

# Über die Viscosität von Suspensionen und Lösungen<sup>1</sup>

Von

F. EIRICH und R. SIMHA

Aus dem I. Chem. Laboratorium und dem Inst. f. theor. Physik der Universität Wien

(Eingegangen am 11. 9. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 18. 11. 1937)

## Einleitung.

Unter den gemeinsamen Eigenschaften der meisten natürlichen und synthetischen hochmolekularen Körper fällt ihr besonderes Verhalten beim Lösen in geeigneten Lösungsmitteln sowie in Lösung selbst auf, welches sie seltener als lyophobe, meist als lyophile Kolloide charakterisiert. Von den Besonderheiten dieser Körperklasse ist die Fähigkeit, in geringen Konzentrationen sehr zähe Lösungen, häufig mit anomalen Fließeigenschaften, zu geben aus praktischen und theoretischen Gründen ungewöhnlich eingehend untersucht und das gewonnene, reichhaltige Material auch schon einigemal zusammenfassend dargestellt worden (BINGHAM, HATSCHKE, STAUDINGER, FREUNDLICH, GUTH und MARK, BUNGENBERG DE JONG u. a.)<sup>2</sup> Dabei zeigte es sich, daß der Deduktion bisher weniger Erfolge für das Verständnis der zugrundeliegenden Zusammenhänge beschieden waren als den induktiven Methoden, welche zu guten empirischen Regeln geführt haben. Aber gerade diese mehr deskriptiven Erfolge haben neue Anstrengungen nach einer vertieften Einsicht in die zugrundeliegenden Verhältnisse hervorgerufen, deren Ergebnisse bereits eine kurze Besprechung rechtfertigen.

Wie die innere Reibung von Gasen ist die Viscosität der reinen Flüssigkeiten ein Impulstransportphänomen. Ihre absolute Größe läßt sich infolge der Kompliziertheit der sich überlagernden kinetischen und energetischen Einflüsse heute noch nicht aus Molekül-daten ableiten; ebensowenig im allgemeinen ihre relative Veränderung durch eingeschobene, gelöste Moleküle. Nur wenn diese so groß gegen die Lösungsmittelmolekeln und so dicht

<sup>1</sup> Zusammenfassung einer Serie von Arbeiten unter gleichem Titel gemeinsam mit E. GUTH, W. KRASNY-ERGEN, M. BUNZL, H. MARGARETHA und O. GOLDSCHMID in der Kolloid-Z. 74 (1936) 147, 172, 266, 276; 75 (1936) 15, 20; 76 (1936) 16; 81 (1937) 7; ferner einer Dissertation von O. GOLD und von anderen im Erscheinen begriffenen Arbeiten.

<sup>2</sup> Die Literaturangaben folgen alphabetisch am Schluß.

in eine anhaftende Schicht derselben eingepackt sind, daß man weitere molekulare Kraftwirkungen vernachlässigen und sich auf die Betrachtung der Störung der Strömungsform beschränken kann, eröffnet sich mit Hilfe der Methode der Hydrodynamik ein Weg zur quantitativen Beschreibung der relativen Viscosität. Derselbe ist erstmalig von EINSTEIN erkannt und beschränkt worden. Die Bedeutung dieser Betrachtungsweise liegt nicht nur darin, daß sie zu der bekannten Konzentrationsbeziehung geführt hat, die exakt nur sehr selten angewendet werden kann, sondern vor allem in der Erkennung einiger Teilcheneigenschaften, welche die Viscosität kolloider Lösungen beeinflussen, sowie in der Förderung der Diskussion dieser Beziehungen. Von ihm und weiter in der Folge wurden vier Größen gefunden, welche als Variable in jede Viscositätsfunktion eingehen: die Volumskonzentration der dispersen Phase, die Gestalt, die Flexibilität und die absoluten Abmessungen der Teilchen.

Diese Größen hängen selbst in empfindlichster Weise von den Dispersitäts- und Solvationsverhältnissen in den Solen, das ist vom *Lösungszustand*, ab. Häufig sind sie sogar nur für diesen, nicht aber für den vorliegenden Körper charakteristisch. Umgekehrt muß man für eine theoretische Ableitung der relativen Viscosität aus Partikeleigenschaften den Lösungszustand hinsichtlich dieser vier Größen genau definieren. Dabei ist es heute noch kaum möglich, alle mitspielenden Faktoren und ihre Funktionen auch nur qualitativ entsprechend anzugeben. Doch seien die wichtigsten Zusammenhänge des allgemeinen Interesses wegen anzuführen versucht.

Relativ einfach liegen noch die Verhältnisse bei den lyophoben Solen. Hier sind in manchen Fällen Systeme recht einheitlicher Einzelteilchen herstellbar und die maßgebenden Größen wenigstens angenähert zu bestimmen. Diese Sole sind daher der Theorie besser zugänglich. Dafür treten gerade die interessanten Eigenschaften wegen der geringen Solvation weniger in Erscheinung. Wesentlich komplizierter zu behandeln sind die lyophilen Sole. Hier sind es VAN DER WAALSsche Kräfte, welche eine ausgiebige Solvation und damit die Stabilität der Einzelteilchen gewährleisten. Jeder Abbau dieser Solvathülle wird zum Anlaß einer Dispersitätsverminderung durch Anlagerung arteigener Moleküle bis zum Eintritt eines neuen, stabilen Zustandes oder der Fällung. Dazu können Zusätze führen, welche bevorzugt adsorbiert werden und geringe Affinität zum ursprünglichen Lösungsmittel oder

eine besonders hohe Molkohäsion haben. Ferner innere Umlagerungen, die zur Veränderung aktiver Stellen führen, Temperaturänderungen und Konzentrationszunahme. Die Dispersitätsänderungen wieder beeinflussen maßgeblich die Viscosität. Zunächst wird das Volumen der dispersen Phase durch jede Aggregation von Teilchen infolge Einschluß von Lösungsmittel vermehrt. Während die „direkte“ oder adsorptive Bindung in der Regel etwa 30—100 Volumsprozente beträgt und ihre Schwankungen innerhalb der Solstabilität noch weit darunter bleiben, kann die scheinbare Solvation durch „Immobilisierung“ einige 1000% des Trockenvolumens erreichen. Die Immobilisierung ist auch von der Primärteilchengestalt abhängig und erreicht ihr Maximum in lockeren Fachwerken sehr gestreckter Teilchen. Bei engerer Aneinanderlagerung kann der Flüssigkeitseinschluß durch sphäroide Teilchen den von länglichen überwiegen und beträgt z. Bsp. 35% bei dichtester Kugelpackung gegen 5% für Zylinder. Aggregationen verändern ferner die Teilchengestalt. Diese kann mehr anisotrop bis zur Ausbildung langer, mehr oder weniger leicht reißbarer Ketten werden, manchmal aber auch durch Aufbau von symmetrischen Flocken sich kugeliger gestalten. Mizellarbildung versteift weiters biegsame Fäden und endlich sinkt mit den Teilchendimensionen die BROWNSCHE Bewegung, während Wandeinfluß und Trägheitseffekte zunehmen. Kurz, es ist das Gegenstück der mit der Teilchengröße verbundenen starken Kohäsions- und Adsorptionskräfte, welches Dispersitätsgrad und Solvation aufs engste verknüpft und die Beschaffung der erwähnten, zu einer rationellen Behandlung notwendigen Daten an den natürlichen Systemen auf fast aussichtslose Schwierigkeiten stoßen läßt.

Diesen Tatsachen ist man meistens weder beim Anstellen noch beim Bewerten von Viskositätsmessungen zur Ermittlung des Molekulargewichtes oder zur Prüfung von Formeln entsprechend gerecht geworden. Es war daher ein überaus wichtiger Schritt, als H. STAUDINGER die systematische Messung synthetischer Hochmolekularer begann. Die Unstimmigkeiten, die auch seine Ergebnisse mit der inzwischen von G. B. JEFFERY, R. EISENSCHITZ, GUTH und GOLD, W. HALLER, W. KUHN u. a. weiter entwickelten Theorie zeigen, sind wohl überwiegend der noch verbliebenen Unsicherheit über die Flexibilität und zum Teil auch noch der Solvation der Teilchen zuzuschreiben. Die weiter unten beschriebenen Versuche sollen zeigen, wie weit es gelungen ist, mit Hilfe von Suspensionen mikroskopischer Modelle noch über-

sichtlichere, bzw. der Theorie besser angepaßte Verhältnisse zu realisieren und so zu einer weiteren Einsicht zu gelangen.

### Theorie.

Die theoretische Behandlung dieser Probleme nach den Methoden der Hydrodynamik ist rein phänomenologisch eingestellt. Auf das kinetische Zustandekommen der inneren Reibung des Lösungsmittels und der Suspension wird nicht eingegangen<sup>3</sup>. Anders steht es bei Gasen, wo MAXWELL die innere Reibung eines Gasmisches als Funktion der Eigenschaften der einzelnen Partner berechnet hat. In dieser statistischen Betrachtungsweise erhält man die hydrodynamischen Bewegungsgleichungen als Beziehungen für Mittelwerte. Außerdem ergibt sich eine Begrenzung des Gültigkeitsbereiches der Hydrodynamik durch die Forderung, daß die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  der Lösungsmittelmoleküle klein gegenüber einer charakteristischen Länge des suspendierten Teilchens (Radius oder „Effektivradius“) sein muß. In diesem Rahmen liefert die eventuell vorhandene Gleitung Zusatzterme von der Größenordnung  $\frac{\lambda}{a}$ <sup>4</sup>. Wenngleich diese Resultate nur für ein einatomiges Gas abgeleitet wurden, so kann man dennoch annehmen, daß diese auch bei einer Flüssigkeit, wo außer translatorischen noch andere Bewegungen der Moleküle beachtet werden müssen, wenigstens größenordnungsmäßig ihre Gültigkeit beibehalten. Bei Suspensionen ist die Gleitung dann jedenfalls vernachlässigbar. Daher wird im nachfolgenden als Randbedingung am Festkörper immer vollständige Haftung angenommen, d. h. Relativgeschwindigkeit zwischen Festkörper (suspendiertes Teilchen oder Wand) und Flüssigkeit gleich 0.

1. Bei einer kurzen *allgemeinen hydrodynamischen Betrachtung* für unsere Zwecke beschränken wir uns auf isotrope, inkompressible NEWTONsche Flüssigkeiten, d. h. solche, in denen in Analogie zum HOOKSchen Gesetz der Elastizitätstheorie eine lineare

<sup>3</sup> Doch gibt es bereits Ansätze zur Erfassung der Viscosität reiner Flüssigkeiten, siehe z. B.: S. E. SHEPPARD, J. of Rheology **1** (1932) 208; C. N. DA ANDRADE, Phil. Mag. **17** (1934) 497, 698; D. B. McLEOD, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 872; ferner Bericht über das Herbstmeeting 1936, Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 1.

<sup>4</sup> P. EPSTEIN, Physic. Rev. **23** (1924) 710; Th. SEXL, Ann. Physik **81** (1926) 855. Den Betrachtungen beider Autoren liegen bloß translatorischer und rotatorischer Widerstand zugrunde. Eine allgemeine Behandlung ist bisher noch nicht gegeben worden.

Beziehung zwischen Spannungstensor und Tensor der Deformationsgeschwindigkeit besteht<sup>5</sup>. Also:

$$\Pi_{ik} = -p \delta_{ik} + \eta \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right)$$

wenn  $p$  den hydrostatischen Druck bedeutet. Die NEWTONSche Grundgleichung lautet bezogen auf die Volumseinheit:

$$\rho \frac{du_i}{dt} = \frac{\partial \Pi_{ik}}{\partial x_k} + F_i.$$

Durch Einsetzen der obigen  $\Pi_{ik}$  und durch Zerlegung des „substantiellen“ Differentialquotienten in einen lokalen und Konvektionsglieder ergibt sich ( $u_i$  Rechtwinkelige Geschwindigkeitskomponenten,  $F_i$  Komponenten der Volumskraft,  $\rho$  Dichte,  $\eta$  Viskositätskoeffizient):

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial u_i}{\partial t} + u_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k} &= \frac{\eta}{\rho} \Delta u_i + \frac{F_i}{\rho} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} \\ \text{mit der Inkompressibilitätsbedingung: } \frac{\partial u_k}{\partial x_k} &= 0 \end{aligned} \right\} (1)$$

Diese partiellen Differentialgleichungen sind infolge der „Trägheitsterme“  $\frac{\partial u_i}{\partial x_k} u_k$  im Gegensatz zu den übrigen Grundgleichungen der Physik nicht linear. Infolge der sich daraus ergebenden großen mathematischen Schwierigkeiten ist es bisher nur in wenigen Fällen gelungen, strenge Lösungen von (1) anzugeben. Die einfachsten von diesen sind die COUETTESche und die POISEUILLESche Strömung.

Bei Widerstands- und Viscositätsproblemen werden in der klassischen Theorie nach dem Vorgang von STOKES die Trägheitglieder einfach weggelassen. Für den stationären Fall und vernachlässigbarer Volumskraft erhält man sodann an Stelle von (1) das lineare Gleichungssystem:

$$\eta \Delta u_i = \frac{\partial p}{\partial x_i}; \quad \frac{\partial u_k}{\partial x_k} = 0 \quad (1a)$$

Dieser Grenzübergang wird beim Widerstandsproblem für berechtigt gehalten, so lange die „REYNOLDSSche Zahl“  $R = \frac{\rho U l}{\eta}$

<sup>5</sup> Im folgenden wird durchgehend die tensorielle Schreibweise benutzt. Über doppelt vorkommende Indizes wird von 1–3 summiert,  $i, k, l$  folgen zyklisch aufeinander.  $\delta_{ik}$  ist das KRONECKERSche Symbol:

$$\delta_{ik} = \begin{cases} 0 & i \neq k \\ 1 & i = k \end{cases}$$

( $U$  Geschwindigkeit des geschleppten Körpers,  $l$  eine Längenabmessung desselben), welche das Verhältnis von Trägheits- zu Reibungskräften angibt, klein gegenüber 1 bleibt. Allerdings kann für die ortsabhängige Dilatationsgeschwindigkeit ohne weiteres keine analoge Größe gebildet werden. Man setzt an Stelle dessen die mittlere Gesamtgeschwindigkeit in  $R$  ein.

Anschließend wollen wir noch ein allgemeines Theorem von STOKES besprechen. Wir greifen aus der Flüssigkeit zwei infinitesimal benachbarte Volumenelemente mit den Koordinatendifferenzen  $\delta x_i$  und der Relativgeschwindigkeit  $\delta u_i$  heraus. Dann erhält man für dieselbe durch Taylorentwicklung:

$$\delta u_i = \xi_k \delta x_i - \xi_l \delta x_k + a_{ik} \delta x_k$$

mit  $\xi_i = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} - \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right)$ ;  $a_{kl} = a_{lk} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right)$ . (2)

Die ersten zwei Glieder stellen eine Drehung mit der Winkelgeschwindigkeit  $\xi_k$  und das letzte eine Dilatationsströmung mit der Deformationsgeschwindigkeit  $a_{ik}$  dar, bei welcher etwa eine rechteckige Flüssigkeitslamelle zu einem Rhomboid deformiert wird. Sind die  $\xi_i$  und  $a_{kl}$  konstant, so kann man integrieren und unter Hinzufügung einer Integrationskonstanten folgenden Satz aussprechen: Die allgemeinste Bewegung einer Flüssigkeit läßt sich unter Voraussetzung konstanter Drehungs- und Deformationskonstanten in eine Translations-, Rotations- und Dilatationsbewegung zerlegen.

In der COUETTE-Strömung<sup>6</sup> (zwischen 2 ebenen Platten), welche linear in den Koordinaten ist, also konstante Rotations- und Dilatationskomponenten besitzt, kann man die STOKESSEsche Zerlegung für die ganze Flüssigkeit ausführen, also die COUETTESche Strömung in eine Drehung mit der Winkelgeschwindigkeit  $\frac{1}{2} \frac{U_3}{d}$  und die Deformationsgeschwindigkeit  $\frac{1}{2} \frac{U_3}{d}$  zerlegen ( $U_3$  Relativgeschwindigkeit der 2 Platten,  $d$  deren Abstand). Der Translationsanteil verschwindet. Hingegen ist dies nicht mehr für die POISEUILLESche Strömung gestattet.

Sodann interessiert uns hier die bei der Flüssigkeitsbewegung dissipierte Energie. Darunter versteht man jenen Teil der Strömungsenergie, welcher nicht zur Erhöhung der kinetischen Energie jedes Volumenelementes verwendet, sondern in JOULESche Wärme umge-

<sup>6</sup> Wir gehen hier auf die theoretischen Grundlagen der Viscositätsmessung nicht ein.

setzt wird. Dieser Teil kann nur eine Funktion der Deformationskomponenten sein. Bezogen auf die Zeiteinheit erhält man:

$$\frac{dW}{dt} = 2\eta \iiint d\tau a_{ik} a_{ik} \quad (3)$$

wobei das Integral über das gesamte Flüssigkeitsvolumen zu erstrecken ist. Für das Nachfolgende wollen wir bei Suspensionen nicht die übliche Definition des Reibungskoeffizienten als Proportionalitätsfaktor in der Spannungs-Deformationsgeschwindigkeitsbeziehung beibehalten, sondern jetzt  $\eta$  als den Proportionalitätsfaktor im Volumsintegral (3) definieren.

2. Nun sollen noch die zwei grundlegenden Arbeiten über die Viscosität von Suspensionen von EINSTEIN und JEFFERY kurz besprochen werden. EINSTEIN stellte sich als erster folgende Aufgabe: Gegeben ist eine reine Flüssigkeit mit der inneren Reibung  $\eta_0$ . In dieser wird eine bestimmte Anzahl starrer Kugeln vom Radius  $a$  suspendiert. Gefragt wird nach der Änderung der Viscosität mit der Anzahl und Größe der Teilchen. Man sieht ohne Rechnung ein, daß eine Reibungserhöhung resultieren wird. In der reinen Flüssigkeit ist nämlich im COUETTE-Apparat<sup>7</sup> eine  $\lambda \frac{\partial u_2}{\partial x_2}$  proportionale Größe für den Impulstransport maßgebend. Ist aber eine starre Kugel suspendiert, so tritt an Stelle von  $\lambda$  der nach unserer Grundvoraussetzung viel größere Faktor  $2a$ . Um zu quantitativen Resultaten zu gelangen, macht EINSTEIN folgende vereinfachende Annahmen: Die Flüssigkeit sei unendlich weit ausgedehnt, so daß vom Einfluß der begrenzenden Wände abgesehen werden kann. Sodann soll das gesamte Volumen der Kugeln  $\phi$  klein gegenüber dem der Flüssigkeit sein, so daß Wechselwirkungen der Partikel untereinander nicht berücksichtigt zu werden brauchen. Die Störung der Grundströmung und damit die dissipierte Energie des Gemisches kann dann aus den von den einzelnen Kugeln herührenden Anteilen additiv zusammengesetzt werden. Schließlich wird die Grundströmung<sup>7</sup> im Viscosimeter so langsam vorausgesetzt, daß die Trägheitsterme weggelassen werden können. Außerdem wird die Schwerkraft vernachlässigt.

Man kann sich nun leicht überlegen, daß bei einer Kugel ohne Beschränkung der Allgemeinheit Translations- und Rotationsglied weggelassen werden können. Der erste Anteil würde

<sup>7</sup> Die Grundströmung habe konstante Rotations- und Dilatationskomponenten, d. h. Beschränkung auf eine COUETTESCHE Strömung. Betreffs der maßgebenden Reynolds-Zahlen siehe die vorangegangenen Ausführungen.

bloß eine STOKESsche Widerstandskraft, aber kein Drehmoment ergeben, während die Dilatation auf die starre Kugel keine Kraft und aus Symmetriegründen keine Drehung ergibt. Die gesamte auf die Partikel resultierende Kraft wäre also der Relativgeschwindigkeit derselben gegen die Flüssigkeit proportional. Analoges gilt bezüglich des Drehmomentes. Infolge Vernachlässigung von Trägheit und Schwere aber dürfen beschleunigende Kräfte und Momente nicht auftreten, sodaß Relativgeschwindigkeit der Verschiebung und Drehung verschwinden müssen. Der Fall ist ganz analog dem Problem des in einer zähen Flüssigkeit fallenden Körpers, bei dem im stationären Zustand jene Geschwindigkeit angenommen wird, bei welcher die gesamte Kraft verschwindet. Wir sehen also, daß Translations- und Rotationsanteil der Grundströmung durch die Kugeln ungestört bleiben, während die Dilatationsbewegung nicht mitgemacht wird.

Über den Gang der Rechnung, d. i. die Lösung des Randwertproblems und die Berechnung der dissipierten Energie ist schon einigemale zusammenfassend berichtet worden, sodaß wir hier gleich das Resultat anschreiben:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2'5 c) \quad (4)$$

(4) zeigt, daß die Erhöhung der inneren Reibung hinreichend verdünnter Systeme nur von der Konzentration, nicht aber von der Absolutgröße der suspendierten Partikeln abhängt.

3. Das gleiche Problem wurde unter den gleichen Voraussetzungen von JEFFERY für Ellipsoide behandelt. Während das über den Translationsanteil der Grundströmung früher gesagte auch hier zutrifft, ist dies bezüglich der Drehung nicht mehr der Fall. Auf ein Ellipsoid übt auch der Dilatationsanteil ein Drehmoment aus, welches dem von der Rotation herrührenden das Gleichgewicht halten muß. Demgemäß wird ein Ellipsoid eine bestimmte Relativwinkelgeschwindigkeit  $\xi_k^{(0)}$  —  $\xi_k$  gegen die Flüssigkeit haben. Für die Grundströmung muß also angesetzt werden:

$$u_i^{(0)} = \xi_k^{(0)} x_l - \xi_l^{(0)} x_k + a_{ik}^{(0)} x_k,$$

während auf dem Teilchen als Randbedingung

$$u_i = \xi_k x_l - \xi_l x_k$$

zu erfüllen ist. JEFFERY findet die zugehörige Lösung von (1 a) mittels des einfachen und der Dipolpotentiale des Ellipsoids. Durch Berechnung des Drehmomentes erhält man die Gleichgewichtsbedingung ( $a_i$  Achsen des Ellipsoids):

$$(a_i^2 + a_k^2) \xi_i = a_i^2 (\xi_i^{(0)} + a_{ik}^{(0)}) + a_k^2 (\xi_i^{(0)} - a_{ik}^{(0)}).$$

Für eine Kugel  $a_i = a_k$  folgt wie zu erwarten  $\xi_i = \xi_i^{(0)}$ . Setzt man nun für die  $\xi_i^{(0)}$  und  $a_{ik}^{(0)}$  ihre Werte für die COUETTE-Strömung ein und transformiert vom raumfesten Bezugssystem der  $x_i'$  durch Einführung der drei EULERSchen Winkel  $\Phi$ ,  $\Theta$ ,  $\Psi$  auf ein körperfestes  $x_i$ , so findet man für ein Rotationsellipsoid die folgenden Differentialgleichungen ( $\alpha$  = Strömungsgefälle):

$$\begin{aligned} (a_1^2 + a_2^2) \dot{\Phi} &= \alpha (a_1^2 \cos^2 \Phi + a_2^2 \sin^2 \Phi) \\ (a_1^2 + a_2^2) \dot{\Theta} &= \frac{\alpha}{4} (a_1^2 - a_2^2) \sin 2\Theta \sin 2\Phi \\ \dot{\Phi} \cos \Theta + \dot{\Psi} &= \frac{\alpha}{2} \cos \Theta \end{aligned} \quad (5)$$

mit den Integralen:

$$\begin{aligned} \text{tg } \Phi &= \frac{a_1}{a_2} \text{tg } \alpha \frac{a_1 a_2}{a_1^2 + a_2^2} t \\ \text{tg}^2 \Theta &= \frac{a_1^2 a_2^2}{k^2 (a_1^2 \cos^2 \Phi + a_2^2 \sin^2 \Phi)} \end{aligned}$$

Dabei wurde die Zeitzählung so eingerichtet, daß für  $t=0$ ,  $\Phi=0$ .  $\Theta$  gibt die Lage der Figurenaxe des kreiselnden Teilchens zur Normalen auf die Strömungsebene ( $x_2'$ ,  $x_3'$  — Ebene) an.

$k$  ist eine Integrationskonstante, welche durch den Anfangswert von  $\Theta$  bestimmt wird, und hat im Gegensatz zu jener Konstanten, welche bei der Bestimmung von  $\text{tg } \Phi$  Null gesetzt wurde, eine wesentliche physikalische Bedeutung. Sie bestimmt den Öffnungswinkel des elliptischen Kegels, welcher von der Figurenaxe des Rotationsellipsoides beschrieben wird. Er schwankt zwischen  $\text{arctg } \frac{a_1}{k}$  und  $\text{arctg } \frac{a_2}{k}$ . Aus (5) folgt, daß jeder  $k$ -Wert und damit jede Lage zur Strömungsebene mit den Grundgleichungen (1a) und den zugehörigen Randbedingungen verträglich ist. Man könnte an eine Analogie zur Translation eines Ellipsoides denken, wo die gestörte Strömung und auch der Widerstand bloß vom Winkel abhängen, den die Figurenaxe mit dem Geschwindigkeitsvektor der ungestörten Strömung einschließt, während sie sich sonst beliebig auf einem Kegelmantel um ihn drehen kann. Doch liegen die Verhältnisse hier komplizierter. Berechnet man nämlich die dissipierte Energie, so wird dieselbe Funktion von  $\Phi$  und  $\Theta$  und damit der Zeit. Man muß daher den Mittelwert über eine Periode der Bewegung bestimmen. Dieser hängt von  $k$  ab, so daß sich eine Abhängigkeit der Viscositäts-

erhöhung von der Anfangsorientierung zur Strömungsebene, d. h. eine Vieldeutigkeit ergibt. JEFFERY nimmt an, daß dies eine Folge der Vernachlässigung der Trägheitsterme ist und daß sich die Teilchen so einstellen, daß die dissipierte Energie ein Minimum wird. Dies erinnert an ähnliche Theoreme von HELMHOLTZ, KORTEWEG und RAYLEIGH, welche aber die Trägheitskräfte gar nicht oder nur in speziellen Fällen miterfassen (s. LAMB). Für längliche Teilchen würde aus dieser Annahme  $k = \infty$ ,  $\Theta = 0$  folgen und daraus für  $a_1/a_2 \gg 1$ ,  $\eta = \eta_0 (1 + 2c)$ , während  $k = 0$ ,  $\Theta = \frac{\pi}{2}$  einem Maximum mit  $\eta = \eta_0 \left[ 1 + \left( \frac{f}{2 \ln \frac{2f - \frac{3}{2}}{2}} + 2 \right) c \right]$  entsprechen würde.

Wie die weiter unten besprochenen Experimente zeigen, bevorzugen die Teilchen mit zunehmender Gestrecktheit die Maximumlage in der Strömungsebene, wobei sie sich parallel zum Geschwindigkeitsvektor einstellen. Nach der ersten Formel (5) hätten sie in dieser Lage nur ein Minimum der Drehgeschwindigkeit  $\dot{\Phi}$ , welches allerdings mit zunehmendem Achsenverhältnis immer ausgeprägter wird. Es fragt sich nun, ob diese Eindeutigkeit des Experimentes durch Heranziehung der strengen Gleichungen (1) ohne Zusatzhypothesen und ohne Berücksichtigung der gegenseitigen Störung der Teilchenbewegungen gewonnen werden kann.

Der Einfluß der Trägheitsglieder  $u_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k}$  wird sich (s. auch 8.) auf zweierlei Weise äußern: 1. wird die Strömung und damit das auf das Teilchen wirkende Drehmoment modifiziert und 2. wird dasselbe proportional der Winkelbeschleunigung der Partikel. Damit werden die Differentialgleichungen, die an Stelle von (5) treten, von 2. Ordnung. Man kann nicht mit Bestimmtheit sagen, ob auf diese Weise eine eindeutige Festlegung der Orientierung erfolgen wird.

Aus der Erweiterung der OBERBECKSchen Untersuchung über die stationäre Translation von Ellipsoiden durch OSEEN geht, wie nicht anders zu erwarten, hervor, daß auch die Trägheitsterme keine Änderung der Achsenlage etwa zur Bewegungsrichtung hin ergeben. In diesem Falle wäre ja die Strömung instationär. Doch ist es denkbar, daß eine Einstellung aus der Mitnahme des Gliedes  $\frac{\partial u_i}{\partial t}$  in den Bewegungsgleichungen erfolgt. Bisher wurde dieses Problem leider bloß für die Kugel von BOUSSINESQ gerechnet. Analoges könnte auch für die Einstellung der suspendierten Teilchen zur Strömungsebene im COUETTE-Apparat gelten. Solange

zur Klärung dieser Frage noch nicht die nach den oben besprochenen zwei Richtungen erweiterten Grundgleichungen herangezogen sind, wird man untersuchen müssen, welche stabilen Lagen der Figurenachse zur Strömungsebene in der trägheitslosen Näherung überhaupt möglich sind.

4. Bisher wurden die suspendierten Teilchen so groß angenommen, daß von der BROWNSchen *Achsenbewegung* abgesehen werden konnte. Ist das nicht mehr der Fall, so wird der Orientierung durch die Strömungskräfte die desorientierende Tendenz der Wärmebewegung entgegenwirken. Zur Bestimmung der Verteilungsfunktion, welche die Zahl der Partikeln in Abhängigkeit von der Achsenlage angibt, schlägt man im Prinzip denselben Weg ein, den erstmalig EINSTEIN für die BROWNSche Translationsbewegung besprochen hat. Mit Hilfe dieser Funktion wird der Ausdruck für die dissipierte Energie über alle möglichen Lagen gemittelt. Jedoch ist bisher noch keine befriedigende Behandlung dieses Problems gegeben worden. Da auch noch keine Experimente unter definierten Bedingungen vorliegen, wollen wir darauf nicht näher eingehen, sondern verweisen auf eine kritische Übersicht bei E. GUTH.

5. Wir wollen nun dazu übergehen, den Einfluß der gemachten Vereinfachungen zu untersuchen und beginnen mit den Wechselwirkungseffekten, welche zwischen Partikel und Wand (Wandeeinfluß), bzw. Partikel und Partikel (Konzentrationseinfluß), auftreten können. In beiden Fällen wird eine Beziehung von folgendem Typus bestehen  $G = G_0 \left[ 1 + \alpha_i \left( \frac{a}{d} \right)^i \right]$ . Hierbei bedeutet  $a$  wiederum eine charakteristische Abmessung (Radius bzw. „Effektivradius“) des Teilchens,  $d$  den Abstand desselben von der Wand bzw. von einer zweiten Partikel,  $G_0$  die Größe (z. B. Widerstand oder Viscosität) im ungestörten Zustand und  $G$  die entsprechende, von der Wechselwirkung beeinflusste Größe. Die  $\alpha_i$  sind reine Zahlen oder bei Ellipsoiden Funktionen der Exzentrizität. Ihre Bestimmung ist das Ziel der Störungsrechnung.

Zur Beschreibung des *Wandeeinflusses* wurde ein von H. A. LORENTZ für den einfachsten Fall einer unendlich ausgedehnten, ebenen Wand angegebenes Verfahren benützt, welches eine gewisse Ähnlichkeit mit der Methode der „elektrischen Bilder“ in der Elektrostatik besitzt. Während bei der Translation das erste Korrekturglied im Widerstand linear ist, treten bei Rotation im Drehmoment und Dilatation in der inneren Reibung erst Effekte dritter Ordnung auf. Bezüglich ersterer stimmt dies mit einem

von K. PRZIBRAM erhaltenen experimentellen Befund überein, der bei der Translation stärkere Wandeffekte als bei Rotation fand. Während man aber bei Widerstandsversuchen den Wandabstand beliebig variieren kann, gibt es bei einer Suspension immer Teilchen in unmittelbarer Wandnähe, sodaß obiges Verfahren nicht mehr anwendbar ist. Eine korrekte Behandlung würde die Betrachtung der Strömung in einem engen Spalt zwischen Partikel und Wand verlangen. Um ohne langwierige Rechnungen zu einem Resultat zu gelangen, wollen wir in erster Näherung annehmen, daß nicht nur die Anzahl dieser kritischen Teilchen gegenüber dem Gros, sondern auch deren hydrodynamische Wirkung vernachlässigbar ist. Dann kann über alle möglichen Wandabstände in einfacher Weise gemittelt werden. Für den Fall, daß der Abstand der zwei Platten im COUETTE-Apparat groß gegenüber dem Kugelradius ist, ergibt sich:

$$\eta = \eta_0 \left[ 1 + 2.5 c \left( 1 + \frac{5}{16} \frac{a}{d} \right) \right]. \quad (6)$$

6. Zur Erfassung des *Konzentrationseinflusses* benützt man die Methode, die erstmalig von v. SMOLUCHOWSKI für in Translationsströmung befindliche Kugeln entwickelt wurde: Es sei  $u_i^{(0)}$  die Strömung um eine einzelne Partikel. Rückt man nun eine zweite in endliche Entfernung, so wird  $u_i^{(0)}$  auf dieser gewisse Werte annehmen, die man durch Reihenentwicklung nach reziproken Potenzen des gegenseitigen Abstandes erhält. Zur Erfüllung der Haftbedingung muß daher eine Lösung der hydrodynamischen Grundgleichungen gesucht werden, welche diese Werte auf der Oberfläche der zweiten Kugel zum Verschwinden bringt und im Unendlichen vorgeschriebene Werte annimmt. Diese Zusatzströmung wiederum muß in der Umgebung der ersten Partikel berücksichtigt werden. Wie beim Wandeinfluß kann beliebig oft reflektiert werden, d. h. es können beliebig viele Koeffizienten  $\alpha_i$  bestimmt werden. Über das Verhältnis der Größenordnung der Korrekturen bei Translation und Rotation gilt daselbe wie beim Wandeinfluß.

Die Berücksichtigung des Wechselwirkungseffektes bei der Berechnung der Viscositätserhöhung gestaltet sich nach dieser Methode recht kompliziert. Um bis zum quadratischen Glied in der Konzentration zu gehen, genügt aber eine einmalige Reflexion. Für die dissipierte Energie des Gemisches erhält man dann:

$$\frac{dW}{dt} = 2 \eta_0 V a_{ii}^{(0)2} \left[ 1 + \frac{c}{2} \left( 1 - 15 \frac{c}{V} \right) - \frac{1}{2} c^2 \right]. \quad (7)$$

$\varphi$  ist wiederum das Volumen einer Partikel. Für  $c \frac{\varphi}{V}$  kann man  $\frac{c^2}{N}$  schreiben, wenn  $N$  die Gesamtanzahl der vorhandenen Kugeln bedeutet. Dem zufolge kann dieser Faktor für gewöhnlich weggelassen werden. Nun wird so wie bei EINSTEIN eine Vergleichsströmung gebildet, deren Hauptdilatationsrichtungen aber nicht mehr wie bei diesem mit denen der Grundströmung zusammenfallen. Die aus der gestörten Strömung nach (2) gebildeten Deformationskomponenten werden in das Integral (3) eingesetzt und ergeben:

$$\frac{dW}{dt} = 2a_{ii}^{(0)2} \eta_1 V (1 - 2c - 9'6 c^2). \quad (7a)$$

Hiebei wurde ein Glied weggelassen, welches aus Symmetriegründen bei Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der Suspension verschwindet. Dies erscheint berechtigt, da die Wechselwirkung wenigstens in erster Näherung keine zwischen den Kugeln wirksamen Kräfte ergibt. Doch wäre dieser Schluß bei Berücksichtigung von Teilchen, welche sich in Wandnähe befinden, nicht mehr zu ziehen. Gleichsetzung von (7) und (7a) führt bei Vernachlässigung dritter Potenzen in  $c$  zu der Formel:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2'5 c + 14'1 c^2). \quad (8)$$

Auch hier ist also die Reibungserhöhung unabhängig von den Absolutdimensionen der suspendierten Kugeln, allerdings nicht ganz streng infolge des nicht berücksichtigten Gliedes  $\sim \frac{c^2}{N}$ .

7. Wegen der vorhin schon für verdünnte *Ellipsoidsuspensionen* besprochenen Schwierigkeiten wurden die Rechnungen für konzentriertere Systeme nicht vollständig weitergeführt und die wechselseitige Störung der Kreisbewegung nicht untersucht. Um aber wenigstens ein qualitatives Bild über den Bau der Koeffizienten als Funktion des Achsenverhältnisses zu gewinnen, wurde ein idealisierter Fall betrachtet, bei dem eine reine Dilatationsströmung vorgegeben ist. In dieser sollen alle Ellipsoide mit ihren Achsen parallel zu den Hauptachsen des Deformationsellipsoides ausgerichtet sein. Dann erhält man für langgestreckte Teilchen eine Formel von folgendem Bau:

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha_1 f^2 c + \alpha_2 f^4 c^2). \quad (9)$$

In dieser sind die  $\alpha_i$  reine Zahlen und  $f$  bedeutet das Achsenverhältnis. Die Wechselwirkung steigt also mit der Gestrecktheit

der Stäbchen außerordentlich stark an<sup>8</sup>. Macht man die durch das Experiment nahegelegte Annahme, daß auch trotz der Wechselwirkung die Bevorzugung der Lage in der Strömungsebene des COUETTE erhalten bleibt, so erhält man:

$$\eta = \eta_0 \left[ 1 + \left( \frac{f}{2 \ln 2f - 3} + 2 \right) c + \text{konst.} \frac{f^3}{(2 \ln 2f - 3)^2} c^2 \right]. \quad (9a)$$

Diese Formel wurde nach dem Ausdruck für die dissipierte Energie ohne weitere Rechnung angeschrieben. Dabei wurde eine analoge Beziehung zwischen (9) mit der zugehörigen Reibungswärme herangezogen. Dementsprechend ist konst. vermutlich eine von  $f$  unabhängige Zahl von der Größenordnung 1.

8. Wir kommen nun zu dem mathematisch am schwierigsten faßbaren *Trägheitseffekt*. Man könnte auch hier von vornherein daran denken, Störungsrechnung zu treiben, indem man die trägheitslose Näherung in die Gleichungen (1) einsetzt und die Glieder  $u_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k}$  als Korrektur mitnimmt. Tatsächlich ist dies auch für das Widerstandsproblem versucht worden. Doch gelang es nicht, eine die Randbedingungen erfüllende Lösung zu finden. (Paradoxon von WHITEHEAD.) Der tiefere Grund hierfür wurde für diesen Fall von OSEEN aufgezeigt. Wir wollen hier die analoge Überlegung für den in Dilatations- bzw. Rotationsströmung befindlichen Körper anstellen.

Wir machen die Annahme, daß die Strömung im Viscosimeter durch  $u_i^{(0)} + u_i$  dargestellt werden kann, wobei  $u_i^{(0)}$  den ungestörten Anteil (die Grundströmung) und  $u_i$  die zusätzliche Störung infolge Anwesenheit des suspendierten Teilchens angibt. Dann schreiben sich die Trägheitsglieder in folgender Form:

$$(u_k^{(0)} + u_k) \frac{\partial (u_i^{(0)} + u_i)}{\partial x_k} = \underbrace{u_k^{(0)} \frac{\partial u_i^{(0)}}{\partial x_k}}_{\text{I } (\sim r)} + \underbrace{u_k \frac{\partial u_i^{(0)}}{\partial x_k} + u_k^{(0)} \frac{\partial u_i}{\partial x_k}}_{\text{II } \left( \sim \frac{1}{r^2} \right)} + \underbrace{u_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k}}_{\text{III } \left( \sim \frac{1}{r^5} \right)}$$

Die Ausdrücke I hängen bloß von der bekannten Grundströmung ab und können in den Druck hineingenommen werden. Betrachten wir nun die Dimensionen von II und III. In großer Ent-

<sup>8</sup> Die Zunahme der Wechselwirkung von Stäbchen mit ihrer Gestrecktheit, allerdings auf Grund eines anderen Mechanismus (äußere Reibung), wird von den bei uns verwendeten Modellen schon in trockenem Zustand gezeigt. Während die Pulver der Kugelmodelle beim Neigen des Vorratsgefäßes fließen, brechen diejenigen der Stäbchen bis etwa zu einem Achsenverhältnis von 1:50. Darüber hinaus bilden sie zunehmend verfilzte Watten.

fernung ist die EINSTEINSche Störung proportional  $\frac{1}{r^2}$ ,  $u_i^{(o)} \sim r$ . Daraus folgen die neben II und III hingeschriebenen Potenzen von  $r$ . Das Reibungsglied  $\frac{\eta}{\rho} \Delta u_i$  ist dagegen  $\sim \frac{1}{r^4}$ . Wir sehen daraus, daß in Gebieten, welche hinreichend weit vom Festkörper entfernt sind, die sogenannten „Hauptträgheitsterme“ II die Reibungsglieder auch bei noch so großer kinematischer Viscosität  $\frac{\eta}{\rho}$  überwiegen. Genau der gleiche Schluß gilt für die Rotation. Um einen konsequenten Ausgangspunkt für eine Störungsrechnung in unendlich ausgedehnten Flüssigkeitsgebieten zu gewinnen, müssen also, gleicherweise für Ellipsoide, die Trägheitsglieder:

$$u_k \frac{\partial u_i^{(o)}}{\partial x_k} + u_k^{(o)} \frac{\partial u_i}{\partial x_k}$$

von vornherein mitgenommen werden. Dann kann der Einfluß der Nebenträgheitsterme III als Störung berechnet werden. Die so erweiterten Näherungsgleichungen sind noch immer linear. Ihre Integration für eine Dilatations- bzw. Rotationsströmung wurde in Angriff genommen. Doch ist es bisher noch nicht gelungen, eine für den ganzen Flüssigkeitsbereich gültige Lösung zu finden. Bezüglich der Drehung kann man sich damit behelfen, die Strömung zwischen zwei konzentrischen, gegeneinander rotierenden Kugeln zu betrachten. Denn für ein endliches Gebiet kann ja von den Gleichungen (1a) ausgegangen werden<sup>9</sup>. Man erhält das Resultat, daß im Gegensatz zur Translation keine Widerstandsvermehrung proportional der ersten Potenz der REYNOLDSSchen Zahl auftritt. Es sollte sich daher der Trägheitseinfluß bei der Drehung geringer auswirken als bei der Verschiebung.

Bezüglich der Dilatationsbewegung läßt sich einstweilen so viel sagen, daß wie zu erwarten in der Nähe eines suspendierten Teilchens die Strömung in erster Näherung genau die gleiche wie bei Vernachlässigung der Trägheitsglieder ist. Demgemäß ergibt der Dilatationsanteil der Grundströmung weder eine Kraft noch ein Drehmoment auf das Teilchen, was bezüglich des ersteren Anteiles auch für die Rotation gilt. Ungeklärt ist noch die Frage des Verhaltens in großer Entfernung, welches für die dissipierte Energie und damit für die Erhöhung der inneren Reibung maß-

<sup>9</sup> Dieses Problem hat schon WHITEHEAD behandelt. Doch waren uns dessen Arbeiten nicht zugänglich. Die Rechnungen mußten daher nochmals durchgeführt werden.

gebend ist. Während bei der Translation nach OSEEN durch die Trägheit eine Dissymmetrie der Strömung vor und hinter dem Körper bewirkt wird, so daß die Strömung im Bugwasser rascher abklingt als im Kielwasser, ist eine solche Dissymmetrie hier nicht vorhanden. Da nicht anzunehmen ist, daß die Trägheit ohne Einfluß bleibt oder ein langsames Abklingen der Störung als im EINSTEINSchen Fall verursacht, ist es möglich, daß diese rascher verschwindet und die innere Reibung daher weniger erhöht wird als bei Abwesenheit von Trägheitskräften.

9. Wir haben uns bisher ausschließlich auf eine COUETTE-Strömung als Grundströmung beschränkt und wollen nun den zweiten wichtigen Fall der POISEUILLESchen *Strömung* besprechen. Hier wird das kinematische Verhalten des Teilchens ein ganz anderes sein müssen, sowohl bezüglich der Drehung als auch der Translation. Einer sich von Punkt zu Punkt ändernden Winkelgeschwindigkeit kann es nicht folgen. Die Ordnung der auf eine Kugel wirkenden Radialspannungen  $\Pi_{ik} \frac{x_k}{r}$  in den Koordinaten ist gleich der der Strömung, also in diesem Falle eine gerade. Daher erhält man bei Integration über die Oberfläche der Partikel eine zusätzliche Kraft zum STOKESSchen Translationsanteil. Es befinde sich nun im Punkte  $x_i^{(0)}$  eine Kugel, durch welche wir ein zweites Bezugssystem legen. Dann ergibt sich:

$$u_i^{(0)} = \delta_{i3} \{ K (x_0^2 - x_1^{(0)2} - x_2^{(0)2}) - K (x_1^2 + x_2^2) - 2 K x_1^{(0)} x_1 - 2 K x_2^{(0)} x_2 \} \\ (K = \frac{\Delta p}{4 \eta_0 l}, r_0 \text{ Rohrradius}).$$

Da Querkräfte nicht ausgeübt werden, sind die  $x_i^{(0)}$  für  $i=1,2$  konstant, und daher die zwei letzten Glieder in den Koordinaten linear. Es handelt sich also dabei um „COUETTE-Terme“, für welche das Randwertproblem bereits gelöst ist. Der erste Klammerausdruck stellt eine fortschreitende Bewegung dar; wir schreiben dafür  $U_3^{(0)}$  und für die Geschwindigkeit der Kugel  $U_3$ . Dann bleibt als Grundströmung in Bezug auf ein mit der Kugel bewegtes Koordinatensystem:

$$u_i^{(0)} = [U_3^{(0)} - U_3 - K(x_1^2 + x_2^2)] \delta_{i3}$$

zu behandeln. Für  $r=a$  muß  $u_i = \xi_k x_i - \xi_l x_k$  gelten, wenn  $\xi_r$  die Winkelgeschwindigkeit der Kugel bedeutet. Durch Nullsetzung des Drehmomentes und der Kraft, die auf das Teilchen wirken, ergibt sich:

$$\xi'_k = 0; U'_3 - U_3 = \frac{2}{3} K a^2.$$

Die erste Gleichung besagt, wie nicht anders zu erwarten, daß sich ein in der Rohrachse befindliches Teilchen nicht dreht, während die übrigen die von den COUETTE-Termen herrührende Drehung einfach mitmachen. Die zweite Gleichung zeigt, wie die Partikeln mit steigender Größe immer mehr hinter der Strömung zurückbleiben. Allerdings ist dieser Effekt infolge des Faktors  $a^2$  klein. Berechnet man nun die dissipierte Energie, so tragen nur die COUETTE-Terme bei Vernachlässigung höherer Potenzen in der Konzentration etwas bei und man erhält wiederum das EINSTEINSche Resultat. Die trägheitslose Theorie verlangt ferner ein analoges Verhalten auch für Ellipsoide, insbesondere soll auch hier die gleiche kreiselnde Bewegung wie bei JEFFERY auftreten. Dagegen ist nicht anzunehmen, daß man bei Berücksichtigung der Wechselwirkung noch eine derartige Unabhängigkeit der Viscositätserhöhung von der Strömungsform erhalten wird. Hinsichtlich des Einflusses der Trägheitskräfte wird ähnliches gelten, wie wir ursprünglich für die reine COUETTE-Strömung wahrscheinlich gemacht haben. Allerdings nur insoweit, als es auch in der POISEUILLESchen Strömung, wie wir eben besprochen haben, COUETTE-Terme gibt.

10. Eine Beeinflussung der relativen Viscosität kann auch durch die *elektrokinetische* Doppelschicht erfolgen, die sich allgemein an der Oberfläche suspendierter Teilchen, speziell bei den Kolloidelektrolyten ausbildet. Der in der Flüssigkeit befindliche diffuse Teil derselben wird durch die hydrodynamischen Strömungen deformiert, wodurch elektrische, kataphoretische Ströme entstehen, deren JOULEsche Wärme einen Zusatz zur dissipierten Energie liefert. V. SMOLUCHOWSKI hat die EINSTEINSche Theorie diesbezüglich erweitert. Die von ihm nicht veröffentlichte Ableitung wurde von W. KRASNY-ERGEN gegeben, der gleichzeitig den Zahlenfaktor verbesserte. Die Beziehung lautet nunmehr:

$$\eta = \eta_0 \left\{ 1 + 2.5 c \left[ 1 + \frac{3}{2} \frac{1}{\sigma a^2 \eta_0} \left( \frac{D\xi}{2\pi} \right)^2 \right] \right\}. \quad (10)$$

Die Voraussetzungen bzw. Vernachlässigungen, welche mit denjenigen von SMOLUCHOWSKI für fallende Kugeln identisch sind, sollen insoweit kurz diskutiert werden, als sie die Verwendbarkeit der Formel illustrieren. Zuerst muß stets berücksichtigt werden, daß die gesamte Korrektur nur bis zu etwa 50% des Grundwertes sinnvoll ist und darüber hinaus keineswegs quantitative

Schlüsse gezogen werden dürfen. Daraus ergibt sich in Anbetracht der geringen Variationsbreite von  $D$ ,  $\xi$  und  $\eta_0$  in den wäßrigen Solen, daß die Anwendbarkeit der Formel im wesentlichen dann gegeben ist, wenn das Produkt  $\sigma \cdot a^2 \doteq 5 \cdot 10^{-3}$  beträgt. Dieses Produkt darf aber weder durch Radien, welche mit der freien Weglänge in Flüssigkeiten vergleichbar sind, noch durch zu niedrige Leitfähigkeiten erreicht werden. Im ersten Fall wären es neben der Verletzung der hydrodynamischen Grundvoraussetzung noch zwei weitere Umstände (starke Krümmung und relativ große Doppelschichtdicke), im zweiten Falle die Rückwirkung der kataphoretischen Potentiale auf die ursprüngliche Flüssigkeitsströmung, welche in der Rechnung nicht berücksichtigt wurden und daher die Anwendung der Formel verbieten.

### Modellversuche.

Wie schon eingangs erwähnt wurde und der kurze Auszug aus der Theorie wieder zeigt, lassen sich die besprochenen Ergebnisse nicht ohne weiteres auf die komplizierten Systeme der Praxis anwenden, da heute durch keine unabhängigen Methoden festgestellt werden kann, inwieweit die gegebenen Eigenschaften den theoretischen Voraussetzungen entsprechen. Daher besteht die einzige Möglichkeit einer Prüfung oder Ergänzung der Theorie in der Verwendung ad hoc hergestellter Modellsuspensionen, welche die definierte Variation einer Größe bei Konstanthalten der übrigen gestatten. Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen sind diese Größen die Konzentration, die Gestalt und Konsistenz der Teilchen gewesen, während die BROWNSCHE Bewegung in Fortfall kam und Wandeinfluß sowie Trägheitskräfte in gewissen Fällen hinzutraten.

1. Als *Modelle* für kugelige Teilchen wurden in den meisten Fällen der feinste erhältliche Glässchmelz  $r = 0.06$  bis  $0.15$  mm, verwendet. Als Suspensionsmittel diente eine Lösung gleicher Dichte von Quecksilbernitrat in Salpetersäure. Die Modelle für starre Stäbchen konnten durch Schneiden von Natur- und Kunstseide in beliebig abgestuften Achsenverhältnissen,  $l/d = 5$  bis  $140$ ,  $d = 7$  bis  $40 \mu$ ,  $l = 0.2$  bis  $1.7$  mm, erhalten werden. Ihre Quellung in Gemischen von Öl und Halogenderivaten oder in Natronsilikatlösung konnte photographisch auf 10% genau bestimmt werden.

Zur *Messung* dienten entsprechend modifizierte Kapillarviscosimeter nach OSTWALD und UBBELOHDE, zwei rotierende Zylinderapparate (COUETTE) und zwei Kugelfallviscosimeter. Infolge der durch

die Teilchendimensionen bedingten Weiten der Apparate waren eine Reihe von Schwierigkeiten zu überwinden um die nötigen Meßgenauigkeiten und kleine REYNOLDSSche Zahlen zu erreichen. Die HAGENBACH- und COUETTESchen Korrekturen waren von vornherein wegen des Relativcharakters der Messungen bei Viscositätsunterschieden von maximal 25% sehr gering und bei der Mehrzahl der Versuche überhaupt eliminiert. Ebenso waren Endflächen- und Turbulenzerscheinungen im COUETTE-Apparat, dessen Winkelgeschwindigkeiten von 1—10  $\text{sec}^{-1}$  variiert werden konnten, und Wandeinfluß bei den Fallkugelapparaten ausgeschaltet.

2. Von den *Ergebnissen der Kugelversuche* sei an erster Stelle die Bestätigung der EINSTEINSchen Formel als Grenzgesetz angeführt. Alle in 12 verschiedenen Kapillarviscosimetern, den COUETTE- und Kugelfallapparaten angestellten Versuchsreihen ergaben Viscositäts-Volumskonzentrationskurven, die sich an die EINSTEINSche Gerade in großer Verdünnung immer besser annähern. In höheren Konzentrationen, merklich schon bei 1%, streben aber die Kurven weit auseinander. Am höchsten liegen die Werte im COUETTE. Die bis 6% untersuchte Viskosität folgt hier innerhalb der Fehlergrenzen den nach GUTH, SIMHA und GOLD berechneten Werten, wobei sich beim höchsten Schergefälle eine geringe Abweichung zeigt. Die Messungen im Kugelfallapparat folgen bis 5% der EINSTEINSchen Geraden. Dagegen fallen alle Resultate in den Kapillarviscosimetern systematisch zu tief aus. Dieser Effekt verstärkt sich im allgemeinen mit zunehmender REYNOLDS-Zahl und abnehmendem Kapillarradius. Innerhalb eines Viscosimeters tritt ebenfalls eine Abnahme mit der mittleren Fließgeschwindigkeit  $\bar{u}$  auf, die in engeren Kapillaren sehr ausgeprägt sein kann und zudem noch von der Konzentration abhängt.

Da die im Rahmen der HAGENBACHSchen Korrektur mögliche Abnahme gegen die gefundene zu klein ist und vor allem das Sinken des Produktes Druck · Zeit mit der Fließgeschwindigkeit nicht erklären kann, muß man versuchen, die Anomalien durch Abweichungen von den Voraussetzungen der Theorie, soweit sich solche Konsequenzen heute beurteilen lassen, zu diskutieren: Nach Absatz 8 scheint es möglich, daß die Strömungsstörung, welche in unmittelbarer Nähe des Teilchens durch die Trägheit wenig beeinflußt wird, in größerer Entfernung rascher als nach der bisherigen Theorie abklingt. Damit im Zusammenhang wird die dissipierte Energie eine wesentlich andere sein

und es ist durchaus möglich, daß sich bei ihrer Berechnung Glieder mit gebrochenen Exponenten und negativem Vorzeichen ergeben. Wird hiedurch die Viscositätserhöhung herabgesetzt, so scheint dies durch hinzukommenden Wandeinfluß noch verstärkt werden zu können, im Gegensatz zu Formel (6)<sup>10</sup>.

Bei weiterer Suche nach einer Erklärung dieser Effekte konnten zuerst, allerdings geringe, Konzentrationsverschiebungen beim Einströmen in die Kapillare nachgewiesen werden. Dieses Zurückbleiben der Kügelchen gegen die sich in der Kapillarenmündung beschleunigende Flüssigkeit findet sein Gegenstück im umgekehrten Vorgang, dem Vorseilen der Kugeln gegen die Flüssigkeit beim Ausströmen, das ebenfalls direkt beobachtet werden konnte. Ähnliche Relativbewegungen, nach Art der sonst erst bei großen  $R$  allgemein nach Änderungen der Rohrquerschnitte erscheinenden Ablösungsvorgänge, bewirken eine Konzentrierung der Kugeln in der Rohrachse. Diese kann an Hand einer Strahl- und Totwasserbildung bei großem  $\bar{u}$  direkt beim Einzug in die Kapillare, andernfalls durch Auftreten kugelfreier Flüssigkeitslamellen nach dem Ausströmen beobachtet werden. Endlich sind Relativrotationen dadurch wahrscheinlich gemacht, daß die Umdrehungsgeschwindigkeiten einzelner beobachtbarer Individuen um ein Mehrfaches gegen die berechnete mittlere Winkelgeschwindigkeit der Flüssigkeit zurückbleiben.

Es fragt sich nun, wie weit diese Begleiterscheinungen, welche ebenfalls durch Trägheitskräfte verursacht werden, mit der Verminderung der relativen Viscositäten im Zusammenhang stehen. Die durch die Relativbewegungen selbst hervorgerufenen Änderungen der Dissipation sind wahrscheinlich gering und daher auch die Wechselwirkungen der Bewegungen aufeinander. Die Relativbewegungen können aber indirekt in zweierlei Weise wirken. Erstens kann die Rotation die Kugeln in Minimumlagen der dissipierten Energie bringen, da bei unseren wie allen realen Kügelchen Massen- und geometrischer Mittelpunkt nicht zusammenfallen, daher auch der Dilatationsanteil ein Drehmoment ergeben und die Rotation der eines gedrungenen Ersatzellipsoides gleichgestellt werden kann. Das ergibt aber nach JEFFERY einen Faktor kleiner als 2.5.

Zweitens muß die durch die Relativtranslation im Anlaufgebiet der Kapillarströmung entstehende Konzentrierung in der

<sup>10</sup> Vgl. auch die dort gemachten einschränkenden Annahmen.

Rohrachse beachtet werden. Wenn auch derjenige Bruchteil der Kugeln, der sich genau in der Achse befindet und zur Viscositätserhöhung nichts beiträgt, praktisch verschwindet, so verstößt die ungleiche Konzentrationsverteilung im Rohrquerschnitt<sup>11</sup> gegen die Voraussetzungen bei der Ableitung von (7) und (8). Bei Mitnahme der nun nicht mehr vernachlässigbaren Glieder könnte sich ebenfalls eine Herabsetzung des Konzentrationseffektes ergeben. Bemerkenswerterweise scheinen also alle beobachteten Besonderheiten im Sinne einer Verminderung der relativen Viscositäten zu wirken und ihr Zusammentreffen dürfte die oft gefundenen starken Effekte verursachen. Ferner ergibt sich, daß die Wirkungen der Trägheitskräfte vielfach indirekt zustande kommen.

3. Von den Ergebnissen der *Stäbchen*versuche sei zuerst die Orientierung besprochen, da diese die derzeit wichtigste Frage der Theorie berührt. Es fanden sich gemäß der Theorie gleicherweise in der COUETTEschen wie in der POISEUILLESchen Strömung praktisch ausschließlich zwei Einstellungen, und zwar eine in der Ebene der Strömung parallel zum Vektor der Geschwindigkeit und die zweite normal auf diese Ebene. In Übereinstimmung mit G. I. TAYLOR und der Theorie führen diese senkrecht stehenden Teilchen um ihre Längsachse eine Rotations- und Präzessionsbewegung aus. So weit die Einstellungen bisher im COUETTE kinematographisch verfolgt werden konnten, ist die erste Lage umso mehr bevorzugt, je länger die Teilchen sind. Im Kapillarviscosimeter ist das Ausmaß der Orientierung nicht festzustellen, jedenfalls ist sie in der Kernströmung anders als an der Wand und daher von der Schergeschwindigkeit sehr abhängig. Im COUETTE ist eine solche Abhängigkeit nicht erkennbar. Eine zeitliche Einstellung der Stäbchen ist im Gegensatz zu den Versuchen von G. I. TAYLOR, der wesentlich gedrungener und größere Teilchen verwendete, nicht zu beobachten, es sei denn, man deutet die zwar ständig aber selten vorkommenden Übergänge einer Lage in die andere als solche. Dieses Umklappen zeigt übrigens, daß die vorwiegende Lage in der Strömungsebene nur eine Durchgangslage ist, wenn sie auch durch eine länger dauernde, scheinbar völlige Ruhe der Stäbchen charakterisiert wird. Vielleicht ist die Hauptlage durch Unregelmäßigkeiten der Strömung und

---

<sup>11</sup> Diese ist bemerkenswerterweise dieselbe wie beim Fließen thixotroper Sole, bei denen durch die stärkere Scherung in Wandnähe Aggregate zerteilt, immobilisierte Flüssigkeit freigesetzt und damit in diesen Lamellen die Konzentration erniedrigt wird.

der Teilchenoberfläche hervorgerufen, wodurch zusätzliche Drehmomente entstehen, die bei einer Lage der Figurenachse parallel zum Vektor der Geschwindigkeit ein Minimum haben.

Wie die Orientierung der Stäbchen so sind die *spezifischen Viscositäten im COUETTE* bei den angewendeten Schergefällen innerhalb der Meßfehler konstant. Die aus genügend verdünnten Suspensionen extrapolierten Faktoren entsprechen den  $v_{Max}$  der Theorie<sup>12</sup> (die in den Minimumlagen befindlichen Teilchen geben wegen ihrer Minderzahl wenig aus). Dagegen bleibt bei wachsendem Achsenverhältnis die Grenze der linearen Viscositätserhöhung mit der Konzentration nicht etwa bei dem Wert von  $\eta_{sp} = 0.05$  für Kugeln stehen, sondern schrumpft sehr schnell zusammen. Die Grenze liegt z. B. bei den Stäbchen 1:20 schon unter einer spezifischen Viscosität von 0.025 und rückt für noch gestrecktere Teilchen rasch aus dem Bereich des Meßbaren. Die Schwierigkeiten liegen hier also nicht in den sehr geringen Konzentrationen, in denen die Grenzviscosität für die lineare Beziehung erreicht wird, sondern darin, daß bereits bei den niedrigsten noch einwandfrei meßbaren  $\eta$ -Werten starke Wechselwirkung herrscht. Berechnet man die Viscositäten mit Hilfe von Formel (9a) (konst. = 1 gesetzt), so erkennt man in denjenigen Fällen eine recht gute Übereinstimmung mit den gefundenen  $\eta_{sp}$ , bei welchen die Korrektur des linearen Gliedes durch das quadratische nicht mehr als 25% beträgt. Darüber hinaus dürfte sich schon der nächste Term auswirken, bzw. die Formel wegen der verhältnismäßigen Größe der Korrektur ihre Anwendbarkeit verlieren. Berechnet man nach Formel (9a), wie mit zunehmenden Achsenverhältnissen die Grenze des quadratischen Konzentrationsbereiches überschritten wird, so findet man diese z. B. für  $l/d = 140$  schon bei 0.015% oder bei  $\eta_{sp} = 0.004$ . Es ist daher nicht zu verwundern, daß trotzdem versuchte Extrapolationen solcher Kurven im Vergleich mit der Theorie viel zu hohe  $v_{Max}$ -Werte (bzw.  $\eta_{sp/c}$ ) ergeben. Diese sind zwar auch  $l/d$  annähernd proportional, der Proportionalitätsfaktor ist aber mit rund 1 wesentlich größer als der theoretische.

Für den höheren Konzentrationsbereich, welcher also außerhalb des Rahmens der Theorie fällt, läßt sich aus den Modellversuchen eine empirische Konzentrationsfunktion ableiten. Es

<sup>12</sup>  $v$  bedeutet hier wie im folgenden den Proportionalitätsfaktor des linearen Konzentrationsgliedes.

fällt nämlich an Hand der Kurven auf, daß zwei Suspensionen von Stäbchen verschiedener Achsenverhältnisse und Konzentration jedoch gleicher Viscosität nach gleichmäßiger Konzentrationsänderung in der Regel wieder dieselbe Viscosität zeigen. Dadurch gelingt es, alle Kurven recht gut durch die Beziehung (8) darzustellen, wobei man die Volumskonzentration mit einem konstanten Faktor  $F$  multipliziert (auch mitquadrirt), der sich als Quotient des jeweils bei der niedrigsten Viscosität gefundenen  $\eta_{sp}/c$ -Wertes durch 2,5 ergibt, für jedes Achsenverhältnis charakteristisch ist und mit diesem rasch ansteigt. Faßt man das Produkt  $F \cdot v$  (da das Quellungsvolumen in  $v$  bereits berücksichtigt ist) als Volumen von Ersatzkugeln auf, so stimmt ihr Radius angenähert mit den nach R. GANS berechneten Effektivradien bei der Rotation von Stäbchen um ihre Figurenachse überein. Trotz dieses Umstandes muß jedoch der reine empirische Charakter dieser Funktion betont werden<sup>13</sup>.

In den Kapillarviscosimetern wird die Viscosität der Stäbchensuspensionen in erster Linie vom *Schergefälle* bestimmt. Eindeutige Resultate im Bezug auf die Abhängigkeit von Achsenverhältnis erhält man nur bei genügend hohen Geschwindigkeitsgefällen, etwa von 250 sek<sup>-1</sup> aufwärts. Die gefundenen Viscositäten liegen dann sämtlich tiefer als im COUETTE-Apparat, und zwar relativ umso niedriger, je gestreckter die Teilchen sind. Dabei nähern sich die Kurven der kürzeren Stäbchen mit zunehmender Verdünnung der EINSTEINSchen Geraden, in welche sie zuletzt einmünden. Die Faktoren bewegen sich also fast unabhängig vom Achsenverhältnis nur wenig über den Werten der  $v_{Min}$ . Sehr eigentümlich ist das Verhalten bei niedrigen Geschwindigkeitsgefällen. Die relativen Viscositäten können dann um ein Vielfaches variieren, indem sie sich sehr rasch mit der Fließgeschwindigkeit ändern und, bevor sie die Reihenfolge und Werte bei hohen Geschwindigkeiten erreichen, intermediäre Maxima

<sup>13</sup> Die gleichzeitige Anwendung der modifizierten Formel (8) und der mit dem empirischen Faktor 1 an Stelle von konst. versehenen Formel (9a) auf jeweils dieselbe Kurve bedeutet, durch die Einführung des empirischen Koeffizienten  $F$  (der ja eine Funktion des Achsenverhältnisses ist) zwar gemildert, einen Widerspruch. Trotzdem hat dieses Vorgehen einiges Interesse, da in letzter Zeit einige Autoren auf der Suche nach einer über einen möglichst breiten Bereich gültigen Konzentrationsformel ganz gleich vorgegangen sind und dabei versucht haben, den Koeffizienten bestimmte physikalische Bedeutungen beizulegen.

oder Minima durchschreiten. Eine Abhängigkeit vom Achsenverhältnis zeigt sich hierbei nur insofern, als die Anomalien gerade bei den kürzeren Stäbchen besonders ausgeprägt sind und es bei diesen viel größerer Gefälle bedarf, um die Abhängigkeit der relativen Viscositäten vom Achsenverhältnis hervortreten zu lassen, als bei den sehr gestreckten Teilchen.

Zur Klärung dieser Phänomene wird man wohl in erster Linie Orientierungseffekte heranziehen müssen. Man kann sich leicht vorstellen, daß die auf die langen Teilchen wirkenden Drehmomente schon bei so geringen Geschwindigkeiten zu einer Sättigung der Orientierung führen, daß sich die vorausgehenden weniger definierten Zustände bei unseren Versuchen der Beobachtung entzogen haben. Die intermediären Minima sprechen wohl dafür, daß ein bestimmter Orientierungszustand bei weiter steigendem Gefälle dadurch wieder verändert werden kann, daß auch die Querdimensionen der Teilchen eine Rolle zu spielen beginnen. Endlich darf nicht übersehen werden, daß die an den Kugeln beobachteten Trägheitseffekte sich auch hier bemerkbar machen dürften. Man findet z. B. die bei den Kugeln nur ange deutete Konzentrationsverschiebung im Rohrquerschnitt deutlich ausgeprägt als eine stäbchenfreie Zone an der Kapillarenwand, welche nach O. GOLD keinesfalls durch abstoßende Kräfte zwischen Wand und Teilchen infolge der Relativbewegungen der letzteren in der Flüssigkeit hervorgerufen sein kann. Die Wirkung solcher Konzentrierungen der Stäbchen in der Rohrachse kann, insbesondere solange die Wechselwirkung nicht allgemein als Funktion der Orientierung bekannt ist, noch nicht übersehen werden, und zwar umsoweniger, als man, wie schon beim COUETTE besprochen, aus methodischen Gründen in relativ verschieden konzentrierten Systemen arbeiten muß.

### Schluß.

Überblickt man die Ergebnisse der hier dargestellten Bemühungen, die Viscosität der Lösungen hochmolekularer Körper abzuleiten, so sieht es vorerst so aus, als ob Theorie- und Modellversuche zur Zeit noch ein von den natürlichen Systemen recht abgesondertes Gebiet wären und den realen Umständen noch keineswegs gerecht werden könnten. Bei eingehenderer Betrachtung lassen sich jedoch bereits eine ganze Reihe von Gemeinsamkeiten oder zutreffenden Darstellungen finden, ja in Anbetracht der relativen Primitivität der bisherigen Deduktion sogar über

raschend viele. Bevor wir aber auf diese hinweisen, möchten wir noch kurz die Resultate der Prüfung der Theorie zusammenfassen.

Eine volle Bestätigung der Theorie ist zur Zeit nur durch die Messungen an Kugelsuspensionen in COUETTEScher Strömung erbracht worden. Der Erfolg der hier begonnenen Diskussion und Experimente über die Trägheitseffekte wird ferner darüber entscheiden, inwieweit die EINSTEINSche Beziehung auf die allgemeinste Grundströmung ausgedehnt werden kann und welche Modifikationen die Konzentrationsfunktion durch verschiedene Strömungen erfahren wird.

Für Stäbchensuspensionen ergeben die Experimente, daß den mangels einer allgemein giltigen Viscositätsformel gebildeten Hypothesen über die Teilcheneinstellung zum Teil reale Existenz zukommen dürfte. Im Zusammenhang damit wurde die geforderte, überaus starke Abhängigkeit der Viscosität von der Grundströmung gefunden, sowie, daß mit wachsendem Achsenverhältnis nicht nur die spezifische Viscosität stark ansteigt, sondern auch der lineare Konzentrationsbereich praktisch verschwindet.

Hier haben wir bereits den ersten und vielleicht wichtigsten Fall von Ähnlichkeit mit den Erfahrungen an natürlichen Systemen<sup>14</sup>. Entwickelt man weiters die verschiedenen empirischen Formeln für die Viscositäts-Konzentrationsfunktion in Reihen, wie dies zur besseren Vergleichbarkeit in letzter Zeit einigemale unternommen wurde (I. SAKURADA, BREDEE u. BOOYS), so ergeben sich naturgemäß Potenzreihen nach der Konzentration mit Koeffizienten, die von Substanz zu Substanz verschieden sind und in derselben Weise mitpotenziert werden, wie es zur Beschreibung der Versuche mit Stäbchenmodellen notwendig war. Zu den Schlüssen, die auch an noch so verdünnten Lösungen aus diesen Koeffizienten auf die Materialeigenschaften gezogen wurden, kann man zwar theoretischerseits, da mit Sicherheit Größen von noch unbekannter Funktion mitspielen, ebenso wenig Stellung nehmen wie zu der bemerkenswert guten Darstellung der Viscositäten bei hohen Konzentrationen durch ein-konstantige Formeln, die abgebrochene Potenzreihen darstellen<sup>15</sup>.

---

<sup>14</sup> Unter natürlichen Systemen als Gegensatz zu Modellsuspensionen sind hier immer auch die synthetischen Hochmolekularen gemeint.

<sup>15</sup> Die Tatsache, daß die Theorie der Brownschen Bewegung noch unvollständig ist, die natürlichen Systeme aber alle Brownsche Bewegung zeigen, spielt bei diesen Betrachtungen keine Rolle, da bei den empirischen Koeffizienten die Abhängigkeit vom Achsenverhältnis implizit eingeht.

Dafür vermögen Theorie und Modelle für einige Eigentümlichkeiten Anhaltspunkte zu geben, die von den Autoren selbst mangels einer Richtlinie nicht entsprechend kommentiert wurden.

So ergibt sich aus der angenähert linearen Beziehung von Molekulargewicht und Viscosität (M. STAUDINGER) an Stelle der zu erwartenden quadratischen, daß die Fadenmoleküle nicht starr sein dürften, sondern daß auf dem Umweg über die Materialkonstante die Größen der wirksamen Ersatzellipsoide, allenfalls Knäuel, eingehen. Hierher gehört auch der immer wieder gefundene Unterschied zwischen Mizell- und Molekülkolloiden; da jede Teilchenvereinigung eine Versteifung bewirkt, wird auch unabhängig vom neuen Achsenverhältnis das Ersatzellipsoid verändert.

Weiters läßt sich zu den zusammengehörigen Tatsachen: daß die Viscositäten höher konzentrierter Sole mit kugeligem Teilchen mit der Konzentration rascher als die von Fadenskolloiden ansteigen, daß in den so umfassend gültigen empirischen Formeln die numerischen Koeffizienten mit steigenden Potenzen fallen und daß die Ausdrücke  $\eta_{sp}/c$  bei großen Molekulargewichten und Konzentrationen zur Abszisse (Konzentration) konkav verlaufen, an Hand des Verhaltens der Modelle die Vermutung aussprechen, daß es sich um Orientierungen handelt, welche durch die Teilchenlänge begünstigt werden und bis zur Assoziation führen können. Bei Stäbchen gibt es nämlich im Gegensatz zu Kugeln die Möglichkeit einer Verminderung des Effektivvolumens durch Aggregation.

Was die Unstimmigkeiten in den Werten der Koeffizienten für Modelle und Natur anbelangt, so muß zunächst dem Schluß von K. HESS und PHILIPPOFF rechtgegeben werden „daß die geläufigen Vorstellungen über einen Zusammenhang zwischen Teilchenform und Viscosität noch nicht genügend begründet sind“, da die Flexibilität bisher nie in Rechnung gestellt wurde. Andererseits vermuten wir, daß die Abweichung von einer Größenordnung auch noch eine andere Ursache haben wird. Die Autoren leiten nämlich  $(\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0}$  als empirischen Koeffizienten ihrer formal mit unsrer Formel identischen Gleichung aus relativ viel konzentrierteren Lösungen ab als wir, haben daher in Wirklichkeit nichtlineare Glieder mit einbezogen und benötigen nunmehr zum Ausgleich kleinere numerische Koeffizienten.

Zuletzt sei auch darauf hingewiesen, daß die Wirkungen der Trägheitskräfte, die bisher nicht in Rechnung gestellt wurden,

keineswegs auf die verwendeten Modelle beschränkt zu denken sind. Eine Überschlagsrechnung zeigt nämlich, daß in Solen durch die geänderten REYNOLDS-Zahlen und die viel größeren Dichteunterschiede der dispergierten Teilchen gegenüber dem Lösungsmittel die von uns gefundenen Effekte auch in bis zu 100mal feiner dispersen Systemen auftreten können. Tatsächlich finden sich beim Viscosimetrieren von Milch, Latex, Blutkörperchen-, Ton-suspensionen und großen Sphärokolloiden Erscheinungen, welche mit den an den Kugelmodellen gefundenen sicher verwandt sind. Z. B. ein langer linearer Anstieg der Viscosität bis in höhere Konzentrationen, Viscositätsänderungen mit der Teilchengröße, Viscositätsabnahme in engen Kapillaren u. a. m.

Diese Feststellungen beim Vergleich mit der Empirie an natürlichen Systemen zeigen, worin vorerst der eigentliche Wert der Theorie liegt: In der Angabe des Weges zur Schaffung übersichtlicher, experimenteller Bedingungen. Ist dies ganz allgemein erst auf Grund entsprechend formulierter Vorstellungen möglich, so gilt dies ganz besonders bei so komplizierten Vorgängen wie bei der Viscosimetrie von kolloiden Lösungen, bei welcher manche Vernachlässigungen der üblichen summarischen Behandlungsweise nicht mehr zulässig sind, das individuelle Verhalten häufig unterscheidbarer Untergruppen der Kompliziertheit wegen jedoch noch schwer zu erfassen ist.

#### Literaturverzeichnis<sup>16</sup>.

- BINGHAM E. C.: Fluidity and Plasticity, New-York 1922.  
 BOUSSINESQ: Theorie analytique de la chaleur II, Paris 1903.  
 BREDEE H. L. und J. de BOOYS: Kolloid-Z. **79** (1937) 43.  
 BUNGENBERG DE JONG H. J.: First Report on Viscosity and Plasticity, Acad. Sci. Amsterdam 1935.  
 EINSTEIN A.: Ann. Physik (4) **19** (1906) 289; **34** (1911) 591.  
 EIRICH F. und MARK H.: Ergebn. exakt. Naturw. **15** (1936).  
 EISENSCHITZ R.: Z. physik. Chem. A. **158** (1931) 78; A. **163** (1933) 133.  
 FREUNDLICH H.: Kapillar-Chemie II, Leipzig (1932).  
 GANS R.: Ann. Physik **4** (1928) 87, 935; **5** (1929) 3, 429.  
 GUTH E. und MARK H.: Ergebn. exakt. Naturw. **12** (1933).  
 HALLER W.: Kolloid-Z. **49** (1929) 74.  
 HATSCHEK E.: Die Viscosität der Flüssigkeiten, Leipzig (1929).  
 HESS K. und PHILIPPOFF W.: Ber. dtsh. chem. Ges. **70** (1937) 639.  
 HOUWINK R. und KLAASSENS K. H.: Kolloid-Z. **79** (1937) 138.  
 JEFFERY G. B.: Proc. Roy. Soc. London (A) **102** (1923) 163.

<sup>16</sup> Die Zitate der referierten Artikelreihe siehe Fußnote 1.

- KUHN W.: Kolloid-Z. **62** (1933) 269; **68** (1934) 2.  
LAMB H.: Lehrbuch der Hydrodynamik, 2. deutsche Aufl. Leipzig 1931.  
LORENTZ H. A.: Abhandl. Theoret. Physik, Leipzig (1907).  
MEYER K. und MARK H.: Der Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe, Leipzig (1930).  
OSEEN C. W.: Archiv f. mat., astr. och fys. **6** (1910), **7** (1911), **9** (1930). —  
Neuere Methoden und Ergebnisse in der Hydrodynamik, Leipzig (1927).  
PRZIBAM K.: S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIa) **122** (1913) 1895; **123** (1914) 1205.  
STAUDINGER H.: Die hochmolekularen organ. Verbindungen, Berlin (1932).  
SAKURADA I.: Kolloid-Z. **64** (1933) 195.  
SMOLUCHOWSKI M. v.: Bull. intern. Acad. Sci. Cracovie, No. Ia (1911).  
TAYLOR G. I.: Proc. Roy. Soc. London (A) **103** (1923) 58.  
WHITEHEAD A. N.: Quart. Journ. of Mathem. (1888).