

Dabei ist $\alpha = 3,6 \cdot 10^6 \cdot M^{-1}$, also umso kleiner je höher das mittlere Molekulargewicht der im Versuche verwendeten Proben von Polystyrol und Äthylcellulose ist.

Die Messung der Streuintensität mit Hilfe des Photomultipliers und deren Deutung zeigen, dass beim genannten kritischen Strömungsgefälle (im Gegensatz zu der *l. c.* geäußerten Vermutung) keine völlige Aufhebung der Entmischung, sondern zunächst eine Aufteilung der von der einen Phase in der anderen gebildeten langgezogenen Fäden in kurze und entsprechend nicht mehr parallel zur Strömungsrichtung orientierte Fäden eintritt. Für das Verschwinden der geometrischen Streufigur ist es dabei wesentlich, dass bei starker Erniedrigung des Durchmessers der Ellipsoide oder Fäden die Beeinflussung des Strahlenganges des durch das System hindurchtretenden Lichtes anstatt durch vielfache geometrische Ablenkung durch die Interferenzphänomene zu beschreiben ist, welche sich einstellen, wenn die Gangdifferenz eines durch das Teilchen und eines neben dem Teilchen durchtretenden Lichtstrahles klein gegen 2π wird. Die Anwendung der für diesen Fall entwickelten Formeln gestattet eine Bestimmung des ungefähren Teilchenvolumens in Abhängigkeit vom Strömungsgefälle. Dabei zeigt sich, dass bei starker Steigerung des Strömungsgefälles die bei mittleren Strömungsgefällen gebildeten langgestreckten parallel zur Strömungsrichtung orientierten Fäden instabil werden und in kurze weniger gut orientierte Ellipsoide zerfallen.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

153. Untersuchungen über die Entmischung verdünnter Lösungen makromolekularer Substanzen II

Form, Zerfall und Wiedervereinigung suspendierter Tropfen bei hohem Strömungsgefälle

von **W. Kuhn, H. Majer** und **F. Burkhardt**

(10. V. 1960)

In vorangehenden Arbeiten^{1) 2) 3) 4)} ist experimentell und teilweise auch theoretisch die Grösse und Form der suspendierten Tropfen untersucht worden, welche sich bilden, wenn zwei verschiedene makromolekulare Substanzen (z. B. Polystyrol und Äthylcellulose) im selben Lösungsmittel (z. B. in Benzol) in solcher Konzentration gelöst werden, dass eine Phasentrennung eintritt⁵⁾, und wenn gleichzeitig an dem entstehenden System ein Strömungsgefälle aufrecht erhalten wird.

Im Nachstehenden soll unter Verwertung der in diesen Arbeiten, sowie in Arbeiten anderer Autoren beschriebenen Beobachtungen und Überlegungen ein Überblick gegeben werden über die Zustände, welche sich in dem als Beispiel genannten sich entmischenden System (Äthylcellulose + Polystyrol in Benzol) bei steigendem Strö-

1) A. SILBERBERG & W. KUHN, *Nature* **170**, 450 (1952).

2) A. SILBERBERG & W. KUHN, *J. Polymer Sci.* **13**, 21 (1954).

3) A. SILBERBERG, *Diss.* Basel 1952.

4) F. BURKHARDT, H. MAJER & W. KUHN, *Helv.* **43**, 1192 (1960).

5) Siehe z. B. A. A. DOBRY & F. BOYER-KAWENOKI, *J. Polymer Sci.* **2**, 90 (1947).

mungsgefälle einstellen. Dabei wird insbesondere die Frage gestellt werden nach den näheren Gründen des Zerfalls langgestreckter dünner Teile in kurze dünne Teilchen, welcher in der zuletztgenannten Arbeit bei stark steigendem Strömungsgefälle beobachtet worden ist.

1. Ruhendes System. – Im ruhenden System bilden sich durch Trennung im Schwerfeld zwei Schichten⁵). Im schwerfreien Raum würde die eine, z. B. die leichtere Phase, die Form einer Kugel annehmen, in deren Innerem die andere (in diesem Falle die schwerere Phase) als Kugel enthalten ist und umschlossen wird.

2. Schwaches Strömungsgefälle. – Wenn, weiterhin im schwerfreien Raum, ein sehr schwaches Strömungsgefälle q aufrecht erhalten wird, würde die von der andern Phase umschlossene Kugel zu einem Ellipsoid deformiert und gegebenenfalls zerrissen. Dabei würde sich, falls das Volumen der umschliessenden Phase sehr gross gegenüber dem Volumen der umschlossenen Phase ist, das Zerteilen der umschlossenen Phase so lange fortsetzen, bis die umschlossene Phase in Form von Tropfen vorliegt, deren Volumen je gleich

$$V_0 = (0,74 \sigma / \eta q)^3 \quad (1)$$

ist, wenn σ die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Phasen, η die Viskosität der umschliessenden Phase und q das Strömungsgefälle ist. Diese Tropfen würden dabei als Ellipsoide mit dem Achsenverhältnis 3,8 vorliegen mit einer Neigung der grossen Ellipsoidachse gegen die Strömungsrichtung von 30° (Winkel ω der Ellipsoidachse mit der Winkelhalbierenden von Strömungsrichtung und Strömungsgradient gleich 15°).

Das soeben Gesagte ergibt sich daraus, dass Ellipsoide, deren Achsenverhältnis grösser als 3,8 ist, thermodynamisch *instabil* sind⁶), also zerfallen müssen, indem bei der Aufteilung eines solchen Ellipsoides zwei Kugeln entstehen, deren Gesamtoberfläche kleiner als die des Ellipsoides ist, und daraus, dass dann, wenn das Volumen der umschliessenden Phase sehr gross gegen das Volumen der umschlossenen Phase ist, eine Wiedervereinigung durch Zusammenstoss von durch Zerreißen entstandenen kleinen Teilchen nicht vorkommt²).

Wenn das Volumen der umschliessenden Phase von der selben Grössenordnung wie das Volumen der umschlossenen Phase ist, kommt neben dem Zerreißen von Ellipsoiden, deren Achsenverhältnis grösser als 3,8 und deren Volumen grösser als $(0,74\sigma/\eta q)^3$ ist, in zunehmendem Masse auch eine *Wiedervereinigung* durch Zusammenstoss von Teilchen im Strömungsfeld vor. Je nach der Grösse des Verhältnisses des Volumens der umschlossenen zum Volumen der umschliessenden Phase und je nach der Zerfallsgeschwindigkeit der Teilchen, deren Achsenverhältnis grösser als 3,8 ist, und der Wahrscheinlichkeit der Wiedervereinigung beim Zusammenreffen von Teilchen im Strömungsfelde, kommen in diesen strömenden Lösungen Teilchen vor, deren Volumen V wesentlich grösser als V_0 und deren Achsenverhältnis wesentlich grösser als 3,8 ist. *Es handelt sich hier um Teilchen, von denen jedes an sich instabil ist und zerfällt, wobei aber die zerfallenden Teilchen statistisch durch Wiedervereinigung kleiner Teilchen ersetzt werden.* Das Auftreten solcher grösserer und langgestreckter Teilchen ist l. c. nachgewiesen und in der eben angedeuteten Weise erklärt worden.

⁶) G. I. TAYLOR, Proc. Roy. Soc. [London] *A* 138, 41 (1932); *A* 146, 501 (1934); siehe auch J. J. BIKERMAN, Surface Chemistry (New York 1947).

3. Mittleres Strömungsgefälle. – Wenn das Strömungsgefälle q erhöht wird, findet eine starke Vergrößerung des Achsenverhältnisses und gleichzeitig ein Übergang der Orientierung der grossen Achse der Ellipsoide in eine Orientierung parallel zur Strömungsrichtung statt. In diesem ganzen Gebiete handelt es sich, wie soeben ausgeführt wurde, um ein dynamisches Gleichgewicht, indem langgestreckte Teilchen sowohl zerfallen als auch durch die Translation im Strömungsgefälle zusammengeführt und miteinander vereinigt werden. Eine Deutung des Verlaufes, welche die Teilchen-Form und -Grösse in Funktion des Strömungsgefälles aufweist, muss daher darauf hinauslaufen, den Teilchenzerfall einerseits, die Wiedervereinigung andererseits in ihrer Abhängigkeit vom Strömungsgefälle zu begreifen. Die kürzlich⁴⁾ beschriebenen Beobachtungen zeigen, dass die langgestreckten und parallel zur Strömungsrichtung orientierten Ellipsoide bei einer zusätzlichen Steigerung des Strömungsgefälles, lange bevor eine Homogenisierung der Lösung eintritt, zunächst wieder in relativ kurze Bruchstücke zerfallen. Wir halten es für wahrscheinlich, dass dieser Vorgang durch Überlegungen, welche den Zerfall langgestreckter Teilchen einerseits^{7) 8)}, die Wahrscheinlichkeit der Wiedervereinigung sehr kleiner Teilchen andererseits betreffen, verstanden werden kann.

4. Zerfallswahrscheinlichkeit länger, sehr dünner Teilchen. – Wir betrachten den Zustand der Suspension bei einem Strömungsgefälle, bei welchem die Tropfen der umschlossenen Phase zu langen, dünnen Zylindern (Zylinderradius a_{II} , Länge des Zylinders $2 a_I$) ausgezogen sind, bzw. den Fall, dass von diesem Zustande ausgehend eine weitere Steigerung des Strömungsgefälles vorgenommen wird. Wenn das Achsenverhältnis $P = a_I/a_{II}$ bereits sehr gross ist, so ist ersichtlich, dass die vom Einbettungsmedium auf einen hervorgehobenen Zylinder ausgeübten Kräfte in erster Linie den Zylinderradius a_{II} festlegen, während die genaue Länge durch das Gleichgewicht zwischen Zerfall und Wiedervereinigung bestimmt wird. Durch eine Dimensionsbetrachtung folgt in diesem Falle, dass

$$a_{II} = k_1 \cdot \sigma / \eta q \quad (2)$$

ist, wobei k_1 eine von 1 wahrscheinlich wenig verschiedene Konstante bedeutet. Eine Steigerung von q hätte hiernach primär eine Erniedrigung des Zylinderradius a_{II} zur Folge. Überlegungen und Messungen über die spontane Aufteilung von Flüssigkeitszylindern in kleine Kugeln, welche vor einiger Zeit veröffentlicht wurden^{7) 8)}, zeigen nun, dass eine Erniedrigung von a_{II} tatsächlich eine unter Umständen sehr rasche spontane Aufteilung der Flüssigkeitszylinder erwarten lässt.

Für die Zeit Θ , welche dafür benötigt wird, dass sich an einem Kreiszyylinder durch den Einfluss der Wärmebewegung Initialeinschnürungen bilden und dass diese durch die Wirkung der Grenzflächenspannung zu einer Zweiteilung des Zylinders ergänzt werden, wurde *l. c.*⁸⁾ [dortige Gleichung (11), (11a)] der Ausdruck erhalten:

$$\Theta = 11,1 \frac{\eta a_{II}}{\sigma} \left[4,45 + \log \frac{a_{II} \sigma}{T} - \frac{300}{5 \cdot 10^{-2} \cdot 3,54} \right], \quad (3)$$

oder für $T = 300^\circ$ abs:

$$\Theta = 49 \frac{\eta a_{II}}{\sigma} \left[1 - \frac{1}{4,45} \log \frac{0,18}{a_{II} \sigma} \right]. \quad (3a)$$

⁷⁾ W. KUHN, Kolloid Z. 132, 84 (1953).

⁸⁾ W. KUHN, H. MAJER & F. BURKHARDT, Z. Elektrochem. 63, 70 (1959).

Da sich bei einem sehr langgestreckten Zylinder ungefähr gleichzeitig an *verschiedenen Stellen* Einschnürungen bilden können, wird die Zeit τ_{zerf} , innerhalb welcher der Zylinder *im Mittel* eine spontane Teilung vollziehen wird, kleiner als Θ und für grosse Werte von P (d. h. von a_I/a_{II}) ungefähr proportional P^{-1} sein, in solcher Weise jedoch, dass Zylinder, bei welchen $P < 3,8$ wird, nicht mehr spontan zerfallen. Man wird also, wenn k_2 eine Proportionalitätskonstante ist, erwarten können, dass näherungsweise gelten wird:

$$\tau_{zerf} = 49 \cdot \frac{\eta a_{II}}{\sigma} \left[1 - \frac{1}{4,45} \log \frac{0,18}{a_{II} \sigma} \right] \cdot \frac{1}{k_2 (P - 3,8)},$$

oder auch, wegen (2):

$$\tau_{zerf} \simeq 49 \frac{k_1}{k_2 q (P - 3,8)} \left[1 - \frac{1}{4,45} \log \frac{0,18}{a_{II} \sigma} \right]. \quad (3b)$$

Die numerischen Koeffizienten in der eckigen Klammer von (3) und (3a) rühren davon her, dass *l. c.*⁸⁾ die allgemeinen Ausdrücke wie z. B. die dortige Gleichung (6a) in eine für das dortige Zahlenbeispiel bequeme Form gebracht wurden.

Man erkennt aus (3a), dass die für eine spontane Abschnürung des Zylinders benötigte Zeit Θ zufolge des vor der eckigen Klammer befindlichen Faktors proportional a_{II} ist und dass somit Θ abnimmt, wenn bei steigendem q der Betrag von a_{II} gemäss Gleichung (2) erniedrigt wird. Für die *l. c.* gemachten Anwendungen war die eckige Klammer von (3a) und (3b) praktisch genommen gleich 1 zu setzen. Wenn in unserem Falle $a_{II} = 2 \cdot 10^{-4}$ cm und $\sigma = 10^{-1}$ werden sollte, wird indessen $\log(0,18/a_{II}\sigma) \simeq 4$, und man sieht, dass in diesem Falle Θ *sehr* klein werden kann.

Physikalisch gesprochen heisst dies, dass bei *sehr* dünnen Zylindern die aus der Wärmebewegung herrührende Energie schon relativ starke Einschnürungen des Zylinders herbeiführt, welche dann rasch durch die Wirkung von σ zur vollständigen Aufteilung des Zylinders ergänzt werden. Ein Zylinder vom Radius $2 \cdot 10^{-4}$ cm und einem Verhältnis $P = a_I/a_{II} = 20$ würde ein Volumen $V = 4 \cdot 3,14 \cdot 10^{-8} \cdot 4 \cdot 10^{-4} \cdot 20 = 10^{-9}$ cm³ besitzen. Aus *l. c.*⁴⁾ Fig. 7 entnimmt man, dass Tropfenvolumina von dieser Grössenordnung in dem Gebiet, in welchem der Zerfall der langen Zylinder in kurze Bruchstücke beobachtet wurde, tatsächlich vorkommen.

5. Zusammenstoss von Teilchen als Folge der Translation in der strömenden Lösung. – Kleine Tropfen, welche sich in einer Flüssigkeit befinden, in welcher ein Strömungsgefälle q aufrechterhalten wird, werden durch die Strömung in Translation versetzt und dadurch mechanisch zwangsläufig miteinander zur Berührung gebracht. Um die Auswirkung dieses Vorganges abzuschätzen, sei die Achse eines hervorgehobenen Zylinders (Radius a_{II} , Länge $2 \cdot a_I$) parallel zur Strömungsrichtung ($x =$ Richtung) gelegt. Es bestehe in der x -Richtung ein Strömungsgefälle q , so dass der hervorgehobene Zylinder gegenüber einem zweiten Zylinder, dessen Zylinderachse von der x - y -Ebene den Abstand z hat, eine Relativgeschwindigkeit

$$u = q \cdot z \quad (4)$$

besitzt. Nach Massgabe dieser Relativgeschwindigkeit, des Radius a_{II} und der Anzahl n' von Zylindern pro cm³ der Flüssigkeit erhalten wir die Anzahl der mit verschiedenen Relativgeschwindigkeiten ($u = 0$ bis $2 a_{II} q$) erfolgenden Zusammenstösse,

welche der hervorgehobene Zylinder mit «fremden» Zylindern pro Zeiteinheit erfährt. Für die Gesamtzahl ν von solchen Zusammenstössen erhält man in dieser Weise

$$\nu = (32/3) a_{II}^3 q \cdot n'. \quad (5)$$

Nun ist die Zahl n' von Zylindern pro Volumeneinheit mit dem Volumen

$$V = a_{II}^2 \pi \cdot 2 a_I \quad (5a)$$

des einzelnen Zylinders und dem Volumenverhältnis X der umschlossenen zur umschliessenden Phase durch die Beziehung $n' = X/V$ verbunden. Da ferner die Zeit τ_{coll} welche im Mittel verstreicht, bis der hervorgehobene Zylinder infolge der vorhandenen Strömung einen Zusammenstoss mit einem fremden Zylinder erfährt gleich ν^{-1} ist, erhalten wir²⁾

$$\tau_{coll} = \frac{3}{32} \frac{1}{a_{II}^3 n' q} = \frac{3}{32} \frac{V}{a_{II}^3 q X} = \frac{3 \pi P}{16 q X}. \quad (6)$$

Ist noch k_3 die Wahrscheinlichkeit dafür, dass bei einem durch die Strömung herbeigeführten Zusammenstoss von 2 Zylindern wirklich eine Vereinigung stattfindet, so ist die Zeit τ_{comb} , welche im Mittel verstreicht bis der hervorgehobene Zylinder eine Vereinigung mit einem anderen erfährt, gleich²⁾

$$\tau_{comb} = \frac{1}{k_3} \tau_{coll} = \frac{3 \pi P}{16 \cdot q \cdot X} \frac{1}{k_3} \quad (7)$$

Gleichsetzung von (7) und (3b) liefert für das Achsenverhältnis P die als *sehr grobe* Näherung anzusehende Beziehung

$$\frac{16}{3 \pi} X \cdot 49 \frac{k_1}{k_2} k_3 \left[1 - \frac{1}{4,45} \log \frac{0,18}{a_{II} \sigma} \right] = P (P - 3,8). \quad (8)$$

Wenn X den in unseren Versuchen verwirklichten Bedingungen gemäss gleich 0,5 und die Konstanten k_1 , k_2 und k_3 je gleich 1 gesetzt werden, was nicht oder nur sehr ungenau zuzutreffen braucht, erhält man, solange die eckige Klammer in (8) praktisch genommen gleich 1 ist, aus (8) für das Achsenverhältnis P einen Wert der ungefähren Grösse 6 bis 7. Dies heisst, dass durch geeignete Wahl der Konstanten k_1 , k_2 und k_3 , bzw. durch eine gewisse Abhängigkeit dieser Koeffizienten von den Versuchsparametern, die beobachteten P -Werte erklärlich sein dürften. Gleichzeitig damit, dass P annähernd durch (8) beschrieben wird, wäre a_{II} näherungsweise durch (2) festgelegt, so dass durch (2) und (8) die Teilchenform und -grösse völlig festgelegt wären.

Wir haben schon bemerkt, dass bei steigendem q der Zylinderradius a_{II} abnimmt (Gleichung 2) und dass, sobald a_{II} unter ein gewisses Mass absinkt, die eckige Klammer in (8) auf Null abnimmt; Gleichung (8) zeigt damit formelmässig, was wir schon durch die *Überlegung* qualitativ festgestellt hatten, dass, wenn P klein wird, ein spontaner rascher Zerfall der langen Zylinder in kurze Bruchstücke (bei konstantbleibendem a_{II}) stattfindet.

6. Wahrscheinlichkeit der Wiedervereinigung sehr kleiner, durch die Flüssigkeitstranslation zur Berührung gebrachter Tropfen. – Als Ergänzung zur Diskussion von Beziehung (8) wenden wir uns zur Betrachtung der *Wahrscheinlichkeit der Wiedervereinigung* sehr kleiner Tropfen in der strömenden Flüssigkeit, d. h. zu einer Betrachtung der Proportionalitätskonstante k_3 in Gleichung (7).

In einem Bereiche mittlerer Werte des Strömungsgefälles q war $l. c.$ ²⁾ für k_3 [dort mit $W(\alpha)$ bezeichnet] auf Grund experimenteller Daten eine ungefähre Proportionalität mit $(\eta q/\sigma) V^{1/3}$ festgestellt worden, d. h. ungefähre Proportionalität mit einer Grösse, welche nach Gleichung (2) und (5a) von einer Konstanten (k_1) nicht stark abweicht. Während hiernach für den Bereich mittlerer Werte von q eine annähernde Konstanz von k_3 plausibel ist und durch die Versuche in grober Näherung bestätigt wird, werden wir jetzt sehen, dass für *hohe* Werte des Strömungsgefälles q bzw. für sehr kleine Werte des Teilchenvolumens V ein empfindliches Absinken der Wahrscheinlichkeit k_3 zu erwarten ist.

Nach dem Vorstehenden ist die mittlere Relativgeschwindigkeit u , mit welcher die im Medium befindlichen zylindrischen Teilchen durch die Flüssigkeitsströmung gegeneinander bewegt und miteinander zur Berührung gebracht werden, ungefähr gleich $a_{11} \cdot q$ und damit nach Gleichung (2) praktisch genommen unabhängig vom angewendeten Strömungsgefälle q . Es wäre

$$u = a_{11} q = k_1 \sigma / \eta. \quad (9)$$

Für das in unseren Versuchen beispielsweise angewendete Strömungsgefälle $q = 50 \text{ sec}^{-1}$ und $a_{11} = 2 \cdot 10^{-4}$ wird $u = 10^{-2} \text{ cm sec}^{-1}$.

Es ist anderseits die mittlere *kinetische Energie*, welche die Teilchen in der Flüssigkeit infolge der *Wärmebewegung* besitzen, gleich $3/2 kT$, d. h. für $T = 300^\circ \text{ abs.}$ ungefähr gleich $6 \cdot 10^{-14} \text{ Erg}$. Für Teilchen vom Volumen v und der Dichte $\varrho \simeq 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ entspricht dies einer thermischen Translationsgeschwindigkeit des Teilchenschwerpunktes $\xi' = \sqrt{12/V} \cdot 10^{-7} \text{ cm sec}^{-1}$. Für $a_{11} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ und $P = 20$ wird $V = 10^{-9} \text{ cm}^3$. Damit wird $\xi' = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm sec}^{-1}$, also ungefähr gleich gross wie die Relativgeschwindigkeit der Teilchen beim Zusammenstoss. Im allgemeinen Fall ist

$$\xi' > u \quad (10)$$

wenn

$$\sqrt{\frac{12}{V}} \cdot 10^{-7} > a_{11} q, \quad (10a)$$

oder

$$a_{11}^2 q^2 \cdot V < 1,2 \cdot 10^{-13}, \quad (10b)$$

oder, bei Berücksichtigung von (2):

$$\frac{P}{q^3} < 2 \cdot 10^{-14} \frac{\eta^5}{k_1^5 \sigma^5}. \quad (10c)$$

Sobald nun die thermische Translationsgeschwindigkeit ξ' der Teilchen von derselben Grössenordnung wird wie die Relativgeschwindigkeit u , welche die Teilchen beim Zusammenstoss infolge des Vorhandenseins eines Strömungsgefälles haben, so ist ersichtlich, dass die Teilchen durch die Strömung nicht mehr gewaltsam miteinander vereinigt werden; sie werden vielmehr in der Lage sein, der Vereinigung durch BROWN'SCHE Bewegung auszuweichen. Es kann also, wie das Beispiel und die Gleichungen zeigen, in dem Gebiet, in welchem experimentell ein Zerfall der langgestreckten Zylinder in kleine Bruchstücke beobachtet wurde, ein Abfall von k_3 , d. h. ein Abfall der Wahrscheinlichkeit der Wiedervereinigung der Tröpfchen, vorausgesehen werden. Es ist aus Gleichung (8) zu ersehen, dass ein Abfall von k_3 in ähnlicher Weise

wie ein Absinken des Wertes der eckigen Klammer in (8) den Zerfall der langgestreckten Zylinder in kurze Bruchstücke begünstigt.

Es ist damit gezeigt, dass bei steigendem Strömungsgefälle infolge der damit zunächst verbundenen Erniedrigung des Zylinderradius a_{II} zunächst eine vergrösserte Geschwindigkeit des spontanen Zerfalls der Zylinder in kleinere Bruchstücke eintritt (Gleichung 3b) und dass deren Auswirkung dadurch erhöht wird, dass eine Wiedervereinigung durch die Wirkung der Strömung bei den kleinen Bruchstücken mit kleinerer Ausbeute als bei grossen Tropfen zustandegebracht wird.

ZUSAMMENFASSUNG

In einem sich entmischenden System werden Tropfen der einen Phase von der anderen umschlossen. Die Form dieser Tropfen weicht, sobald ein Strömungsgefälle im System aufrechterhalten wird, von der Kugelform ab. Es ist dann Form, Grösse und Orientierung der Tropfen eine Funktion insbesondere von Grenzflächenspannung, Viskosität, Strömungsgefälle und relativem Volumen von suspendierter und umschliessender Phase.

Auf Grund vorangegangener eigener und der Literatur entnommener Untersuchungen wird der Gang dieser Abhängigkeit beschrieben und begründet. Insbesondere wird der bei grossem Strömungsgefälle beobachtete Zerfall langgestreckter dünner in kurze dünne Teilchen darauf zurückgeführt, 1. dass bei *sehr* dünnen Fäden ein rascher Zerfall in Bruchstücke eintritt und 2. dass bei sehr kleinen Tröpfchen die Wahrscheinlichkeit der Wiedervereinigung bei einem durch die Translation im Strömungsfelde bewirkten Zusammentreffen der Teilchen sehr klein wird. Es wird dann beim Zusammenstoss der Teilchen die von der BROWN'schen Bewegung herführende Translationsgeschwindigkeit von der selben Grössenordnung wie die durch die Strömung bewirkte Relativgeschwindigkeit dieser Teilchen.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

154. Papierchromatographische Differenzierung der vier 2-Desoxy-aldohexosen

Desoxyzucker, 34. Mitteilung¹⁾

von Z. Kowalewski, O. Schindler und T. Reichstein

(13. V. 60)

Zur Konstitutionsermittlung einiger Glykoside aus den Samen von *Erysimum perofskianum* FISCH. et MEY. benötigten wir eine papierchromatographische Methode zur Differenzierung der vier theoretisch möglichen Paare von 2-Desoxy-aldohexosen. Von diesen Zuckern sind drei Vertreter der D-Reihe (I, II und III) in krist. Form bekannt. Für eine sichere Differenzierung fehlte das vierte Isomere, die D-xylo-2-Desoxy-aldohexose (= 2-Desoxy-D-gulose = 2-Desoxy-D-idose, IV). Von dieser

¹⁾ 33. Mitteilung: M. T. KRAUSS, HERB. JÄGER, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, J. Chromatogr. 3, 63 (1960).