

Mitteilung aus dem Pflanzenchemischen Institut Tharandt-Dresden

Porenviscosimetrie des übermolekularen Aufbaues in Lösungen

Von **H. Wislicenus**

Mit 1 Figur

(Eingegangen am 28. August 1936)

Ein primitives „Porenviscosimeter“ und seine Anwendung wurde in der Kolloidzeitschrift **64, 96** (1933) mit einigen ersten Versuchsdaten von K. Uebel kurz beschrieben. Es werden hier eine verbesserte Ausführung des Gerätes und Kontrollversuche, die bei der Durchprüfung teils von J. Fiedler erhalten wurden, angegeben. Der Durchprüfungsplan konnte leider wegen anders gerichteter Arbeiten ohne Mitarbeiter nicht wesentlich weiter verfolgt werden. Das ist aus äußeren Gründen auch weiterhin nicht mehr möglich, und es muß daher dieser Gegenstand noch in einem anfänglichen Zustand seinem weiteren Schicksal überlassen werden.

Beabsichtigt war zunächst eine vergleichende Prüfung des pflanzenchemisch und pflanzenphysiologisch wichtigen übermolekularen Aufbaues in Saccharoselösungen, einerseits im physikochemischen Aufbau durch Konzentrationserhöhung bis zur angenähert kolloiddispersen Aggregation (Molekülrottung, Komolierung), andererseits nach dem chemischen Stufenvergleich von der konz. „subkolloiden“ Zuckerlösung mit dem Zustand einer möglichst klar filtrierten Lösung von löslicher Stärke (Amylose) und mit der Kupferoxydammoniaklösung der Cellulose. Der Rohrzucker und seine Komponenten sind die pflanzenchemisch wichtigsten Baustoffe für die Bildung der Holzsubstanz im Cambium, seine Dextrosekomponente für die Gerüstcellulose

und für die Stärke, seine Lävulosekomponente für das Lignin¹⁾. Bei der Aufbauarbeit der Pflanze fällt neben den chemischen Wandlungen durch Hydrolyse und ihr Gegenstück, die Kondensation, auch dem physikalischen Zustand und Dispersitätsgrad eine sehr wichtige Rolle zu. Die Klebstoffnatur der Zuckerlösungen ist bekannt und an konz. Rohrzuckerlösungen besonders stark fühlbar. Die höchsten Konzentrationen (bis gegen 70%) sind schwierig zu erhalten und ungeeignet für das Viscosimeter wegen der Ausscheidung von Krystallen. Auch 60%ige Rohrzuckerlösung ist ein Klebmaterial, wie die gebräuchlichen polysacchariden Gummiarten und Pflanzenschleime, oder wie überhaupt im allgemeinen viscose kolloide Flüssigkeiten, animalische Leime²⁾ usw. Man kann mit hochkonzentrierten Rohrzuckerlösungen z. B. Etiketten gut auf Glas kleben. Sie haften, wie bei jeder Leimung, sofort gut, sobald mit beginnender Eintrocknung die Verklebung zu größeren schleimigen Aggregaten und bis zum festen amorphen Aggregatzustand der Klebschicht geschehen ist. Wird der Zucker krystallin, so geht die Klebkraft sofort verloren. Hierauf beruht der wesentliche Unterschied dieses „theoretischen“ Rohrzuckerklebstoffes von den praktischen Klebstoffen. Der andere, nur graduelle Unterschied ist darin begründet, daß die Komolate sehr rasch durch Wasser wieder „demolirt“ werden, während mit der langsamen, schwierigen Wiederauflösbarkeit erst die praktische Anforderung (an technische Klebstoffe) erfüllt wird.

Bei dem Molekül der Stärke (Amylose + Amylopektin) ist der rein physikalische Abbau über die Verkleisterung des Amylopektins hinaus bis zur löslichen Stärke (Amylose) mit reinem destilliertem heißem Wasser auch noch möglich³⁾. Die Holzcellulose läßt selbst nach intensiver Trockenmahlung⁴⁾ oder Naßvermahlung bis zu übermäßigem Mahlungsgrad und zur Zellstoffschleimbildung im Holländer kaum spurenweise (kolloide) „Wasserlöslichkeit“ erkennen⁴⁾. Eine solche auch gewaltsam

¹⁾ Vgl. Cellulosechemie **14**, 149 (1933); **15**, 41 (1934) und **6**, 45 (1925). Papierfabrikant (V. d. Zellst. u. Pap. Ch. u. Ing.), Fest- und Auslandsheft 1933, 65.

²⁾ Kolloidztzshr. **34**, 201 (1923).

³⁾ Kolloidchem. Beihefte **35**, 331 ff. (1932).

⁴⁾ Kolloidztzshr. **34**, 172 (1924) u. Textile Forschung **23**, 204 (1921).

kaum erreichbare Dispergierbarkeit ist auch der unechten kolloid-dispersen „Löslichkeit“ gegenüber tatsächlich vollkommene Unlöslichkeit. Selbst die kolloide Dispersion der Kupferoxyd-ammoniak-Cellulose ist ja nicht Löslichkeit der Cellulose selbst. Dennoch hat Staudinger an solchen „Celluloselösungen“ und anderen gelösten hochpolymeren Stoffen aus eingehenden Viscositätsstudien seine bedeutsamen Anschauungen über den strukturechemischen Aufbau der hochpolymeren Makromoleküle gewinnen können, während man bis dahin ebenso gut unbestimmt begrenzte kolloidchemische Admassierung annehmen konnte. Bei diesen ungeheuer großen und sperrigen Ketten- oder Stäbchenmolekülen begegnete Staudinger neuen Komplikationen der Capillarviscosimetrie, deren Studium ihn gerade zu bisher unbekanntem Aufklärungen über die physiologisch ungemein wichtigen hochpolymeren Stoffe geführt hat. Dem gegenüber ist die lockere Assoziierung („Komolierung“) von Rohrzucker-molekülen in hochkonzentrierten Lösungen (Wasserlöslichkeit bis gegen 70%) und die rasche, unmittelbare Dissoziation („Demolierung“) der Molekülkomplexe beim Verdünnen der wäßrigen Lösung viscosimetrisch leicht erkennbar, bei dünneren Lösungen namentlich im Capillarviscosimeter.

Aber das Capillarviscosimeter ist an sich schon reichlich mit rein apparativen Komplikationen behaftet, weil die innere Reibung oder Zähflüssigkeit nur verquickt mit der äußeren mechanischen Reibung an den Wänden der langen Capillare gemessen werden und rechnerisch nur in dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz erfaßt werden kann, kompliziertere Aufbauvorgänge aber selbst dann kaum mehr lösbare Abweichungen verursachen.

Deshalb hatte ich früher mittels einer später mit Niveau-reglern verbesserten Vorrichtung zur quantitativen Membran-Ultrafiltration versucht, die konz. Rohrzuckerlösungen auf kolloiden Zustand zu prüfen¹⁾. Ein solcher ergab sich schon damals aus der Durchlaßgeschwindigkeit und der aus dem spezifischen Gewicht erkennbaren (geringen) Konzentrations-abnahme der Ultrafiltrate bei den Lösungen reiner Saccharose in mehreren Konzentrationsstufen mit möglichst gleich her-

¹⁾ Cellulosechemie 6, 57 (1925).

gestellten (geschlossenen) Ultrafiltern. Solche Membranfilter können auch als sehr vervielfachte Porenviscosimeter mit engsten Porenweiten angesehen werden. Ihre gleichmäßige Herstellung und Einstellung ist jedoch nicht einfach und nicht sicher genug. Das führte später zu den Versuchen mit der vereinfachten Porenviscosimetrie mittelst einer genauen Bohröffnung (oder auch mehrerer) in dünnwandiger Metallkappe. So sollte möglichst nur die reine innere Reibung ohne die Capillarkomplikationen gemessen werden. Mit dem Wegfall der Capillarschienen zunächst diese Verwicklungen ganz eliminiert zu sein, so daß nur das Grahamsche Ausströmungsgesetz für Flüssigkeiten ($v = \sqrt{2g \cdot h}$) zur Geltung kommen sollte. Da bekanntlich der Ausfluß molekular-disperser Flüssigkeiten aus Gefäßen mit enger Öffnung ganz unabhängig von der Dichte (spez. Gew.) der Flüssigkeit vor sich geht und für einen bestimmten Öffnungsquerschnitt nur proportional dem Druck oder der Höhe der Flüssigkeitssäule geschieht [— beispielsweise fließt Quecksilber eben so schnell (nach Volum) aus wie Äther bei gleichem Flüssigkeitsgefälle —], so war zu erwarten, daß der Einfluß der Zähflüssigkeit oder Viscosität oder der inneren Reibung, — also auch der Zusammenrottung von Einzelmolekülen bei höherer Konzentration reiner zum Ausdruck kommen und meßbar werden würde.

Ist dieses Verfahren der Porenviscosimetrie auch weniger für die Viscosimetrie verdünnter oder leichtbeweglicher Lösungen geeignet, so konnte es in der nun zu beschreibenden Form gerade für kolloide Lösungen, wenigstens nahe den oberen Grenzkonzentrationen, zur Erkennung veränderlicher innerer Reibung infolge von Komolierung (Assoziation, Aufbau) und umgekehrt von Demolierung (Abbau) Anwendung finden. Es ließ sich erwarten, daß man sogar hier zu einer einfachen Bestimmung der Molgröße gelöster hochmolekularer Stoffe, in Analogie zu dem Gasausströmungsgesetz (Graham, Bunsen), im inneren Zusammenhang mit den van't Hoff'schen Lösungsgesetzen gelangen könnte. Doch ist auch beim Durchgang durch die annähernd nur 2-dimensionale Pore, die als Durchlässigkeitsöffnung im Idealfall natürlich nur mit der 2. Potenz von r (gegenüber der 4. Potenz in der Hagen-Poiseuille-Capillarformel) von Einfluß sein würde, mit vorläufig unfaßbaren

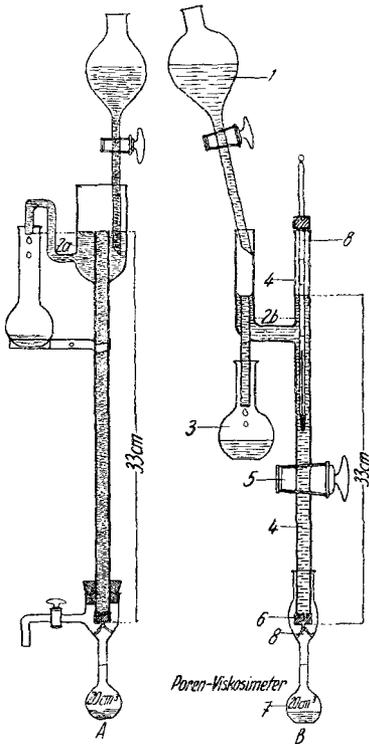
physikalischen Störungen zu rechnen, welche die Ausflußmenge (nach Volum), das Ausflußvolum, etwa auf $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{5}$ verringern, wenn auch bei allen molekulardispersen Flüssigkeiten gleich. Diese Hemmung ist eine Folge des seitlichen Zuströmens zur Pore und der Scherwirkung der Flüssigkeitsschichten. Ist diese Störung beim verlangsamten Ausfluß viskoser Flüssigkeiten auch weitaus geringer als bei geringer innerer Reibung, so wird dadurch doch noch eine unbekannte, unkontrollierbare, nicht regulierbare Beeinträchtigung des gesetzmäßigen Ausflusses unvermeidbar veranlaßt. Deshalb ist auch hier nur die relative und spezifische Viscosität im Vergleich mit der Wasserdurchlässigkeit möglich. Eine konstruktive Gestaltung des Gerätes zur Vermeidung dieser letzten Störungen scheint ausgeschlossen zu sein. Da aber die Flüssigkeitssäule hier konstant ist, fällt die (äußere) Reibung an der Gefäßwandung ganz weg, und es kommt nur noch die sogenannte „Scherwirkung“ der Flüssigkeitsschichten selbst und die Stoßwirkung des seitlichen Zuströmens zur Pore in Betracht. Die Scherwirkung ist aber ein Bestandteil der inneren Reibung. Die Stoßwirkung verursacht die Turbulenz und ist nun die letzte einzige Störungsursache, die aber bei den hochviscosen, langsam ausfließenden Flüssigkeiten kaum merkbar ist.

Das verbesserte Porenviscosimeter¹⁾ wurde zuletzt in der abgebildeten Form (etwa $\frac{1}{8}$ der wirklichen Größe, vgl. S. 129) verwendet. Es hat folgende wesentliche Einrichtungen:

Ein etwa 40 cm langes, i. L. 15 mm weites Glasrohr (4) wird aus einem Tropftrichter (1) dauernd mit so viel (gut filtrierter) Flüssigkeit versehen, daß während des Ausströmens aus der kleinen Porenöffnung in einer dünnwandigen Metallhaube (6) am unteren Ende des Rohres die Höhe der Flüssigkeitssäule im Rohr (4) vom Niveau bis zur Pore auf 33,3 cm (bei Wasser etwa $\frac{1}{20}$ Atm.) konstant erhalten wird. Hierzu ist der früher angegebene primitive Niveaugler (Kolloidtschr. 64, 96) wegen ungleichmäßiger stoßender Wirkung nicht so geeignet, wie die hier angegebenen Formen von ruhig arbeitenden Niveauglern mit Überlaufvorrichtung (2a u. b). Von diesen ist die Form a für besonders viscose Flüssigkeiten die bessere, weil der seitliche Rohransatz bei 2b unter Umständen nicht weit genug für ungehemmten Zustrom einer zähflüssigen

¹⁾ Geliefert von der Glasbläserei O. Schönfeld, Dresden-A. 1, Feldgasse 3. In den Zeichnungen sind die Hauptrohre zu lang und zu eng dargestellt.

ausströmenden Flüssigkeit ist. Die Flüssigkeitssäule (der Meßdruck) bleibt konstant, wenn während der Messung dauernd ein kleiner Überschuß der Flüssigkeit gleichmäßig in das Überlaufgläschen (3) abtropft. Von Zeit zu Zeit wird der hier gesammelte Überlauf in den Tropftrichter (1) zurückgegossen. Im Hauptrohr ist (bei Form B) ein großer Hahn (5), dessen Bohrung die gleiche Weite wie das Flüssigkeitsrohr (4) hat, angebracht. Bei seiner Öffnung wird die Stoppuhr in Betrieb gesetzt.



(etwa $\frac{1}{6}$ der wirklichen Größe)

Wenn 20 ccm ausgelaufen sind, wird er geschlossen und die Stoppuhr gestoppt. Dieser sehr große Glashahn fällt bei der Form A (vgl. Zeichnung) weg. Hier erfüllt ein gewöhnlicher Glashahn (mit wenigstens 2—3 mm Bohrung) am Auffangglas, das durch Gummistopfen mit dem Viscosimeterrohr dicht, aber noch verschiebbar verbunden ist, den gleichen Zweck. Das Auffangglas hat hierfür einen erweiterten Ansatz am Hals, der auch noch anderen Zwecken dient. Er schützt die ausfließende Flüssigkeit vor Verdunstung und trägt innen ein spitzwinklig gebogenes (angeschmolzenes) Glasstäbchen, den Tropfenabnehmer (8), um beim Ausfließen des Strahles oder der Tropfen den Gegendruck der Oberflächenspannung zu vermeiden. Er wird — ohne Berührung — an die Porenöffnung so nahe herangeschoben, daß die Tropfenbildung vermieden wird.

Die Porenhauben (6), die ich früher aus einfachen käuflichen Nickelkappen mit feinen Uhrmacherbohrern herstellte

und mit Siegellack an das Rohr ansetzte, wurden besser aus dünnem Platinblech mit genauen Bohrungen von 0,1—0,5 mm und 1,0 mm von der Firma Heraeus in Hanau geliefert. Vom Glasbläser wurden sie mit Lötglas am unteren Rohrende angeschmolzen. Um gleichmäßiges Abfließen (oder auch Abtropfen) zu erzielen, sind die Porenhauben nach unten flach kugelig ausgebaucht. Soll die Oberflächenspannung stalagmometrisch gemessen werden, so wählt man eine so enge Porenöffnung, daß auch das Wasser Tropfen bildet (0,1 mm Durchmesser).

Die Temperatur ist während der Ausströmung von großem Einfluß und möglichst konstant zu halten, nötigenfalls durch einen Mantel am Rohr (bei Form A). Für molekulardisperse dünnflüssige Flüssigkeiten können die Dimensionen des Rohres (nicht unter 10 mm) und des Porendurchmessers (bis 0,1 mm) verringert werden, wodurch die Ausflußgeschwindigkeit für genauere Messung in die 2. Potenz des letzteren Durchmessers ausgedehnt und durch das engere Rohr die Turbulenz vermindert werden kann. Natürlich gibt bei einphasigen dünneren Flüssigkeiten das Capillarviscosimeter größere Messungsausschläge, aber gestört durch äußere Reibung.

Die früher mitgeteilten Darlegungen und Versuchsergebnisse (— ursprüngliches Porenviscosimeter, Kolloidztschr. **64**, 96 —) sollen hier für die Anwendungsweise und Prüfung der neueren Form des Gerätes durch einige weitere Versuche (J. Fiedler) mit konz. Rohrzuckerlösung und löslicher Stärke ergänzt werden, da sie den über Erwarten großen Temperatureinfluß auf die Komolierung und Demolierung der Rohrzuckerkomplexe (im Vergleich mit Wasser) zeigen. (Vgl. folgende Tabellen.)

Klar filtrierbare stärkere Amyloselösungen waren hier zunächst nicht verfügbar. Die dünne, 0,57% ige „lösliche Stärke“ gibt nur die Wasserwerte, also keine Komolierung. Die klar gelöste Stärke erscheint also nur in monomolekularer Aufteilung.

Auffallend ist bei allen, hier nicht sämtlich aufgeführten Versuchen die Tatsache, daß die Auslaufzeiten von Wasser wie auch dünner Amyloselösung aus 0,5 und 1,0 mm-Bohrungen nicht im erwarteten Verhältnis 1:4 gefunden wurden. Da eine Nachprüfung der Bohrungen, die von der Firma Heraeus als genaue Bohrungen verbürgt sind, bisher nicht durchführbar war, kann nicht mit Sicherheit angegeben werden, ob die sehr erheblichen Abweichungen von unvermeidlichen Bohrungsfehlern, oder aber von Strömungsstörungen im (weiten) 33 cm-Rohr herrühren. Die Ausflußzeit müßte bei der 1 mm-Bohrung mit Wasser $\frac{1}{4}$ der 0,5 mm-Pore betragen, ist aber wesentlich länger, vermutlich infolge der Turbulenz bei dem sehr raschen Ausströmen des Wassers. Die konz. Saccharoselösung fließt aus der 0,5 mm-Pore aber sogar 8—10-mal langsamer aus, als es dem quadratischen Verhältnis der Porenweiten ent-

I. Wasserwert

	h cm	Poren- Durchm. mm	t °C	Ausfl.-Geschw. 20 ccm in Sek. (Anzahl d. Best.)	Temp.-Koeffizient
a)	33	1,0	18,5	$15,0 \pm 0,1$ (10)	$6^\circ = 0,5''$ (ohne Tropfen- abnahme) $1^\circ = 0,08''$
b)	33	1,0	24,5	$14,5 \pm 0,1$ (7)	
c)	33	0,5	19	$52,0 \pm 0,1$ (10)	$2,5^\circ = 3,3''$ $1^\circ = 1,3''$
d)	33	0,5	21,5	$49,7 \pm 0,1$ (5)	

II. Lösung von reiner Saccharose (Schering-Kahlbaum)
Spez. Gew. 1,301 (etwa 62%)

	h cm	Poren- Durchm. mm	t °C	Ausfl.-Geschw. 20 ccm in Sek. (Anzahl d. Best.)	Temp.-Koeffizient
e)	33	1,0	22,5	$47,6 \pm 0,04$ (3)	$1^\circ = 32,03''$ (6% des Wertes bei 20°)
f)	33	0,5	20	$461,2 \pm 1,8$ (3)	
g)	33	0,5	21,5	414 (2)	
h)	33	0,5	22	397,6 (4)	

III. Lösliche Stärke (Amylose) Schering-Kahlbaum
0,5688 g/100 ccm (Vac. Eind.);
(Lösung filtriert d. 602 extrahart Schl & Sch)

	h cm	Poren- Durchmesser	t °C	Ausfl.-Geschw. 20 ccm in Sek. (Anzahl d. Best.)
i)	33	1,0	22°	15,0
k)	33	0,5	21°	$50,4 \pm 0,07$ (10)

sprechen würde. Die Zähflüssigkeit dieser Zuckerlösung schließt zweifellos die Turbulenz aus. Es kommt vielmehr darin schon die starke Hemmung durch Molkomplexbildung zum Ausdruck.

Sicherer wird dies im Vergleich mit den Wasserwerten erkennbar. (Relative Viscosität):

Porenweite	Wasser	Konz. Zuckerlösung	Verhältnis
0,5 mm	52,0 (19 ^o)	461,2 (20 ^o)	1 : 8,87
1,0 „	15,0 (18,5 ^o)	47,6 (22,5 ^o)	1 : 3,17

Die dünne Amyloselösung gibt mit beiden Poren ungefähr die Wasserwerte.

Außer diesen hohen Viscositätswerten der Saccharose in hochkonzentrierter Lösung weist aber auch die starke Änderung der inneren Reibung bei geringer Temperaturänderung auf die (lockere) Komplexbildung hin. Der Wasserwert änderte sich mit je 1^o nur um 0,08'' bis 1,3'', die Ausflußgeschwindigkeit des konz. Rohrzuckers für je 1^o dagegen um 32'' bei allen 3 Versuchsreihen und beiden Poren. Man kann hiernach die starke Zusammenrottung der Zuckermoleküle bis nahe an den kolloiden Molzustand und die abbauende Wirkung der Verdünnung, alles bei Zimmertemperatur, mit der 0,5 mm-Pore ohne den wesentlichen Einfluß der Capillarreibung sehr entschieden erkennen.

Die experimentell sehr einfach erscheinende Methode der Viscosimetrie ist jedoch stets mit theoretisch schwer aufzuklärenden Verwicklungen behaftet¹⁾. Theoretische Schlußfolgerungen können sich aus den erweiterungsbedürftigen Versuchsreihen nur als experimenteller Nachweis für die lockere Komolierung und leichte Demolierung der Molekülkomplexe in den Lösungen des pflanzlichen Baustoffes Rohrzucker ergeben. Diese Tatsachen sind von besonderem Interesse für die Permeabilität und für den Aufbau der Holzsubstanz im Cambium und für die Stoffbewegung in der Pflanze²⁾.

Capillarviscosimetrisch ist bekanntlich die — anders nicht nachweisbare — Bildung von komplexen Salzen und Molekularverbindungen in Salzlösungen beobachtet worden³⁾.

¹⁾ Nachträglich sei hier auf die inzwischen erschienenen eingehenden Bearbeitungen von Philippoff u. K. Hess (Ztschr. physikal. Chem. 31, 237 und Cellulosechemie 17, 57) verwiesen. H. W.

²⁾ Vgl. E. Münch, Die Stoffbewegung in der Pflanze.

³⁾ Vgl. Smiles u. Herzog, Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften (1914), 119.