu. In der Mehrzahl dieser Fälle handelt es sich um Konzentrationsgebiete oberhalb 1 bis 2% und darüber. In den übrigen Fällen, in denen vom Autor Gebiete tieferer Konzentrationen berücksichtigt worden sind, sind die Abweichungen (meist ein Gang) so beträchtlich (vergl. Beispiele Nr. 1, 3, 5, 8/10 und 18 in Tab. 2), daß für diese Fälle von einer Gültigkeit der Gl. 3 keine Rede sein kann.

Tabelle 2. Meßbereich und Abweichung für $\log \eta_{rel} = (ak^2/(1 + bkc) + k) \cdot c$ (Gl. 3) bei verschiedenen Systemen (Fikentscher).

Nr.	Untersuchtes System	Konz. in g/100 ccm Sol	Zu- oder Abnahme in %	Mittlere Schwankung
1	Nitro-cellulose „mittel“ viscos in Butylacetat.....	0.05—1.0	103→112 +8.7	95.0—93.7 ± 0.68
2	in Aceton.....	1—6		
3	in Glykol-monoäthyläther Nitro-cellulose „dünn“ viscos	0.5—5	94.6→90.2 —4.5	
4	in Butylacetat.....	1—12		60.4—63.0 ± 2.1
5	in Aceton.....	0.05—0.3	62.0→50.6 —18.4	55.4—54.2 ± 1.1 58.7—56.0 ± 2.3
6	in Glykol-monoäthyläther Acetyl-cellulose	1—10		
7	in Aceton (91%)..... Äthyl-cellulose	2—14		91.6—92 ± 0.2
8	in Benzylalkohol..... Ramiefaser	0.5—2.5	89.7→86.3 —3.8	
9	in Kupferoxydammoniak Krepe-Kautschuk	0.5—1.5	155→147 —5.1	
10	in Chlorbenzol..... Brom-Kautschuk	0.5—2.0	165→156 —5.5	
11	in Chlorbenzol..... Polyvinylacetat	1—2.5		91.0—91.4 ± 0.2
12	in Aceton.....	6—15		42.7—42.0 ± 0.8
13	in Butylacetat.....	6—15		40.4 42.1 ± 2
14	in Benzol.....	6—15		41.9—42.2 ± 0.35
15	in Chlorbenzol.....	6—15		43.0—43.6 ± 0.7
16	in Dioxan.....	6—15		42.9—44.3 ± 1.6
17	in Anisol..... Kolophonium	6—15		43.4—44.4 ± 1.1
18	in Benzol.....	6—15	7.7→8.5 +10.4	

Bezüglich der Arrheniusschen Gleichung (1) besteht heute die durchweg einmütige Auffassung, daß diese kaum einen Fall auf dem Gebiet der Hochpolymeren befriedigend erfaßt. Besonders eindrucksvoll bestätigt sich dies an den unlängst von Vl. Z. Daneš²⁷⁾ auf Veranlassung von Wo. Ostwald durchgeführten sehr exakten Messungen an Polystyrolen. Über ein Konzentrationsgebiet von etwa 0.008 bis 9% fällt bei den verschiedenen Polystyrolen die spezif. Viscositätskonstante k (Gl. 1) um 6.5 bzw. 43% (!).

Die Potenzformel von Baker (Gl. 2) zeigt, entspr. Tab. 3, für verhältnismäßig niedrige Konzentrationsbereiche eine befriedigende Gültigkeit (vergl. aber S. 6 die Erfahrungen von Mardles bei höheren Konzentrationen).

Tabelle 3. Meßbereich und Abweichung für $\eta_{rel} = (1 + ac)^k$ (Gl. 2) bei verschiedenen Systemen (25°) (Baker).

Nr.	System	Konz. in g/100 ccm Sol	Abweichung in % des ber. Wertes
1	Nitro-cellulose-Aceton (11.85 % N, leicht löslich)	0.22—3.87	±1
2	Nitro-cellulose (12.38 % N, sehr leicht löslich)	0.30—4.44	±0.5
3	Schießbaumwolle (12.98 % N)	0.24—2.37	±0.3
4	Spreng-Nitro-cellulose-Äthylacetat	0.13—1.5	±0.3

Zusammenfassend ergibt sich aus den herangezogenen Beispielen, daß eine Gültigkeit einer einzigen Funktion in der Mehrzahl der Fälle tatsächlich nur für beschränkte Konzentrationsbereiche besteht, indem namentlich das Gebiet niedrigster Konzentrationen herausfällt und daß eine Gültigkeit für verschiedene Systeme nur in sehr verschiedenem Maße zutrifft.

Nun ist zu berücksichtigen, daß durch Exponentialfunktionen der angegebenen Art zumal bei größeren Fehlergrenzen mittlere Kurvenstücke leicht angenähert werden können und daß sich durch zwei Konstanten und einen Logarithmus schließlich jede derartige Kurve wiedergeben läßt²⁸⁾. Ein einigermaßen zutreffendes Bild über die Frage, wieweit sich die erörterte Abhängigkeit in kolloiden Systemen durch eine universell geltende Formel wiedergeben läßt, wird man daher nur gewinnen, wenn man bei Heranziehung zahlreicher und verschiedenartiger Systeme sowie bei hoher Meßgenauigkeit möglichst weite Konzentrationsbereiche vergleicht. Da diese Voraussetzungen in den bisher beschriebenen Fällen nur teilweise erfüllt sind, mußten neue Messungen durchgeführt werden. Für einen Überblick über möglichst zahlreiche und verschiedenartige Systeme konnte aber nicht ganz auf die Heranziehung anderweitiger, in bezug auf die Meßgenauigkeit von uns nicht immer gleich gut zu beurteilender Versuche verzichtet werden. Im folgenden wird dementsprechend zunächst an bekannten und neuen Messungen gezeigt, daß in einer Abänderung der Bakerschen Gleichung die bisher weitestgehende Möglichkeit zur Wiedergabe der Konzentrations-Viscositäts-Abhängigkeit besteht. Daneben werden Fälle beschrieben, bei denen auch diese Gleichung versagt. Anschließend wird die gefundene Gleichung auch mit den Modellversuchen von Guth und Förlisch (Suspension dünner Stäbchen

²⁷⁾ Kolloid-Ztschr. **73**, 134 [1935].

²⁸⁾ hierauf weisen auch Kruyt und seine Mitarbb. mit Recht hin.

bekannter Abmessungen) in Beziehung gebracht und zum Schluß erörtert, inwieweit Verallgemeinerungen möglich und theoretische Begründungen für diese Eigenschaft kolloider Systeme gesichert erscheinen.

3) Auswahl der geeignetsten Formel für die Konzentrations-Abhängigkeit der Viscosität.

a) Wahl der benutzten Größen; η_0 : In vorangehenden Mitteilungen²⁹⁾ ist gezeigt worden, daß die Eigenschaften von Lösungen strukturviscoser Stoffe zweckmäßig auf mindestens drei Materialkonstanten zurückgeführt werden können, nämlich auf η_0 , die Viscosität bei kleinen Schubspannungen, auf η_x , die Viscosität bei sehr großen Schubspannungen, und auf γ , den Elastizitätsmodul. Außerdem ist gezeigt worden, daß für Stoffe, die als „nicht-Newtonsche Flüssigkeiten“ die Fähigkeit des stationären laminaren Fließens aufweisen, η_0 die Trägerin der spezifischen kolloiden Eigenschaften ist. Bevor man zur Untersuchung der Konzentrations-Abhängigkeit der Viscosität derartiger Stoffe übergeht, ist daher festzustellen, welche Größen miteinander in Zusammenhang gebracht werden sollen.

Wie eingehende Untersuchungen gezeigt haben, entspricht η_0 dem Wesen nach der normalen, d. h. schubspannungsunabhängigen Viscosität von Lösungen einfacher Stoffe, wie z. B. der einer Rohrzucker-Wasser-Lösung. η_0 ist dementsprechend wie alle Viscositäten aus Messungen bei laminarer stationärer Strömung zu berechnen. Im Falle von Stoffen, die schon bei sehr geringer Konzentration hochviscose Lösungen geben, ist η_0 unbedingt aus einer in passendem Meßbereich aufgenommenen Fließkurve zu entnehmen, wobei es sich aus experimentellen Gründen als zweckmäßig erweist, die Fließkurve im logarithmischen Maßstabe anzugeben. Bei technischen Cellulose- und Kautschuk-Präparaten ist die Messung von η_0 bei den gebräuchlichen Viscosimetern, etwa nach Wi. Ostwald, bei einer Schubspannung von etwa 10 dyn/cm ohne weiteres möglich, da die Strukturviscosität erfahrungsgemäß erst bei höheren Schubspannungen bemerkbar wird und außerdem bei den gebräuchlichen Konzentrationen bis zu 1% die Strukturviscosität ohnehin meist nur schwach ausgeprägt ist.

Konzentration: Die zweite in Frage kommende Größe ist die Konzentration. Im Sinne der mathematischen Theorie, die die Viscosität der Kolloide auf die Behinderung der Strömung des Lösungsmittels zurückführt, muß die Konzentration in Volumteilen der dispersen Phase angegeben werden (ccm gelöstes Kolloid/ccm Lösung). Da beim Auflösen der in Frage stehenden Stoffe sicher mit der Bindung von Lösungsmittel durch die gelöste Substanz gerechnet werden muß (Verbindungsbildung, Solvatation), kann man nicht das Volumen der dispersen Phase aus der Dichte des Lösungsmittels und dem spezifischen Gewicht des trocknen Kolloids berechnen. Man kann also in dieser Weise die theoretisch richtige Konzentration überhaupt nicht angeben und muß sich auf eine andere bequem meßbare Größe beschränken.

Die meist benutzte Konzentrationsangabe ist die in Volumprozenten (g Kolloid/100 ccm Lösung). Man setzt also das Volumen der dispersen Phase proportional dem eingewogenen Gewicht. Diese Art der Konzentrationsangabe hat aber den Nachteil, daß sich bei Messungen in einem größeren

²⁹⁾ W. Philippoff u. K. Hess, Ztschr. physik. Chem. (B) **31**, 237 [1936]; W. Philippoff, Cellulosechem. **16**, 57 [1936].

Temperaturgebiet die Konzentration ändert, worauf in letzter Zeit K. H. Meyer und A. v. d. Wyk³⁰⁾ hingewiesen haben. Abgesehen davon, daß bei dieser Art der Konzentrationsangabe Werte über 100% vorkommen können, kann dies besonders beim Vergleich von Lösungen derselben Substanz in Lösungsmitteln verschiedener Dichte sehr störend wirken. Außerdem ist die Konzentrationsangabe in Vol.-% keine dimensionslose Zahl, sondern hat die Dimension g/ccm.

Staudinger gibt bekanntlich auf Grund seiner Auffassung die Konzentration in Grundmole/Liter an. Da man diese Angabe indes zweckmäßig nur im Zusammenhang mit der Vorstellung der Wirkung von Makromolekülen gebrauchen kann und man zudem bei chemisch schlecht definierten Substanzen dieses Grundmolekulargewicht vielfach gar nicht sicher kennt, empfiehlt sich diese Darstellung zunächst nicht.

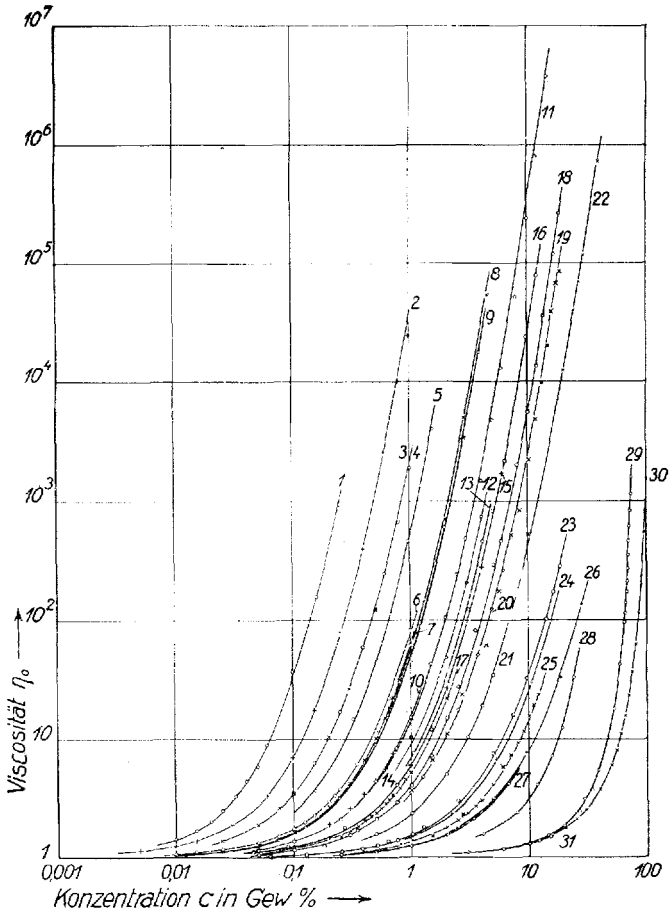
Am zweckmäßigsten dürfte die bei physikalischen Messungen gebräuchlichste dimensionslose Angabe in Gewichtsprozenten (g Kolloid/100 g Lösung) sein, die experimentell beliebig genau erfolgen kann und die z. B. bei Temperaturänderungen oder bei undefinierten Gemischen unbedingte Vorteile bietet. Außerdem ergibt sich bei 100% ein für alle Stoffe und Lösungsmittel gemeinsamer Grenzwert. Man kann einwenden, daß dann unter Umständen eine gleiche Anzahl Teilchen eines Kolloids in sehr verschiedenen Volumina Lösungsmittel verschiedener Dichte vorhanden sein können, während dies bei der Angabe in Volumprozenten nicht der Fall wäre. Dieser Einwand hat aber keine praktische Bedeutung, da sich bei unseren Messungen auch bei den größten Konzentrationsbereichen die Angabe in Gewichtsprozent bestens bewährt hat und sich außerdem mit Hilfe der bekannten Dichte der Lösung eine Umrechnung der Materialkonstanten von Gewichtsprozenten in Volumprozent jederzeit durch die als gültig erwiesene³¹⁾ Beziehung $c_g = c_{vol}/d$ vornehmen läßt. Fehlerberechnung vergl. erst unter c.

b) Versuchsergebnisse: In Abbild. 1 (vergl. auch Tab. 4) ist unter Berücksichtigung der vorangehenden Ausführungen eine größere Zahl von Konzentrations-Viscositätskurven zusammengestellt, deren Unterlagen entweder eigenen Messungen entstammen oder dem Schrifttum entnommen wurden, und wobei möglichst weite Konzentrationsbereiche berücksichtigt wurden. Es sei besonders hervorgehoben, daß einige dieser Kurven aus Messungen an sehr stark schubspannungsabhängigen Stoffen gewonnen worden sind, während andere Kurven den Messungen an weniger schubspannungsabhängigen Stoffen, z. B. im Falle der Versuche von Fikentscher, zugrunde liegen. Es wird hier zum ersten Male versucht, eine gemeinsame Funktion für die Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität für anscheinend normale bzw. nur schwach schubspannungsabhängige und extrem anomale Lösungen zu finden, während bisher alle Autoren ausdrücklich den strukturviscosen Lösungen eine Sonderstellung einberaunt haben. Daß unser Vorgehen indes begründet ist, haben die Versuche von Philippoff und Hess³²⁾ gezeigt, bei denen die Eigenschaften von Nitro-cellulosen verschiedener Vorbehandlung

³⁰⁾ Kolloid-Ztschr. **76**, 278 [1936].

³¹⁾ C. Trogus u. W. Kumichel, Cellulosechem. **17**, 97 [1936]. Über weitere hier durchgeführte Nachprüfungen an anderen Cellulose-Systemen wird gelegentlich in anderem Zusammenhang berichtet.

³²⁾ W. Philippoff u. K. Hess, Ztschr. physik. Chem. (B) **31**, 237 [1936].



Abbild. 1. Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität η_0 bei verschiedenen Systemen; Bezeichnung entsprechend Tab. 4.

einen stetigen Übergang zwischen dem anomalsten Präparat und der niedrigst-viscosen Kollodiumwolle bilden.

Zunächst ist schon bei flüchtiger Betrachtung ersichtlich, daß für die angeführten Beispiele die Kurven aus der Parallelverschiebung einer und derselben Kurve ineinander übergeführt werden können. Für den verwendeten doppeltlogarithmischen Maßstab bedeutet dies, daß nur eine der Konzentration proportionale Größe geändert wird, während die Konzentrationsfunktion für alle diese untersuchten Systeme dieselbe geblieben ist.

Die Tatsache, daß nur *eine* konstante Größe geändert wird, macht die Anwendung einer einkonstantigen Konzentrationsformel möglich. Es hat sich ergeben, daß hierfür die mit dem konstanten Exponenten 8 versehene Formel nach Baker (vergl. Gl. 2) vorzugsweise in Frage kommt:

$$\eta_{rel} = (1 + ([\eta]/8)c)^8 \dots\dots\dots (7)$$

Eine anschauliche Bedeutung erhält die Größe $[\eta]$, wenn man kleine Viscositäten betrachtet. Durch Reihenentwicklung ergibt sich

$$\eta_{rel} = 1 + [\eta] c \dots\dots\dots (8)$$

Tabelle 4. Erläuterungen zu den Kurven in Abb. 1.

Nr.	Beobachter	Präparat	Lösungs- mittel	c ₀	[η]
1	Philippoff	Trinitro-Baumwolle I (1)	Butylacetat	0.195	41
2	Philippoff	Trinitro-Ramie I (1)	Amylacetat	0.35	23
3	Philippoff	Trinitro-Ramie II (1)	Amylacetat	0.58	13.8
4	Fikentscher (2)	Nitro-Baumwolle	Butylacetat	0.58	13.8
5	Baker (3)	Kollodiumwolle (11.85% N)	Äther-Ben- zylalkohol	1.03	7.8
6	Philippoff	Trinitro-Ramie VII (1)	Butylacetat	1.32	6.1
7	Fikentscher	Nitro-cellulose (dick)	Butylacetat	1.40	5.7
8	Baker	Kollodiumwolle(11.85% N)	Aceton	1.55	5.16
9	Philippoff (2a)	Sheetkautschuk (roh)	Toluol	1.60	5.0
10	Fikentscher	Crepekautschuk I	Chlorbenzol	2.45	3.26
11	Philippoff	Kollodiumwolle E 1978 (4)	Butylacetat	2.60	3.1
12	Fikentscher	Zellstoff	Kupfer- ammin	3.10	2.6
13	Staudinger (5)	Polystyrol (unfraktioniert)	Benzol	3.70	2.15
14	Staudinger (6)	Acetyl-cellulose	<i>m</i> -Kresol	3.80	2.10
15	Fikentscher	Nitro-cellulose (mittel)	Butylacetat	3.90	2.05
16	Philippoff	Sheetkautschuk II	Toluol	3.90	2.05
17	Philippoff	Cellit I	Eisessig	4.15	1.92
18	Philippoff (7)	Cellit I	Dioxan	5.00	1.60
19	Eisenschitz (8)	Cellit L	Aceton	5.65	1.42
20	Fikentscher	Nitro-cellulose (mittel)	Aceton	5.65	1.42
21	Fikentscher	Benzyl-cellulose	Cyclohexanon	8.80	0.91
22	Abernethy (9)	Kautschuk (totgewalzt)	Toluol	9.0	0.88
23	Fikentscher	Nitro-cellulose (dünn)	Aceton	17.5	0.46
24	Lens (10)	Gelatine	Wasser	20.0	0.40
25	Bogue (11)	Gelatine	Wasser	25.0	0.32
26	Lens	Gummi arabicum- Bariumchlorid	Wasser	33.0	0.24
27	Hess-Sakurada (12)	Biosan-acetat (unrein)	Chloroform	37.0	0.215
28	Hess-Rabinowitsch (13)	Grenzextrin-acetat 2	Eisessig	96.0	0.084
29	nach Landolt- Börnstein	Rohrzucker	Wasser	320.0	0.025
30	Sheely (14)	Glycerin	Wasser	320.0	0.025
31	Sakurada (15)	Cellobiose-acetat	Ameisensäure	290.0	0.0276

(1) Die Bezeichnungen I, II, VII entspr. der bei W. Philippoff u. K. Hess (Ztschr. physik. Chem. (B) **31**, 248 [1935]) angegebenen Vorbehandlung und Nitrirung (vergl. auch K. Hess, C. Trogus, L. Akim u. I. Sakurada, B. **64**, 412 [1931]).

(2) Cellulosechem. **13**, 50, 71 [1932]. (2a) Kautschuk **12**, 124 [1936].

(3) Journ. chem. Soc. London **103**, 1653 [1913].

(4) Nitro-Baumwolle (Wolff & Co., Walsrode) nicht nachbehandelt.

(5) Kolloid-Ztschr. **51**, 71 [1930].

(6) Die hochmolekularen organischen Verbindungen [1932].

(7) Physik. Ztschr. **35**, 900 [1934].

(8) R. Eisenschitz u. B. Rabinowitsch, B. **64**, 2522 [1931].

(9) India Rubber Journ. **70**, 11 [1925].

(10) H. G. Bungenberg de Jong, H. R. Kruyt u. J. Lens, Kolloid-Beih. **36**, 429 [1932]. (11) Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 764 [1921].

(12) B. **64**, 1180 [1931].

(13) B. **65**, 1409 [1932].

(14) Ind. engin. Chem. **24**, 1060 [1932].

(15) I. Sakurada u. M. Taniguchi, Kolloid-Ztschr. **63**, 169 [1933].

$[\eta]$ entspricht also der Größe η_{sp}/c von Staudinger³³⁾, allerdings mit anderer Konzentrationsangabe, sowie der Bezeichnung von Kraemer und Lansing:

$$[\eta] = \lim (\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0} \dots \dots \dots (9)$$

Die Größe $[\eta]$ läßt sich also wie ersichtlich voraussetzungsrei auf Grund der erwiesenen Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit Gl. 7 für beliebige Systeme berechnen und kann auch leicht in die anderen gebräuchlichen Konstanten, zweckmäßig entsprechend Gl. 10, umgerechnet werden.

$$[\eta] = 8/c (\sqrt[8]{\eta_{rel}} - 1) \dots \dots \dots (10)$$

In Tab. 5 sind die Abweichungen von $[\eta]$ der Gl. 7 in % von den beobachteten Werten für eine größere Zahl von Beispielen angegeben. Die Abweichung entspricht im Durchschnitt $\pm 3\%$ und weniger. Bei einigen Beispielen (Nr. 10, 25, 29) ist die Abweichung etwas größer. Diese Beispiele wurden aber trotzdem mit in die Tabelle aufgenommen, weil wohl angesichts des großen Konzentrationsbereiches und der erheblichen Viscositätssteigerung in diesem Bereich die Gleichung auch in diesen Fällen praktisch als erfüllt angesehen werden darf.

In vielen Fällen, besonders für orientierende Vergleiche, ist es zweckmäßig, die Konstante $[\eta]$ auf graphischem Wege zu bestimmen. Hierbei ist die Fehlergrenze der Ablesung zwar etwa $\pm 1\%$, man kann aber dadurch die Übereinstimmung der Meßwerte mit der theoretisch berechneten Kurve besser beurteilen und nach Augenmaß leicht interpolieren.

Zu diesem Zweck wird Gl. 7 zu Gl. 11 umgeformt

$$[\eta]_{rel} = (1 + c/c_0)^8, \dots \dots \dots (11)$$

wobei also $8/c_0 = [\eta]$. Werden die Meßwerte in doppelt-logarithmischem Maßstabe als Funktion der Konzentration aufgetragen, so kann man die Modellkurve $\eta = f(c/c_0)$ auf der Konzentrationsachse so lange verschoben, bis die Punkte in bester Näherung erfaßt werden. Dabei muß stets die Abszissenachse der Modellkurve mit $\eta_{rel} = 1$ übereinstimmen. Auf der c-Achse läßt sich der Wert für $c/c_0 = 1$ oder umgekehrt diejenige Konzentration abgreifen, die $\eta_{rel} = 256$ entspricht und daraus $[\eta]$ berechnen.

Tab. 4 enthält neben den Werten von $[\eta]$ auch die in dieser Weise ermittelten Werte von c_0 für die einzelnen Kurven.

c) Fehlerberechnung: Wie aus den Versuchstabellen hervorgeht, ist mit einem mittleren Fehler von $\pm 3\%$ gerechnet worden. Im folgenden werden, ähnlich wie es kürzlich K. H. Meyer und A. van der Wyk³⁴⁾ für niedrige Viscositätswerte angegeben haben, die Grenzen der Viscositätsmessung ermittelt, bei denen unter den gegebenen experimentellen Bedingungen die Bestimmung von $[\eta]$ mit einer Fehlergrenze von 3% für einen großen Viscositätsbereich möglich ist.

Zunächst wird die mathematische Fehlerberechnung durchgeführt, indem Gl. 10 total differenziert und der erhaltene Differentialquotient durch die Meßgröße geteilt wird.

$$\begin{aligned} [\eta] &= 8/c (\sqrt[8]{\eta_{rel}} - 1) \\ d[\eta] &= 8/c \cdot 1/8 \cdot \eta_{rel}^{-7/8} \\ d[\eta]/[\eta] &= 1/8 \cdot d\eta_{rel}/\eta_{rel} \cdot 1/(1 - \eta_{rel}^{-1/8}) \dots \dots \dots (12) \end{aligned}$$

³³⁾ Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin 1932.

³⁴⁾ Kolloid-Ztschr. 76, 278 [1936].

Tabelle 5. Meßbereich und Abweichung für $[\eta]$ (Gl. 7) bei verschiedenen Systemen (Raumtemperatur).

Nr.	Beobachter	System	c	η_{rel}	$[\eta]$	Ab- weichung in % des ber. Wertes
Nitro-cellulose						
1	Philippoff	12.0% N (1), Butylacetat	0.05—1.5	1—4.10 ⁶	3.1	±3
2	Baker	12.38% N, Aceton (25°)	0.38—5.5	1—2.10 ³	2.43	±3
3	Baker	12.98% N, Aceton (25°)	0.3—3	1—3.10 ²	2.91	±3
4	Baker	11.85% N, Aceton (25°)	0.3—5	1—5.10 ⁴	5.16	±3
5	Baker	11.85% N, Äthylformiat	0.4—1.6	10—10 ³	7.2	±1.5
6	Baker	11.85% N, Methylacetat	0.4—1.7	10—10 ³	6.5	±1.5
7	Baker	11.85% N, Äthylacetat	0.15—1.7	3—4.10 ³	8.3	±3
8	Baker	11.85% N, Propylacetat	0.17—1.6	3—3.10 ³	8.6	±3
9	Baker	11.85% N, Amylacetat	0.2—0.9	4—2.10 ³	8.45	±2
10	Baker	11.85% N, Alkohol-Äther (1 : 1)	0.4—2.5	8—2.10 ³	5.2	±6
11	Baker	11.85% N, Alkohol-Äther (1 : 3)	0.4—2.7	7—6.10 ³	5.65	±3
12	Baker	11.85% N, Methanol- Äther (1 : 1)	0.4—2.6	5—2.10 ³	4.7	±4
13	Baker	11.85% N, Benzylalkohol- Äther (1 : 1)	0.2—1.9	4—4.10 ³	7.8	±2
14	Baker	11.85% N, Methanol- Anisol (1 : 1)	0.3—2.2	5—3.10 ³	6.0	±2
15	Fikent- scher	(dünn) Aceton	0.06—18	1—3.10 ²	0.46	±3.5
16		(dick) Butylacetat	0.05—1	1—60	5.35	±2
17	Sakurada	11.6 u. 13.7% N je in 10 versch. Lösungsmitteln	0.05—0.2	1—4	2.5—6.8 5.4—7.5	±1.5
Acetyl-cellulose						
18	Fikent- scher	Aceton (91%)	2.4—16	15—2.10 ⁴	1.25	±4
19	Mardles	Cellit, Aceton	1.6—34	5—10 ⁶	1.05	±3
20	Philippoff	Cellit, Methylglykol-acetat	0.1—1.0	1—6	1.97	±2
21	Knoeve- nagel	Cellit, Nitrobenzol- Alkohol (1 : 1)	0.8—6.5	2—70	0.82	±3
22	Knoeve- nagel	Cellit, Nitrobenzol- Alkohol (7 : 3)	1—6	1—60	0.93	±2
23	Knoeve- nagel	Cellit, Nitrobenzol- Alkohol (9 : 1)	1—6	2—80	0.99	±3
24	Mardles	Cellit, Cyclohexanon	0.14—33	1—5.10 ⁶	1.33	±5
Kautschuk						
25	Philippoff (2)	(Sheet), Toluol	0.01—4	1—2.10 ⁴	5.0	±5
26	Fikent- scher	(Crepe), Chlorbenzol	0.5—2	10—600	5.0	±4
27		(Brom), Chlorbenzol	1—2.5	4—24	1.6	±2
28	Fikent- scher	Zellstoff , Kupferam- min-Lösung	1—4	10—850	2.6	±4
29	Bogue	Gelatine , Wasser	0.05—12	1—24	0.32	±5
30	Lens	Gummi ara- Wasser bicum ,	2.5—28	1.7—130	0.24	±4

(1) Unstabilisiertes Ausgangsmaterial der Fa. Wolff & Co., Walsrode, für technische Wasser-Druck-Kochungen (E 1978).

(2) Kautschuk **12**, 124 [1936].

Bei kleinen Werten von η_{rel} kann die Wurzel zu einer Reihe entwickelt werden:

$$d[\eta]/[\eta] = d \eta_{rel}/\eta_{rel} \cdot 1/(\eta_{rel}-1) \cdot 1/(1 - 9/16\eta_{sp} + 153/384\eta_{sp}^2).$$

Bei kleinen Werten von η_{sp} ($= \eta_{rel}-1$) ergibt sich vereinfacht:

$$d[\eta]/[\eta] = d\eta_{rel}/\eta_{rel} \cdot 1/(\eta_{rel}-1) \dots \dots \dots (13)$$

Als Grundlage für eine Fehlerberechnung auf Grund Gl. 12 und 13 werden zwei experimentell ermittelte Fehler herangezogen, und zwar:

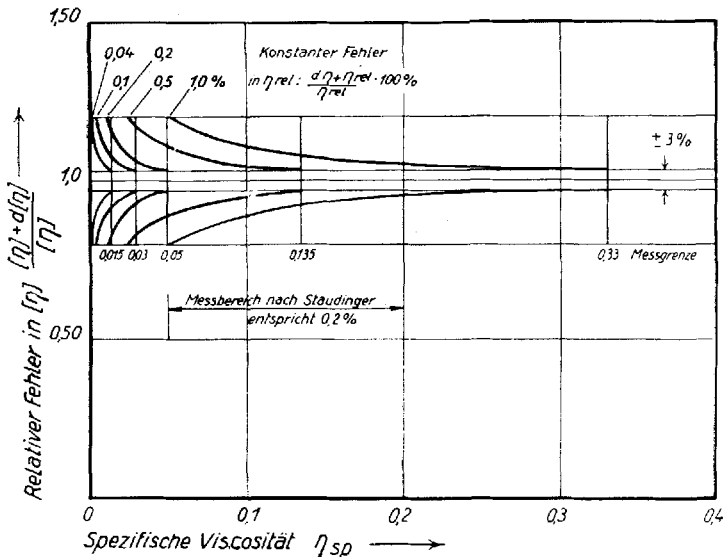
$$d[\eta]/[\eta] = \pm 3\%$$

$$d \eta_{rel}/\eta_{rel} = 0.04\%, 0.1\%, 0.2\%, 0.5\% \text{ und } 1\%.$$

Man kann die kleinen und hohen Werte von η_{sp} getrennt behandeln; bei kleinen Werten von η_{sp} ist nach Gl. 13d $d[\eta]/[\eta] \gg d\eta_{rel}/\eta_{rel}$, so daß bei gegebenen $d\eta_{rel}/\eta_{rel}$ und $d[\eta]/[\eta]$ diejenigen Werte von η_{sp} angegeben werden können, unterhalb derer es fehlertheoretisch unzumutbar ist, Messungen anzustellen, d. h. wenn der wahrscheinliche Fehler größer als der als zulässig angenommene von 3% ist.

$d \eta_{rel}/\eta_{rel}$	0.04%	0.1%	0.2%	0.5%	1.0%
η_{sp}	0.015	0.03	0.07	0.135	0.33

Die ohne besondere Schwierigkeiten bei sehr verdünnten Lösungen zu erreichende Meßgenauigkeit beträgt etwa 0.1—0.2%. In Abbild. 2 ist für die gewählten Verhältnisse eine graphische Darstellung der Gl. 13 wiedergegeben, aus der sich ohne weiteres der wahrscheinliche Fehler für $[\eta]$ bei den angenommenen Meßfehlern für η_{rel} entnehmen läßt. Die angenommene Grenze von $\pm 3\%$ für $[\eta]$ ist in Abbild. 2 ebenfalls eingezeichnet.



Abbild. 2. Relativer Fehler in Abhängigkeit von η_{sp} .

Wie die Verhältnisse bei hohen spezifischen Viscositäten liegen, läßt sich aus Gl. 12 berechnen. Bis zu einer relativen Viscosität von 3 (genauer 2.90) ist stets $d[\eta]/[\eta] > d\eta_{rel}/\eta_{rel}$, so daß die Verhältnisse sich durch Abbild. 3 wiedergeben lassen. Bei größeren Werten von η_{rel} wird aber $d[\eta]/[\eta] < d\eta_{rel}/\eta_{rel}$, so daß zur Erzielung der gewünschten Genauigkeit von 3% $d\eta_{rel}/\eta_{rel}$ mit größerer Fehlergrenze ermittelt werden kann. Das bedeutet, daß bei sehr steil mit der Konzentration verlaufenden Kurven es weniger auf die Genauigkeit der Messung der Viscosität als auf die Bestimmung der Konzentration ankommt.

Aus der in Abbild. 3 wiedergegebenen graphischen Auswertung von Gl. 12 ersieht man, daß mit zunehmender Viscosität die erforderliche Genauigkeit stark sinkt, indem z. B. bei einer Spinnlösung mit einer relativen Viscosität von 1000 eine Meßgenauigkeit von $\pm 15\%$ noch ausreicht, um der Fehlergrenze von $\pm 3\%$ für η zu genügen. Durch diese breite zulässige Fehlergrenze ist begründet, daß technische Messungen mit einfachen Hilfsmitteln genügend sichere Beurteilungen, z. B. von Spinnlösungen, ermöglichen. Eine weitere Frage bezieht sich auf die Viscosität, bei der eine Ermittlung von $[\eta]$ unmittelbar möglich ist, d. h. wenn $[\eta] = \eta_{sp}/c$.

Die Entwicklung von Gl. 7 in einer Reihe ergibt als erste Glieder

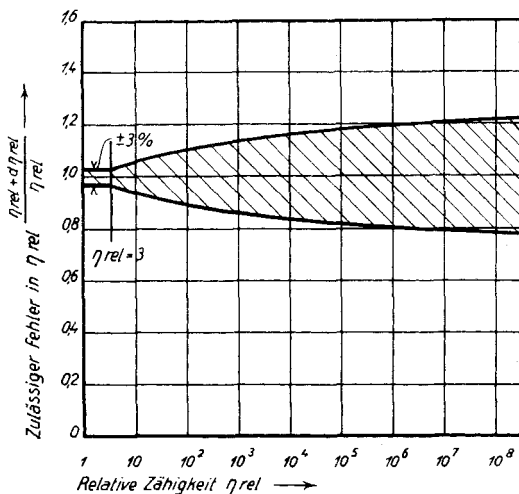
$$\eta_{rel} = 1 + [\eta] \cdot c(1 + 7/16[\eta] \cdot c).$$

Bei einer Abweichung von $\pm 3\%$ für $[\eta]$ berechnet sich

$$0.03 = 7/16 \cdot \eta_{sp}, \text{ also } \eta_{sp} = 0.07.$$

Ermittelt man indes, wie vorgeschlagen wurde, $[\eta]$ aus Werten von $\eta_{sp} = 0.20$, so erhält man eine Abweichung von etwa 8%. Im Zusammenhang mit Abb. 2 ist ersichtlich, daß man bei einer Genauigkeit der Viscositätsmessung von $\pm 0.2\%$ $\eta_{sp}/c = [\eta]$ mit 3% Fehler praktisch nicht erreichen kann.

Es sei hervorgehoben, daß sich die vorangehenden Ausführungen ausschließlich auf die Viscosität beziehen. Die Frage, bei welchen Konzentrationen die erreichbare Genauigkeitsgrenze liegt, hängt in erster Linie von $[\eta]$ ab, wobei für hohe Werte die Kontrolle auf die Messung von η_0 (Strukturviscosität) notwendig ist. Um einen Anhaltspunkt für diese Grenzkonzentrationen für $[\eta]$ zu geben, seien folgende Werte angeführt:



Abbild. 3. Zulässiger Fehler in Abhängigkeit von η_{rel} .

$[\eta]$	Präparat	c in Gew.-%
0.025	Rohrzucker	1.2
0.20	Gummi arabicum	0.15
2.00	Cellit	0.06
3.00	Techn. Nitro-cellulose	0.01
10.00	Baumwolle (schwach gebleicht) ..	0.003
40.00	Baumwolle (ungebleicht).....	0.0008

4) Beispiele mit erheblichen Abweichungen von der 8. Potenzformel.

Die an den im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Beispielen zum Teil über sehr erhebliche Konzentrationsbereiche festgestellte Gültigkeit von Gl. 7 trifft nicht für alle Systeme zu. Die von V. Z. Daneš³⁵⁾ im Laboratorium von Wo. Ostwald an verschiedenen Präparaten von Polystyrol in Benzol sehr sorgfältig durchgeführten Messungen, ferner die Messungen von H. Chick und Mitarbeitern³⁶⁾ an Pseudoglobulin in Wasser sowie anderen Protein-Wasser-Lösungen, die Messungen von E. O. Kraemer und F. J. van Natta³⁷⁾ an höher polymeren ω -Hydroxy-decansäuren und schließlich die unter besonderen Vorsichtsmaßregeln durchgeführten eigenen Messungen an Cellit in Eisessig führen zu Abweichungen von Gl. 7, die die Meßfehler erheblich überschreiten. Diese Abweichungen bestehen dabei nicht in einer Streuung der Werte nach oben und unten um die bezeichneten Werte, sondern in einem Gang ($[\eta]$ mit zunehmender Konzentration in Abhängigkeit vom System zu- oder abnehmend), so daß über diese Systeme im Rahmen einer gewissenhaften Prüfung der Gültigkeit der aufgestellten Beziehung unter keinen Umständen hinweggegangen werden kann. Die zum Teil sehr beträchtlichen Abweichungen sind für die verschiedenen Systeme unter gleichzeitiger Angabe des gemessenen Konzentrationsbereiches in Tab. 6 zusammengestellt. Es sei bemerkt, daß für diese Systeme auch die übrigen Formeln nicht gelten.

Zweifellos dürften bei einer Erweiterung des Versuchsmaterials neben Systemen, die sich durch eine der Gleichungen, im besonderen durch Gl. 7 befriedigend und gelegentlich sogar, wie oben gezeigt ist, überraschend gut wiedergeben lassen, auch weitere Beispiele gefunden werden, bei denen eine derartige Gleichung versagt.

5) Beziehung der 8. Potenzformel zu den anderen empirischen Gleichungen und zu den Modellversuchen von Eirich, Margaretha und Bunzl.

Durch eine ähnliche Betrachtung, wie sie I. Sakurada³⁸⁾ für die verschiedenen bekannten Gleichungen der Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität angestellt hat, läßt sich auch die neue Potenzfunktion mit den anderen Funktionen in Zusammenhang bringen. Stellt man die verschiedenen Gleichungen in bekannter Weise durch die Potenzreihe dar, so ergibt sich zunächst für Gl. 7

$$\eta_{sp} = [\eta] \cdot c(1 + A_1 \cdot [\eta] \cdot c + A_2 \cdot [\eta]^2 \cdot c^2 + A_3 \cdot [\eta]^3 \cdot c^3 + \dots) \quad \dots (14)$$

³⁵⁾ Kolloid-Ztschr. 73, 174 [1935].

³⁶⁾ H. Chick u. C. J. Martin, Kolloid-Ztschr. 10, 102 [1913]; H. Chick u. E. I. u. Brzysnska, Biochem. Journ. 8, 59 [1914].

³⁷⁾ Journ. phys. Chem. 36, 3175 [1932].

³⁸⁾ Kolloid-Ztschr. 63, 311 [1933]; vergl. auch schon K. Hess u. I. Sakurada, B. 64, 1184 [1931].

Tabelle 6. Meßbereich und Abweichungen für $[\eta]$ bei verschiedenen Systemen.

Nr.	Beobachter	System	Konz. Gew.-%	η_{rel}	$[\eta]$	Ab- weichung (1)
1	Daneš (2)	Polystyrol-Benzol	0.138—	1.0214—	0.155—	—6.5
		Marke NP ₂	9.006	3.3626	0.145	
2	Daneš (2)	Marke MA ₂₄	0.0144—	1.0164—	1.11—	—24
			1.897	4.6566	0.895	
3	Daneš (2)	Marke HF ₂	0.00766—	1.0308—	1.720—	—43
			0.4996	4.0057	1.206	
4	Chick u. Mar- tin (3)	Pseudoglobulin- Wasser (pH = 6.8)	3.61—	1.40—	0.096—	+60
5	Chick u. Mar- tin (3)	Na-Caseinat-Wasser	2.17—	1.82—	0.287—	+30
			9.39	23.72	0.413	
6	Kraemer u. van Natta (4)	Hydroxy-decansäure- <i>symm.</i> Tetrachlor- äthan (M = 5670)	0.1719—	1.1172—	0.652—	—16
			3.436	5.3302	0.542	
7	Kraemer u. v. Natta (4)	(M = 9330)	0.05051—	1.0495—	1.030—	—20
			2.228	4.9055	0.791	
8	Kraemer u. v. Natta (4)	(M = 25200)	0.01671—	1.0452—	2.64	—28
			0.9443	5.7649	2.08	
9	Philippoff (Frl. Meis- nitzer)	Cellit-Eisessig Fraktion C 3 (5)	0.15—	1.324—	2.02—	—28
			4.00	104.2	1.58	
10	Philippoff (Frl. Meisn.)	Cellit (unfraktio- niert)	0.15—	1.3511—	2.04—	—11.3
			4.00	136.9	1.86	

(1) in % des höchsten Wertes von $[\eta]$.(2) Kolloid-Ztschr. **73**, 174 [1935]; Präparat HF₂ nachweislich strukturviscos.(3) Kolloid-Ztschr. **10**, 102 [1913].(4) Journ. physic. Chem. **36**, 3175 [1932].(5) fraktioniert nach der Vorschrift von M. Ulmann, B. **68**, 144 [1935].

Durch einfache Umformung ergibt sich die Reihe Gl. 15, die den aus den bekannten Formeln entwickelten Reihen Gl. 15 und Gl. 16 entspricht:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] (1 + A_1[\eta]c + A_2[\eta]^2 \cdot c^2 + A_3[\eta]^3 c^3 \dots) \dots \dots \dots (15)$$

$$\log (\eta_{sp}/c) = \log [\eta] + 0.4343 (A_1[\eta]c + (A_2 - 1/2A_1)[\eta]^2 c^2 + \dots \dots \dots (16)$$

$$\log \eta_{rel}/c = 0.4343 [\eta] (1 + (A_1 - 1/2)[\eta]c + (A_2 - A_1 + 1/3)[\eta]^2 c^2 + (17)$$

Die Koeffizienten $A_1, A_2 \dots A_n$ sind für verschiedene Stoffe allgemein gültige Konstanten, die bei der Umformung für Gl. 15, Gl. 16 und Gl. 17 unverändert bleiben. In Tab. 7 sind für die verschiedenen Gleichungen A_1, A_2 und A_3 aus den experimentellen Angaben ermittelt worden, woraus hervorgeht, daß diese Konstanten für die drei verschiedenen Gleichungen einigermaßen übereinstimmen und etwa 0.45, 0.11 und 0.02 betragen.

Vergleicht man nun hiermit die Versuchsergebnisse von F. Eirich, H. Margaretha und M. Bunzl³⁹⁾ an den von ihnen hergestellten Sus-

³⁹⁾ Kolloid-Ztschr. **74**, 276 [1936]; **75**, 20 [1936].

pensionen von Kugeln und starren makroskopischen Stäbchen mit bekannten Achsenverhältnissen, so ergeben sich für A_1 1.28 und für A_2 2.56. Für die von E. Guth⁴⁰⁾ auf Grund hydrodynamischer Rechnung abgeleitete Formel, die durch die Versuche von Eirich, Margaretha und Bunzl geprüft worden ist, ergibt sich für A_1 2.26.

Während also die empirisch ermittelten Formeln einigermaßen miteinander übereinstimmen, tritt bei den Modellversuchen eine Abweichung von mindestens einer Größenordnung auf. Man wird daraus zu folgern haben, daß die angestellten Modellbetrachtungen den experimentellen Befunden bei den hochpolymeren Substanzen noch nicht gerecht werden.

Tabelle 7. Vergleich der 8. Potenz-Funktion und anderer empirischer Gleichungen für die Konzentrations-Viscositätsabhängigkeit mit den Modellversuchen von Eirich und Margaretha (bzw. Guth) durch Reihen-Entwicklung.

Gleichung	A_1	A_2	A_3
Gl. 2, $k = 6.8$ (Baker)	0.426	0.100	0.0103
$k = 10$	0.450	0.120	0.0210
Gl. 7, $k = 8$	0.438	0.109	0.0171
Gl. 1 (Arrhenius)	0.500	0.166	0.0417
Bredée u. van Bergen	0.465	0	0.028
Gl. 4, Gl. 5 (Kruyt-Staudinger)....	$2.30 \cdot k_{st}/[\eta]$ (1)		
Eirich u. Margaretha	1.25	2.56	—
Guth	2.26	—	—

(1) Der Wert stimmt etwa mit den oberen Werten für A_1 überein.

6) Zusammenfassung und Folgerungen.

Nach den im vorangehenden beschriebenen Ergebnissen kann man bei Lösungen organischer Hochpolymerer die Konzentrations-Viscositäts-Abhängigkeit von niedrigen Konzentrationen ab über ein größeres Konzentrationsgebiet am besten durch eine 8. Potenz-Funktion darstellen. In einer größeren Zahl chemisch verschiedenartiger Systeme ist diese Abhängigkeit bei sehr starker Änderung der Viscosität so gut erfüllt, daß sie unabhängig von der chemischen Natur der gelösten Substanz und des Lösungsmittels erscheint. Bei einer Gruppe anderer Systeme sind die Abweichungen so groß, daß es unter den gekennzeichneten Verhältnissen keinen Sinn hat, die 8. Potenz-Funktion oder eine der anderen noch weniger stimmenden Gleichungen auch nur als grobe Näherung für die Konzentrations-Viscositäts-Abhängigkeit gelten zu lassen.

Unter diesen Umständen ist die übliche Auffassung, daß für die Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität bei Lösungen organischer Hochpolymerer ein von der chemischen Eigenart der Systeme unabhängiger Mechanismus gilt, auf die Systeme zu beschränken, für die die 8. Potenz-Funktion zutrifft. Für die Systeme aber, für die diese Funktion nicht erfüllt ist, müssen kompliziertere Verhältnisse angenommen werden, indem sich bei ihnen Einflüsse geltend machen, die in den anderen Fällen überhaupt nicht vorhanden sind oder praktisch stark zurücktreten.

Neben Teilchengröße und Teilchenform wird bei den organischen Hochpolymeren als beeinflussender Faktor der mechanischen Eigenschaften ihrer

⁴⁰⁾ Kolloid-Ztschr. **74**, 147 [1936]; **75**, 15 [1936].

Lösungen noch die Solvatation herangezogen. Da nicht die geringste Veranlassung besteht, einen grundsätzlichen Unterschied in der Solvatation bei den Systemen anzunehmen, in denen die 8. Potenz-Funktion erfüllt erscheint, gegenüber denen, bei denen sie nicht gilt, so müssen andere Ursachen für die Abweichungen in Betracht gezogen werden.

Bei Versuchen, die Konzentrationsabhängigkeit für alle Systeme über weite Konzentrationsgebiete durch eine Funktion darzustellen, gewinnt die Frage besondere Bedeutung, inwieweit die Voraussetzung für eine derartige generelle Betrachtung der Konzentrationsabhängigkeit, nämlich die Unabhängigkeit der Größe der Teilchen von der Konzentration gewährleistet ist. Denn es ist nicht zu erwarten, daß eine und dieselbe Gleichung für die Konzentrationsabhängigkeit bei einem System, dessen Teilchengröße sich mit der Konzentration ändert, ebenso gilt wie in einem System, bei dem die Teilchengröße über weite Konzentrationsgebiete konstant bleibt, wenn diese Größe mit der Viscosität in einem engen Zusammenhang steht.

Für das System Cellit-Eisessig besteht nach eingehenden Untersuchungen⁴¹⁾ eine Konstanz der Molekülgröße gegenüber Konzentrationsverschiebungen nicht. Da für dieses System auch die 8. Potenz-Funktion nicht mit der erforderlichen Genauigkeit gilt, liegt es nahe, als eine der möglichen Ursachen für diese Unstimmigkeit die Inkonstanz der Molekülgröße heranzuziehen.

Wenn auch durch die vorangehenden Feststellungen die in der Beziehung zwischen Viscosität und Konzentration zum Ausdruck kommenden Vorgänge komplizierter sind, als gemeinhin angenommen wird, so verliert dadurch die Viscosität in ihrer Bedeutung als Hilfsmittel zur Charakterisierung von hochmolekularen Stoffen gewiß nicht an Wert. Nur empfiehlt es sich, für diese Charakterisierung eine der Konstanten der diskutierten Gleichungen, und zwar wohl am besten $[\eta]$ der 8. Potenz-Funktion zu verwenden, die man in Anlehnung an Vorschläge anderer Autoren als die für das betreffende Präparat „charakteristische Viscositätskonstante“ bezeichnen könnte. Eine Umrechnung in mittleres „Molekulargewicht“ (besser Teilchengewicht) kommt nach unserem Dafürhalten weniger in Betracht, weil einerseits die hierfür unerläßliche Eichung durch die bekannten Methoden (Osmometrie, Ebullioskopie, Kryoskopie) ungewiß ist, und bei einer Konzentrationsvariabilität der Teilchengröße Extrapolierungen von einem Konzentrationsbereich in den anderen unzulässig sind, andererseits die theoretische Begründung eines derartigen Zusammenhanges sich vorerst überhaupt noch nicht geben läßt. Aus dem Vergleich der Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität bei den von E. Guth, F. Eirich und ihren Mitarbeitern auf hydrodynamischer Grundlage an Suspensionen definierter länglicher Körperchen gewonnenen Modellversuchen mit der bei den Hochpolymeren tatsächlich beobachteten geht hervor, daß die geläufigen Vorstellungen über einen Zusammenhang zwischen Teilchenform und Viscosität noch nicht genügend begründet sind.

Die praktische Bedeutung der beschriebenen Versuchsergebnisse liegt darin, daß man durch die erwiesene Gültigkeit der 8. Potenz-Funktion in der Lage ist, $[\eta]$ aus sehr konzentrierten bzw. sehr hoch viscosen Lösungen zu bestimmen und so im besonderen die Messungen in verdünnten Lösungen mit den technisch brauchbaren Lösungen zu vergleichen.

⁴¹⁾ M. Ulmann, B. 68, 134, 1360 [1935].

Eine Berechtigung dieses Verfahrens ergibt sich durch die gute Übereinstimmung der Werte von $[\eta]$, die aus den von verschiedenen Autoren ermittelten Viscositätswerten, z. B. für Cellulose-Kupferammin (ungebleichte Baumwolle) berechnet werden:

Beobachter	c	$[\eta]$
Fikentscher ⁴³⁾	1—4%	8.4
Sakurada ⁴³⁾	1%	8.0
Staudinger-Ritzenthaler ⁴⁴⁾ ...	0.05%	8.2

Weiterhin ist es möglich, auch Viscositäten von Spinnlösungen direkt in $[\eta]$ anzugeben:

System	c	$[\eta]$
Viscose ⁴⁵⁾	8%	2.4—2.7
Technische Cellulose-Kupferammin-Lösung	6%	2.0
Cellit (I.-G.)-Aceton	10—20%	1.42
Nitro-cellulose-Aceton (Marke E 950 Wolff, Walsrode) ...	bis 20%	1.25
Kautschuk (normal mastiziert)-Toluol	10%	1.78

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, daß die Viscositätskonstanten der üblichsten technischen Lösungen nur in einem recht engen Bereich ($[\eta]$ etwa 1—2) schwanken. Anscheinend haben diese Kolloide unter diesen Bedingungen die technologisch wichtigen Eigenschaften von Faden- und Filmbildung in höchstem Maße.

Diese Werte von $[\eta]$ bedingen auch das Auftreten der Strukturviscosität, wenn auch neben $[\eta]$ noch der Elastizitätsmodul γ mitbestimmend ist. Mit den üblichen Viscosimetern (P etwa 10 bis 100) ist bei 1-proz. Lösungen Strukturviscosität von $[\eta] \approx 3$ ab (z. B. bei nicht nachbehandelter Kollodiumwolle) in nennenswertem Maße bemerkbar. Bei den dem natürlichen Zustand am nächsten stehenden Produkten wie Nitro-Baumwolle aus ungebleichter Faser und Rohkautschuk ist eine Messung von $[\eta]$ mit einem gewöhnlichen Viscosimeter undurchführbar, da die Strukturviscosität einen Gang der Meßergebnisse verursacht.

Es sei schließlich auch hier darauf hingewiesen⁴⁶⁾, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen (Hochdruckmessungen) Lösungen von extrem niederviscoser Nitro-cellulose ($[\eta] = 0.35 - 0.4$) Strukturviscosität zeigen, daß also von $[\eta] = 0.35 - 40.0$ Strukturviscosität und hohe Viscosität bei Nitro-cellulose stets miteinander verknüpft sind.

Beschreibung der Versuche.

a) Hochviscose Lösungen in großem Meßbereich: Als Viscosimeter wurde das bereits beschriebene Viscosimeter mit Pipettenablesung verwendet⁴⁷⁾, das bei einem großen Meßbereich für Schubspannung und Fließgeschwindigkeit etwa $\pm 2\%$ Fehler hat. Die niedrigen Konzentrationen

⁴³⁾ I. c.

⁴³⁾ K. Hess, C. Trogus, L. Akim u. I. Sakurada, B. **64**, 408 [1931].

⁴⁴⁾ B. **68**, 1225 [1935].

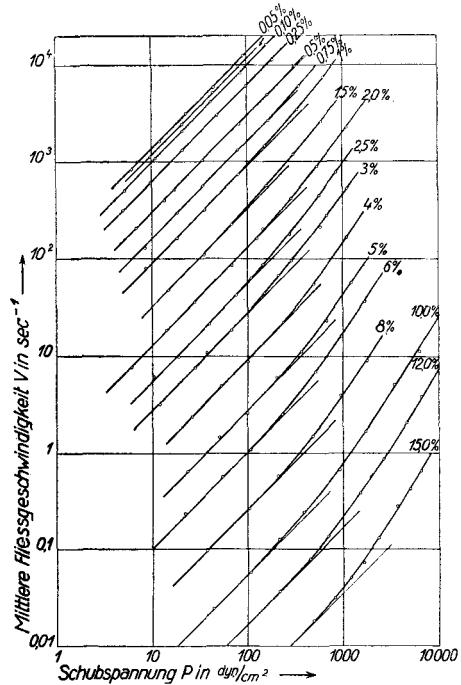
⁴⁵⁾ R. O. Herzog u. R. Gaebel, Kolloid-Ztschr. **39**, 252 [1926].

⁴⁶⁾ vergl. W. Philippoff u. K. Hess, Ztschr. physik. Chem. (B) **31**, 237 [1936].

⁴⁷⁾ W. Philippoff, Kolloid-Ztschr. **75**, 155 [1936].

wurden mit dem von Hess und Mitarbeitern angegebenen Capillarviscosimeter⁴⁸⁾ mit Überlauf gemessen, das eine Fehlergrenze von etwa $\pm 0.2\%$ hat. Die Lösungen wurden in üblicher Weise durch Auswiegen hergestellt und bis zur Homogenisierung, die bei den sehr viscosen Lösungen oft mehrere Monate dauert, bei Raumtemperatur stehengelassen.

Die Ergebnisse sind beispielsweise für die besonders eingehend untersuchte Kollodiumwolle E 1978 in Abbild. 4 und 5 sowie in Tab. 8 zusammengestellt. In Abb. 4 sind ähnlich wie in den vorangehenden Abhandlungen die Viscositätseigenschaften der Lösungen in einer Fließkurve wiedergegeben, wobei die Viscosität als Quotient der Schubspannung P und der mittleren Fließgeschwindigkeit V angegeben ist. In dem benutzten logarithmischen Maßstab bedeutet konstante Viscosität, also η_{10} , eine unter 45° verlaufende Gerade. Die Messungen wurden daher so ausgeführt, daß diese Größe sicher ermittelt werden konnte.



Abbild. 4. Beeinflussung der Fließkurve technischer Kollodiumwolle (E 1978) durch die Konzentration (Butylacetat).

Tabelle 8. η_{rel} und $[\eta]$ in Abhängigkeit von der Konzentration (c) bei technischer Kollodiumwolle (Marke E 1978 von Wolff u. Co., Walsrode).

c in Gew.-%	η_{rel}	$[\eta]$
0	1.00	—
0.05	1.17	3.17
0.10	1.35	3.14
0.25	2.15	3.22
0.50	4.40	3.26
0.75	8.40	3.25
1.00	15.2	3.24
1.50	43.0	3.20
2.00	106	3.16
2.50	245	3.17
3.00	490	3.10
4.00	1500	2.98
5.00	4800	3.02
6.00	13000	3.02
8.00	52000	2.89
10.00	240000	2.96
12.00	800000	3.00
15.00	3800000	3.00

3.1 ± 0.1 (3%)

⁴⁸⁾ vergl. K. Hess u. W. Philippoff, B. 68, 695 [1935].

In Abbild. 5 sind die so ermittelten Werte für jede Konzentration in Abhängigkeit von c ebenfalls in logarithmischem Maßstabe aufgetragen und die theoretische, Gl. 7 entsprechende Kurve durch die Versuchswerte durchgezogen. Die beiden Kurvenscharen können als Beispiel für die Ermittlung der η_0, c -Funktion bei strukturviscosen Stoffen dienen⁴⁹⁾.

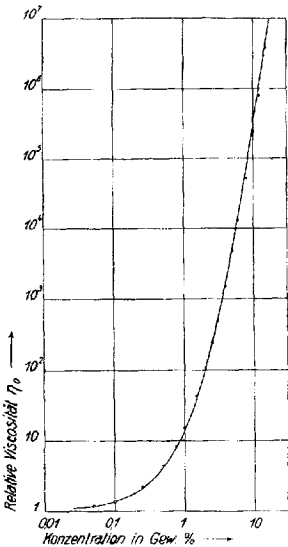


Abbildung 5. Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität η_0 bei technischer Kollodiumwolle (E 1978) in Butylacetat.

Im ganzen untersuchten Meßbereich von 0.05—15 und 1—4.10⁶ für η_{rel} streuen entspr. Tab. 8 die aus jeder Konzentration berechneten Werte von $[\eta]$ etwa um 3%, was auf Grund der gemachten Ausführungen als zulässig erscheint. Die anderen oben mitgeteilten Kurven sind in ähnlicher Weise ermittelt worden; auf die ausführliche Wiedergabe der Versuchszahlen muß aber hier verzichtet werden.

b) Cellit-Eisessig: Es wurde der Cellit L der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Dormagen und eine daraus hergestellte Cellit-Fraktion (C 3 genannt) benutzt, deren Herstellung genau wie im Falle der früher untersuchten Fraktion D 3 erfolgte⁵⁰⁾.

Herstellung und Messung der Lösungen: Die Durchführung der Messung erfolgte unter Einhaltung aller irgendwie erforderlichen Vorsichtsmaßregeln. Um Zufälligkeiten (Störungen durch suspendierte Fremtteilchen wie Fäserchen, Staub usw.) möglichst auszuschließen, wurde jede Lösung 3-mal bei jedermaliger Reinigung des Capillarviscosimeters gemessen (jede Bestimmung der Mittelwert aus drei bis sechs Ablesungen). Vor der Messung wurden die Lösungen absetzen gelassen und zur Messung vorsichtig in das Viscosimeter hinübergedrückt bzw. einpipettiert. Ferner ergab sich, daß gelegentliche Streuungen durch das Alter der Lösung bedingt sind, indem für die Einstellung des Lösungsgleichgewichtes längere Zeit erforderlich ist, als im allgemeinen angenommen wird. Dies gilt besonders bei der Auflösung des nichtfraktionierten Ausgangs-Cellits. Die Messungen, für die beispielsweise Tab. 9 wiedergegeben sei (30 Lösungen), beanspruchen für dieses Beispiel etwa 20 Tage, so daß das Alter der einzelnen Lösung bei der Messung zwischen 5—20 Tagen schwankte (berechnet vom Alter der Stammlösung ab). Um über diese Zeiten hinaus erfolgende zeitliche Änderung der Viskosität zu erfassen, wurde jede Lösung in gut schließender Stöpselflasche unter möglichstem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit aufgehoben (die Flaschen wurden in einem großen verschlossenen Standgefäß in Gegenwart von offenen Schalen, die mit Chlorcalcium gefüllt waren, eingestellt) und nach 44—53 Tagen (vom Alter der Stammlösung an gerechnet) in genau derselben Weise (je-

⁴⁹⁾ W. Philippoff u. K. Hess, Ztschr. physik. Chem. (B) **31**, 237 [1936]; Cellulosechem. **17**, 57 [1936]; W. Philippoff, Kautschuk **12**, 124 [1936].

⁵⁰⁾ K. Hess u. W. Philippoff, B. **68**, 689 [1935]. Fraktionierung wie bei M. Ulmann, B. **68**, 144 [1935]; D 3 \cong C 3 \cong III bei Ulmann.

weils 3 Bestimmungen im frisch gereinigten Viscosimeter bei jeweils 3—6 Ablesungen) erneut gemessen.

Tabelle 9. η_{sp} von Cellit-Fraktion C 3 in Eisessig in Abhängigkeit von der Konzentration (0.05—1.5 %).

c Gew.- %	Alter in Tagen	Zeit in Sek. (MW)	η_{sp}	Alter in Tagen	Zeit in Sek. (MW)	η_{sp}	Hagen- bach- Korrektur 120/Sek.	η_{sp} korr.
0.05	5	63.8	0.09 ₆	53	63.2	0.08 ₈	1.9	0.095
0.10	4	67.7	0.16 ₆	53	67.0	0.15 ₉	1.8	0.163
0.15	4	76.4	0.31 ₆	53	76.9	0.32 ₄	1.6	0.345
0.20	5	83.9	0.44 ₆	53	83.6	0.43 ₉	1.4	0.470
0.25	5	92.0	0.58 ₄	53	91.2	0.57 ₀	1.3	0.605
0.30	6	99.8	0.71 ₈	53	98.4	0.69 ₄	1.2	0.735
0.35	6	108.7	0.87 ₁	53	109.0	0.87 ₆	1.1	0.928
0.40	6	117.4	1.02 ₁	53	118.7	1.04 ₃	1.0	1.100
0.45	6	128.4	1.20 ₉	53	131.8	1.26 ₉	0.9	1.338
0.50	7	139.0	1.39 ₂	53	141.1	1.42 ₉	0.8	1.506
0.55	7	150.8	1.59 ₆	53	151.6	1.60 ₉	0.8	1.688
0.60	9	161.4	1.77 ₈	52	160.1	1.75 ₆	0.7	1.848
0.65	10	181.3	2.12 ₀	52	175.4	2.01 ₉	0.7	2.120
0.70	10	189.5	2.26 ₂	52	194.5	2.34 ₈	0.6	2.46
0.75	10	204.7	2.52 ₄	52	208.3	2.58 ₅	0.6	2.70
0.80	6	220.0	2.78 ₇	52	223.9	2.85 ₄	0.5	2.99
0.85	11	237.4	3.08 ₆	52	236.6	3.07 ₂	0.5	3.21
0.90	12	252.9	3.35 ₃	52	253.1	3.36	0.5	3.51
0.95	12	272.0	3.68 ₂	52	276.2	3.75	0.4	3.93
1.00	12	291.3	4.01 ₃	51	294.0	4.06	0.4	4.24
1.05	16	310.6	4.34 ₆	51	318.8	4.49	0.4	4.70
1.10	16	327.2	4.63 ₁	48	330.5	4.68	0.4	4.90
1.15	16	353.2	5.07 ₈	48	358.0	5.16	0.3	5.40
1.20	17	381.2	5.56 ₂	47	383.3	5.59	0.3	5.84
1.25	13	406.1	5.99 ₀	47	399.0	5.87	0.3	6.12
1.30	18	430.2	6.40 ₄	47	421.0	6.25	0.3	6.51
1.35	18	461.6	6.94 ₆	46	449.1	6.73	0.3	7.03
1.40	19	494.1	7.50 ₃	46	484.8	7.35	0.2	7.65
1.45	19	520.0	7.95 ₀	45	523.0	8.00	0.2	8.34
1.50	13	555.3	8.55 ₇	44	545.0	8.38	0.2	8.74

Das verwendete Capillarviscosimeter mit Überlauf hatte $\phi = 0.6$ mm, $l = 60$ mm, Laufzeit für Eisessig 58.1''; 58.1—2.1 = 56.0''. Die Hagenbach-Couette-Korrektur wurde für das verwendete Viscosimeter derart bestimmt, daß von der gemessenen Sekundenzahl 120/t'' abgezogen wurde (Näheres wird demnächst berichtet). Für die höherkonzentrierten Lösungen wurde das Viscosimeter mit Pipettenablesung benutzt. Die Zeitmessung erfolgte durch Stoppuhr mit Einteilung in $\frac{1}{5}$ Sek.

Fehlergrenze beim Überlaufviscosimeter: Für 0.05-proz. Lösung⁵¹⁾ (C 3): gemessene Zeiten 64.1''; 63.7''; 64.1'' MW (Mittelwert) 63.9 \pm 0.2''.

Bei 0.1%: 67.8''; 67.7''; 67.5''; MW 67.65 \pm 0.15''.

Bei 0.6%: 161.4''; 161.4''; 165.8''; 165.8'' MW 163.6 \pm 2.2''.

Bei 1.45%: 519.3''; 521.7''; 522.0'' MW 521.0 \pm 1.5''.

⁵¹⁾ beliebig ausgewählte Beispiele.

Bei mehreren Bestimmungen an ein und derselben Lösung nach jedesmaliger Reinigung des Viscosimeters ergaben sich mittlere Abweichungen in folgendem Umfang²¹⁾:

- 1. Best. MW 64.0''
- 0.05% 2. Best. MW 63.6'' $\sim 63.8_3 \pm 0.2''$ (0.31%) $\eta_{sp} = 0.0986 \pm 0.0035$
- 3. Best. MW 63.9''
- 1. Best. MW 67.6''
- 0.10% 2. Best. MW 67.7'' $\sim 67.6_7 \pm 0.05''$ (0.08%) $\eta_{sp} = 0.1647 \pm 0.001$
- 3. Best. MW 67.7''
- 1. Best. MW 76.2''
- 0.15% 2. Best. MW 77.2'' $\sim 76.4_2 \pm 0.3''$ (0.4%) $\eta_{sp} = 0.3155 \pm 0.004$
- 3. Best. MW 76.2''
- 4. Best. MW 76.1''
- 1. Best. MW 161.4''
- 0.6% 2. Best. MW 163.2'' $\sim 162.0_3 \pm 0.9''$ (0.6%) $\eta_{sp} = 1.789 \pm 0.006$
- 3. Best. MW 161.5''
- 1. Best. MW 519.9''
- 1.45% 2. Best. MW 521.0'' $\sim 520.0 \pm 1''$ (0.02%) $\eta_{sp} = 7.950 \pm 0.002$
- 3. Best. MW 519.0''

Bei dem Capillarviscosimeter mit Pipettenablesung (vergl. die beispielsweise wiedergegebene Tab. 10) wird zur Ermittlung der Zähigkeit für eine Konzentration eine Reihe von Auslaufzeiten bei verschiedenen Drucken bestimmt. Dabei fällt hin und wieder ein Meßwert mit größerer Abweichung (5—10% namentlich bei kleineren Drucken) heraus. Diese Streuung gleicht sich durch Mittelwertbildungen entsprechend aus. Aus der Bestimmung von η bei einer Konzentration mit verschiedenen Capillaren ergibt sich für diese Methode im allgemeinen ein mittlerer Fehler von $\pm 2\%$.

Tabelle 10. η_{sp} von Cellit-Fraktion C 3 in Eisessig (1.5—4%); bestimmt im Capillarviscosimeter mit Pipetten-Ablesung (l = 120 mm, ϕ wie angegeben).

c Gew.-%	WS (1) in cm	QS (2) in cm	P	Laufzeit Sek. (0.04 ccm)	V	$\eta = P/V$	η_{sp}
ϕ 0.3 mm	4.0	—	2.45	74.0	200	0.01225	8.40
	12.2	—	7.50	26.0	570	0.01315	
ϕ 0.5 mm	0.95	—	0.99	40.5	77	0.01285	
	1.8	—	1.88	20.8	150	0.01250	
	3.8	—	3.97	10.0	312	0.01270	
0 (Eisessig)	4.5	—	4.72	8.3	375	0.01260	
	8.55	—	8.95	4.5	695	0.01290	
	9.25	—	9.67	4.2	743	0.01305	
						~ 0.01275	
1.5 ϕ 0.5 mm	3.6	—	3.75	100.0	31.0	0.121	
	7.2	—	7.50	48.0	65.0	0.116	
	13.5	—	14.00	27.6	113.0	0.123	
	15.6	—	16.30	22.5	138.0	0.118	
	24.7	—	25.40	14.5	215.0	0.118	
	34.5	—	36.00	11.2	278.0	0.129	
	—	4.7	66.50	5.55	565.0	0.117	
—	10.2	144.5	2.70	1165.0	0.124		
						~ 0.120	

(1) WS = Wassersäule.

(2) QS = Quecksilbersäule.

Tabelle 10. (Fortsetzung.)

c Gew.-%	WS (1) in cm	QS (2) in cm	P	Lauzeit Sek. (0.04 ccm)	V	$\eta = P/V$	η_{sp}	
1.6 ϕ 0.5 mm	6.3	—	6.58	63.0	49.5	0.138	10.2	
	16.0	—	16.70	29.2	107.0	0.156		
	34.0	—	35.00	12.0	260.0	0.135		
	—	5.3	75.00	5.6	557.0	0.135		
	—	10.0	141.20	3.4	920.0	0.153		
						<u>0.143</u>		
2.02 ϕ 0.5 mm	7.95	—	8.30	86.0	36.2	0.229	16.9	
	15.40	—	16.10	46.0	68.0	0.237		
	33.70	—	35.20	20.6	151.0	0.233		
	—	4.8	68.00	10.0	312.0	0.218		
	—	9.4	133.0	5.2	600.0	0.222		
						<u>0.228</u>		
2.54 ϕ 1.0 mm	8.1	—	16.5	11.2	36.5	0.452	30.4	
	16.3	—	33.2	5.0	82.0	0.405		
	33.9	—	69.3	2.3	178.0	0.389		
	—	4.9	135.0	1.2	340.0	0.398		
	ϕ 0.5 mm	—	13.8	195.0	6.2	503.0		0.388
						0.384		
						0.388		
						<u>0.400</u>		
3.18 ϕ 1.0 mm	7.3	—	14.9	19.5	21.0	0.710	52.5	
	16.3	—	33.3	8.4	48.6	0.685		
	34.1	—	69.7	4.0	102.0	0.683		
	—	8.7	241.0	1.5	272.0	0.885		
	ϕ 0.5 mm	—	14.6	206.0	10.0	312.0		0.662
						0.677		
						<u>0.684</u>		
3.55 ϕ 1.0 mm	15.6	—	31.8	14.0	29.2	1.09	80.5	
	34.1	—	69.6	6.1	67.0	1.04		
	—	9.6	266.0	1.6	255.0	1.05		
	ϕ 0.5 mm	—	7.8	110.0	28.0	110.2		1.00
								1.08
						1.05		
						0.97		
						<u>1.04</u>		
4 ϕ 0.5 mm	—	5.15	73.0	58.0	54.0	1.35	103.2	
	—	10.20	144.0	28.0	111.0	1.30		
	—	20.80	295.0	13.8	225.0	1.31		
	—	36.20	510.0	8.2	382.0	1.33		
	—	75.70	1070.0	4.0	780.0	1.37		
						<u>1.33</u>		

Aus Tab. 11 und Abbild. 6 geht hervor, daß die Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität für die Cellitfraktion C 3 auch nicht durch eine der übrigen Funktionen befriedigend wiedergegeben wird. Eine Ausnahme macht höchstens die Formel von Fikentscher (Gang von 6%). Es ist bemerkenswert, daß alle Formeln denselben Wert für $c \rightarrow 0$ ergeben.

Tabelle 11.

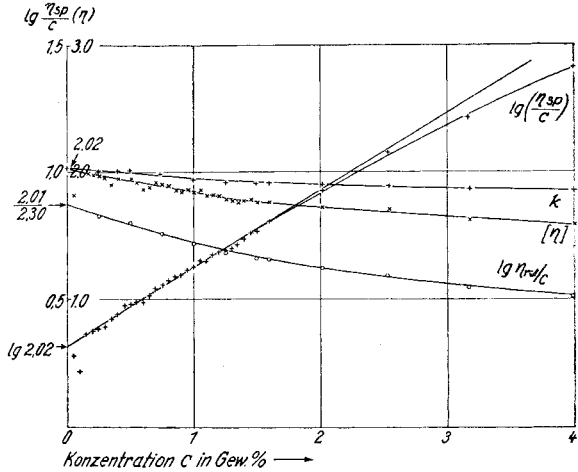
η_{rel} für Cellit-Fraktion C 3 in Eisessig (0.05 bis 4%) im Vergleich mit K (Arrhenius Gl. 1) mit k (Fikentscher Gl. 3) und mit Gl. 4 (Bungenberg de Jong u. Kruyt).

c	η_{rel}	$[\eta]$	K Arrhenius	$\log (\eta_{sp}/c)$ Bungenberg	$k \times 10^8$ Fikentscher
0.05	1.095	1.82	—	0.279	—
0.10	1.163	1.53	—	0.212	—
0.15	1.345	2.01	—	0.362	—
0.20	1.470	1.97	—	0.372	—
0.25	1.605	1.95	0.825	0.384	100.5
0.30	1.735	1.90	—	0.390	—
0.35	1.928	1.95	—	0.424	—
0.40	2.100	1.95	—	0.440	—
0.45	2.338	1.99	—	0.474	—
0.50	2.506	1.95	0.800	0.480	100.2
0.55	2.688	1.91	—	0.487	—
0.60	2.848	1.86	—	0.489	—
0.65	3.12	1.88	—	0.514	—
0.70	3.46	1.92	—	0.547	—
0.75	3.70	1.90	0.759	0.557	98.9
0.80	3.99	1.89	—	0.573	—
0.85	4.21	1.85	—	0.577	—
0.90	4.51	1.84	—	0.591	—
0.95	4.93	1.86	—	0.617	—
1.00	5.24	1.84	0.719	0.628	97.0
1.05	5.70	1.86	—	0.651	—
1.10	5.90	1.81	—	0.649	—
1.15	6.40	1.82	—	0.672	—
1.20	6.84	1.81	—	0.687	—
1.25	7.12	1.78	0.682	0.690	96.0
1.30	7.51	1.77	—	0.700	—
1.35	8.03	1.76	—	0.717	—
1.40	8.65	1.77	—	0.738	—
1.45	9.34	1.78	—	0.760	—
1.50	9.74	1.76	0.660	0.766	95.5
1.60	11.2	1.76	0.656	0.805	96.0
2.02	17.9	1.72	0.620	0.923	95.1
2.54	31.4	1.70	0.590	1.077	94.8
3.18	53.5	1.62	0.544	1.218	93.1
4.00	104.2	1.58	0.505	1.415	92.8

Frl. M. List und Frl. M. Meisnitzer danken wir herzlich für die bei der Ausführung der Viscositätsbestimmungen geleistete Hilfe.

Für die Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung der vorliegenden Arbeit danken wir der I.-G.

Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft.



Abbild. 6. Graphische Darstellung der Ergebnisse der Tab. 11.

121. J. Löbering: Die Kinetik polymerer Aldehyde, III. Mittel.: Die physikalischen Einflüsse auf die Lösungsgeschwindigkeit von Polyoxymethylenen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Innsbruck.]
(Eingegangen am 18. Januar 1937.)

In der I. Mittel.¹⁾ wurde festgestellt, daß die Geschwindigkeit der Auflösung von Paraformaldehyd der jeweiligen Konzentration aufgeschlämmter Substanz proportional ist und demnach wie eine Reaktion I. Ordnung verläuft. Außerdem konnte gezeigt werden, daß der Lösungsvorgang von H⁺- und OH⁻-Ionen in gleicher Weise wie die Sprengung in Lösung vorhandener C-O-C-Bindungen des Polyoxymethylens katalytisch beschleunigt wird. Eine Erklärung des Mechanismus des Lösungsvorganges war auf Grund dieser Beobachtungen nicht möglich.

Man hat bisher angenommen, daß zumindest die hochmolekularen Polyoxymethylen-Ketten in Wasser unlöslich sind. Die Unlöslichkeit ist durch den Bau großer Moleküle bedingt, und diese großen Moleküle können nur in festem Zustand existieren. Bei der Lösung tritt dann Abbau am festen Krystall ein, so lange, bis lösliche kurze Ketten entstehen²⁾.

Auf Grund dieser Annahmen müßte der Lösungsvorgang von Faktoren bestimmt werden, die bei vielen Reaktionen in heterogenen Systemen maßgebend sind. An den Polyoxymethylen-Krystallen müßte sich zunächst ein Film gelöster kurzer Ketten bilden, dessen Dicke von mechanischen Einflüssen bestimmt wird, und durch den die H⁺- und OH⁻-Ionen des Lösungsmittels diffundieren müßten. In diesem Falle müßte die Lösungsgeschwindigkeit von der Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt werden. Im Sinne des Nernst-Brunnerschen Gesetzes würde dann die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante von der Rührgeschwindigkeit abhängen.

¹⁾ B. 69, 1844 [1936].

²⁾ Staudinger u. Mitarbb., A. 474, 143ff. [1929]; s. a. „Buch“, S. 224.