

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzijde-
Industrie Breda, Holland

Über die Berechnung des Grenzwertes $\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)$

Von **H. L. Bredée**

(Eingegangen am 14. Juni 1941)

Schulz und Blaschke haben in einer Arbeit in dieser Zeitschrift¹⁾ kürzlich darauf hingewiesen, daß sogar in sehr kleinen Konzentrationen der Ausdruck η_{sp}/c konzentrationsabhängig ist, so daß für die Berechnung von Molekulargewichten aus Viscositätsmessungen nur der Grenzwert $\lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c)$ in Betracht kommen darf. Sie leiten eine Viscositäts-Konzentrationsformel ab, aus der dieser, von ihnen „Viscositätszahl“ genannte Grenzwert für sehr kleine Konzentrationen ermittelt werden kann.

Zu den Betrachtungen von Schulz und Blaschke möchten wir aber bemerken, daß es eine bekannte Tatsache ist, daß besonders bei sehr langgestreckten Hochpolymeren der Ausdruck η_{sp}/c stark konzentrationsempfindlich ist. In der Literatur findet man eine große Zahl Viscositätsgleichungen, welche eine dem Limeswert $\lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c)$ proportionale Materialkonstante enthalten, und die aus Messungen bei höheren Konzentrationen diesen Wert zu berechnen gestatten. Eine eingehende kritische Übersicht über diese Viscositäts-Konzentrationsformeln haben vor einigen Jahren Bredée und de Booy²⁾ gegeben.

Derartige Konstanten sind z. B. von Fikentscher und Mark (Solvatationsvolum), Sakurada (spez. Volumen der Kolloidteilchen), Kraemer und Lansing (intrinsic viscosity),

¹⁾ G. V. Schulz u. F. Blaschke, J. prakt. Chem. [2] 158, 130 (1941).

²⁾ H. L. Bredée u. J. de Booy, Kolloid-Z. 79, 31, 43 (1937).

Philippoff und Hess (Anfangstangente $[\eta]$ der η_r - c -Kurve) angegeben worden³⁾.

Besonders aber sei die sog. „Voluminosität bei unendlicher Verdünnung“, V_0 , von Bredée und de Booy²⁾ hervorgehoben. Diese Konstante stellt das Verhältnis zwischen dem experimentell aus der Einsteinschen Formel sich ergebenden scheinbaren, hydrodynamisch wirksamen Volumen φ der dispergierten Teilchen und dem wirklichen Volumen c_v dieser Teilchen in trockenem Zustande dar (c_v in Kubikzentimeter trockne Substanz pro Kubikzentimeter Lösung). Also: $\varphi = V_0 c_v$. Die Einsteinsche Formel $\eta_{sp} = 2,5 \varphi = 2,5 V_0 c_v$ kann für unendliche Verdünnung also geschrieben werden:

$$(1) \quad \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c_v} \right) = 2,5 V_0,$$

worin c_v die Volumkonzentration in Kubikzentimeter trockne Substanz pro Kubikzentimeter Lösung ist.

Der V_0 -Wert ist dem Produkt $K_m \cdot M$ von Staudinger proportional. V_0 umfaßt alle Abweichungen von der einfachen Einsteinschen Formel, sei es, daß dieselben durch wirkliche Solvatation oder durch eine längliche Teilchengestalt hervorgerufen werden. Houwink und Klaassens⁴⁾ haben den Begriff der Voluminosität weiter verfeinert, indem sie an Stelle von V_0 das Produkt $D V_{0,w}$ schreiben, worin D der Energiedissipationsfaktor und $V_{0,w}$ die wirkliche Voluminosität der Teilchen ist. Da aber die zusammensetzenden Teile der V_0 bis jetzt schwierig getrennt zu bestimmen sind, haben Houwink und Klaassens sich vorläufig noch der summierenden Schreibweise V_0 angeschlossen.

In Anbetracht der vielen bestehenden Konstanten, die dem $\lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c)$ -Wert gleich oder proportional sind, scheint es uns überflüssig und unerwünscht, diesen Wert jetzt noch mit dem neuen Namen „Viscositätszahl“ zu belegen.

Wir betrachten nun die von Schulz und Blaschke abgeleitete neue Viscositäts-Konzentrationsformel

$$(2) \quad \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + K_{\eta} \eta_{sp}}.$$

³⁾ Für Literaturangaben vgl. Fußnote 2.

⁴⁾ R. Houwink u. K. H. Klaassens, Kolloid-Z. 79, 138 (1937).

Wenn wir der Einfachheit halber $\lim(\eta_{sp}/c)$ als K_0 schreiben, läßt sich diese Formel wie folgt umändern:

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} K_0 c = \frac{\eta_{sp}}{1 + K_\eta \eta_{sp}}, \\ \eta_{sp} = \frac{K_0 c}{1 - K_\eta K_0 c}, \\ \eta_r = 1 + \frac{K_0 c}{1 - K_\eta K_0 c}. \end{array} \right.$$

Fikentscher und Mark⁵⁾ haben aber im Jahre 1929 folgende Formel gegeben:

$$(4) \quad \eta_r = 1 + K \frac{b c}{1 - b c}$$

(b = Solvatationsvolumen).

Es zeigt sich, daß die Schulzsche Gleichung mit dieser alten Formel völlig identisch wird, wenn man $K_0 = K b$ und $K_\eta = 1/K$ setzt.

Später hat Sakurada⁶⁾ dieselbe Formel in etwas anderer Notierung ebenfalls herangezogen (statt b schreibt er f oder φ , das „spez. Volum der Teilchen“).

Die Schulzsche Gleichung ist also eine andere Schreibart einer bekannten Viscositäts-Konzentrationsformel. Bei der sehr umfangreichen Viscositätsliteratur ist es durchaus möglich, daß Schulz und Blaschke diese Ähnlichkeit übersehen haben. Wie Bredée und de Booy zeigen konnten, ist diese Formel nur für ein sehr beschränktes Viscositätsgebiet gültig und verliert darüber hinaus bald ihre Brauchbarkeit. Von Schulz wird sie übrigens auch nur für kleine Konzentrationen verwendet.

In ihrer genannten Arbeit haben Bredée und de Booy eine Viscositäts-Konzentrationsformel abgeleitet, die die V_0 enthält und die für ein fast unbeschränktes Konzentrationsgebiet anwendbar ist. Sie lautet:

$$(5) \quad \eta_r = \left(1 + \frac{2,5}{6} V_0 c_v \right)^6$$

c_v = Volumkonzentration in Kubikzentimeter trockne Substanz pro Kubikzentimeter Lösung.

⁵⁾ H. Fikentscher u. H. Mark, Kolloid-Z. 49, 135 (1929).

⁶⁾ I. Sakurada, Kolloid-Z. 63, 311; 64, 195 (1933); 82, 345 (1938).

Bei der Prüfung dieser Formel für verschiedene Systeme hat sich ergeben, daß die mit ihrer Hilfe aus höheren Konzentrationen berechneten V_0 -Werte für viele Substanzen, insbesondere für die natürlichen Hochpolymeren, innerhalb einer Konzentrationsreihe ausgezeichnet konstant bleiben. Daneben hat sich aber dargetan, daß für andere Substanzen die V_0 -Werte in einer Meßreihe einen systematischen Gang aufweisen. Im allgemeinen ist bei runden und weniger gestreckten Teilchen die Viscositätszunahme bei Konzentrationserhöhung relativ stärker, als nach Formel (5) beschrieben wird; für sehr gestreckte Teilchen ist sie verhältnismäßig geringer. Diese gesetzmäßigen Abweichungen konnten durch Einführung eines Zusatzgliedes zu Formel (5), das eine zweite Konstante, den sog. viscosimetrischen Gestrecktheitsfaktor α enthält, aufgehoben werden. Durch geeignete Wahl des α -Wertes können die inkonstanten V_0 -Werte aus Formel (5) (in der Folge V_0' -Werte genannt) in konstant bleibende V_0 -Werte umgewandelt werden. Die vollständige Viscositäts-Konzentrationsformel, die also zwei Materialkonstanten enthält, lautet:

$$(6) \quad \begin{cases} \text{a) } \eta_r = \left(1 + \frac{2,5}{6} V_0' c_v\right)^6, \\ \text{b) } V_0 c_v = V_0' c_v (1 + V_0' c_v)^{\alpha-1}. \end{cases}$$

Formel (5) ist also nur ein Sonderfall der allgemeinen Formel (6), für Teilchen mit dem Gestrecktheitsfaktor $\alpha = 1$.

Für eine ausgedehnte Zahl kolloider Lösungen hat Formel 6 sich bis sehr hohen relativen Viscositäten ausgezeichnet bewährt⁷⁾. Für Einzelheiten über den Zusammenhang zwischen den V_0 - und α -Werten sei auf die ursprüngliche Literatur verwiesen.

Bei Anwendung dieser Formel auf einige der von Schulz und Blaschke an einer Reihe Polymethacrylsäure-methylester ausgeführten Viskositätsmessungen erhalten wir die in Tab. 1 wiedergegebenen Resultate. Spalte 4 gibt die V_0' -Werte und Spalte 5 die daraus mit Hilfe der angegebenen α -Werte berechneten V_0 -Werte. Für die V_0 -Berechnung ist die Konzen-

⁷⁾ H. L. Bredée u. J. de Booy, Kolloid-Z. 79, 31, 43 (1937); 91, 39 (1940). — Weiter: W. Wehr, Kolloid-Z. 88, 185, 290 (1939); W. Scheele, Kolloid-Z. 93, 1 (1940); 94, 294 (1941).

Tabelle 1
 Viscositätsdaten und Materialkonstanten von Polymethacrylsäure-
 methylester verschiedenen Molekulargewichtes

c g/Liter	η_{sp}	$\eta_{sp}/c \cdot 10^2$	V'_0	V_0	$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) \cdot 10^2$	
			nach Formel (6 a)	nach Formel (6 b)	nach Formel (1) (Br.—de B.)	nach Formel (2) (Sch.—Bl.)
I. unfraktioniert						
				$a = 1,20$		
1,96	0,049	2,50	9,81	9,85	2,46	2,46
4,06	0,102	2,51	9,85	9,73	2,43	2,44
8,02	0,209	2,61	9,61	9,75	2,44	2,46
15,59	0,435	2,79	9,56	9,83	2,46	2,47
II. unfraktioniert						
				$a = 1,25$		
0,647	0,053	8,19	32,1	32,2	8,05	8,06
1,33	0,113	8,50	32,5	32,9	8,22	8,22
2,73	0,234	8,57	31,4	32,0	8,00	8,01
5,20	0,480	9,23	31,2	32,4	8,10	8,07
III. unfraktioniert						
				$a = 1,35$		
0,1865	0,049	26,3	103,0	103,7	25,9	25,9
0,3885	0,090	26,6	102,5	103,8	25,9	25,9
0,7073	0,194	27,4	101,5	103,9	26,0	25,9
1,480	0,425	28,7	98,5	103,3	25,8	25,8
IV. unfraktioniert						
				$a = 1,40$		
0,1556	0,057	36,6	143,2	144,5	36,1	36,0
0,403	0,150	37,2	140,4	143,5	35,9	35,6
0,540	0,205	38,0	140,2	144,4	36,1	35,8
0,7345	0,284	38,7	139,0	144,5	36,1	35,65
1,280	0,540	42,2	140,0	149,0	37,2	36,0

tration in g/ccm-Lösung eingesetzt (das spez. Gewicht ist also gleich 1 gesetzt worden). Durch Multiplikation mit $2,5/1000$ bekommt man aus diesen V_0 -Werten nach Formel (1) die Limeswerte (η_{sp}/c), die in Tab. 1 in Spalte 6 aufgeführt sind.

Diese müssen mit denen von Schulz und Blaschke (letzte Spalte) verglichen werden (Die Dividierung unserer Werte durch 1000 war nötig, da Schulz seine Konzentrationen in g/Liter gerechnet hat).

Die Limeswerte aus Spalte 6 bleiben innerhalb jeder Versuchsreihe sehr befriedigend konstant. Außerdem geben die

α -Werte einen zweiten Hinweis auf die zunehmende Gestrecktheit der Polymere. Für eine genaue Ermittlung der α -Werte sind die Konzentrationsreihen eigentlich zu kurz.

Über die Wahl zwischen den verschiedenen Formeln in der Praxis ist folgendes zu bemerken.

Die von Schulz und Blaschke benutzte Fikentscher-Mark-Sakuradasche Formel hat nur Gültigkeit für kleine Konzentrationen. Wenn man einmalig durch eine große Zahl Messungen an Konzentrationsreihen von mehreren Vertretern einer polymerhomologen Reihe die K_η - (oder K -) Konstanten ermittelt hat, reicht eine einzige Messung aus, um von unbekanntem Gliedern einer Reihe den $\lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c)$ -Wert zu bestimmen (wenn auch mehrere Messungen der Genauigkeit halber erwünscht sind).

Auf grundsätzlich ähnliche Weise kann mit der Formel von Bredée und de Booy gearbeitet werden. Wenn man für mehrere Glieder einer polymerhomologen Reihe die V_0 - und die zugehörigen α -Werte bestimmt hat, kann man graphisch die Beziehung zwischen V_0 und α darstellen. Für ein unbekanntes Glied der Reihe kann man darauf aus einer einzigen Messung nach Formel (6a) V_0' berechnen, und hieraus mit dem der V_0 - α -Kurve entnommenen α -Wert nach Formel (6b) den V_0 -Wert ermitteln (man kann die Berechnung noch einmal wiederholen mit dem zur letzten V_0 gehörigen α -Wert, wodurch ein genauerer V_0 -Wert erhalten wird).

Der geeignetste Weg ist aber, für eine unbekannte Substanz Messungen in verschiedenen Konzentrationen auszuführen und aus diesen ihre V_0 und α -Werte zu berechnen. Eine vorherige Bestimmung der Beziehung zwischen V_0 und α ist dann unnötig.

Der große Vorteil unserer Formel (6) liegt aber darin, daß man dabei Viscositätsmessungen in beliebigen Konzentrationen ausführen darf, also nicht an sehr kleine Konzentrationen gebunden ist, wo Versuchsfehler einen großen Einfluß haben. Zweckmäßig geht man dabei mit der Viscosität nicht zu hoch, z. B. bis $\eta_r =$ etwa 10 (Die Formel ist übrigens für η_r -Werte von vielen Tausenden gültig).

Zum Schlusse sei noch darauf hingewiesen, daß Staudinger⁸⁾ selbst, in Zusammenarbeit mit Heuer, ebenfalls eine Konzentrationsformel entwickelt hat, welche den Grenzwert $\lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c)$ als Stoffkonstante enthält und die für ein ziemlich großes Konzentrationsgebiet anwendbar ist. Sie lautet:

$$(7) \quad \log \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) = \log \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} + K_{St} \cdot c$$

(K_{St} = Steigungskonstante.)

Wie Bredée und de Booy zeigen konnten, ist diese Gleichung aber weniger allgemein gültig als ihre Formel (6).

Von Houwink und Klaassens⁹⁾ wurde ebenfalls eine zweikonstantige Viscositäts-Konzentrationsformel abgeleitet. Ihrer Ableitung gemäß ist diese Formel aber gerade für kleine Konzentrationen nicht anwendbar. Sie kommt daher nur für höhere, oberhalb der „Grenzkonzentration“ Staudingers liegende Konzentrationen in Betracht. In dieser Hinsicht bildet sie also den Gegenpol zu der von Schulz benutzten Formel.

Zusammenfassung

Anläßlich einer von Schulz und Blaschke abgeleiteten neuen Viscositäts-Konzentrationsformel zur Berechnung des Grenzwertes $\lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c)$ in kleinen Konzentrationen, wird gezeigt, daß diese Gleichung eine andere Schreibart einer schon bekannten Formel darstellt.

Die Bedeutung der Voluminosität bei unendlicher Verdünnung, V_0 , die diesem Limeswert $\lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c)$ proportional ist, und ihre Berechnung aus Viscositätsmessungen bei beliebigen Konzentrationen nach der Viscositätsformel von Bredée und de Booy wird hervorgehoben.

Der Verfasser dankt Herrn J. de Booy bestens für die Berechnung der Tabellen.

⁸⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem. Abt. A 171, 129 (1934). Vgl. auch H. G. Bungenberg de Jong, H. R. Kruyt u. J. Lens, Kolloid-Beih. 36, 429 (1932).

⁹⁾ Siehe Fußnote 4.