

## 10. Die Abhängigkeit der Viskosität vom Strömungsgefälle bei hochverdünnten Suspensionen und Lösungen

von Werner Kuhn und Hans Kuhn.

(30. X. 44.)

### § 1. Einleitung.

#### a) Die Strukturviskosität bei Lösungen mittlerer und höherer Konzentration.

Bekanntlich ist die sogenannte Strukturviskosität zuerst bei kolloiden Lösungen mittlerer und höherer Konzentration beobachtet worden; sie tritt dort am auffälligsten in Erscheinung und besteht darin, dass die Viskosität vom Strömungsgefälle, welches bei der Messung angewandt wird, abhängt. Bei einer Eisenhydroxydlösung beispielsweise beobachten wir bei Anwendung eines kleinen Strömungsgefälles eine hohe, bei grossem Strömungsgefälle eine kleine Viskosität. Es kann dies so weit gehen, dass die ruhende Lösung zu einem Gel erstarrt, beim Schütteln (Erzwingung eines grossen Strömungsgefälles) aber dünnflüssig wird (sogenannte Thixotropie).

Bei diesen Lösungen mittlerer und höherer Konzentration ist die Erscheinung dadurch bedingt, dass sich in der Lösung bei kleinem Strömungsgefälle durch Zusammenlagerung der Teilchen fadenförmige oder netzartige Aggregate, also lose Strukturen bilden, welche die Viskosität heraufsetzen, und dass diese Strukturen bei grossem Strömungsgefälle zerstört werden; damit wird dann die Viskosität entsprechend verkleinert. Die Abhängigkeit der Viskosität vom Strömungsgefälle kann auf Grund solcher Vorstellungen in verschiedenen Fällen sogar quantitativ gedeutet werden<sup>1)</sup>. Die für solche Lösungen mittlerer und höherer Konzentration gültige Erklärung des Phänomens hat dazu geführt, die Abhängigkeit der Viskosität vom Strömungsgefälle allgemein als Strukturviskosität zu bezeichnen.

#### b) Strukturviskosität bei hoch verdünnten Suspensionen.

Es ist üblich geworden, die Abhängigkeit der Viskosität vom Strömungsgefälle auch bei hoch verdünnten Suspensionen als Strukturviskosität zu bezeichnen, obwohl bei den hoch verdünnten Suspensionen eine Deutung durch Strukturen, welche zerrissen werden können, nicht mehr in Frage kommt. Die Erscheinungen in Lösungen mittlerer Konzentration einerseits, in hoch verdünnten Lösungen andererseits haben also nur den Namen Strukturviskosität gemeinsam; sie sind in Wirklichkeit auf ganz verschiedene Ursachen zurückzuführen.

Mit der qualitativen und quantitativen Deutung des Effektes für hoch verdünnte Lösungen werden wir uns im Nachstehenden befassen. Vorab sei bemerkt, dass die Abhängigkeit der Viskosität vom Strömungsgefälle auch bei hoch verdünnten Lösungen empirisch darin besteht, dass bei steigendem Strömungs-

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. W. Kuhn, Z. physikal. Ch. **161**, 1 (1932), insbes. S. 26—31.

gefälle eine Abnahme des Reibungskoeffizienten eintritt. Da im limes  $c = 0$  eine gegenseitige Beeinflussung der Teilchen nicht mehr stattfindet, muss der Effekt nicht durch Strukturbildung, sondern aus dem hydrodynamischen Verhalten des einzelnen Teilchens bei wechselndem Strömungsgefälle selbst gedeutet werden.

Theoretische Bemühungen in dieser Hinsicht sind, allerdings mit negativem Erfolge, z. B. von *A. Peterlin*<sup>1)</sup> angestellt worden. Wir werden sehen, dass das Fehlschlagen dieser Bemühungen auf eine grundsätzlich unzulängliche Berücksichtigung der *Brown'schen* Bewegung der Teilchen, insbesondere der Teilchenachsen in der strömenden Lösung zurückzuführen ist.

Es wird sich zeigen, dass die Strukturviskosität hochverdünnter Lösungen bei richtiger Berücksichtigung der *Brown'schen* Bewegung durch das hydrodynamische Verhalten der Einzelteilchen, und zwar quantitativ gedeutet werden kann. Wir werden ferner sehen, dass sich die quantitative Behandlung sowohl für Sole mit starren, nicht kugelförmigen Teilchen (Stäbchen oder Scheibchen) durchführen lässt, als auch für Lösungen von Fadenmolekeln mit statistischer Knäuelgestalt.

Bei den letzteren werden sich im Auftreten der Strukturviskosität starke Unterschiede bemerkbar machen: Die Strukturviskosität wird hier um so ausgeprägter auftreten, je mehr die freie Drehbarkeit der die einzelnen Fadenteile verbindenden Hauptvalenzen sterisch oder energetisch gehemmt ist.

Bevor wir diesen komplizierteren Fall gelöster Fadenmolekeln betrachten, beginnen wir mit der Berechnung der Viskosität einer Suspension von Modellen, die aus je 2 im Abstand  $S$  voneinander befindlichen starr verbundenen Kugeln vom Radius  $r$  bestehen (Hantelmodelle, Fig. 1). Wir werden an diesem besonders einfachen Fall das Wesentliche deutlich sehen; eine Verallgemeinerung auf den Fall starrer Stäbchen, Ellipsoide sowie auf durchspülte, entknäuelbare Fadenmolekel kann anschliessend ohne besondere Schwierigkeiten gegeben werden.

## § 2. Viskosität einer Suspension von Hantelmodellen.

a) Bewegung des Hantelmodells ohne Berücksichtigung der *Brown'schen* Bewegung.

Die Bewegung eines Hantelmodells in einer Flüssigkeit, in welcher, etwa in der  $x$ -Richtung, ein Strömungsgefälle  $q$  vorhanden ist, ist schon vor längerer Zeit von *W. Kuhn* beschrieben worden<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> *A. Peterlin*, Z. Physik **111**, 232 (1938), Koll. Z. **86**, 230 (1939). Nach den Berechnungen von *Peterlin* müsste für starre längliche Ellipsoide sogar eine anfängliche Zunahme statt der beobachteten Abnahme der Viskosität mit steigendem Strömungsgefälle auftreten; nur für Scheibchen würde sich eine Abnahme der Viskosität nach *Peterlin* begründen lassen.

<sup>2)</sup> *W. Kuhn*, Z. physikal. Ch. **161**, 1 (1932), im folgenden als l. c. I bezeichnet; Koll. Z. **62**, 269 (1933), im folgenden als l. c. II bezeichnet.

Für das erste beschränken wir uns auf Bewegungen in der  $x$ — $z$ -Ebene; die Verallgemeinerung auf den dreidimensionalen Fall nehmen wir anschliessend vor. Die Bewegung des Hantelmodells besteht nun darin, dass erstens der Teilchenschwerpunkt die Translationsbewegung der ihn umgebenden Flüssigkeit mitmacht und dass sich zweitens der Translation des Schwerpunktes eine Rotation der Längsachse des Teilchens überlagert.

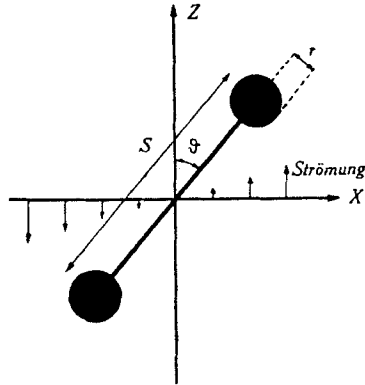


Fig. 1.

Beschreiben wir die Orientierung des Teilchens in der strömenden Flüssigkeit durch den Winkel  $\vartheta$ , den die Teilchenachse mit der  $z$ -Richtung (Strömungsrichtung der Flüssigkeit) einschliesst und wird die *Brown'sche* Bewegung der Stäbchenachse vernachlässigt, so ist (nach l. c. I) die Geschwindigkeit  $\dot{\vartheta}_{\text{str}}$ , mit der sich der Orientierungswinkel der Teilchenachse ändert, vom augenblicklichen Wert von  $\vartheta$  selbst abhängig, nämlich gleich

$$\dot{\vartheta}_{\text{str}} = -q \sin^2 \vartheta \quad \begin{array}{l} \text{(Stäbchen oder Hantel,} \\ \text{ohne Brown'sche Bewegung)} \end{array} \quad (1)$$

Infolge der Mitbewegung des Schwerpunktes und der durch (1) beschriebenen Rotationsbewegung der Teilchenachse besteht im Falle des Hantelmodells zwischen der im Abstände  $S/2$  vom Teilchenmittelpunkt befindlichen Kugel und der sie umgebenden Flüssigkeit eine Relativgeschwindigkeit

$$v_{\text{rel, r}} = \frac{S}{2} q \sin \vartheta \cos \vartheta \quad \begin{array}{l} \text{(Hantel, ohne} \\ \text{Brown'sche Bewegung)} \end{array} \quad (2)$$

Die Richtung dieser Relativgeschwindigkeit stimmt mit der Richtung der Teilchenachse überein; d. h.: die umgebende Flüssigkeit fliesst, von einem auf dem Teilchen festen Koordinationssystem aus betrachtet, in Richtung der Teilchenachse nach aussen ab bzw. bei andern Winkeln  $\vartheta$  von aussen in radialer Richtung gegen den Teilchenmittelpunkt zu. Wir haben dies in Gleichung (2) durch Anfügung des Index  $r$  angedeutet.

b) Berücksichtigung der *Brown'schen* Bewegung; Verteilungsfunktion.

Wenn die *Brown'sche* Rotationsbewegung der Teilchenachsen vernachlässigt wird, so müssen sich die Teilchenachsen, praktisch genommen, alle in die z-Richtung (Strömungsrichtung; Winkel  $\vartheta = 0$ ) einstellen, weil nach (1) für diese Richtung die Drehgeschwindigkeit gleich 0 wird. Sind die Teilchen klein und das Strömungsgefälle nicht zu gross, so wird die *Brown'sche* Bewegung der Teilchenachsen die völlige Orientierung unmöglich machen. Im stationären Zustande findet eine Verteilung der Achsen über die Orientierungswinkel  $\vartheta$  statt. Wir beschreiben sie durch eine Verteilungsfunktion  $\varrho(\vartheta)$ , indem

$$d n_{\vartheta, \vartheta + d\vartheta} = \varrho(\vartheta) d\vartheta \quad (\text{allgemein}) \quad (3)$$

die Anzahl von Teilchen sein soll, deren Orientierungswinkel zwischen  $\vartheta$  und  $\vartheta + d\vartheta$  liegt. Die Verteilungsfunktion  $\varrho(\vartheta)$  ist zu bestimmen aus der Differentialgleichung

$$\varrho(\vartheta) \cdot \vartheta'_{\text{str}} - \frac{d\varrho}{d\vartheta} D_{\text{rot}} = \text{const} \quad (\text{allgemein}) \quad (4)$$

Diese Differentialgleichung drückt die Forderung aus, dass die Anzahl von Teilchen, welche bei einem gegebenen Winkel  $\vartheta$  pro Zeiteinheit in Richtung nach grösseren  $\vartheta$ -Werten passieren, gleich einer von  $\vartheta$  unabhängigen Konstanten sein muss. Dabei misst der Summand  $\varrho(\vartheta) \cdot \vartheta'_{\text{str}}$  die Anzahl der Teilchen, welche infolge der den Hantelmodellen durch die Strömung aufgeprägten Bewegung (1) durch die Winkellage hindurchbefördert werden, während das zweite Glied  $d\varrho/d\vartheta \cdot D_{\text{rot}}$  die Anzahl von Teilchen angibt, welche infolge *Brown'scher* Bewegung (Diffusion) nach Massgabe des vorhandenen Konzentrationsgefälles hindurchbefördert werden.

Die Rotationsdiffusionskonstante  $D_{\text{rot}}$  des Hantelmodells lässt sich dabei (l. c. I) durch die Viskosität  $\eta_0$  des Lösungsmittels, die *Boltzmann'sche* Konstante  $k$ , die absolute Temperatur  $T$  und den Kugelabstand  $S$  ausdrücken, indem die Beziehung gilt:

$$D_{\text{rot}} = \frac{kT}{3 \pi \eta_0 r S^2} \quad (\text{Hantelmodell}) \quad (5)$$

Die Differentialgleichung (4) ist von *P. Boeder*<sup>1)</sup> und fast gleichzeitig von *W. Kuhn* (l. c. I und II) angegeben und gelöst worden. Die Lösung lautet, wenn  $\vartheta'_{\text{str}}$  aus (1) in (4) eingesetzt wird:

$$\varrho(\vartheta) = \frac{G}{2\pi} \left[ 1 + \alpha_{\text{rot}} \sin 2\vartheta + \alpha_{\text{rot}}^2 \left( \cos 2\vartheta - \frac{\cos 4\vartheta}{4} \right) + \alpha_{\text{rot}}^3 \left( -\frac{9}{8} \sin 2\vartheta + \frac{3}{8} \sin 4\vartheta - \frac{1}{24} \sin 6\vartheta \right) + \alpha_{\text{rot}}^4 \left( -\frac{21}{16} \cos 2\vartheta + \frac{23}{48} \cos 4\vartheta - \frac{11}{144} \cos 6\vartheta + \frac{1}{192} \cos 8\vartheta \right) + \dots \right] \quad (6)$$

wobei:

$$\alpha_{\text{rot}} = \frac{q}{4 D_{\text{rot}}} \quad (\text{Hantelmodell, Stäbchen}) \quad (6a)$$

<sup>1)</sup> *P. Boeder*, Z. Physik **75**, 258 (1932).

ist; oder durch Einsetzen des Ausdrucks (5) für  $D_{\text{rot}}$

$$\alpha_{\text{rot}} = \frac{3 \pi \eta_0 q r S^2}{4 k T} \quad (\text{Hantelmodell}) \quad (6b)$$

Die Konstante auf der rechten Seite von (4) hat, wie man sich auf Grund von (6) überlegt, den Zahlenwert

$$\text{const} = q \cdot \frac{G}{4 \pi} \left( 1 - \frac{1}{2} \alpha_{\text{rot}}^2 + \dots \right) \quad (\text{Hantelmodell, Stäbchen}) \quad (7)$$

Sie ist nach der im Anschluss an (4) gegebenen Erläuterung gleich

$$\text{const} = \varrho(\vartheta) \cdot \vartheta'_{\text{eff}} = \varrho(\vartheta) [\vartheta'_{\text{Str}} + \vartheta'_{\text{Diff}}] \quad (8)$$

wenn wir unter

$$\vartheta'_{\text{eff}} = \vartheta'_{\text{Str}} + \vartheta'_{\text{Diff}} \quad (8a)$$

die tatsächliche Geschwindigkeit verstehen, mit der sich die Teilchenachse in der strömenden Flüssigkeit dreht. Dabei ist diese Drehgeschwindigkeit nach (8a) gleich der Summe einer durch die Strömung erzeugten ( $\vartheta'_{\text{Str}}$ ) und einer durch das Konzentrationsgefälle erzeugten ( $\vartheta'_{\text{Diff}}$ ) Teilgeschwindigkeit.

Mittelbar ist natürlich auch  $\vartheta'_{\text{Diff}}$  durch die Strömung hervorgebracht, indem die Verteilung (6) und damit das Auftreten eines Konzentrationsgefälles  $d\varrho/d\vartheta$  letzten Endes auf das Vorhandensein der Strömung zurückgeht.

Während die Teilgeschwindigkeit  $\vartheta'_{\text{Str}}$  durch (1) gegeben ist, lässt sich  $\vartheta'_{\text{Diff}}$  am einfachsten durch Gleichsetzen von (4) und (8) gewinnen. Man erhält dann:

$$\vartheta'_{\text{Diff}} = -D_{\text{rot}} \frac{1}{\varrho} \frac{d\varrho}{d\vartheta} = -D_{\text{rot}} \frac{d \ln \varrho}{d\vartheta} \quad (\text{allgemein}) \quad (9)$$

Das Bestehen dieser Beziehung folgt auch sogleich aus der Überlegung, dass die Anzahl der Teilchenachsen, die sekundlich infolge Diffusion durch die Winkellage treten, einerseits gleich  $\vartheta'_{\text{Diff}} \cdot \varrho$  ist, andererseits aber auf Grund des Diffusionsgesetzes auch gleich  $-D_{\text{rot}} d\varrho/d\vartheta$  sein muss. Die Gleichsetzung liefert sofort die Beziehung (9).

Für die tatsächliche Rotationsgeschwindigkeit ergibt sich im weiteren aus (1), (8a) und (9):

$$\vartheta'_{\text{eff}} = -q \sin^2 \vartheta - D_{\text{rot}} \frac{d \ln \varrho}{d\vartheta} \quad (\text{Hantelmodell, Stäbchen}) \quad (8b)$$

Die Kenntnis der Verteilungsfunktion (6) gestattet nicht nur, wie wir schon gesehen haben,  $\vartheta'_{\text{eff}}$  z. B. mit Hilfe von (8b) sofort anzugeben, sie ist auch völlig hinreichend, um die an der Lösung zu beobachtende Strömungsdoppelbrechung anzugeben, wenn die optische Anisotropie der einzelnen Teilchen gegeben ist (l. c. I und II).

c) Erster (unvollständiger) Ansatz zur Berechnung der Viskosität.

Um eine wenigstens annähernde Bestimmung des Einflusses suspendierter Stäbchen oder Hantelmodelle auf die Viskosität einer Lösung zu erhalten, wurde l. c. I auf nachstehende 3 Hauptpunkte hingewiesen:

1. Damit sich ein Teilchen mit einer Geschwindigkeit  $v_{\text{rel}}$  durch eine Flüssigkeit, deren Viskosität gleich  $\eta_0$  sei, bewegt, muss auf das Teilchen eine Kraft

$$\mathfrak{R} = R \cdot v_{\text{rel}} \quad (10)$$

wirken.  $R$  ist dabei ein Reibungsfaktor, welcher von der Form und Grösse des Teilchens, gegebenenfalls auch von der Orientierung des Teilchens zur Translationsrichtung abhängt; insbesondere ist für Kugeln

$$R = 6 \pi \eta_0 r \quad (11)$$

wenn  $r$  der Kugelradius ist; da ferner die Arbeitsleistung pro Sekunde gleich dem Produkt aus Kraft und Geschwindigkeit ist, ist die Arbeitsleistung, welche pro Sekunde aufzubringen ist, damit ein Teilchen mit der Relativgeschwindigkeit  $v_{\text{rel}}$  durch die Flüssigkeit bewegt werden kann, im allgemeinen Fall gleich

$$\frac{dA}{dt} = R v_{\text{rel}}^2 \quad (\text{allgemein}) \quad (12)$$

Im Spezialfall einer durch die Flüssigkeit bewegten Kugel ist also wegen (11):

$$\frac{dA}{dt} = 6 \pi \eta_0 r v_{\text{rel}}^2 \quad (\text{Kugel}) \quad (13)$$

2. Den Hantelmodellen, welche unter dem Winkel  $\vartheta$  zur Strömungsrichtung orientiert sind, wird durch die Strömung die Drehgeschwindigkeit (1) und damit jeder Kugel gegenüber der sie umgebenden Flüssigkeit die Relativgeschwindigkeit (2) aufgezwungen. Einsetzen von (2) in (13) ergibt für ein einzelnes Hantelmodell, d. h. für die beiden im Modell enthaltenen Kugeln zusammen:

$$\frac{dA}{dt} = 2 \cdot 6 \pi \eta_0 r \cdot v_{\text{rel}}^2 = 3 \pi \eta_0 r S^2 q^2 \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta \quad (\text{Hantelmodell, unvollständig}) \quad (14)$$

3. Da es nach (3) pro Kubikzentimeter Lösung  $\varrho(\vartheta)$   $d\vartheta$  Teilchen gibt, deren Orientierungswinkel zwischen  $\vartheta$  und  $\vartheta + d\vartheta$  gelegen ist, so ist deren Beitrag zu der pro Sekunde in Wärme verwandelten mechanischen Energie gleich

$$dE = \varrho(\vartheta) \frac{dA(\vartheta)}{dt} d\vartheta$$

Durch Summierung über alle Winkelbereiche zwischen  $\vartheta = 0$  und  $\vartheta = 2\pi$  ist allgemein die auf Grund der Anwesenheit suspendierter Teilchen pro Sekunde in Wärme verwandelte mechanische Energie gleich

$$E = \int_0^{2\pi} \varrho(\vartheta) \frac{dA(\vartheta)}{dt} d\vartheta \quad (\text{allgemein}) \quad (15)$$

Für eine Suspension, welche  $G$  Hantelmodelle pro Kubikzentimeter enthält, wird also auf Grund von (14)

$$E = \int_0^{2\pi} \varrho(\vartheta) \cdot 3 \pi \eta_0 \cdot r \cdot S^2 q^2 \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta d\vartheta \quad (\text{Hantelmodell, unvollständig}) \quad (16)$$

wobei  $\varrho(\vartheta)$  aus (6) einzusetzen ist. Die Ausrechnung des Integrals (16) ergibt in erster Näherung

$$E = \frac{3\pi}{8} r G S^2 \eta_0 q^2 \quad (\text{Hantelmodell, unvollständig; kleines Strömungsgefälle}) \quad (17)$$

und bei Berücksichtigung der nächsten Näherung

$$E = \frac{3\pi}{8} r G S^2 \eta_0 q^2 \left[ 1 + \frac{1}{8} \alpha_{\text{rot}}^2 \right] \quad (\text{Hantelmodell, unvollständig; mittleres Strömungsgefälle}) \quad (18)$$

Um die gesamte pro Kubikzentimeter Lösung pro Sekunde in Wärme verwandelte mechanische Energie zu bekommen, hat man zu (17) bzw. (18) den Betrag  $\eta_0 q^2$  hinzuzuzählen;  $\eta_0 q^2$  ist der vom Lösungsmittel allein (auch in Anwesenheit suspendierter Teilchen) herführende Anteil der Wärmeentwicklung. Die Summe der genannten Anteile ist gleich  $\eta q^2$  zu setzen, wenn  $\eta$  die insgesamt an der Lösung zu beobachtende innere Reibung ist. Wir haben also bei Berücksichtigung der Näherung (17):

$$\eta = \eta_0 + \frac{3\pi}{8} r G S^2 \eta_0 \quad (\text{Hantelmodell, unvollständig})$$

oder, wenn wir in üblicher Weise die spezifische Viskosität

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

definieren:

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{3\pi}{8} r G S^2 \quad (\text{Hantelmodell, unvollständig; kleines Strömungsgefälle}) \quad (19)$$

Bei Berücksichtigung der nächsten Näherung (18) wird entsprechend genauer:

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{3\pi}{8} r G S^2 \left[ 1 + \frac{1}{8} \alpha_{\text{rot}}^2 \right] \quad (\text{Hantelmodell, unvollständig; mittleres Strömungsgefälle}) \quad (20)$$

Wir werden sehen, dass die spezifische Viskosität von Stäbchensolen unter bestimmten Voraussetzungen und bis auf einen konstanten Faktor ebenfalls durch (19) und (20) gegeben ist.

Da wir uns in erster Linie für die Abhängigkeit der Viskosität vom Strömungsgefälle  $q$  interessieren, betrachten wir die Beziehung (20). Da  $\alpha_{\text{rot}}$  nach (6a) oder (6b) proportional  $q$  ist, während die übrigen Größen auf der rechten Seite von (20) von  $q$  unabhängig sind, sagt offenbar (20) aus, dass die spezifische Viskosität einer Suspension von Hantelmodellen unter den in diesem Abschnitt unter Ziffer 1 bis 3 beschriebenen Annahmen gleich ist

$$\eta_{\text{sp}} = a + b q^2 \quad (20a)$$

wo  $a$  und  $b$  positive Konstanten sind; d. h.  $\eta_{\text{sp}}$  muss mit steigendem Strömungsgefälle  $q$  zunächst zunehmen; erst bei noch stärker ansteigendem Strömungsgefälle (Berücksichtigung noch höherer Näherungen) würde ein Maximum und hernach eine Abnahme von  $\eta_{\text{sp}}$  zu erwarten sein.

Dasselbe wird sich, wenn die Annahmen 1 bis 3 sinngemäss beibehalten werden, auch ergeben für Sole, welche starre Stäbchen, Ellipsoide oder Fadenmolekel enthalten. Für Fadenmolekellösungen ist diese Folgerung bekanntlich im Widerspruch mit der Erfahrung.

d) Vervollständigter Ansatz zur Berechnung der Viskosität.

Der im Vorstehenden unter 1 bis 3 beschriebene Ansatz kann deswegen nicht voll befriedigen, weil in Gl. (16) bzw. (14) für die Bestimmung von  $v_{\text{rel}}$  der im Hantelmodell vorhandenen Kugeln gegen die umgebende Flüssigkeit der Ansatz (2) benützt wurde, welcher seinerseits voraussetzt, dass die Drehgeschwindigkeit der Stäbchenachse die durch die Strömung erzwungene Geschwindigkeit  $\dot{\vartheta}_{\text{Str}}$  (Gl. 1) sei, während in derselben Gl. (16) für  $\varrho(\vartheta)$  die Verteilungsfunktion (6) eingesetzt wird, eine Funktion, die ihrerseits nur bestehen kann, wenn die Drehgeschwindigkeit gleich  $\dot{\vartheta}_{\text{eff}} = \dot{\vartheta}_{\text{Str}} + \dot{\vartheta}_{\text{Diff}}$  (Gl. 8 und 9) ist. Zwischen der Bestimmung der Relativgeschwindigkeit durch (2) und dem Ansatz (6) für  $\varrho(\vartheta)$  besteht also ein Widerspruch.

Sachlich erkennen wir die Unvollständigkeit des bisherigen Ansatzes besonders gut, wenn wir nach dem Viskositätsbeitrag derjenigen Teilchen fragen, bei welchen der Winkel  $\vartheta$  (zwischen Teilchenachse und Strömungsrichtung) in der Nähe von Null liegt. Für diese Teilchen ist nach (1)  $\dot{\vartheta}_{\text{Str}} = 0$  und entsprechend nach (2)  $v_{\text{rel}}$  ebenfalls gleich Null. Diese Teilchen würden also nach (14) oder (16) zur inneren Reibung der Flüssigkeit nichts beitragen.

In Wirklichkeit ist aber sehr wohl eine gerichtete Bewegung der Teilchenachsen in der Umgebung von  $\vartheta = 0$  vorhanden.

Im Falle schwachen Strömungsgefälles ist es sogar so: Es ist  $\varrho_{\vartheta=0}$  für kleine Werte von  $q$  nach Gleichung (6) nahezu gleich  $\varrho_{\vartheta=\pi/4}$ ; ferner ist

$$\dot{\vartheta}_{\text{Str}; \vartheta=0} = 0; \dot{\vartheta}_{\text{Diff}; \vartheta=\pi/4} = 0$$

Wir erhalten, indem wir dies in (8) einsetzen

$$\varrho_{\vartheta=0} [0 + \dot{\vartheta}_{\text{Diff}; \vartheta=0}] = \varrho_{\vartheta=\pi/4} [\dot{\vartheta}_{\text{Str}; \vartheta=\pi/4} + 0] = \text{const}$$

oder:

$$\dot{\vartheta}_{\text{Diff}; \vartheta=0} = \dot{\vartheta}_{\text{Str}; \vartheta=\pi/4} \quad \begin{array}{l} \text{(Hantelmodell, schwaches} \\ \text{Strömungsgefälle)} \end{array} \quad (21)$$

D. h.: Es ist die Drehgeschwindigkeit  $\dot{\vartheta}_{\text{Diff}}$  bei  $\vartheta = 0$  infolge Diffusion gerade so gross, wie die dem Teilchen bei  $\vartheta = \pi/4$  durch die Strömung aufgeprägte Drehgeschwindigkeit  $\dot{\vartheta}_{\text{Str}}$ . Es ist also  $\dot{\vartheta}_{\text{Diff}}$  durchaus nicht gegen  $\dot{\vartheta}_{\text{Str}}$  zu vernachlässigen, sondern im allgemeinen von der selben Grössenordnung wie dieses. Entsprechendes muss für die diesen Drehgeschwindigkeiten entsprechenden Relativgeschwindigkeiten zwischen Teilchen und umgebender Flüssigkeit und damit für die Reibungsanteile gelten.



Wir erkennen im weiteren, dass die von der gerichteten *Brown'schen* Bewegung der Teilchenachsen herrührende Relativgeschwindigkeit zwischen Kugel und umgebender Flüssigkeit immer senkrecht zur Teilchenachse und damit senkrecht zu  $v_{\text{rel},r}$  von Gleichung (2) gerichtet ist. Wir werden diese Relativgeschwindigkeit, vermöge deren das Teilchen sich transversal zu seiner Längsachse durch die Flüssigkeit bewegt, als  $v_{\text{rel};tr}$  bezeichnen und haben offenbar

$$v_{\text{rel};tr} = \frac{S}{2} \dot{\vartheta}_{\text{Diff}} \quad \begin{array}{l} \text{(Hantelmodell;} \\ \text{allgemein)} \end{array} \quad (22)$$

Man könnte nun allerdings zu der Annahme neigen, dass die infolge einer Diffusion erfolgende Drehbewegung der Teilchenachse nicht zu einer Wärmeentwicklung und damit nicht zu Reibung Anlass geben würde, indem ja die Drehbewegung durch *Brown'sche* Bewegung ganz freiwillig erfolgt.

Wir können aber an einem Modellversuch leicht feststellen, dass eine solche Vernachlässigung nicht statthaft wäre.

Wir betrachten zu diesem Zwecke eine Gesamtheit von  $G$  Magnetnadeln, welche sich in einem Medium von der Viskosität  $\eta$  befinden; jede von ihnen sei um den Schwerpunkt, welcher räumlich festgehalten wird, drehbar. Bei Abwesenheit eines äusseren Magnetfeldes werden sich die Achsen statistisch verteilen. Legen wir ein Magnetfeld an, so werden sich die Achsen, sofern die *Brown'sche* Bewegung nicht allzu stark ist, in die Feldrichtung einstellen, wobei natürlich die mit der Achsendrehung verbundene Reibung zu überwinden ist<sup>1)</sup>. Sind die Teilchenachsen im magnetischen Felde orientiert und lassen wir anschliessend das magnetische Feld wieder auf null sinken, so werden die Teilchenachsen wieder in die frühere statistische Richtungsverteilung zurückkehren, und zwar freiwillig infolge *Brown'scher* Bewegung. Es findet jetzt eine gerichtete *Brown'sche* Bewegung aus dem orientierten Zustande in einen statistisch wahrscheinlicheren Zustand statt. Mit dem Übergang könnte bei reversibler Führung des Prozesses eine Abgabe mechanischer Energie nach aussen verbunden werden; sie unterbleibt, wenn der Vorgang durch Diffusionsausgleich, also durch gerichtete *Brown'sche* Bewegung zustande gebracht wird; es ist also mit dem Diffusionsausgleich eine Entropiezunahme und entsprechend eine Abnahme der freien Energie, eine Verwandlung von

<sup>1)</sup> Nebenbei sei bemerkt, dass die mit der Orientierung verbundene Reibungsarbeit beliebig klein gemacht werden kann, wenn nur das Feld genügend langsam vom Werte null auf den Endwert gebracht wird. (Die pro Sekunde und pro Teilchen geleistete Reibungsarbeit ist proportional  $v_{\text{rel}}^2$ ; die Zeit, während welcher die Geschwindigkeit  $v_{\text{rel}}$  aufrecht erhalten werden muss, um einen Weg  $a$  zurückzulegen, ist gleich  $a/v_{\text{rel}}$ , also die Arbeit, welche aufzuwenden ist, damit das Teilchen den Weg  $a$  zurücklegt, proportional  $a/v_{\text{rel}} \cdot v_{\text{rel}}^2$ , d. h. proportional  $v_{\text{rel}}$ , also tatsächlich in einem genügend langsam anwachsenden magnetischen Felde beliebig klein).

freier Energie in Wärme verbunden. Die Verwandlung von freier Energie in Wärme ist dieselbe, wenn die Rückkehr der Magnetnadeln aus der orientierten Lage in die frühere einmal durch statistische Kräfte (Diffusionsgefälle), ein andermal mit derselben Geschwindigkeit durch Federkräfte, welche wir uns an den einzelnen Nadeln angebracht denken, bewirkt wird. Das heisst: Eine durch ein Konzentrationsgefälle veranlasste Relativbewegung eines Teilchens gegen die umgebende Flüssigkeit ist, was die Verwandlung von freier Energie in Wärme betrifft, genau gleichwertig mit einer z. B. durch Federkräfte veranlassten Relativbewegung des Teilchens gegen die Flüssigkeit.

Wir können übrigens dasselbe auch für die freie Diffusion eines in einer Flüssigkeit gelösten Stoffes feststellen: Es sei in einem Gefäss linker Hand (Fig. 2) eine Konzentration  $c_1$ , in einem Gefäss rechter Hand eine Konzentration  $c_1 - \Delta c_1$  vorhanden. Die beiden Gefässe seien durch eine Schicht von der Länge  $h$  und dem Querschnitt  $1 \text{ cm}^2$  verbunden. In der Schicht  $h$  herrscht infolgedessen ein Konzentrationsgefälle

$$\frac{dc}{dx} = - \frac{\Delta c_1}{h}$$

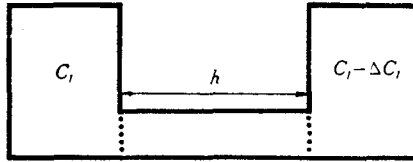


Fig. 2.

Die pro Sekunde von dem ersten in das zweite Gefäss beförderte Substanzmenge ist dabei, wenn  $D$  der Diffusionskoeffizient des gelösten Stoffes ist, in Mol. pro Sekunde gleich

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\Delta c_1}{h} \cdot D \quad (23)$$

Da diese Substanzmenge von  $c_1$  auf die Konzentration  $c_1 - \Delta c_1$  gebracht wird, entspricht dies einer Abnahme der freien Energie pro Sekunde vom Betrage

$$- \frac{dF}{dt} = RT \frac{dn}{dt} \ln \frac{c_1}{c_1 - \Delta c_1} \approx RT \frac{\Delta c_1}{h} D \ln \left( 1 + \frac{\Delta c_1}{c_1} \right) \approx RT \frac{(\Delta c_1)^2}{h c_1} D \quad (24)$$

Andererseits gilt offenbar in der Schicht  $h$  zwischen der mittleren Geschwindigkeit  $v_{\text{rel}}$ , mit der der gelöste Stoff von links nach rechts wandert, der Konzentration  $c_1$  und der Grösse  $dn/dt$  die Beziehung:

$$\frac{dn}{dt} = v_{\text{rel}} \cdot c_1 \quad \text{oder} \quad v_{\text{rel}} = \frac{1}{c_1} \frac{dn}{dt} \quad (25)$$

Ferner gilt bekanntlich zwischen der Diffusionskonstante  $D$  und der Geschwindigkeit  $\mu$ , welche ein Teilchen unter der Wirkung der Kraft  $1 \text{ Dyn}$  erhält, die Beziehung  $D = \mu \cdot kT$ .

Die Kraft  $R$ , welche notwendig wäre, um dem Teilchen auf rein mechanischem Wege die Geschwindigkeit  $v_{\text{rel}}$  von Gl. (25) zu erteilen, ist daher offenbar gleich

$$R = \frac{v_{\text{rel}}}{\mu} = v_{\text{rel}} \cdot \frac{kT}{D} \quad (26)$$

Nun befinden sich in der Schicht  $h$  (Fig. 2)  $N_L \cdot c_1 \cdot h$  Teilchen, von denen jedes im Mittel die Geschwindigkeit (25) besitzt; wegen (26) ist dann die an jedem Teilchen pro Sekunde geleistete Arbeit gleich  $\mathfrak{R} v_{\text{rel}} = v_{\text{rel}}^2 \cdot kT/D$ ; für alle in der Säule  $h$  befindlichen Teilchen zusammen wird also die pro Sekunde zu leistende Arbeit gleich

$$-\frac{dF}{dt} = c_1 h N_L \cdot v_{\text{rel}}^2 \frac{kT}{D} = c_1 \cdot h \frac{RT}{D} v_{\text{rel}}^2 \quad (27)$$

und dies ist wegen (25) und (23) gleich

$$-\frac{dF}{dt} = c_1 h \frac{RT}{D} \frac{1}{c_1^2} \left(\frac{dn}{dt}\right)^2 = \frac{h}{c_1} \frac{RT}{D} \frac{(\Delta c_1)^2}{h^2} D^2 = RT \frac{(\Delta c_1)^2}{hc_1} D \quad (28)$$

und dies ist mit (24) identisch. Zusammen genommen heisst dies aber: Die pro Sekunde in der Anordnung Fig. 2 verschwindende freie Energie ist genau gleich der mechanischen Energie, welche wir aufwenden müssten, um jedem der in der Diffusionssäule  $h$  befindlichen Teilchen auf mechanischem Wege diejenige Geschwindigkeit zu erteilen, welche es im Mittel unter Wirkung des Diffusionsgefälles und auf Grund der dem Medium eigenen Diffusionskonstante annimmt. Auch hier ist die bei der Diffusion erfolgende gerichtete *Brown'sche* Bewegung, was die Verwandlung von mechanischer Energie in Wärme betrifft, genau gleichwertig mit einer dem Teilchen durch irgendwelche äussere Kräfte aufgeprägten gerichteten Bewegung.

Es kann hiernach keinem Zweifel unterliegen, dass in strömenden Suspensionen die auf gerichtete *Brown'sche* Bewegung der Teilchenachsen zurückgehende transversale Relativbewegung (22) bei Ermittlung der Reibung ebenso wie die radiale Relativbewegung (2) berücksichtigt werden muss.

Der vollständige Ausdruck für die durch die beiden Kugeln des Hantelmodells zusammen pro Sekunde in Wärme verwandelte mechanische Energie heisst also anstatt (14)

$$\frac{dA}{dt} = 2 \cdot 6 \pi \eta_0 r \left[ v_{\text{rel}, r}^2 + v_{\text{rel}, \text{tr}}^2 \right] \quad \begin{array}{l} \text{(Hantelmodell,} \\ \text{vollständig)} \end{array} \quad (29)$$

Dabei ist  $v_{\text{rel}, r}$  für das Hantelmodell weiterhin aus (2),  $v_{\text{rel}, \text{tr}}$  aber aus (22) zu entnehmen; das in (22) vorkommende  $\mathfrak{D}_{\text{Diff}}$  wiederum ist aus (9) zu bestimmen. Es folgt dann:

$$\frac{dA}{dt} = \underbrace{3 \pi \eta_0 r q^2 S^2 \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta}_{\text{Strömungsanteil}} + \underbrace{3 \pi \eta_0 r S^2 D_{\text{rot}}^2 \left(\frac{d \ln \varrho}{d \vartheta}\right)^2}_{\text{Diffusionsanteil}} \quad \begin{array}{l} \text{(Hantelmodell,} \\ \text{vollständig)} \end{array} \quad (30)$$

Es muss also für jedes Teilchen bei der Berechnung der pro Sekunde in Wärme verwandelten mechanischen Energie zu dem im letzten Abschnitt (c) allein berücksichtigten Strömungsanteil als zweiter Summand der Diffusionsanteil hinzugefügt werden.

An die Stelle von (16) für die pro Sekunde pro  $\text{cm}^3$  Lösung in Wärme verwandelte mechanische Energie tritt infolgedessen:

$$\begin{aligned} E &= \int_0^{2\pi} \frac{dA}{dt} \varrho(\vartheta) d\vartheta = \int_0^{2\pi} 2 \cdot 6 \pi \eta_0 r \left[ v_{\text{rel}, r}^2 + v_{\text{rel}, \text{tr}}^2 \right] \varrho(\vartheta) d\vartheta \\ &= \int_0^{2\pi} 3 \pi \eta_0 r \left[ q^2 S^2 \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta + S^2 D_{\text{rot}}^2 \left(\frac{d \ln \varrho}{d \vartheta}\right)^2 \right] \varrho(\vartheta) d\vartheta \end{aligned} \quad (31)$$

Setzen wir ferner die durch (6) gegebene Verteilungsfunktion  $\varrho(\beta)$  in (31) ein und entnehmen  $D_{\text{rot}}$  aus (5), so folgt nach Ausrechnen der beiden Integrale in erster Näherung anstelle von (17)

$$E = \frac{3\pi}{4} r G S^2 \eta_0 q^2 \quad \begin{array}{l} \text{(Hantelmodell, vollständig;} \\ \text{kleines Strömungsgefälle)} \end{array} \quad (32)$$

Bei Berücksichtigung der folgenden Näherungen ergibt sich anstatt (18)

$$E = \frac{3\pi}{4} r G S^2 \eta_0 q^2 \left[ 1 - \frac{1}{2} \alpha_{\text{rot}}^2 + \frac{173}{384} \alpha_{\text{rot}}^4 - \dots \right] \quad \begin{array}{l} \text{(Hantelmodell, vollständig;} \\ \text{mittleres Strömungsgefälle)} \end{array} \quad (33)$$

Geht man nun in der im Anschluss an (18) gezeichneten Weise zur spezifischen Viskosität über, so folgt aus (32):

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{3\pi}{4} r G S^2 \quad \begin{array}{l} \text{(Hantelmodell, vollständig;} \\ \text{kleines Strömungsgefälle)} \end{array} \quad (34)$$

Aus (33) erhält man die an die Stelle von (20) tretende entsprechend genauere Beziehung:

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{3\pi}{4} r G S^2 \left[ 1 - \frac{1}{2} \alpha_{\text{rot}}^2 + \frac{173}{384} \alpha_{\text{rot}}^4 - \dots \right] \quad \begin{array}{l} \text{(Hantelmodell, vollständig;} \\ \text{mittleres Strömungsgefälle)} \end{array} \quad (35)$$

Der Vergleich der Ausdrücke (19) und (34) lässt erkennen, dass der vervollständigte Ansatz (31) einen genau doppelt so grossen Wert für die spezifische Viskosität einer Lösung von Hantelmodellen liefert als der unvollständige Ansatz (16).

Ähnliche Feststellungen werden wir bei der Betrachtung von Stäbchen- und Ellipsoidsuspensionen machen. Besonders für die Ellipsoidsuspensionen sind vor allem von *Eisenschütz*<sup>1)</sup>, *Guth*<sup>2)</sup>, *Burgers*<sup>3)</sup> und *Peterlin*<sup>4)</sup> Gleichungen zur Viskositätsberechnung entwickelt worden. Siehe auch Ansätze für anders geformte Teilchen<sup>5)</sup>. Alle diese Arbeiten stellen einfache Übertragungen der von *W. Kuhn* (l. c. I) erstmals gegebenen und zum unvollständigen Ansatz führenden Überlegung auf die entsprechenden Fälle dar. Diese Beziehungen, auf die wir weiter unten noch zurückkommen werden, weisen daher alle einen Fehler von rund 100% auf.

Da sich ein Fehler im Zahlenfaktor bei der Interpretation von vergleichenden Messungen (polymerhomologe Reihen usw.) heraushebt und da die absoluten Dimensionen und die genaue geometrische Beschaffenheit von Kolloidteilchen meist ungenau bekannt sind, wird indessen eine experimentelle Prüfung des Zahlenfaktors immer eine schwierige Sache bleiben.

Leichter prüfbar sind dagegen die Aussagen über die Abhängigkeit der Viskosität vom Strömungsgefälle. Hier führt der vervollständigte Ansatz zu wesentlich anderen Aussagen als der unvollständige Ansatz. Im Gegensatz zu der früher erhaltenen Beziehung (20) entnehmen wir der durch die vervollständigte Überlegung ge-

<sup>1)</sup> *R. Eisenschütz*, Z. physikal. Ch. [A] **163**, 133 (1933).

<sup>2)</sup> *E. Guth*, Koll. Z. **74**, 147 (1936); Koll. Z. **75**, 15 (1936).

<sup>3)</sup> *J. M. Burgers*, Second Report on Viscosity and Plasticity. Verh. Akad. Amsterdam (1. Sec.) [4] **16**, 113 (1938).

<sup>4)</sup> *A. Peterlin*, l. c. ferner *Peterlin* und *Stuart*, Z. Physik **112**, 129 (1939).

<sup>5)</sup> *M. L. Huggins*, J. Phys. Chem. **42**, 911 (1938) **43**, 439 (1939).

wonnenen Gleichung (35), dass die Viskosität einer Suspension von Hantelmodellen mit steigendem Strömungsgefälle nicht zu-, sondern abnehmen muss. Wenn a und b dieselben positiven Konstanten wie in (20a) bedeuten, wird jetzt

$$\eta_{sp} = 2a - 8b \cdot q^2 \quad (35a)$$

Daraus ist die Abnahme von  $\eta_{sp}$  mit steigenden Werten von q sofort ersichtlich.

Dieselbe Feststellung einer Abnahme der Viskosität mit zunehmendem Strömungsgefälle wird sich auch an Lösungen starrer Stäbe und Ellipsoide ergeben. Wie schon kurz erwähnt wurde, steht dies in Übereinstimmung mit der Erfahrung und im Gegensatz zu dem Ergebnis von *Peterlin*<sup>1)</sup>, der die durch die *Brown'sche* Bewegung verursachte Relativgeschwindigkeit nicht berücksichtigte und daher eine anfängliche Zunahme der Viskosität mit dem Strömungsgefälle für eine Suspension länglicher Ellipsoide voraussagte.

Die Näherungslösung (35) gestattet im übrigen die Berechnung des Viskositätsabfalls nur im Bereiche von ziemlich kleinen Werten der Grösse  $\alpha_{rot}$  und damit auf Grund von (6a) bei bescheidenen Werten des Strömungsgefälles q. Um auch für mittlere Werte von  $\alpha_{rot}$  eine Aussage über die zu erwartende Strukturviskosität zu erhalten, benötigen wir eine Lösung der Differentialgleichung (4), welche im Gegensatz zu (6) auch für mittlere Werte von  $\alpha_{rot}$  gültig ist.

Zu diesem Zwecke machen wir für die Verteilungsfunktion  $\varrho(\vartheta)$  den Ansatz:

$$\varrho = \frac{G}{2\pi} \left[ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \sin 2n\vartheta + b_n \cos 2n\vartheta) \right] \quad (36)$$

In (36) ist der Bedingung bereits Rechnung getragen, dass

$$\int_0^{2\pi} \varrho d\vartheta = G$$

sein muss.

Aus (4) und (36) folgen zur Koeffizientenbestimmung die Gleichungspaare:

$$-2na_n - 2\alpha_{rot}b_n + \alpha_{rot}b_{n-1} + \alpha_{rot}b_{n+1} = 0 \quad (37a)$$

$$-2nb_n + 2\alpha_{rot}a_n - \alpha_{rot}a_{n-1} - \alpha_{rot}a_{n+1} = 0 \quad (37b)$$

Es zeigt sich, dass durch Abbrechen der in (36) stehenden Summe bei  $n = 2$  eine bis etwa zu  $\alpha_{rot} \leq 3$  gut brauchbare Lösung erhalten wird. Durch Auflösung des Gleichungssystems (37a, b) unter dieser Bedingung ergeben sich die Koeffizienten  $a_1, b_1, a_2, b_2$  zu:

$$a_1 = \frac{\alpha_{rot}}{(1 + \alpha_{rot}^2) \left( 1 + \frac{1}{8} \frac{\alpha_{rot}^2}{1 + \alpha_{rot}^2} \frac{1 - 15/8 \alpha_{rot}^2}{1 + 3/8 \alpha_{rot}^2} \right)} \quad (38a)$$

$$a_2 = \frac{3/8 \alpha_{rot}^2}{1 + 3/8 \alpha_{rot}^2} a_1 \quad (38b)$$

<sup>1)</sup> A. Peterlin, l. c.

$$b_1 = \alpha_{\text{rot}} \frac{1 + 3/16 \alpha_{\text{rot}}^2}{1 + 3/8 \alpha_{\text{rot}}^2} a_1 \quad (38c)$$

$$b_2 = -\frac{\alpha_{\text{rot}}}{4} \cdot \frac{1 - 3/8 \alpha_{\text{rot}}^2}{1 + 3/8 \alpha_{\text{rot}}^2} a_1 \quad (38d)$$

In diesem Falle ist also  $\varrho$  gegeben durch:

$$\varrho = \frac{G}{2\pi} [1 + a_1 \sin 2\vartheta + b_1 \cos 2\vartheta + a_2 \sin 4\vartheta + b_2 \cos 4\vartheta] \quad (38)$$

Führen wir jetzt den Ausdruck (38) für die Verteilungsfunktion  $\varrho$  anstelle des Ausdrucks (6) in (31) ein, so folgt:

$$E = \frac{3}{4} \pi r G S^2 \eta_0 q^2 \left[ \frac{1}{2} - \frac{1}{4} b_2 + \frac{a_1^2}{2 \alpha_{\text{rot}}^2} J \right] \quad (39)$$

wobei

$$J = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\left( \cos 2\vartheta - \frac{b_1}{a_1} \sin 2\vartheta + 2 \frac{a_2}{a_1} \cos 4\vartheta - 2 \frac{b_2}{a_1} \sin 4\vartheta \right)^2}{1 + a_1 \sin 2\vartheta + b_1 \cos 2\vartheta + a_2 \sin 4\vartheta + b_2 \cos 4\vartheta} d\vartheta \quad (39a)$$

ist. Die Koeffizienten  $a_1, a_2, b_1, b_2$  sind dabei durch (38 a, b, c, d) als Funktionen von  $\alpha_{\text{rot}}$  gegeben.

Das Integral  $J$  lässt sich z. B. auf graphischem Wege ermitteln. Das Ergebnis ist aus Fig. 3 zu entnehmen, in welcher  $J$  als Funktion von  $\alpha_{\text{rot}}$  aufgetragen ist.

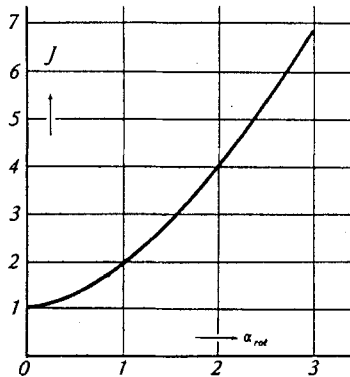


Fig. 3.

Suspension von Hantelmodellen.

Wert des Integrals  $J$  (Definition Gleichung 39a) in Abhängigkeit von  $\alpha_{\text{rot}}$

$$\left[ \alpha_{\text{rot}} \text{ ist nach (6b) gleich } q \cdot \frac{3 \pi}{4} \frac{\eta_0 r S^2}{k T} \right]$$

Dieselbe Funktion  $J$  ( $\alpha_{\text{rot}}$ ) tritt auch bei der Beschreibung der Viskosität von Stäbchensolen auf. Nur ist bei Stäbchensolen nach (43)  $\alpha_{\text{rot}} = q \cdot \pi / 32 \cdot \eta_0 S^3 / k T$  zu setzen.

Gehen wir nun in gewohnter Weise von der durch die gelösten Teilchen pro  $\text{cm}^3$  pro Sekunde in Wärme verwandelten mechanischen Energie  $E$  zur spezifischen Viskosität über, so folgt:

$$\eta_{sp} = \frac{3}{4} \pi r G S^2 \left[ \frac{1}{2} - \frac{1}{4} b_2 + \frac{a_1^2}{2 \alpha_{rot}^2} J \right] \quad \begin{array}{l} \text{(Hantelmodell,} \\ \text{vollständig; grösseres} \\ \text{Strömungsgefälle)} \end{array} \quad (40)$$

Da für  $q = 0$  gilt:

$$b_2 = 0, \quad \frac{a_1^2}{2 \alpha_{rot}^2} J = \frac{1}{2}$$

oder

$$\eta_{sp; q=0} = \frac{3 \pi}{4} r G S^2, \quad (\text{s. a. Gl. 34}),$$

ist auch

$$\frac{\eta_{sp}}{\eta_{sp; q=0}} = \frac{1}{2} - \frac{1}{4} b_2 + \frac{a_1^2}{2 \alpha_{rot}^2} J \quad \begin{array}{l} \text{(Hantelmodell,} \\ \text{vollständig)} \end{array} \quad (41)$$

wenn wir unter  $\eta_{sp; q=0}$  die spezifische Viskosität verstehen, die man feststellt, wenn die Viskositätsmessung in der Grenze von sehr kleinem Strömungsgefälle vorgenommen wird.

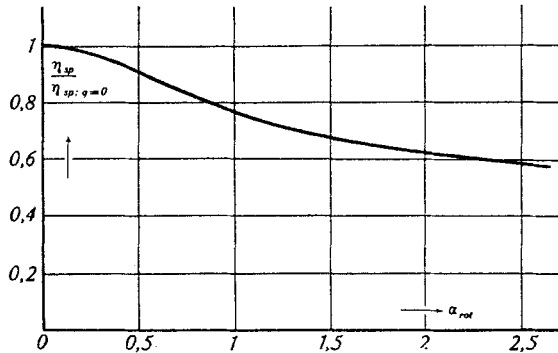


Fig. 4.

Suspension von Hantelmodellen. Abhängigkeit der Grösse  $\eta_{sp}/\eta_{sp; q=0}$  (spezifische Viskosität bei endlichem Strömungsgefälle, geteilt durch den Grenzwert der spezifischen Viskosität bei verschwindend kleinem Strömungsgefälle) in Abhängigkeit von  $\alpha_{rot}$  bzw. vom Strömungsgefälle  $q$ . [Es ist  $\alpha_{rot}$  proportional  $q$ , indem nach (6b) gilt

$$\alpha_{rot} = q \frac{3 \pi}{4} \frac{\eta_0 r S^2}{k T}$$

Genau dieselbe Abhängigkeit der Grösse  $\eta_{sp}/\eta_{sp; q=0}$  von  $\alpha_{rot}$  bzw. von  $q$  findet sich auch für Suspensionen von starren Stäbchen. Nur ist bei Stäbchensolen nach (43)  $\alpha_{rot} = q \cdot \pi/32 \cdot \eta_0 S^3/k T$  zu setzen.]

Da der in (40) eingeklammerte Ausdruck ausschliesslich angebbare Funktionen von  $\alpha_{rot}$  enthält, lässt sich der Quotient  $\eta_{sp}/\eta_{sp; q=0}$ , also das Verhältnis der spezifischen Viskosität bei erhöhtem Strömungsgefälle  $q$  gegenüber der spezifischen Viskosität bei unendlich kleinem Gefälle, für ein vorgegebenes  $\alpha_{rot}$  leicht angeben. Die Grös-

sen  $a_1$  und  $b_2$  sind ja aus (38a) und (38d), der entsprechende Wert von  $J$  aus Fig. 3 zu entnehmen. Man findet auf diese Weise die aus Fig. 4 ersichtliche Abhängigkeit der spezifischen Viskosität von der durch (6a) gegebenen, dem Strömungsgefälle  $q$  proportionalen Grösse  $\alpha_{\text{rot}}$ .

Den aus dieser Figur ersichtlichen Verlauf der Strukturviskosität (anfänglicher parabolischer Abfall mit horizontaler Tangente bei  $\alpha_{\text{rot}} = 0$ , Durchlaufen eines Wendepunktes und anschliessend weiterem flachen Abfall der Viskosität mit zunehmendem Gefälle) werden wir auch bei der Betrachtung von Lösungen starrer Stäbchen, Ellipsoide und Fadenmolekeln wiederfinden. Bei Fadenmolekeln wird uns ein Vergleich mit dem empirischen Material zeigen, dass sowohl der qualitative Kurvenverlauf, als auch die theoretisch zu erwartende Grösse der Strukturviskosität in bester Übereinstimmung mit den Experimenten steht.

Die vorstehend unter Zugrundelegung der Hantelmodelle durchgeführte Betrachtung gestattet uns im übrigen, das für das Zustandekommen der Strukturviskosität Wesentliche auch ohne Rechnung qualitativ klar zu machen. Zunächst können wir feststellen, dass die bei Vernachlässigung der gerichteten *Brown'schen* Bewegung zu fordernde Zunahme der spezifischen Viskosität mit steigendem Strömungsgefälle davon herrührt, dass dann eine vorzugsweise Orientierung der Teilchenachsen unter einem in der Nähe von  $45^\circ$  liegenden Winkel  $\vartheta$  erfolgt, einem Winkel, bei welchem nach Gleichung (2)  $v_{\text{rel}, r}$  besonders gross ist. Andererseits haben wir gesehen, dass die spezifische Viskosität im limes  $q = 0$  bei Berücksichtigung der gerichteten *Brown'schen* Bewegung der Teilchenachsen (Gl. 34) gegenüber dem unvollständigen Ansatz, der zu (19) führte, genau verdoppelt wird. Dies wiederum ist deswegen der Fall, weil die mittleren Beträge von  $\vartheta_{\text{str}}$  und  $\vartheta_{\text{diff}}$  im Falle von schwachem Strömungsgefälle etwa gleich gross sind. Bei Mitberücksichtigung der gerichteten *Brown'schen* Bewegung erkennen wir weiter, dass bei hohem Strömungsgefälle im Mittel  $\vartheta_{\text{diff}}$  gegenüber  $\vartheta_{\text{str}}$  zurücktreten muss. Tatsächlich stimmt ja in der Grenze von sehr grossem Strömungsgefälle die Verteilungsfunktion  $\varrho(\vartheta)$  mit derjenigen überein, welche man erhält, wenn die Wirkung der *Brown'schen* Bewegung gegenüber der Wirkung der Strömungskräfte vernachlässigt wird. (Die Teilchenachsen stellen sich dann mehr und mehr parallel zur Strömungsrichtung). Diesem Zurücktreten des Mittelwertes von  $\vartheta_{\text{diff}}$  gegenüber  $\vartheta_{\text{str}}$  bei hohem Strömungsgefälle entspricht das Zurücktreten des mit  $\vartheta_{\text{diff}}^3$  proportionalen Anteiles der gerichteten *Brown'schen* Bewegung an der durch die Teilchen erzeugten Reibungswärme. Während also die Mitberücksichtigung der gerichteten *Brown'schen* Bewegung bei kleinem Strömungsgefälle eine Verdoppelung der Reibungsarbeit mit sich bringt, fällt diese Verdoppelung bei grossem Strömungsgefälle weg. Die Erscheinung wirkt sich schon bei mittlerem Strömungsgefälle durch einen Viskositätsabfall aus, welcher den zu



Eingang dieser Diskussion erwähnten anfänglichen Anstieg des Strömungsanteiles der Viskosität überkompensiert. Dieser Sachverhalt lässt sich an Hand der vorstehenden Formeln quantitativ verfolgen; er trifft aber inhaltlich auch für die weiter unten zu behandelnden äusserlich komplizierteren Fälle zu.

§ 3. Viskosität einer Suspension starrer Stäbchen.

In der mehrmals zitierten Arbeit von *W. Kuhn* (l. c. I und II) wurde gezeigt, dass man die hydrodynamischen Eigenschaften eines starren, langgestreckten Stäbchens der Länge  $S$  mit guter Näherung approximieren kann durch eine Kette von starr miteinander verknüpften Kugeln je vom Radius  $r$ , wobei  $r$  klein gegen  $S$ , sonst aber beliebig sein kann und wobei der Abstand benachbarter Kugeln gleich  $4r$ , die Zahl der Kugeln auf der Strecke  $S$  also gleich  $S/4r$  ist (Fig. 5). Wenn man so tut, als ob diese Kugeln einander hydrodynamisch nicht beeinflussen würden, also auf jede einzelne Kugel das *Stokes'sche* Gesetz anwendet, so findet man nämlich, dass der hydrodynamische Widerstand des Ersatzmodells mit recht guter Näherung gleich dem eines langgestreckten Ellipsoids ist.

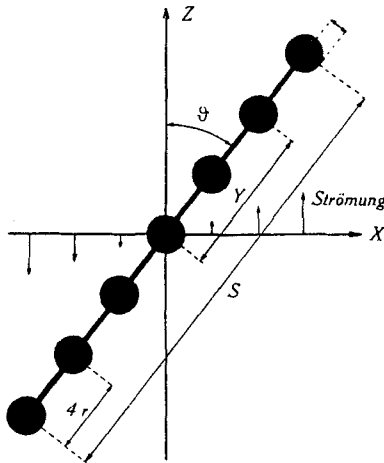


Fig. 5.

Eine genaue Übereinstimmung lässt sich nicht erreichen, da der hydrodynamische Widerstand eines langgestreckten Rotationsellipsoids in Wirklichkeit davon abhängt, ob z. B. die Translation des Ellipsoids parallel oder senkrecht zur Längsachse erfolgt. Genaueres siehe l. c. I, insbesondere S. 13 und 14. Das Ersatzmodell ist so gewählt, dass der hydrodynamische Widerstand etwa in der Mitte zwischen dem longitudinalen und dem transversalen Widerstand des langgestreckten Ellipsoids liegt. Da die Relativgeschwindigkeiten zwischen den einzelnen Teilen des Stäbchens und der umgebenden Flüssigkeit, wie wir bei Besprechung des Hantelmodells sahen, ebenfalls teils parallel, teils senkrecht zur Stäbchenachse gerichtet sind, ist die Approximation in Wirklichkeit recht gut, und sie ist, wie wir noch sehen werden, besser als die, welche man erhält, wenn man für ein langgestrecktes Ellipsoid genau rechnet, dabei aber die falschen, d. h. unvollständigen Ausdrücke für die Reibungsarbeit (entsprechend Gl. 16 statt 31) verwendet.

Zur Berechnung der Viskosität einer Lösung solcher Teilchen ist im übrigen analog vorzugehen wie beim Beispiel des Hantelmodells.

a) Die Verteilungsfunktion der Stäbchenachsen.

Wie beim Hantelmodell, hat man auch hier nach der Verteilung der Teilchenachsen über die Orientierungswinkel  $\vartheta$  zu fragen. In derselben Weise wie dort gilt die Differentialgleichung (4), wobei für  $\vartheta_{\text{str}}$  wiederum der Ausdruck (1) einzusetzen ist, während man für  $D_{\text{rot}}$  anstelle von (5) den Wert

$$D_{\text{rot}} = \frac{8 k T}{\pi \eta_0 S^3} \quad (\text{Stäbchen}) \quad (42)$$

als Rotationsdiffusionskonstante des Stäbchens zu verwenden hat. Der Vergleich von (5) und (42) zeigt, dass die Rotationsdiffusionskonstante eines Stäbchens der Länge  $S$  gleich gross ist wie die Rotationsdiffusionskonstante eines Hantelmodells, dessen zwei Kugeln sich ebenfalls im Abstände  $S$  befinden und dabei einen Radius  $S/24$  besitzen.

Die Verteilungsfunktion  $\varrho(\vartheta)$  der Stäbchenlängsachsen ist infolgedessen auch wieder durch (6, 6a) gegeben, wobei wegen (42) für

$$\alpha_{\text{rot}} = \frac{\pi}{32} \frac{\eta_0 q S^3}{k T} \quad (\text{Stäbchen}) \quad (43)$$

zu setzen ist.

b) Viskosität bei Zugrundelegung des unvollständigen Ansatzes.

Wie bei der Besprechung des Hantelmodells überlegen wir uns wieder, dass einem unter dem Winkel  $\vartheta$  zur Strömungsrichtung orientierten Stäbchen durch die Strömung eine Drehgeschwindigkeit (1) und damit einer herausgegriffenen Kugel, die sich im Abstände  $y$  von der Stäbchenmitte befindet (Fig. 5), eine Relativgeschwindigkeit

$$v_{\text{rel}, r} = y \cdot q \cdot \sin \vartheta \cos \vartheta \quad (44)$$

gegen die sie umgebende Flüssigkeit aufgezwungen wird. Durch Einsetzen von (44) in (13) ergibt sich für die durch die betrachtete Kugel infolge des radialen Abströmens der umgebenden Flüssigkeit sekundlich in Wärme verwandelte mechanische Energie

$$\frac{dA_y}{dt} = 6 \pi \eta_0 r v_{\text{rel}, r}^2 = 6 \pi \eta_0 r y^2 q^2 \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta \quad (45)$$

Für die von sämtlichen Kugeln unseres Modells sekundlich in Wärme verwandelte mechanische Energie folgt dann nach l. c. I leicht<sup>1)</sup>:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\pi}{8} \eta_0 S^3 q^2 \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta \quad (\text{Stäbchen, unvollständig}) \quad (46)$$

<sup>1)</sup> Der Kugelradius fällt dabei bemerkenswerterweise aus der Rechnung; denn wird z. B.  $r$  verkleinert, so verkleinert sich zwar die pro Kugel in Wärme verwandelte mechanische Energie; andererseits aber wächst die das Kettenmodell von der Länge  $S$  aufbauende Zahl der Kugeln ( $S/4r$ ) an. Aus diesem Grunde konnte  $r$  in dem von uns verwendeten Modell des Stäbchens in gewissen Grenzen frei gewählt werden.

Der Vergleich von (46) mit dem für Hantelmodelle gültigen Ausdruck (14) zeigt analog zu der Feststellung, die wir soeben beim Vergleich der Rotationsdiffusionskonstanten getroffen haben, dass ein Stäbchen der Länge  $S$  hinsichtlich der Erzeugung von Reibungswärme quantitativ gleichwertig ist mit einem Hantelmodell, dessen Kugeln einen Abstand  $S$  und einen Radius  $S/24$  besitzen.

Infolgedessen ergeben sich die weiteren für starre Stäbchen gültigen Beziehungen einfach dadurch, dass man in den für das Hantelmodell erhaltenen Ausdrücken (16, 17, 18, 19, 20)  $r = S/24$  setzt.

Insbesondere folgt aus (19)

$$\eta_{sp} = \frac{\pi}{64} G S^3 \quad \begin{array}{l} \text{(Stäbchen, unvollständig,} \\ \text{kleines Strömungsgefälle)} \end{array} \quad (47)$$

bei Berücksichtigung der nächsten Näherung aus (20):

$$\eta_{sp} = \frac{\pi}{64} G S^3 \left(1 + \frac{1}{8} \alpha_{rot}^2\right) \quad \begin{array}{l} \text{(Stäbchen, unvollständig;} \\ \text{grösseres Strömungsgefälle)} \end{array} \quad (48)$$

wobei  $\alpha_{rot}$  jetzt aus (43) zu entnehmen ist.

Die Beziehung (47) ist, ebenso wie die ihr entsprechende Gleichung (19) in Bezug auf die Abhängigkeit von  $G$  und  $S$  genau, in Bezug auf den Absolutwert des Zahlenfaktors aber nur grössenordnungsmässig richtig, indem ja die durch die Diffusionsbewegung der Teilchenachsen in Wärme verwandelte mechanische Energie darin nicht berücksichtigt ist. Aus demselben Grunde kommt die Strukturviskosität gemäss (48) genau wie gemäss (20) dem Vorzeichen nach unrichtig heraus.

c) Viskosität bei Zugrundelegung des vervollständigten Ansatzes.

Zur Ermittlung des durch die gerichtete *Brown'sche* Bewegung der Teilchenachsen verursachten Viskositätsanteils überlegen wir uns, dass ein unter dem Winkel  $\vartheta$  zur Strömungsrichtung orientiertes Stäbchenmodell (Fig. 5) eine durch (8a) gegebene tatsächliche gerichtete Rotationsgeschwindigkeit  $\vartheta_{eff}$  besitzt. Eine im Abstände  $y$  von der Teilchenmitte befindliche Kugel besitzt daher in dem in Fig. 5 gezeichneten Koordinatensystem eine Geschwindigkeit

$$v_{eff} = y \cdot \dot{\vartheta}_{eff} = -q y \sin^2 \vartheta - D_{rot} \frac{d \ln q}{d \vartheta} y \quad (49)$$

Ihre Richtung steht senkrecht zum Vektor  $y$ , tangential zur Bewegungsrichtung des Teilchens. Die Bewegung der das Teilchen umgebenden Flüssigkeit andererseits erfolgt nach der  $z$ -Richtung und hat den Betrag  $u = q \cdot y \cdot \sin \vartheta$ . Sie besitzt demgemäss parallel zum Vektor  $y$  (Radialrichtung) die Komponente  $u_r = q \cdot y \cdot \sin \vartheta \cos \vartheta$ , senkrecht dazu (Tangentialrichtung) die Komponente  $u_t = q \cdot y \cdot \sin^2 \vartheta$ .

Die relative Geschwindigkeit  $\vec{v}_{\text{eff}} - \vec{u}$  zwischen Teilchen und umgebender Flüssigkeit hat demgemäss eine Radialkomponente

$$v_{\text{rel}; r} = y \cdot q \sin \vartheta \cos \vartheta$$

was identisch ist mit (44), und eine Tangentialkomponente

$$v_{\text{rel}; t} = -D_{\text{rot}} \cdot y \frac{d \ln \varrho}{d \vartheta} = y \cdot \vartheta_{\text{Diff}} \quad (50)$$

Die Mitberücksichtigung der gerichteten *Brown'schen* Bewegung hat also zur Folge, dass zur bisherigen, radial gerichteten relativen Geschwindigkeit (44) eine tangential gerichtete Komponente vom Betrage  $y \cdot \vartheta_{\text{Diff}}$  hinzutritt.

Die durch eine im Abstände  $y$  vom Teilchenmittelpunkt befindliche Kugel pro Sekunde in Wärme verwandelte mechanische Energie wird jetzt an Stelle von (45) gleich

$$\frac{dA_y}{dt} = 6 \pi \eta_0 r (v_{\text{rel}; r}^2 + v_{\text{rel}; t}^2) = 6 \pi \eta_0 r \left[ y^2 q^2 \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta + D_{\text{rot}}^2 y^2 \left( \frac{d \ln \varrho}{d \vartheta} \right)^2 \right] \quad (51)$$

Wie beim Übergang von (45) zu (46) ergibt sich daraus für die von sämtlichen Kugeln unseres Modells sekundlich in Wärme verwandelte mechanische Energie:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\pi}{8} \eta_0 S^3 q^2 \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta + \frac{\pi}{8} \eta_0 S^3 D_{\text{rot}}^2 \left( \frac{d \ln \varrho}{d \vartheta} \right)^2 \quad \begin{array}{l} \text{(Stäbchen} \\ \text{vollständig)} \end{array} \quad (52)$$

Strömungsanteil                      Diffusionsanteil

Ein Vergleich von (52) mit der entsprechenden für das Hantelmodell gültigen Beziehung (30) zeigt, dass auch bei Zugrundelegung des vervollständigten Ansatzes zur Berechnung der Viskosität die für das Hantelmodell gültige Formel (30) in die Stäbchenformel (52) übergeht, wenn man den Abstand der Kugeln im Hantelmodell gleich  $S$  (Länge des Stäbchens) und deren Radius gleich  $S/24$  macht. Einen analogen Sachverhalt hatten wir bei Zugrundelegung des unvollständigen Ansatzes zur Berechnung der Viskosität im Anschluss an die Gleichung (46) festgestellt. Daher erhalten wir durch Einsetzen von  $r = S/24$  in die für das Hantelmodell vollständige Gleichung (34) die für ein Stäbchensol im schwachen Strömungsgefälle vollständige Gleichung:

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{\pi}{32} G S^3 \quad \begin{array}{l} \text{(Stäbchen, vollständig;} \\ \text{kleines Strömungsgefälle)} \end{array} \quad (53)$$

und analog durch Einsetzen in (35) für grösseres Strömungsgefälle

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{\pi}{32} G S^3 \left[ 1 - \frac{1}{2} \alpha_{\text{rot}}^2 + \frac{173}{384} \alpha_{\text{rot}}^4 - \dots \right] \quad \begin{array}{l} \text{(Stäbchen, vollständig;} \\ \text{mittleres Strömungsgefälle)} \end{array} \quad (54)$$

wobei jetzt  $\alpha_{\text{rot}}$  durch (43) gegeben ist.

Ebenso folgt durch Einsetzen in (40) die auch bei grösseren Werten des Parameters  $\alpha_{\text{rot}}$  (bis etwa zu  $\alpha_{\text{rot}} = 3$ ) gültige Beziehung:

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{\pi}{32} G S^3 \left[ \frac{1}{2} - \frac{1}{4} b_2 + \frac{a_1^2}{2 \alpha_{\text{rot}}^2} J \right] \quad \begin{array}{l} \text{(Stäbchen, vollständig;} \\ \text{grösseres Strömungsgefälle)} \end{array} \quad (55)$$

Darin ist  $\alpha_{\text{rot}}$  aus (43) zu entnehmen, und es ist  $b_2$  die aus (38d),  $a_1$  die aus (38a) und  $J$  die aus (39a) bzw. aus Fig. 3 bekannte Funktion von  $\alpha_{\text{rot}}$  (mit dem Zusatz, dass jetzt in allen diesen Funktionen  $\alpha_{\text{rot}}$  nach (43) gleich

$$q \frac{\pi}{32} \cdot \frac{\eta_0 S^3}{kT}$$

zu setzen ist).

Man erkennt auch, dass aus (55) und (53) durch Quotientenbildung ebensogut wie früher aus (40) und (34) genau die Beziehung (41) hervorgeht. Damit ergibt sich auch für Stäbchensole genau die in Fig. 4 dargestellte Abnahme von  $\eta_{\text{sp}}/\eta_{\text{sp}; q=0}$  mit zunehmendem Strömungsgefälle. Alle in Abschnitt § 2d am Hantelmodell durchgeführten Betrachtungen können somit wörtlich auf den Fall gelöster Stäbchen übertragen werden.

#### § 4. Viskosität einer Suspension beliebig geformter Teilchen.

Es ist auf Grund der an den einfachen Modellen gewonnenen Erkenntnisse nicht schwer, das Problem auf den Fall der Suspensionen beliebig geformter Teilchen zu übertragen.

Haben wir ein beliebiges Teilchen, an welchem wir auf Grund der Form oder sonstiger Merkmale eine Achse feststellen können, so wird sich für diese Teilchenachse in der strömenden Lösung eine Verteilungsfunktion finden und die Achse des einzelnen Teilchens wird unter der Wirkung der Strömungskräfte die Drehgeschwindigkeiten  $\vartheta_{\text{str}}$  erhalten. Diese Drehgeschwindigkeiten brauchen mit (1) nicht übereinzustimmen (Beispiele für gekreuzte Modelle usw. siehe l. c. I insbesondere S. 5 ff.).  $\vartheta_{\text{str}}$  wird im allgemeinen Fall stets so bestimmt, dass die umgebende Flüssigkeit auf das suspendierte Teilchen in summa kein Drehmoment ausübt, dass also die Drehbeschleunigung des Teilchens gleich null ist. Den in diesem Falle vorhandenen relativen Bewegungen zwischen Teilchen und umgebender Flüssigkeit entsprechen also Kräfte, welche in summa radial, parallel zur Längsachse des Teilchens gerichtet sind. Diesen Kräften wiederum entspricht ein bei Kenntnis der Verteilungsfunktion anzugebender Strömungsanteil der pro Sekunde entwickelten Reibungswärme. Wir werden ihn mit  $dA_{\text{str}}/dt$  bezeichnen.

Bei Mitberücksichtigung der gerichteten *Brown'schen* Bewegung der Teilchenachsen überlagert sich der bisherigen Bewegung eine Schwenkung der Teilchenachsen ( $\vartheta_{\text{Ditt}}$ ), welche von einem dem Teilchen aufgeprägten Drehmoment herzurühren scheint und welche somit zu der erstgenannten Relativbewegung senkrecht steht. Auf Grund der Orthogonalität der beiden relativen Bewegungen können wir den der zweiten Bewegung ent-

sprechenden Anteil der Arbeitsleistung unabhängig von  $d A_{\text{Str}}/dt$  berechnen. Er ist gleich

$$\frac{d A_{\text{Diff}}}{dt} = \frac{kT}{D_{\text{rot}}} \vartheta_{\text{Diff}}^{\cdot 2} \quad (56)$$

wenn  $D_{\text{rot}}$  die Rotationsdiffusionskonstante des Teilchens ist.

Für die gesamte durch das einzelne Teilchen pro Sekunde verursachte Reibungswärme erhalten wir also

$$\frac{d A}{dt} = \frac{d A_{\text{Str}}}{dt} + \frac{d A_{\text{Diff}}}{dt} = \frac{d A_{\text{Str}}}{dt} + \frac{kT}{D_{\text{rot}}} \vartheta_{\text{Diff}}^{\cdot 2} \quad (57)$$

Ist wieder  $\varrho(\vartheta)$  die Verteilungsfunktion der Teilchenachsen in der strömenden Lösung, so wird die pro  $\text{cm}^3$  Lösung pro Sekunde in Wärme verwandelte mechanische Energie auf Grund von (15):

$$E = \int_0^{2\pi} \frac{d A_{\text{Str}}}{dt} \varrho(\vartheta) d\vartheta + \int_0^{2\pi} \frac{kT}{D_{\text{rot}}} \vartheta_{\text{Diff}}^{\cdot 2} \varrho(\vartheta) d\vartheta \quad (58)$$

wobei noch bemerkt sei, dass auch im allgemeinen Fall  $\vartheta_{\text{Diff}}^{\cdot}$ , sobald die Verteilungsfunktion  $\varrho(\vartheta)$  bekannt ist, durch Differenzieren auf Grund der Beziehung (9) erhalten werden kann.

Genau so, wie im Anschluss an Gleichung (15) gezeigt wurde, folgt auf Grund von (58) für die spezifische Viskosität:

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{1}{\eta_0 q^2} \int_0^{2\pi} \frac{d A_{\text{Str}}}{dt} \varrho(\vartheta) d\vartheta + \frac{1}{\eta_0 q^2} \int_0^{2\pi} \frac{d A_{\text{Diff}}}{dt} \varrho(\vartheta) d\vartheta \quad (59)$$

Ähnlich wie in den bisher besprochenen Beispielen ist also, weil nach (57) die Arbeitsleistung aus zwei Anteilen zusammengesetzt ist, auch die spezifische Viskosität additiv aus einem Strömungsanteil  $\eta_{\text{sp}; \text{Str}}$  und einem Diffusionsanteil  $\eta_{\text{sp}; \text{Diff}}$  zu berechnen; wir können also setzen

$$\eta_{\text{sp}} = \eta_{\text{sp}; \text{Str}} + \eta_{\text{sp}; \text{Diff}}$$

wobei

$$\eta_{\text{sp}; \text{Str}} = \frac{1}{\eta_0 q^2} \int_0^{2\pi} \frac{d A_{\text{Str}}}{dt} \varrho(\vartheta) d\vartheta \quad (60a)$$

ist, und

$$\eta_{\text{sp}; \text{Diff}} = \frac{1}{\eta_0 q^2} \int_0^{2\pi} \frac{d A_{\text{Diff}}}{dt} \varrho(\vartheta) d\vartheta = \frac{1}{\eta_0 q^2} \int_0^{2\pi} \frac{kT}{D_{\text{rot}}} \vartheta_{\text{Diff}}^{\cdot 2} \varrho(\vartheta) d\vartheta \quad (60b)$$

Wir werden im nächsten Abschnitt mit der Verallgemeinerung noch einen Schritt weiter gehen, indem wir anstatt der ebenen Bewegung eine Bewegung der Teilchenachsen im dreidimensionalen Raum verfolgen werden. Die Beziehungen (59) und (60) bleiben dabei, wie man auf Grund der vorstehenden Überlegungen sofort

einsieht, unverändert erhalten. (Es bleiben ja die Relativgeschwindigkeiten, welche auf Grund der Strömung einerseits, auf Grund der Diffusionsbewegung der Teilchenachsen andererseits entstehen, unter allen Umständen orthogonal zueinander.)

§ 5. Viskosität einer Suspension von Rotationsellipsoiden.

Wenn wir einen Abschnitt über die Viskosität einer Suspension von Ellipsoiden anfügen und dabei gleichzeitig von der ebenen zur räumlichen Behandlung des Strömungs- und Diffusionsproblems übergehen, so sind wir uns klar darüber, dass dabei nichts grundsätzlich Neues zu erwarten ist, indem nur gewisse Zahlenfaktoren, nicht aber die qualitativen Ergebnisse eine Änderung erfahren werden.

a) Verteilungsfunktion der Hauptachsen von Rotationsellipsoiden.

Wir betrachten eine Suspension von Rotationsellipsoiden, in der ein Strömungsgefälle  $q$  herrschen soll. Die halbe Figurenachse eines herausgegriffenen Ellipsoids werde mit  $a_I$ , die halbe Querachse mit  $a_{II}$  bezeichnet. Nun legen wir ein rechtwinkliges Koordinatensystem so in unsere Lösung hinein, dass die Strömungsrichtung zur  $y$ -Achse die Richtung des Strömungsgefälles zur  $x$ -Achse wird, während die  $z$ -Achse senkrecht zur Strömungsebene liegt (Fig. 6). Gleichzeitig denken wir uns die Anfangspunkte der Figurenachsen aller im  $\text{cm}^3$  sich befindenden Ellipsoide in den Ursprung unseres Koordinatensystems verschoben. Die Orientierung eines herausgegriffenen Ellipsoids kennzeichnen wir durch die Polarkoordinaten  $\psi$  und  $\vartheta$ .  $\psi$  stellt dabei den Winkel dar, den die Figurenachse des Ellipsoids mit der  $z$ -Achse einschliesst,  $\vartheta$  den Winkel zwischen der Projektion der Figurenachse auf die  $xy$ -Ebene und der  $y$ -Achse.

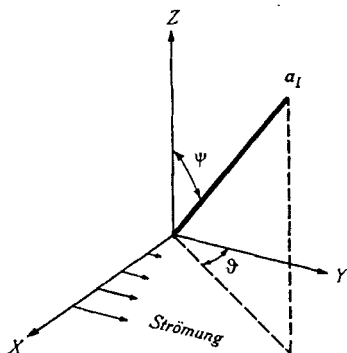


Fig. 6.

Wie im Falle der Hantelmodelle und der Stäbchen fragen wir zunächst wieder nach der Verteilung der Partikelachsen über die Orientierungswinkel  $\vartheta$  und  $\psi$ , die sich infolge der Strömung einerseits

und infolge der *Brown'schen* Achsenbewegung andererseits im stationären Zustand einstellen wird. D. h. wir fragen nach der Anzahl

$$dn_{\psi, \psi+d\psi}^{\vartheta, \vartheta+d\vartheta} = \varrho(\vartheta, \psi) \sin \psi d\vartheta d\psi \quad (61)$$

von Ellipsoiden, die wir pro  $\text{cm}^3$  der betrachteten Lösung antreffen und deren Figurenachse mit der  $z$ -Achse des Koordinatensystems einen zwischen  $\psi$  und  $\psi + d\psi$  liegenden Winkel einschliessen, während gleichzeitig ihre Projektion auf die  $xy$ -Ebene einen im Intervall  $\vartheta$  bis  $\vartheta + d\vartheta$  liegenden Winkel mit der  $y$ -Achse bildet.

Zur Beantwortung dieser Frage wird in ganz ähnlicher Weise vorgegangen wie wir es bei dem in Abschnitt 2 besprochenen Fall gelöster Hantelmodelle gesehen haben. Man erhält dabei eine der Beziehung (4) analoge Differentialgleichung, deren Lösung im wesentlichen von *Peterlin*<sup>1)</sup> angegeben wurde. Sie lautet:

$$\begin{aligned} \varrho(\vartheta, \psi) = & \frac{1}{4\pi} \left[ 1 + \alpha_{\text{rot}} (f \sin 2\vartheta \sin^2 \psi) + \alpha_{\text{rot}}^2 \left( \frac{2}{3} f \cos 2\vartheta \sin^2 \psi \right. \right. \\ & + \frac{f^2}{4} \sin^4 \psi - \frac{2f^2}{15} - \frac{f^2}{4} \cos 4\vartheta \sin^4 \psi \left. \right) + \alpha_{\text{rot}}^3 \left( -\frac{4}{9} f \sin 2\vartheta \sin^2 \psi \right. \\ & + \frac{4}{15} f^2 \sin 4\vartheta \sin^4 \psi - \frac{2}{15} f^3 \sin 2\vartheta \sin^2 \psi - \frac{1}{4} f^3 \sin 2\vartheta \sin^2 \psi \cos^2 \psi \\ & \left. \left. + \frac{1}{8} f^3 \sin 2\vartheta \sin^2 \psi \cos^4 \psi - \frac{1}{24} f^3 \sin 6\vartheta \sin 6\psi \right) + \alpha_{\text{rot}}^4 (\dots) + \dots \right] \quad (62) \end{aligned}$$

wobei:

$$\alpha_{\text{rot}} = \frac{\eta}{4 D_{\text{rot}}} \quad (62a)$$

$$f = \frac{p^2 - 1}{p^2 + 1} \quad (62b)$$

$$p = \frac{a_{\text{I}}}{a_{\text{II}}} \quad (62c)$$

Dabei berechnet sich nach *Gans*<sup>2)</sup> die Rotationsdiffusionskonstante  $D_{\text{rot}}$  für gestreckte Rotationsellipsoide ( $p > 1$ ) zu:

$$D_{\text{rot}} = \frac{kT}{4\eta_0 \cdot 4\pi/3 \cdot a_{\text{I}} a_{\text{II}}^2} \cdot \frac{p^2}{p^4 - 1} \left[ -1 + \frac{2p^2 - 1}{2p\sqrt{p^2 - 1}} \ln \frac{p + \sqrt{p^2 - 1}}{p - \sqrt{p^2 - 1}} \right] \quad (63)$$

und für abgeplattete ( $p < 1$ ) zu:

$$D_{\text{rot}} = \frac{kT}{4\eta_0 \cdot 4\pi/3 \cdot a_{\text{I}} a_{\text{II}}^2} \cdot \frac{p^2}{1 - p^4} \left[ 1 + \frac{1 - 2p^2}{p\sqrt{1 - p^2}} \arctg \frac{\sqrt{1 - p^2}}{p} \right] \quad (64)$$

b) Unvollständiger Ansatz zur Berechnung der Viskosität (Strömungsanteil).

Nach *Jeffery*<sup>3)</sup> ist die pro Sekunde in Wärme verwandelte mechanische Energie für ein Ellipsoid, dessen momentane Orientierung durch  $\vartheta$  und  $\psi$  beschrieben wird und für den Fall, dass die *Brown'sche* Achsenbewegung des Teilchens vernachlässigt wird, gleich:

$$\frac{dA_{\text{Str}}}{dt} = \eta_0 q^2 \cdot 4\pi/3 \cdot a_{\text{I}} a_{\text{II}}^2 [A_1 \sin^4 \psi \sin^2 2\vartheta + A_2 \cos^2 \psi + A_3 \sin^2 \psi] \quad (65)$$

<sup>1)</sup> *A. Peterlin*, l. c.

<sup>2)</sup> *R. Gans*, *Ann. Phys.* **86**, 628 (1928).

<sup>3)</sup> *G. B. Jeffery*, *Proc. Roy. Soc. [A]* **102**, 161 (1922).



Darin sind  $A_1$ ,  $A_2$  und  $A_3$  komplizierte Funktionen des Achsenverhältnisses  $p$ , die etwa der Arbeit von *Eisenschitz* (l. c.) entnommen werden können. Aus (65) und der in Verallgemeinerung von (60a) gültigen Gleichung

$$\eta_{sp; \text{Str}} = \frac{1}{\eta_0 q^2} \int_{\vartheta=0}^{2\pi} \int_{\psi=0}^{\pi} \frac{dA_{\text{Str}}}{dt} \rho(\psi, \vartheta) \sin \psi d\vartheta d\psi \quad (66)$$

ergibt sich dann sofort durch Integration die spezifische Viskosität des Sols, welche man bei Vernachlässigung der gerichteten *Brown'schen* Achsenbewegung der Ellipsoide erwarten müsste.

Man findet für kleines Strömungsgefälle:

$$\eta_{sp} = \varphi \left[ \frac{4}{15} A_1 + \frac{1}{3} A_2 + \frac{2}{3} A_3 \right] \quad \begin{array}{l} \text{(Ellipsoide, unvollständig,} \\ \text{kleines Strömungsgefälle)} \end{array} \quad (67)$$

wobei

$$\varphi = G \cdot 4 \pi / 3 \cdot a_{\text{I}} a_{\text{II}}^2 \quad (67a)$$

ist, also das Volumen der pro  $\text{cm}^3$  gelösten Substanz darstellt. In den Figuren 7 und 8 ist für längliche bzw. abgeplattete Rotationsellipsoide die durch (67) ausgedrückte Abhängigkeit der Grösse  $\eta_{sp}/\varphi$  in Funktion des Achsenverhältnisses  $p$  als gestrichelte Linie (Kurve 1) angegeben. (Die ausgezogenen Linienzüge (Kurven 2) der Fig. 7 und 8 geben dagegen die durch den vervollständigten Ansatz erhaltenen Werte von  $\eta_{sp}/\varphi$  wieder).

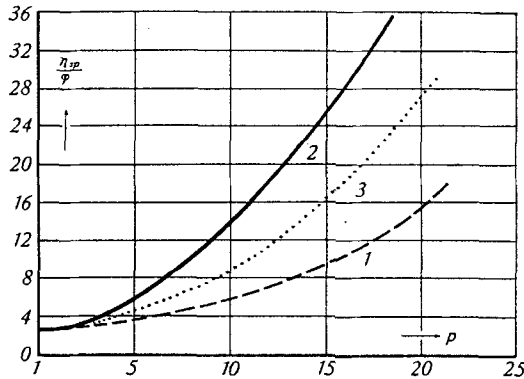


Fig. 7.

Suspension länglicher Rotationsellipsoide.  $\eta_{sp}/\varphi$  (spezifische Viskosität, geteilt durch das in einem  $\text{cm}^3$  der Suspension enthaltene Volumen an Fremdsubstanz) in Abhängigkeit vom Achsenverhältnis  $p$  und unter Voraussetzung von sehr kleinem Strömungsgefälle (limes  $q = 0$ ). Kurve 1: Der „Strömungsanteil“, welcher sich ergibt, wenn der Einfluss der gerichteten *Brown'schen* Bewegung der Teilchenachsen auf die Wärmeerzeugung in der Suspension vernachlässigt wird. Er wurde in den bisherigen, insbesondere den S. 108 zitierten Arbeiten allein und ausschliesslich berücksichtigt. Kurve 2: Viskosität unter Mitberücksichtigung des von der gerichteten *Brown'schen* Bewegung gelieferten Anteils. Die Differenz von Kurven 1 und 2 zeigt den „Diffusionsanteil“, d. h. die durch die gerichtete *Brown'sche* Bewegung der Teilchenachsen bewirkte Zerstreuung von freier Energie. Kurve 3 (punktiert) zeigt den von *W. Kuhn* im Jahre 1932 l. c. I S. 24, Gleichung (38) auf Grund einer Näherungsbetrachtung angegebenen Verlauf.

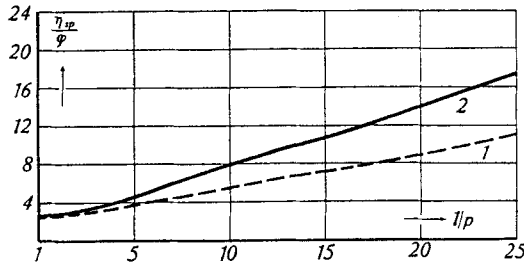


Fig. 8.

Suspension abgeplatteter Rotationsellipsoide,  $\eta_{sp}/\varphi$  (spezifische Viskosität, geteilt durch das in einem  $\text{cm}^3$  der Suspension enthaltene Volumen an Fremdsubstanz) in Abhängigkeit vom Achsenverhältnis  $l/p$  und unter Voraussetzung von sehr kleinem Strömungsgefälle (limes  $q = 0$ ). Kurve 1: Der „Strömungsanteil“. Kurve 2: Viskosität unter Mitberücksichtigung des von der *Brown'schen* Bewegung gelieferten Anteils.

Für sehr langgestreckte Ellipsoide ( $p \gg 1$ ) folgt aus (67) die von *Burgers* (l. c.) angegebene Beziehung:

$$\eta_{sp} = \varphi \left[ 1,6 + \frac{p^2}{15 (\ln 2 p - 3/2)} \right] \quad \text{(langgestreckte Ellipsoide, unvollständig, kleines Strömungsgefälle)} \quad (68)$$

für stark abgeplattete Scheibchen ( $p \ll 1$ ) folgt nach *Peterlin* (l. c.):

$$\eta_{sp} = \varphi \left[ \frac{4}{9} + \frac{4}{3\pi p} \right] \quad \text{(stark abgeplattete Ellipsoide, unvollständig, kleines Strömungsgefälle)} \quad (69)$$

während für  $p = 1$  die *Einstein'sche* Beziehung  $\eta_{sp} = 2,5 \varphi$  entsteht.

Für etwas grösseres Strömungsgefälle tritt an die Stelle von (67) in nächster Näherung:

$$\eta_{sp} = \eta_{sp; q=0} \left[ 1 + \frac{4}{945} \alpha_{rot}^2 f^2 \frac{48/5 \cdot A_1 + A_2 + 6 A_3}{4/15 \cdot A_1 + 1/3 A_2 + 2/3 A_3} \right] \quad (70)$$

Es bedeutet darin  $\eta_{sp; q=0}$  wieder die durch (67) gegebene in der Grenze von unendlich kleinem Strömungsgefälle zu erwartende spezifische Viskosität. Das im Klammerausdruck neben 1 stehende Glied erweist sich für  $p > 1$  als positiv, für  $p < 1$  als negativ. Für längliche Ellipsoide haben wir daher, wie schon in Abschnitt 2 auseinandergesetzt wurde, nach dieser unvollständigen Betrachtungsweise eine anfängliche Zunahme der Viskosität mit wachsendem Strömungsgefälle zu erwarten, während die experimentellen Ergebnisse auf das Gegenteil hinweisen.

Für sehr langgestreckte Ellipsoide („Stäbchen“) ergibt sich insbesondere aus (70):

$$\eta_{sp} = \eta_{sp; q=0} \left[ 1 + \frac{1}{8} \cdot 1,22 \alpha_{rot}^2 \right] \quad \text{(langgestrecktes Ellipsoid, unvollständig, mittleres Strömungsgefälle)} \quad (71)$$

Diese Beziehung zeigt die bei dieser unvollständigen Behandlung zu erwartende Zunahme von  $\eta_{sp}$  mit dem Strömungsgefälle  $q$  ( $\alpha_{rot}$  ist nach (62a) proportional  $q$ ). Bemerkenswert ist die gute Übereinstimmung mit den für die ebene Bewegung von Hantelmolekeln

bzw. Stäbchen bei Nichtberücksichtigung von  $\vartheta_{\text{Diff}}$  erhaltenen Gleichungen (20) und (48).

Die Ausdrücke (70) bzw. (71) können nur im Bereiche bescheidener Werte der Grösse  $\alpha_{\text{rot}}$  ( $\alpha_{\text{rot}} \ll 1$ ) verwendet werden. Um die spezifische Viskosität bei beliebigen Werten von  $\alpha_{\text{rot}}$  angeben zu können, hat *Peterlin* (l. c.) an Stelle von (62) eine für beliebige  $\alpha_{\text{rot}}$  gültige Verteilungsfunktion der Ellipsoidachsen gesucht und ist im übrigen auf dem eben beschriebenen Weg zur spezifischen Viskosität übergegangen. Auf diese Weise gelangte er zu der in Fig. 9 am Beispiel einer Lösung von Ellipsoiden vom Achsenverhältnis  $p = 8$  durch den gestrichelten Linienzug veranschaulichten Abhängigkeit der spezifischen Viskosität von  $\alpha_{\text{rot}}$ , also vom Strömungsgefälle. (Auf Grund des nun durchzuführenden vervollständigten Ansatzes tritt der ebenfalls aus Fig. 9 ersichtliche ausgezogene Kurvenverlauf an die Stelle des gestrichelten).

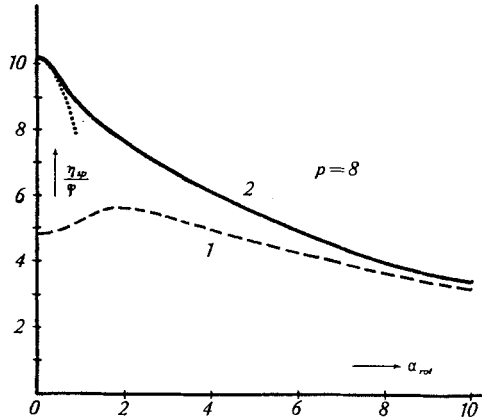


Fig. 9.

Längliche Rotationsellipsoide vom Achsenverhältnis  $p = 8$ .  $\eta_{\text{sp}}/\varphi$  (Spezifische Viskosität, geteilt durch das in einem  $\text{cm}^3$  der Suspension enthaltene Volumen an Fremdschubstanz) in Abhängigkeit von  $\alpha_{\text{rot}}$ , bzw. vom Strömungsgefälle  $q$ . (Es ist  $\alpha_{\text{rot}} = q/4D_{\text{rot}}$  und  $D_{\text{rot}}$  aus (63) zu entnehmen). Kurve 1: Der „Strömungsanteil“ mit einer bei steigendem Strömungsgefälle zunächst ansteigenden Viskosität. Kurve 2: Viskosität unter Mitberücksichtigung des von der gerichteten *Brown'schen* Bewegung gelieferten Anteils. Die Differenz der Kurven 1 und 2 gibt den von der gerichteten *Brown'schen* Bewegung gelieferten Anteil; er beträgt bei kleinem Strömungsgefälle bei  $\alpha_{\text{rot}} = 0$  mehr als 100% vom „Strömungsanteil“ und verschwindet in der Grenze von grossem Strömungsgefälle.

### c) Vervollständigter Ansatz zur Berechnung der Viskosität.

Die von einem Ellipsoid, dessen Orientierung durch die Koordinaten  $\vartheta$  und  $\psi$  festgelegt ist, sekundlich in Wärme verwandelte mechanische Energie ist in Wirklichkeit die Summe des Strömungsanteils (65) und eines Diffusionsanteils (56). Die in (56) vorkommende

Diffusionswinkelgeschwindigkeit, dort als  $\vartheta_{\text{Diff}}$  bezeichnet, ist im vorliegenden räumlichen Problem, wo wir sie  $\omega$  nennen wollen, anstatt durch (9) gegeben durch die Beziehung

$$\omega = -D_{\text{rot}} \sqrt{\left(\frac{d \ln \varrho}{d \psi}\right)^2 + \left(\frac{d \ln \varrho}{\sin \psi d \vartheta}\right)^2} \quad (72)$$

Es wird daher:

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} = \eta_0 q^2 \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot a_{\text{I}} a_{\text{II}}^2 [A_1 \sin^4 \psi \sin^2 2\vartheta + A_2 \cos^2 \psi + A_3 \sin^2 \psi] \\ + kT D_{\text{rot}} \left[ \left(\frac{d \ln \varrho}{d \psi}\right)^2 + \left(\frac{d \ln \varrho}{\sin \psi d \vartheta}\right)^2 \right] \quad (\text{Ellipsoide,} \\ \text{vollständig}) \end{aligned} \quad (73)$$

Um den Übergang zur spezifischen Viskosität vorzunehmen, haben wir, in Verallgemeinerung von (59) zu setzen:

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{1}{\eta_0 q^2} \int_{\vartheta=0}^{2\pi} \int_{\psi=0}^{\pi} \frac{dA}{dt} \varrho(\psi, \vartheta) \sin \psi d\vartheta d\psi \quad (74)$$

Da  $\varrho(\vartheta, \psi)$  durch (62) und  $dA/dt$  durch (73) gegeben sind, ist die Bestimmung von  $\eta_{\text{sp}}$  eine einfache aber mühsame rechnerische Aufgabe. Man erhält so für kleines Strömungsgefälle anstatt (67):

$$\eta_{\text{sp}} = \varphi \left[ \frac{4}{15} A_1 + \frac{1}{3} A_2 + \frac{2}{3} A_3 \right] + \frac{G k T}{10} \frac{f^2}{\eta_0 D_{\text{rot}}} \quad (75)$$

Durch Einsetzen der Ausdrücke (63) bzw. (64) für  $D_{\text{rot}}$  folgt daraus unter Verwendung von (67a)

$$\eta_{\text{sp}} = \varphi \left[ \frac{4}{15} A_1 + \frac{1}{3} A_2 + \frac{2}{3} A_3 + B \right] \quad (76)$$

wobei für längliche Ellipsoide ( $p > 1$ )

$$B = \frac{2}{5} \frac{p^4 - 1}{p^2} \frac{f^2}{-1 + \frac{2p^2 - 1}{2p\sqrt{p^2 - 1}} \ln \frac{p + \sqrt{p^2 - 1}}{p - \sqrt{p^2 - 1}}} \quad (76a)$$

für abgeplattete Ellipsoide ( $p < 1$ )

$$B = \frac{2}{5} \frac{1 - p^4}{p^2} \frac{f^2}{1 + \frac{1 - 2p^2}{2p\sqrt{1 - p^2}} \arctg \frac{\sqrt{1 - p^2}}{p}} \quad (76b)$$

Die durch (76) ausgedrückte Abhängigkeit der Grösse  $\eta_{\text{sp}}/\varphi$  vom Achsenverhältnis ist in den Figuren 7 und 8 für längliche bzw. abgeplattete Ellipsoide zu entnehmen (ausgezogene Kurven).

Für sehr langgestreckte Ellipsoide ( $p \gg 1$ ) ergibt sich an Stelle der *Burgers'schen* Beziehung (68):

$$\eta_{\text{sp}} = \varphi \left[ 1,6 + \frac{p^2}{5} \left( \frac{1}{3 \ln 2p - 3/2} + \frac{1}{\ln 2p - 1/2} \right) \right] \quad (\text{langgestreckte Ellipsoide, voll-} \\ \text{ständig, kleines Strömungsgefälle}) \quad (77)$$

Für stark abgeplattete Scheibchen ( $p \ll 1$ ) folgt aus (76) an Stelle der Beziehung von *Peterlin* (69):

$$\eta_{sp} = \varphi \left[ \frac{4}{9} + \frac{32}{15 \pi p} \right] \quad \text{(stark abgeplattete Ellipsoide, vollständig, kleines Strömungsgefälle)} \quad (78)$$

Bei nicht mehr zu vernachlässigendem Strömungsgefälle ist in erster Näherung:

$$\eta_{sp} = \varphi \left[ \left( \frac{4}{15} A_1 + \frac{1}{3} A_2 + \frac{2}{3} A_3 \right) \left( 1 + \frac{4}{945} \alpha_{rot}^2 \cdot f^2 \frac{48/5 A_1 + A_2 + 6 A_3}{4/15 A_1 + 1/3 A_2 + 2/3 A_3} \right) \right. \\ \left. + B \left( 1 - \frac{4}{9} \alpha_{rot}^2 \left\{ 1 + \frac{601}{1120} f^2 \right\} \right) \right] \quad \begin{array}{l} \text{Strömungsanteil} \\ \text{Diffusionsanteil} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{(Ellipsoide, vollständig,} \\ \text{mittleres Gefälle)} \end{array} \quad (79)$$

Der vom Diffusionsanteil herrührende mit  $\alpha_{rot}^2$  multiplizierte (also mit  $q^2$  proportionale) Term ist stets einige Male grösser als der entsprechende vom Strömungsanteil herrührende. Daher ergibt (79) sowohl für längliche wie für abgeplattete Ellipsoide eine Abnahme der Viskosität mit zunehmendem Strömungsgefälle, was, wie schon mehrmals erwähnt, mit den empirischen Ergebnissen übereinstimmt. Nur für  $p = 1$  (Kugel) folgt aus (79), dass  $\eta_{sp}$  unabhängig vom vorhandenen Strömungsgefälle und gleich  $2,5 \varphi$  ist (*Einstein'sche* Formel).

Für sehr langgestreckte Ellipsoide (Stäbchen) ergibt sich aus (79):

$$\eta_{sp} = \eta_{sp; q=0} \left( 1 - \frac{1}{2} \cdot 1,09 \alpha_{rot}^2 \right) \quad \begin{array}{l} \text{(langgestrecktes Ellipsoid,} \\ \text{vollständig, mittleres Gefälle)} \end{array} \quad (80)$$

was mit (54) praktisch genommen übereinstimmt.

Um die Viskosität bei grösseren Werten von  $\alpha_{rot}$ , bei denen (79) nicht mehr anwendbar ist, ebenfalls angeben zu können, überlegen wir uns folgendes: Mit wachsendem  $\alpha_{rot}$  fällt die spezifische Viskosität zunächst gemäss (79) (bzw. (80), (35) und (54)) parabolisch ab (punktierte Linie in Fig. 9). Bei sehr grossen Werten von  $q$  (und  $\alpha_{rot}$ ) muss sie andererseits asymptotisch in die ohne Berücksichtigung des Diffusionsanteils von *Peterlin* erhaltene und in Fig. 9 gestrichelt gezeichnete Kurve 1 übergehen. Nach dem in § 2 Gesagten muss nämlich bei sehr grossem Strömungsgefälle der Einfluss der *Brown'schen* Bewegung und damit der Diffusionsanteil der Viskosität gänzlich verschwinden. Auf Grund dieser Grenzbedingung lässt sich der Kurvenverlauf ohne grosse Unsicherheit angeben. Für eine Suspension von Rotationsellipsoiden vom Achsenverhältnis  $p = 8$  erhält man so die ausgezogene Kurve 2 in Fig. 9.

Die Figuren 10 und 11 geben für einige weitere Werte von  $p$  die auf dem eben beschriebenen Wege gefundene Abhängigkeit der spezifischen Viskosität von  $\alpha_{rot}$  wieder. Sowohl für längliche (Fig. 10) wie für abgeplattete Ellipsoide (Fig. 11) ist eine beträchtliche Ab-

nahme der Viskosität mit zunehmendem  $\alpha_{rot}$ , also wachsendem Gefälle, zu erkennen.

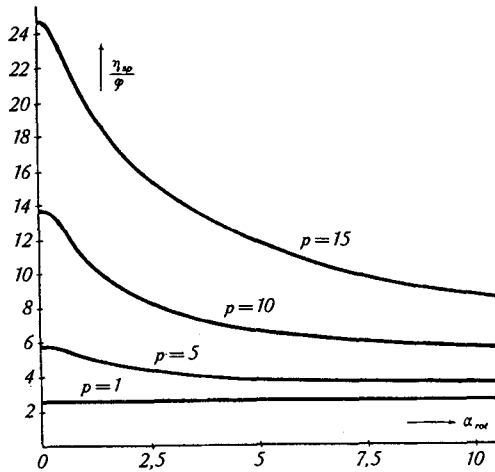


Fig. 10.

Suspension langgestreckter Rotationsellipsoide.  $\eta_{sp}/\phi$  (spezifische Viskosität, geteilt durch das in einem  $\text{cm}^3$  der Suspension enthaltene Volumen an Fremdschubstanz) für verschiedene Achsenverhältnisse  $p$  in Abhängigkeit von  $\alpha_{rot}$ , bzw. vom Strömungsgefälle  $q$ . Es ist  $\alpha_{rot} = q/4 D_{rot}$  und  $D_{rot}$  aus (63) zu entnehmen.

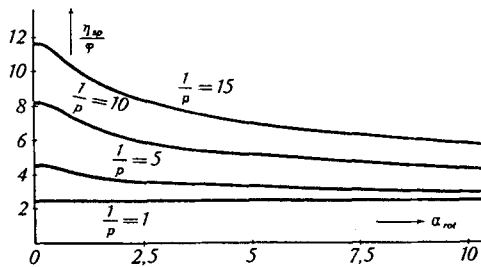


Fig. 11.

Suspension abgeplatteter Rotationsellipsoide.  $\eta_{sp}/\phi$  (spezifische Viskosität, geteilt durch das in einem  $\text{cm}^3$  der Suspension enthaltene Volumen an Fremdschubstanz) für verschiedene Werte des Achsenverhältnisses  $1/p$ , in Abhängigkeit von  $\alpha_{rot}$  bzw. vom Strömungsgefälle  $q$ . Es ist  $\alpha_{rot} = q/4 D_{rot}$  und  $D_{rot}$  aus (64) zu entnehmen.

In den vorliegenden Ausführungen haben wir uns mit der Viskosität von Lösungen starrer Teilchen befasst. In einer nachfolgenden Arbeit werden wir über die Viskositätserscheinungen an Lösungen beweglicher Teilchen (Fadenmolekel) berichten. Dabei wird sich Gelegenheit bieten, die hier entwickelten Zusammenhänge mit den empirischen Ergebnissen zu vergleichen und dabei, wie vorweggenommen werden kann, zu bestätigen.

### Zusammenfassung.

Die Teilchenachsen geometrisch anisotroper in einer Lösung suspendierter Partikel erfahren im Strömungsgefälle eine teilweise Orientierung, welche ihrerseits eine gerichtete *Brown'sche* Bewegung der Teilchenachsen nach sich zieht. Es wird gezeigt, dass diese gerichtete *Brown'sche* Bewegung für die Umwandlung freier Energie in Wärme dieselbe Rolle spielt wie eine in einem konservativen Kraftfeld erfolgende gerichtete Bewegung. Die bisher von allen Autoren benützten Ansätze zur Berechnung der Viskosität kolloider Suspensionen sind daher unvollständig, indem der Diffusionsanteil der in der Lösung entwickelten Reibungswärme unberücksichtigt blieb.

Die in der Grenze kleiner Strömungsgeschwindigkeit zu erwartende spezifische Viskosität ist bei Zugrundelegung des vervollständigten Ansatzes für Suspensionen lang gestreckter Teilchen etwa doppelt so gross als bisher auf Grund des unvollständigen Ansatzes berechnet wurde.

Der vervollständigte Ansatz liefert als Strukturviskosität eine Abnahme der Viskosität mit steigendem Strömungsgefälle, ein Ergebnis, welches mit der Erfahrung in Einklang steht, während der unvollständige (bisher benützte) Ansatz für Sole lang gestreckter Teilchen ein unrichtiges Vorzeichen der Strukturviskosität ergeben hatte.

Die quantitativen Beziehungen für die Viskosität und deren Abhängigkeit vom Strömungsgefälle werden zuerst unter Zugrundelegung einer ebenen Bewegung für Hantelmodelle und starre Stäbchen und anschliessend allgemein für die dreidimensionale Bewegung von Rotationsellipsoiden angegeben.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel.

---

### 11. Triterpene und Pigmente in Blüten und Früchten<sup>1)</sup>

von J. Zimmermann.

(12. XII. 44.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> unter diesem Titel wurde an den bislang untersuchten Blüten und Früchten eine Regelmässigkeit im Vorkommen von Triterpenen und Pigmenten in diesen Pflanzenteilen, in dem Sinne festgestellt, dass Oxy-triterpensäuren stets mit Anthocyanen und Triterpen-diole mit Carotinoiden vergesellschaftet sind, und es wurde auf die Möglichkeit einer Beziehung zwischen diesen Pigmenten und den funktionellen Gruppen der Triterpene ge-

<sup>1)</sup> 8. Mitteilung über Triterpene; 7. Mitt. Helv. 27, 232 (1944).