

Im Gegensatz hierzu erweisen sich die Natriumoleat-Teilchen in den wäßrigen Lösungen nach den Orientierungseffekten im Röntgendiagramm bei laminarer Strömung als blättchenförmig aufgebaut, wobei die Blättchen den Charakter von Schichtpaketen besitzen, in denen die Oleatmoleküle senkrecht zur Basisfläche stehen. Mit zunehmender Verdünnung blättern die Pakete zu immer dünneren Blättchen auf (im Extrem bimolekulare Schicht paarig angeordneten Oleatketten), ein Verhalten, das recht gut mit den bisherigen Feststellungen über den Aufbau der Seifen¹¹⁾ in Übereinstimmung zu bringen ist.

Die unmittelbare Röntgenuntersuchung der Sol-Lösungen bietet danach den großen Vorteil, daß sekundäre Änderungen beim Abtrennen der dispersen Phase vom Dispersionsmittel ausgeschlossen werden und man dabei den Zustand der Kolloidteilchen in Lösung direkt erfaßt, was bei konzentrationsvariablen Systemen von besonderer Bedeutung ist. Die Untersuchung der Kolloidlösungen im strömenden Zustand bietet den weiteren Vorteil, daß man über die Form der Teilchen eine Aussage machen kann (langgestreckt, blättchenförmig oder kugelig). Treten beim Strömen Orientierungseffekte auf, so ergibt sich gegenüber der Untersuchung im ruhenden Zustand der weitere Vorteil, daß durch die Intensitätserhöhung, die beim Aufspalten der ursprünglichen Debye-Scherrer-Ringe zu sichel- oder punktförmigen Reflexen eintritt, die direkte Untersuchung bis zu wesentlich tieferen Konzentrationen ausgedehnt werden kann.

Die Anwendung der Methode wird auf weitere Systeme ausgedehnt.

Der I.-G. Farbenindustrie A.-G. sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Mittel, die die Durchführung dieser Untersuchung ermöglicht haben.

309. W. Philippoff und Kurt Hess: Das viscosimetrische Verhalten von Natriumoleat-Lösungen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 19. Juli 1937.)

1) Einleitung.

Im Zusammenhang mit der röntgenographischen Untersuchung strömender Kolloid-Lösungen¹⁾, bei denen wie z. B. bei konzentrierten Natriumoleat-Lösungen der Mizellare Aufbau klar hervortritt, schien es namentlich im Hinblick auf den Zusammenhang von Konstitution und Eigenschaft bei Mizellaren Lösungen von Interesse, derartig definierte Lösungen auch bezüglich ihrer Viskosität festzulegen.

Die Untersuchung wurde in derselben Weise durchgeführt wie in den früher bearbeiteten Fällen organischer Kolloide (Nitrocellulose, Kautschuk, Buna 115), d. h. durch Bestimmung von Fließkurven, Konzentrationsabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit der Viskosität²⁾.

¹¹⁾ P. A. Thiessen u. R. Szychalski, l. c; vergl. dort besonders S. 452 ff.

¹⁾ K. Hess u. J. Gundermann, B. **70**, 1800 [1937].

²⁾ W. Philippoff u. K. Hess, Ztschr. physik. Chem. (B) **31**, 237 [1936]; Cellulosechem. **17**, 57 [1936]; Kautschuk **12**, 102, 124 [1936]; W. Philippoff, Vortrag auf der Kautschuk-Gesellschaft in Frankfurt a. M., Juli 1937 (im Druck).

Um einen einwandfreien Anschluß an die Röntgenuntersuchung herzustellen, wurden dieselben Oleat-Lösungen wie dort benutzt. Für eine vollständigere Aufnahme der Konzentrationskurven wurden weitere Lösungen lediglich durch entsprechende Verdünnung dieser Stammlösungen hergestellt.

Bisherige Erfahrungen an Seifenlösungen, besonders an Natriumoleat-Lösungen. Nach Untersuchungen von H. Freundlich und H. Jores³⁾ mit dem Hatschek-Couette-Apparat weisen Natriumoleat-Lösungen in dem ganzen untersuchten Bereich keine Abweichung vom Newtonschen Reibungsgesetz auf. Ebenso haben H. Freundlich und W. Seifriz⁴⁾ auch bei 40-proz. Natriumoleat-Lösungen keine Elastizität nach der Seifrizschen Methode⁵⁾ festgestellt.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität von verdünnten Natriumoleat-Lösungen ist insbesondere von E. Angelescu und D. M. Popescu⁶⁾ sowie von B. L. Clarke⁷⁾ und J. Weichherz und Hj. Saechtling⁸⁾ untersucht worden, wobei die Ergebnisse der Autoren nicht ganz übereinzustimmen scheinen. Die Temperaturabhängigkeit der Viscosität bei verdünnten Lösungen ist ebenfalls von Clarke sowie von Weichherz und Saechtling untersucht worden. Merkwürdigerweise stimmen die Messungen von Clarke bei 98° mit den Messungen der rumänischen Autoren bei 20° überein. Dies deutet mit großer Wahrscheinlichkeit darauf hin, daß Seifenlösungen bei Konzentrationen unterhalb von etwa 8% im Falle von Solen einen nahe an der Fehlergrenze liegenden Temperaturkoeffizienten (TK) der relativen Viscosität besitzen, wie es übrigens nach Messungen von N. A. Jajnik und K. S. Malik⁹⁾ auch bei Natriumstearat und Natriumpalmitat der Fall ist. Schließlich haben Weichherz und Saechtling einen erheblichen TK der Viscosität von Natriumoleat-Lösungen festgestellt. Die Werte bei 20° liegen aber beträchtlich höher als diejenigen der rumänischen Forscher und unserer Untersuchungen, was möglicherweise in der Zusammensetzung der von den ersteren benutzten Lösungen begründet ist (PIL, nicht ganz reines Ölsäurepräparat).

Es ist in diesem Zusammenhang besonderer Wert auf den Hinweis zu legen, daß bei Mischungen aus mehreren fettsauren Natriumsalzen (z. B. Oleat und Stearat) die Lösungen ganz andere Eigenschaften aufweisen; sie werden fadenziehend, haben eine gute Fließgrenze³⁾ und zeigen einen sehr hohen TK der „Viscosität“. In derartigen „Lösungen“ sind gut ausgebildete fadenförmige „Mischmizelle“ ultramikroskopisch gefunden worden. Dieser Zustand sollte bei einer experimentellen Behandlung kolloider Lösungen grundsätzlich von dem üblichen „Solzustand“ unterschieden werden, indem man zweckmäßig nur Stoffe miteinander vergleicht, die sich in einem vergleichbaren „mechanischen Zustand“ befinden, d. h. also Sole mit Solen, Gele mit Gelen. Bisher hat man auf diesen Punkt kaum geachtet und meistens „Strukturviscosität“ als Sammelbegriff benutzt, ohne dabei auf die Frage einzugehen, ob tatsächlich ein Sol oder z. B. ein weiches Gel vorliegt. Um in diesem Sinne Mißverständnisse auszuschließen, wurde bei unseren Versuchen besonderer Wert auf die Feststellung der „Sol-Eigenschaften“ der benutzten Seifenlösungen gelegt, was ohne weiteres durch Messung der Fließkurve mit verschiedenen Capillaren gegeben ist (soweit der Nachweis laminarer stationärer Strömung erbracht ist).

In diesem Sinne, wurden zur Charakterisierung der Natriumoleat-Lösungen:

³⁾ Kolloid-Ztschr. **36**, 241 [1925]; Kolloid-Beih. **22**, 16 [1926].

⁴⁾ Ztschr. physik. Chem. **104**, 233 [1923].

⁵⁾ Die Methode besteht darin, daß ein in der Lösung suspendiertes Nickelteilchen mittels eines Magneten von außen bewegt wird.

⁶⁾ Kolloid-Ztschr. **51**, 247 [1930].

⁷⁾ Medd. Vet. Nobelinstitut **6**, 1 [1925].

⁸⁾ Kolloid-Ztschr. **60**, 298 [1932].

⁹⁾ Kolloid-Ztschr. **36**, 322 [1925].

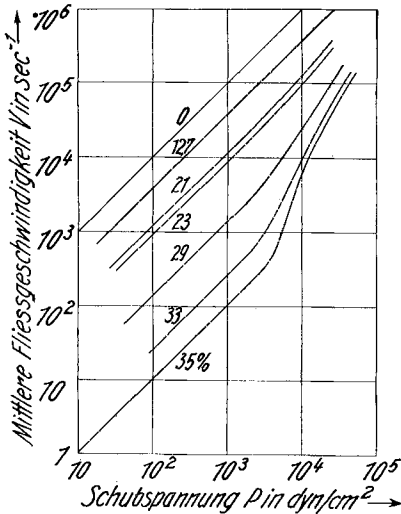
1) die Fließkurven mit dem früher beschriebenen Capillarviscosimeter und dem Hochdruckviscosimeter aufgenommen,

2) aus den durch Messungen bei kleineren Konzentrationen ergänzten Fließkurven die Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität ermittelt,

3) die konzentrierteste 35-proz. Lösung im Glasapparat bei Temperaturen von 20—70° untersucht.

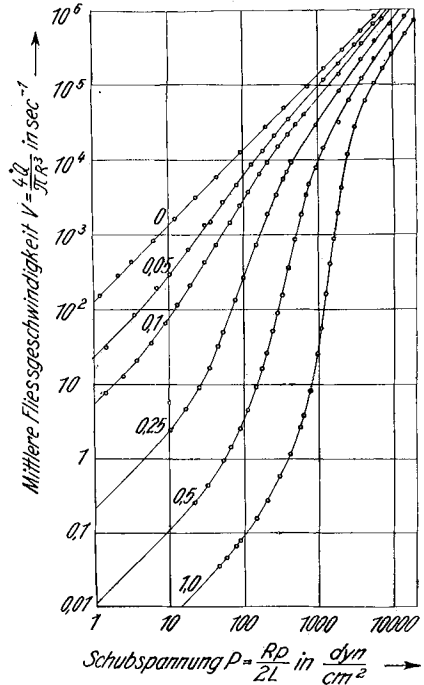
2) Versuchsergebnisse.

1) Es sei zunächst festgestellt, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen, namentlich bei höheren Schubspannungen und höheren Konzentrationen, Natriumoleat-Lösungen eine gut ausgeprägte Strukturviscosität zeigen, die sich in einem Absinken der anfänglich konstanten Viscosität äußert (vergl. dazu Abbild. 1). Bei der 35-proz. Lösung, gesättigt bei etwa 19°, beträgt der Abfall der Viscosität 1:20, d. h. es liegt eine Abnahme der Viscosität auf 5% des Anfangswertes vor; es handelt sich also um einen nichtanzuzweifelnden großen Effekt.



Abbild. 1.

Fließkurven von Natriumoleat-Lösungen bei 19.5° und pH 7.



Abbild. 2. Konzentrationsabhängigkeit der Fließkurve für Trinitro-Baumwolle (Präparat I aus ungebleichter Baumwolle) in Butylacetat bei 20°.

Danach zeigen die kolloiden Natriumoleat-Lösungen, die röntgenographisch nachweisbar Mizellarer Natur sind, eine ebensolche Strukturviscosität, wie sie bisher nur an Lösungen von Cellulose-Derivaten (vergl. Abbild. 2), Kautschuk und synthetischen Polymeren beobachtet worden ist.

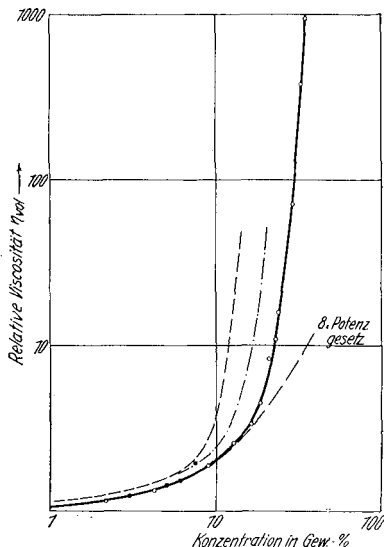
Daß bei den Untersuchungen von Freundlich und Jores keine Strukturviscosität gefunden werden konnte, liegt vor allen Dingen an der zu kleinen

angewendeten Schubspannung und außerdem an der zu geringen Konzentration. Zudem läßt sich zeigen, daß die von uns festgestellte Strukturviscosität durchaus von der von Freundlich und Jores ermittelten verschieden ist. Bei unseren Versuchen ist die Strukturviscosität bei Druckänderungen streng reversibel, und die Lösung zeigt die laminare stationäre Strömung, was ohne weiteres aus der ausgezeichneten Übereinstimmung der Werte mit verschiedenen Capillaren hervorgeht. Die Freundlich'schen Versuche an Oleat-Stearat-Gemischen beziehen sich also wohl in erster Linie auf Gele (vergl. oben).

2) Bei Betrachtung der Konzentrationsfunktion entspr. den Versuchsergebnissen in Abbild. 3 (bei 19.5° und p_H 7—7.5) und Tab. 1 ist ersichtlich, daß im Bereich niedriger Konzentrationen bis etwa 10% das unlängst für Lösungen von Cellulose-Derivaten und anderen Hochpolymeren angegebene 8. Potenzgesetz¹⁰⁾ gültig ist, wobei die Viscositätskonstante $[\eta]$ ähnlich wie für Natriumstearat und Natriumpalmitat-Lösungen¹¹⁾ etwa 0.077 beträgt, also rund dreimal so groß ist als der Wert für die Einsteinsche Konstante (0.025). Dies steht auch mit den Messungen der rumänischen Autoren in sehr guter Übereinstimmung. Es handelt sich um recht niedrig viskose Lösungen, die nach den Erfahrungen bei den Lösungen von Cellulose-Derivaten mit ähnlich niedrigen Werten für $[\eta]$ (z. B. Grenz-dextrin-acetat 2¹²⁾) selbst in dem großen zur Verfügung stehenden Schubspannungsbereich keine Strukturviscosität erwarten lassen sollten. Mit zunehmender Konzentration krümmt sich die Kurve stärker nach oben, als es nach dem 8. Potenzgesetz der Fall sein dürfte, und steigt bei der 35-proz. Lösung außerordentlich steil, beinahe asymptotisch, zu dem Wert von 950 an.

Das steile Ansteigen könnte auf eine Gel-Bildung schließen lassen, aber die Feststellung der laminar-stationären Strömung und der überraschend kleine TK der Viscosität (vergl. unter 3) im Zusammenhang mit der gleichzeitigen Löslichkeitszunahme bei steigender Temperatur sprechen eindeutig gegen das Vorliegen eines Gels.

Es sei bemerkt, daß bei noch höheren Konzentrationen bzw. bei Temperaturen unter 18° die Lösung verändert wird: es tritt teilweise Koacervation ein, und es bilden sich kleine mit bloßem Auge erkennbare Inhomogenitäten in der nunmehr trüben Lösung.



Abbild. 3. Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität von Natriumoleat-Lösungen bei 19.5° .

- o eigene Messungen
- nach Angelescu und Popescu bei 20°
- nach Weichherz und Saechtling sowie Clarke bei 20°
- ebenfalls bei 80°

¹⁰⁾ K. Hess u. W. Philippoff, B. **70**, 639 [1937].

¹¹⁾ F. D. Farrow, Journ. chem. Soc. London **101**, 347 [1912].

¹²⁾ K. Hess u. B. Rabinowitsch, B. **65**, 1407 [1932].

Eine richtige Gallertbildung konnte nicht beobachtet werden. Dieses steile Ansteigen der Viscositäts-Konzentrationskurve steht nicht vereinzelt da, sondern ist schon an Eiweiß von H. Chick und C. J. Martin¹³⁾ sowie an Glykogen von F. Botazzi und E. D'Errico¹⁴⁾ gemessen worden. In diesen Fällen dürften den Erscheinungen wohl ähnliche Vorgänge zugrunde liegen.

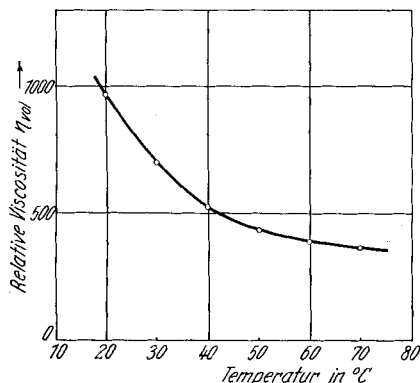
Tabelle 1.

Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität von Na-Oleat bei NaOH-Überschuß
(pH 7—7.5).

c in Gew. %	η_{rel}	$[\eta]$
0.61	1.047	0.077 ¹⁵⁾
2.16	1.145	0.061
3.04	1.252	0.075 ¹⁵⁾
4.2	1.35	0.073
5.07	1.439	0.074 ¹⁵⁾
6.08	1.549	0.075 ¹⁵⁾
(7.6	1.979	0.094 ¹⁵⁾)
8.65	1.90	0.077
12.7	2.61	0.080
16.4	3.38	0.080
18.5	4.65	0.092
23.1	11.0	0.121
24.0	16.0	0.138
29.0	72	0.194
33.0	380	0.267
35.0	950	0.310

} $[\eta] \approx 0.077$

3) In Abbild. 4 (vergl. auch Tab. 2) ist die Temperaturabhängigkeit für die Zähigkeit von Natriumoleat-Solen bei der Konzentration von 35% wieder-



Abbild. 4. Temperaturabhängigkeit der Viscosität von 35-proz. Natriumoleat-Lösungen bei pH 7.

gegeben. Die Größe des ermittelten TK ist durchaus mit der für Cellulose-ester-Lösungen, z. B. von Nitrocellulose (Kollodiumwolle E 510 in Butylacetat), vergleichbar (vergl. Tab. 3), d. h. es handelt sich um einen überraschend niedrigen TK. Es sei übrigens bemerkt, daß selbst der verhältnismäßig große TK, den Weichherz und Saechtling bei ihren Natriumoleat-Lösungen gefunden haben, in der Größenordnung noch durchaus mit dem von Celluloseester-Lösungen vergleichbar ist, besonders wenn man den TK auf die Konzentration bezieht, die bei verschiedenen Temperaturen zu einer bestimmten relativen Viscosität gehört (vergl. Abbild. 5).

¹³⁾ Kolloid-Ztschr. **15**, 30 [1914].

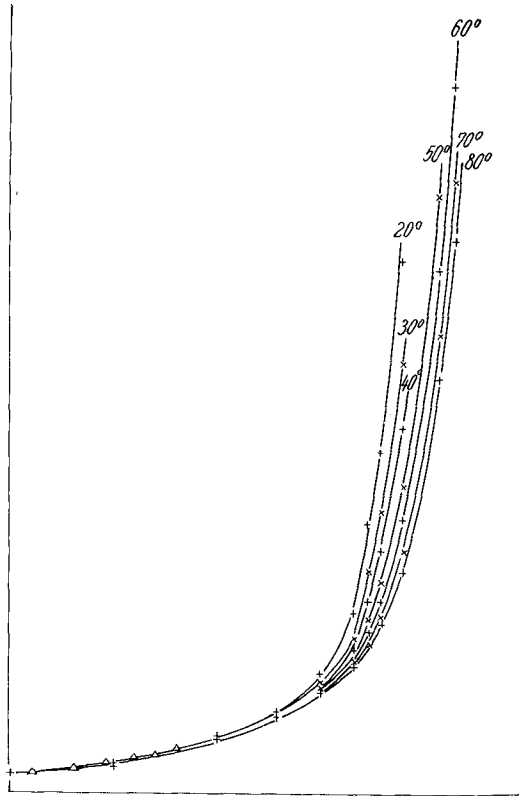
¹⁴⁾ Arch. Physiol. **115**, 359 [1906].

¹⁵⁾ Nach Angelescu u. Popescu (pH nicht angegeben).

3) Folgerungen.

In dem Gebiet, in dem die Konzentrationskurve so sehr steil ansteigt, ist röntgenographisch das Vorhandensein von kristallisierten Mizellen nachgewiesen. Es liegt daher nahe, diese Mizellbildung für die mit der Konzentration schnell zunehmende Viscositätssteigerung verantwortlich zu machen, wobei aber zu berücksichtigen ist, daß kristallisierte Mizellen in den Oleat-Lösungen auch schon vor dem Knick in der Konzentrationskurve (bei ~15% und weniger) röntgenographisch nachweisbar sind. Aus der Größe des η_{sp}/c , der sogar kleiner als bei Cellulose-Derivaten ist, folgt, daß diese Mizellen gegen Temperaturänderungen außerordentlich stabil sind, was wohl sehr überraschend ist. Unterhalb von 15% konnte keine Strukturviscosität in dem verwendeten Schubspannungsbereich festgestellt werden.

Durch die röntgenographische Untersuchung ist eine Richtung der Mizellen in die Strömungsrichtung einwandfrei nachgewiesen worden. Daraus ist zu folgern, daß die Strukturviscosität mit Richtung der Teilchen zusammenhängt, wie es übrigens insbesondere R. Signer¹⁶⁾ aus Strömungsdoppelbrechungsversuchen an Nitrocellulose und Polystyrol schon geschlossen hat. Andererseits hängt die Strukturviscosität nach eingehenden Messungen in unserem Institut¹⁷⁾ (Schwingungsversuche) mit einer Elastizität der Lösungen zusammen. Ob nun der Richtungseffekt oder die Elastizität das Primäre ist, oder ob beide Erscheinungen im Grunde genommen ein und dasselbe bedeuten bzw. eine Folge der Wechselwirkung der orientierenden Kraft der laminaren Strömung mit der desorientierenden Kraft der Brownschen Bewegung ist, läßt sich zurzeit noch nicht entscheiden. Weitere Versuche darüber sind in Gang.



Abbild. 5. Temperaturabhängigkeit der Viscosität von Natriumoleat-Lösungen in einem großen Temperaturbereich umgerechnet nach Weichherz und Saechtling (vergl. Abbild. 3).

Δ Werte von Clarke bei 18°.

¹⁶⁾ R. Signer u. H. Groß, Ztschr. physik. Chem. [A] **150**, 257 [1930]; **165**, 161 [1933].

¹⁷⁾ W. Philippoff, Physik. Ztschr. **35**, 884, 900 [1934].

Tabelle 2.

Temperaturabhängigkeit der relativen Viscosität von 35-proz. Na-Oleat.

t°	20	30	40	50	60	70
η_{rel}	950	700	530	430	390	360

Tabelle 3.

Temperaturkoeffizient der relativen Viscosität bei Natriumoleat und Nitrocellulose-

System	C	η_{20}	η_{60}	η_{60}/η_{20}
Na-Oleat in H_2O	35 %	950	390	0.41
E 510 in Butylacetat	20 %	1580	530	0.33

Tabelle 4.

Vergleich der viscosimetrischen Eigenschaften von Na-Oleat- und Celluloseester-Lösungen.

Eigenschaft	Natriumoleat	Cellulose-ester	
Viscosität bei kleinen Schubspannungen	konst.	konst.	
Viscosität bei großen Schubspannungen	nimmt ab	nimmt ab	
Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität	15 % gilt 8. Pot.-Ges. mit [η] = 0.077	15 %—35 % gilt nicht	gilt 8. Pot.-Ges. [η] von 0.4—40
Übergang $\eta_0 \rightarrow \eta_{\infty}$	ziemlich scharf begrenzt	stetig, sanft gekrümmt	
Strukturviscosität	nur oberhalb $\sim 15\%$	im ganzen Konz.-Gebiet (wenn nachweisbar)	
Temperaturkoeffizient der rel. Viscosität	bei [η] = 0.3 (35 %) $\frac{\eta_{60}}{\eta_{20}} = 0.41$	bei [η] = 0.6 ¹⁸⁾ (20 %) $\frac{\eta_{60}}{\eta_{20}} = 0.33$	

Vergleich der Eigenschaften von Natriumoleat-Lösungen mit denen von Celluloseester-Lösungen. Die im vorangehenden gemachten Feststellungen, besonders das Auffinden einer Strukturviscosität gleicher Art, legen den weiteren Vergleich der Eigenschaften von Lösungen des Natriumoleats und von Cellulose-estern nahe, der in Tab. 4 gegeben wird. Aus dem Vergleich geht hervor, daß bei einer gewissen Ähnlichkeit der Fließkurve von Natriumoleat und Cellulosederivaten charakteristische Unterschiede in diesen Kurven auftreten, so daß in dieser Kennzeichnung ein geeignetes Mittel gegeben erscheint, um Unterschiede in den spezifischen Eigenschaften der Stoffe, die ja bei Natriumoleat und Cellulose-Derivaten unbedingt zu erwarten sind, festzuhalten.

Es ist nicht zweifelhaft, daß durch derartige systematische Untersuchungen, zumal auch an weiteren Systemen, die wir uns vorbehalten, die Frage, ob Mizellare oder molekulare Lösungen vorliegen, gefördert werden kann.

¹⁸⁾ E 510 in Butylacetat, berechnet nach W. Philippoff, Angew. Chem. 49, 855 [1936].