

A N G E W A N D T E C H E M I E

Ausgabe B • 19. Jahrgang • Nr. 9 • Seite 239–278 • September 1947

TECHNISCH-WIRTSCHAFTLICHER TEIL

CHEMISCHE TECHNIK · VERFAHRENSTECHNIK · APPARATEBAU

F o r t s e t z u n g d e r Z e i t s c h r i f t „D i e C h e m i s c h e T e c h n i k“

Organ der Gesellschaft Deutscher Chemiker in der britischen Zone und der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Hessen

Qualitative Lösungsmechanik

II. Hydrodynamische Wirkung molekularer Kräfte bei kapillaren Vorgängen an löslichen Flüssigkeitspaaren*)

Von Dr. phil. habil. H. JEBSEN-MARWEDEL, Gelsenkirchen

Mitteilung aus dem Laboratorium der Deutschen Libbey-Owens-Gesellschaft für maschinelle Glasherstellung A.-G. in Gelsenkirchen-Rothausen

An lösbarer Flüssigkeitspaaren wird qualitativ gezeigt, daß sie langsam durch Diffusion oder beschleunigt über die Auslösung einer Strömungsmechanik durch Molekularkräfte ineinander aufgehen: Der Lösung geht eine kapillare Verteilungsform voraus, wenn die Ausbreitung durch Adhäsion rascher verläuft als die molekulare Diffusion. Dies ist der Fall, wenn starke Unterschiede in der Oberflächenspannung vorliegen und (oder) wenn eine hohe Diffusionsträgheit (Viskosität) vorhanden ist wie bei Glasschmelzen. Die kapillare Verteilungsform bleibt nicht auf die Oberfläche beschränkt, sondern dringt in Form von „Aufspaltungen“ ins Flüssigkeitsinnere und bildet den Anlaß zu hydrodynamischen Vorgängen, die durch Molekularkräfte gesteuert werden und für den Homogenisierungsvorgang von Bedeutung sind

Durch Löslichkeitsvorgänge chemisch bedingte Strömungen in Flüssigkeiten sind wenig oder gar nicht bekannt. Strömungsvorgänge werden ausgelöst durch die Einwirkung einer Kraft, derzufolge ein Zustand geringster freier Energie durch innere Substanzverlagerung erreicht werden kann. Aber auch Molekularkräfte können Strömungen verursachen. Sie nehmen unter besonderen Umständen erhebliche Intensität an, sind von maßgeblichem Einfluß auf Lösungsvorgänge, bleiben keineswegs auf einen engen Bereich beschränkt und sind daher von praktischer Bedeutung.

Einstoffsysteem und Zweistoffsysteem flüssig/fest

Die einfachste Form der Substanzverlagerung in einer Flüssigkeit durch Molekularkräfte besteht in der Abrundung eines Raumeils zur Tropfenform durch Oberflächenspannung (Beispiel im Zeitlupentempo: Verschmelzen der Bruchstelle eines Glasstabes in der Bunsenflamme zur runden Kuppe). Unterliegt eine Flüssigkeit von niedriger Oberflächenspannung den molekularen Anziehungskräften z. B. einer benachbarten festen Wand, so übt diese eine tangentiale Zugkraft auf die Oberfläche der Flüssigkeit aus, führt eine Substanzverlagerung im Sinne der Ausbildung eines konkav gekrümmten Meniskus herbei und überzieht sich mit einer Haut der Flüssigkeit. Die gleiche Kapillaritätswirkung führt zum Aufsteigen von Flüssigkeiten in Porenräume. Dabei auftretende Strömungssysteme hat R. E. Liesegang¹⁾ in anschaulicher Weise durch Farbtransporte verfolgt; sie sind schon sehr beträchtlich. Diese hydrodynamischen Folgen von Molekularkräften klingen erst ab und gelangen zur Ruhe, wenn Gleichgewicht hergestellt ist. Sie lassen sich durch Eintrocknen fixieren.

An der Grenze zwischen Ein- und Zweistoffsysteem spielt sich ein Vorgang bei der brennenden Kerze ab²⁾. Die Oberflächenspannung geschmolzenen Paraffins nimmt mit steigender Temperatur ab; in der Nähe des Doctes hat die Flüssigkeit demzufolge das Bestreben, sich über ihre Unterlage auszubreiten. Die Molekularkräfte setzen sich also in Bewegung um: Rußteilchen, die im Paraffinbad schwimmen, schießen zentrifugal an den Rand, um langsam an den Ausgangspunkt zurückzukehren, Bild 1, und

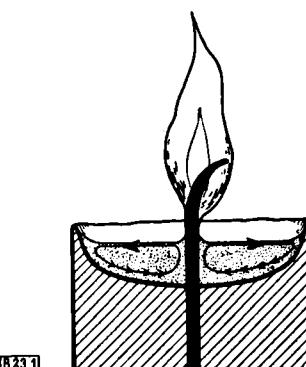


Bild 1
Transport durch Oberflächenkräfte im Paraffinbad einer brennenden Kerze

das Spiel zu wiederholen. (Die gleichgerichtete Thermoströmung spielt dabei nur eine untergeordnete Rolle.)

Zweistoffsysteem flüssig/flüssig. (Unlöslich)

Ein Transportvorgang beträchtlichen Ausmaßes unter zwei Flüssigkeiten tritt durch Molekularkräfte dann ein, wenn ein Tropfen A sich auf der Flüssigkeit B ausbreitet, weil er über geringere Oberflächenspannung verfügt als diese.

1 Grammol Ölsäure (282 g) breite sich auf Wasser mit einer ständigen Energie von 31 dyn/cm aus, bis sie eine Fläche von 360000 m² bedeckt. Weiter geht es nicht, denn die Dicke einer Molekelschicht kann nicht unterschritten werden. Der Vorgang kommt zum Stillstand, nachdem immerhin schon die Arbeit von 1400 mkg geleistet wurde³⁾, allerdings in einer wenig faßlichen Form. Eine Löslichkeit ist nicht vorhanden; infolgedessen bleibt die Grenzfläche des Flüssigkeitspaars, abgesehen von einer gewissen dipolaren Orientierung der Molekel (Langmuir-Schicht), im wesentlichen unbeteiligt.

Anders muß sich der Vorgang abwickeln, wenn mit der Vereinigung des Flüssigkeitspaars eine Lösung verbunden ist, durch die ein Verzehr des sich ausbreitenden Molekelschwarmes stattfindet.

Lösliches Flüssigkeitspaar

An der Grenzfläche von zwei lösbarer Flüssigkeiten setzt augenblicklich ein Diffusionsstrom von der einen in die andere ein. Sie

*) A. Marcelin: Oberflächenlösungen. — Dt. Ausgabe von Wo. Ostwald. Leipzig 1933.
*) H. Jebson-Marwedel:
a) Schlieren im Glas. Sprechsaal Keramik usw. 75, Nr. 29/38 [1942].
b) Grenzflächenkräfte als Prinzip des Schlierenschwundes in flüssigen Gläsern. — Glastechn. Ber. 21, 57 [1943], besonders Text zu Abb. 8.
c) Einblick in den Mechanismus des Einschmelzens von Gläsern: Kapillarität als treibende Kraft. — Glastechn. Ber. im Erscheinen begriffen.
d) Qualitative Lösungsmechanik, Teil I, diese Z. 19, 186/90 [1947].

* I. Teil: Kapillare Wirkung auf Anordnung und Schwund von Schlieren im Glas, diese Ztschr. 29, 186/90 [1947].
1) R. E. Liesegang, Glastechn. Ber. 21, 230 [1943].
2) Auf dieses Beispiel machte mich in dankenswerter Weise L. Prandtl aufmerksam.

durchdringen sich aber mit sehr unterschiedlicher Geschwindigkeit, z. T. in Abhängigkeit von der Zähigkeit (inneren Reibung). So kann der Fall eintreten, daß der Tropfen einer Flüssigkeit, auch wenn er in einer anderen löslich ist, unverändert erhalten bleibt, als ob er chemisch unabhängig sei von seiner Umgebung, Bild 2. In diesem Fall, den man bei Glasschmelzen antrifft, kann u. U. die Ausbreitung durch Kapillarität von der Oberfläche her viel rascher erfolgen als die molekulare Diffusion und wird dadurch vorübergehend bestimmt für den Aufbau des Flüssigkeitspaars.

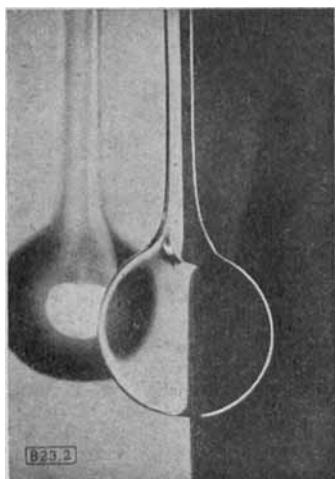


Bild 2
Glastropfen innerhalb einer Glasschmelze:
Beispiel für die Beharrlichkeit von Grenzflächen unter löslichen Flüssigkeitspaaren
Vergr. 1/4

Glasschmelzflüsse, die den Ausgangspunkt dieser Betrachtungen bildeten, homogenisieren besonders schwer, indem die Grenzflächen unterschiedlicher Raumteile noch lange als Diskontinuum erhalten bleiben. Darum sind Gläser dauernd von Schlieren durchsetzt^{4a)}, die bei normalen Flüssigkeiten nur ein kurzelbiges Durchgangsstadium bilden.

In Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen

ließ sich durch mikroskopische Beobachtungen nachweisen, daß diejenigen Raumteile hinsichtlich ihres Verzehrs durch die Umgebung, d. h. also der Homogenisierung, im Vorteil sind, deren Substanz über eine geringere Oberflächenspannung verfügt, denn sie „benetzen“ ihre Nachbarn vom ersten Augenblick der Berührung an durch Adhäsion in Form kriechender Härte mit wesentlich erhöhter, also für den Schwund durch Diffusion besonders wirksamer spezifischer Oberfläche^{4b,c)}, Bild 3.

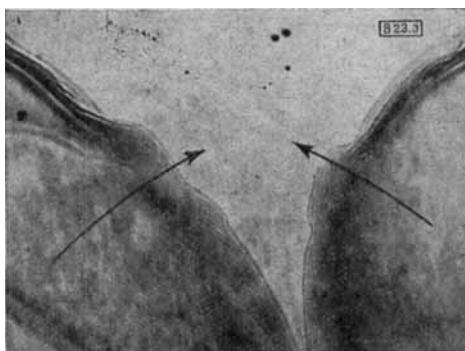


Bild 3
Schlierenhäutchen eines Glases mit geringerer Oberflächenspannung „überfluten“ ein Glas mit höherer Oberflächenspannung. Dicke 55 μ, Geschwindigkeit 0,2 bis 0,4 mm/min bei 1000°C
Vergr. 25fach

Die Profilierung der Raumteile wird also (vom Zeitpunkt der Angrenzung gegen Gase als dritter Phase her) u. U. durch Molekularkräfte vorausbestimmt und nachträglich in die Schmelze einbezogen. Sie wirkt sich dann durch ihre Beharrlichkeit so nachhaltig auf den Homogenisierungsvorgang aus, daß auch der industrielle Glasschmelzprozeß davon betroffen wird. Die durch Diffusion verzehrten Filme saugen durch Kapillarität weitere Substanz nach. Sie werden auf diese Weise als Folge einer Mikroströmungsmechanik abgebaut, die der submikroskopischen Diffusion vorangeht^{4d)}.

Aufspaltung

Als entscheidend ist der Umstand anzusehen, daß sowohl der Wellenkopf als auch die Begegnungsstelle der Einflußbereiche

zweier Oberflächenhüllen sich grundsätzlich verschieden verhalten können, je nachdem, ob es sich um Flüssigkeitsteile handelt, die in ihrer Unterlage löslich sind oder nicht. Im letzteren Falle verbinden sich die beiden, von verschiedenen Ausbreitungszentren genährten Filme narbenlos an der Stoßstelle und es hat dabei sein Bewenden, wenn eine durchgehende Haut erzeugt wurde, Bild 4. Im erstenen Falle dagegen werden sie unter bestimmten

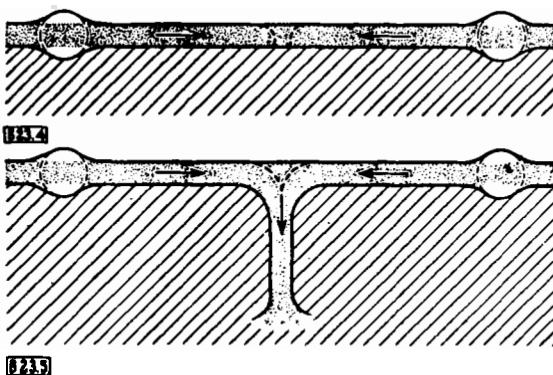
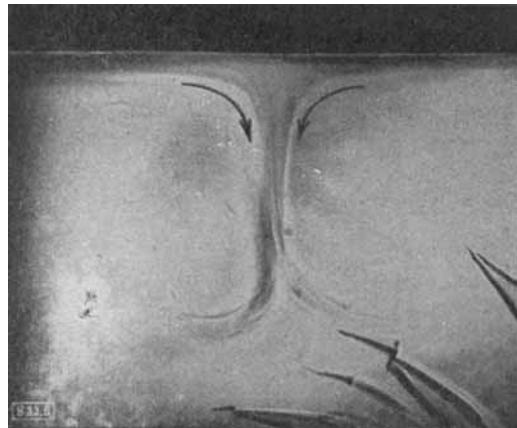


Bild 4 (oben)
Die Adhäsionsschicht einer nicht lösbarer Flüssigkeit verwächst an der Begegnungsstelle zu einer Einheit. Die Unterlage bleibt intakt
Bild 5 (darunter)

Die Adhäsionsschicht einer lösbarer Flüssigkeit erleidet u. U. eine Ablenkung ins Innere, nimmt eine „Aufspaltung“ der Grundmasse vor und wird erst über eine kapillare Mechanik durch Diffusion gelöst (schematisiert)

Voraussetzungen, d. h. wenn von den Molekularkräften des Stoffes B sowieso schon ein ausreichend starker Zug ins Innere ausgeht, hydrodynamisch abgelenkt und nehmen eine Aufspaltung der Grundmasse vor, Bild 5. Dieser Umstand trat an Präparaten von Glasschmelzen, die sich wie Flüssigkeiten im Zeitlupentempo verhalten, eindeutig hervor, Bild 6^{4b,d)}.



Schnitt durch die untere Bildkante von Bild 3: Die Schlierenhäute wickeln sich an der Begegnungsstelle strömungsmechanisch ins Glasinnere ab. (Am unteren Bildrand bajonettförmige Sprünge von der unteren Präparatkante.)
Vergr. 30fach

Der gleiche Vorgang — spontane Vergrößerung der spezifischen Diffusionsbasis — spielt sich auch im Anfang der Mischung mancher anderen Flüssigkeitspaare ab, jedoch entzieht er sich normalerweise der Wahrnehmung und erscheint deswegen praktisch bedeutungslos. Sein experimenteller Nachweis bestätigt qualitativ die Bedeutung der Molekularkräfte (d. h. der Materialkonstanten „Oberflächenspannung“) für die Mechanik des Mischprozesses im hydrodynamischen Sinn bei gewissen sonst träge homogenisierenden Flüssigkeitspaaren.

Schichtungen mit umgekehrter Lage von spezifischem Gewicht und Oberflächenspannung

Wenn man eine Kupfersulfatlösung vorsichtig mit Wasser überschichtet, so lagert sich dieses in scharfbegrenzter Schicht auf dem Vitriolbad ab. Erst langsam führt der Diffusionsstrom

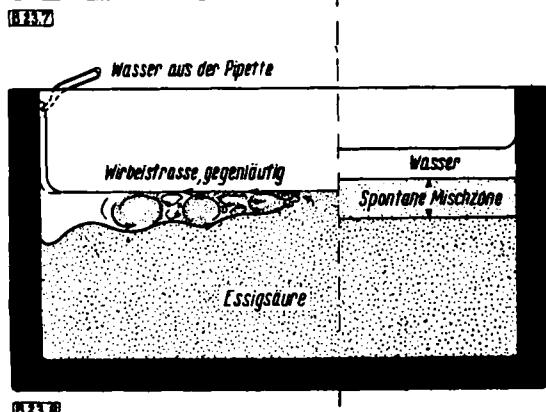
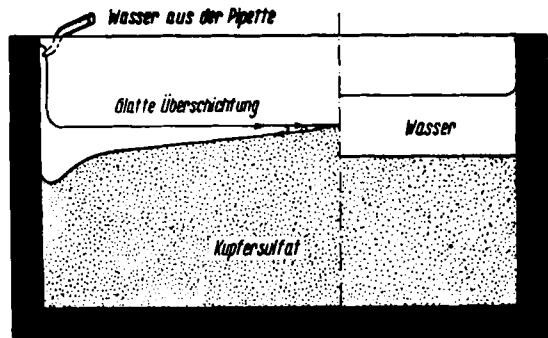


Bild 7 (oben)
Glatte Übersichtung von Kupfersulfat mit Wasser
Bild 8 (darunter)

Spontane Homogenisierung als Arbeitsleistung von Molekularkräften (Kapillarität). Übersichtung eines Flüssigkeitspaares, dessen spezifische Gewichte umgekehrt liegen wie seine Oberflächenspannungen

zu einem Verschwinden des Diskontinuums, Bild 7. Dieses System bewahrt aber nur deshalb Ruhe, weil zwei Bedingungen erfüllt sind:

1. Die Kupfersulfatlösung ist der spezifisch schwerere Teil,
2. das Wasser hat die geringere Oberflächenspannung.

Flüssigkeiten mit geringerer Oberflächenspannung streben aus molekularen Gründen sowieso an die Oberfläche^{4d}). Das System des Flüssigkeitspaares befindet sich also energetisch im Gleichgewicht. Aber das muß nicht immer so sein.

Wenn man es so einrichtet, daß die spezifisch schwerere Lösung eine ausreichend geringere Oberflächenspannung hat als das Wasser, so wird sie sich keineswegs damit abfinden, „unten“ zu bleiben; sie wird vielmehr das Wasser einzuhüllen trachten. Es müssen die Molekularkräfte zum Kampf gegen die Schwere antreten und irgendeinen Aufruhr herbeiführen.

Wir stellen also einmal ein Flüssigkeitspaar zusammen, das folgende Bedingung erfüllt:

1. Es muß ineinander lösbar sein,
2. der spezifisch schwerere Teil soll über die geringere Oberflächenspannung verfügen,

Tabelle 1

Eigenschaftswerte der Flüssigkeitspaire Wasser/Eisessig und Wasser/Glycerin

	Spez. Gewicht g/cm³	Differenz	Oberflächen- spannung dyn/cm	Differenz dyn/cm	Angleichung des spez. Gewichtes
Wasser	0,9983	0,0677	72,5	49,04	An Eisessig: 9,3% NaCl-Lösung Oberflächenspannung 76,4 dyn/cm
Eisessig	1,0660		23,46		An Mischung: Eisessig mit Glycerin 37,5 62,5 Vol.-% 39,9 76,7 Gew.-% 25% NaCl-Lösung Oberflächenspannung 83,3 dyn/cm
Wasser	0,9983	0,2297	72,5	8,15	
Glycerin	1,2280		64,35		

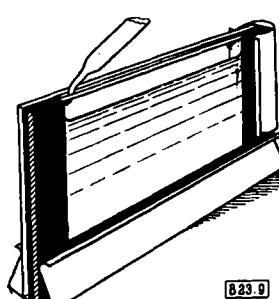
3. die Differenz des spezifischen Gewichtes soll nicht allzu groß sein,

4. die Viskosität beider soll zunächst auch nicht stark unterschiedlich sein.

Die Bedingungen 1, 3, 4 entsprechen denjenigen bei der Glasschmelze. Erschwerend, aber zugleich entscheidend für die Demonstration ist die zweite Bedingung. Sie bringt das „Leben“ in den Vorgang, durch den er seinen Mechanismus offenbart. Leider gibt es nur sehr wenig geeignete Flüssigkeitspaire, die diese Bedingung erfüllen. Als bestes hat sich Wasser und Essigsäure (Eisessig) (mit Glycerin) herausgestellt, Tabelle 1.

„Zweidimensionale“ Versuchsanordnung

Aus demonstrativen Gründen wurde ein sehr schmaler Trog von nur 2,37 mm Breite aus Fensterglasplatten durch Zwischenlage einer U-förmigen Gummischablone gebildet, Bild 9. In diesen



Trog wird (des besseren Vergleichs wegen durch Methylenblau oder Fuchsinrot angefärbter) Eisessig mit Hilfe einer Pipette eingefüllt. Danach läßt man an einem der beiden Ränder Wasser aus einer kapillar ausgezogenen Pipette nachlaufen. Dem spezi-

Bild 9

Küvette, durch die der Strömungsvorgang gezwungen wird, sich bevorzugt zweidimensional abzuspielen

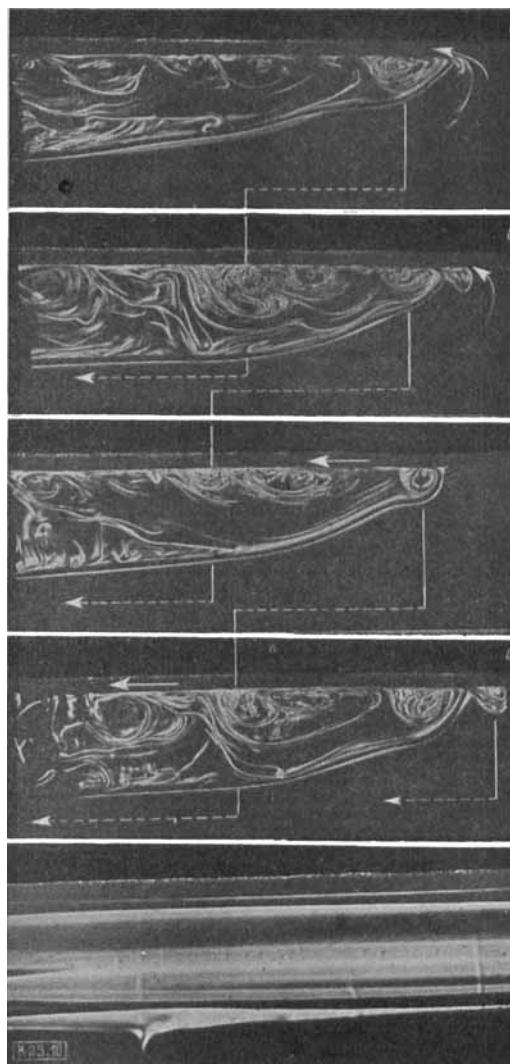


Bild 10

Bildfolge der Einzelheit aus Bild 8: In rhythmischen Abständen wiederholt sich die Einstülzung des Flüssigkeitsskeles, Teilbilder a bis d, durch Molekularkräfte. Die Wirbelbildungen übertragen sowohl Energie als auch Substanz von der Oberfläche her nach hinten unten. Zuletzt hinterbleibt eine praktisch homogene Mischungsschicht, Teilbild e)
M = 1 : 1,5

fischen Gewicht nach gehört das Wasser über die Essigsäure. Es schiebt sich also als farbloser Keil über die blaue Unterlage. Diese strebt aber aus Gründen der Adhäsion an, ihrerseits das Wasser zu umhüllen. Sie stellt sich seiner Ausbreitung sozusagen in den Weg. Sie klettert momentan an der Keilspitze der vordringenden Welle hoch und schießt über das Wasser, und zwar entgegengesetzt zu dessen Ausbreitungsrichtung. Das Wasser, begierig, die Essigsäure in Lösung aufzunehmen, verleiht sie sich von oben her in Form bläulicher Schlieren ein, die es aufspalten. Das Wasser ist durch das ständige Hindernis Essigsäure darin gehemmt, weiter vorzudringen und die wegen des geringeren spezifischen Gewichtes angestrebte Schichtung vorzunehmen. Es ringen die Molekularkräfte so deutlich mit dem Gesetz der Schwere, daß der sich vorwärts arbeitende Wasserkeil anfangs zu pulsieren beginnt, sich an der Spitze staut, unformig dick wird und einer hydrodynamischen Durchwirbelung ausgesetzt ist, dessen Drehungssinn der Ausbreitungsrichtung entgegengesetzt verläuft. Es macht sogar den Eindruck, als ob bisweilen der Grenzwert laminarer Strömung überschritten wird und örtlich Turbulenz eintritt. Der Vorgang klingt erst langsam, nach Stunden ganz ab, Bild 8 und 10. Dieses lebhafte Pulsieren, die Stauwirkung und die Durchwirbelung mit einer Reihe von hydrodynamisch geordneten Strudeln, ähnlich einer sogenannten „Wirbelstraße“ hält eine längere Zeit lang an. Ihren Antrieb bildet die Kapillarität in Verbindung mit dem Verzehr durch Lösung im Sinne der Ausbreitung durch Strömungsfäden⁶. Die kapillaren Einbruchstellen, bei denen die intensive Vereinigung von der Oberfläche ihren Ausgang nimmt, sind in einer Reihe von Bildern unschwer aufzufinden, Bild 11.

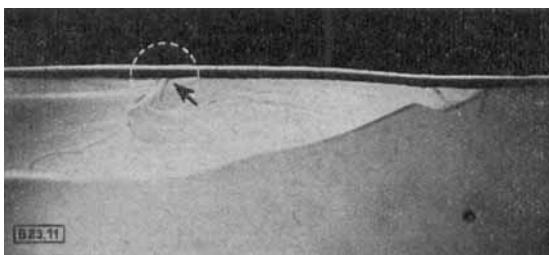


Bild 11
Einsaugen kapillarer Strömungsfäden von der Oberfläche her
Vergr. 1/8
Aufnahme: van Heekern

Schließlich gelangt der Wasserkeil doch an das andere Ende der Küvette. Er hat sich regelrecht durchkämpft. Damit hört der Impuls auf; das System gelangt zur Ruhe. Es lagert sich aber diesmal über die Essigsäure eine breite Schicht, die ehemalige Wirbelstraße, als völlig homogene Mischung, unterhalb welcher sich die Essigsäure befindet, oberhalb derselben aber bei ausreichendem Zufluß klares Wasser ruhen bleibt⁷). Diese Schicht hat vom ersten Augenblick bis zum letzten eine Höhe von 7 mm, Bild 12, entsteht also scheinbar als Ergebnis eines energetischen Gleichgewichtes zwischen spezifischem Gewicht und Kapillarität. Das Vor- dringen der Schicht in einer zu diesem Zweck kalibrierten Kuvette von ausreichender Länge (28 cm) läßt sich ganz einfach mit der

⁶) Diese und folgende Aufnahmen (außer Bild 19) wurden am bewegten Objekt unter Anwendung der Toeplerschen Schlierenmethode (H. Schardin: Die Schlierenmethoden und ihre Anwendung. Ergebn. d. exakt. Naturwiss. Bd. XX, Springer, Berlin) vorgenommen. Die Ausrüstung dazu wurde in dankenswerter Weise von der Firma E. Leitz, Optische Werke Wetzel, zusammengestellt. Ich verdanke Herrn Kisselbach in Fa. Leitz, daß diese instruktiven Bildfolgen unter Anwendung der Leica mit einer Spezialoptik zustande kamen.

⁷) Das Experiment ist außerordentlich demonstrativ und gestattet eine unmittelbare Projektion auf die Leinwand. Es spielt sich noch wirkungsvoller ab, wenn der Essigsäure ein paar Tropfen Ferriammoniumsulfat zugegeben werden und dem Wasser einige Tropfen Ferrocyanatkali. Jetzt mischen sich zwei farblose Flüssigkeiten. Nur ihr Mischungsbereich färbt sich durch die bekannte Berlinerblau-Reaktion, und zwar vermitteln sowohl der Ort als auch die Tiefe des Auftretens der Farbe einen unmittelbaren Eindruck von dem durch Molekularkräfte gewaltsam, aber spontan herbeigeführten, energetischen Mechanismus und seinem Diffusionserfolg. Man kann förmlich verfolgen, wie der erste Wirbel nicht nur seine Energie, sondern mit ihr zugleich Substanz an seine Nachbarn überträgt. Mitunter liegen vier Wirbel hintereinander, von denen der erste tiefblau, der letzte noch gar nicht gefärbt ist.

⁸) Abgesehen von der äußerlichen Ähnlichkeit des Gebildes mit peristaltischen Bewegungen beim Freibergang eines tierischen Organismus, bei dem sogar die maulförmige Öffnung, die „Schnauze“ nicht fehlt, ist man lebhaft in Versuchung, hier überhaupt an den Ablauf einer Art anorganischen „Lebensprozesses“ zu denken. Frei von äußeren Einflüssen findet hier primär die Aufnahme einer Substanz durch eine andere statt, die sich in Bewegung (und Wärmetönung) umsetzt, und zwar mit Hilfe eines ausschließlich von molekularen Kräften gesteuerten grob-sichtbaren Mechanismus, der seine Tätigkeit einstellt, wenn eine gewisse Sättigung erfolgt ist und der Energiefot eintritt.

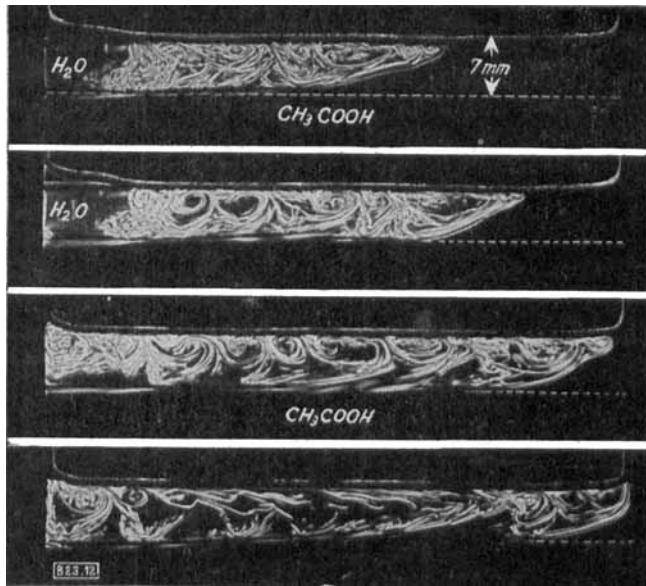


Bild 12
Vorwärtsdringende 7 mm dicke Mischungsschicht, deren Lösungsvorgang sich spontan nach dem Verlauf des Bildes 8 vollzieht
 $M = 1 : 1$

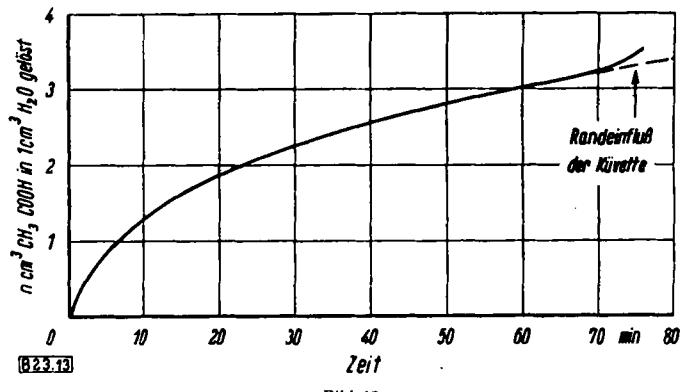


Bild 13
Verlauf der spontanen Lösung von Essigsäure in 1 cm³ Wasser

Stoppuhr in der Hand verfolgen. Da die räumlichen Dimensionen bekannt sind, läßt sich leicht ermitteln, daß 1 cm³ Wasser 60 min benötigt, um 3 cm³ CH₃COOH „hydrodynamisch“ in Lösung zu nehmen und in dieser Zeit die zum Umlauf erforderliche Energie langsam nachlassend aufzubringen, Bild 13.

Sobald eine bestimmte Konzentration und mit ihr eine Angleichung der Molekularkräfte erzielt ist, die die Schwerkraft nicht mehr überwinden, schlängt die Umwälzung ein.

Die spontane Mischungszone zwischen Wasser und Essigsäure ist der unmittelbare Ausdruck für die homogenisierende Arbeitsleistung, die von reinen Molekularkräften ausgegangen ist. Ob und wie weit sie der Wärmetönung äquivalent ist, die dabei durch Lösung auftritt, bleibe weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Trifft man die Anordnung so, daß das Wasser nicht vom Küvettenrand her überschichtet, sondern als Tropfen auf die Mitte der Oberfläche aufgesetzt wird, so tritt von beiden Seiten her eine lebhafte Durchwirbelung unter Verzehr von CH₃COOH, Bild 14, ein, die bei ausreichend symmetrischer Ausbildung, Bild 15, die gleiche kapillare Spaltfläche in Erscheinung treten läßt, die in Bild 6 am Glase beobachtet worden war und den Anstoß zu dieser Untersuchung gab.

Schließlich läßt sich das Einsaugen der Flüssigkeit mit der kleineren Oberflächenspannung in die Peripherie der Flüssigkeitsbereiche mit der größeren Oberflächenspannung an dem gleichen Flüssigkeitspaar auch noch anders darstellen.

Man breite eine dünne Schicht ungefärbter Essigsäure auf einer ebenen oder nur schwach konkav gewölbten Unterlage aus und läßt in ihrer Mitte einen schwachen Strom blaugefärbten Wassers aus einer Kapillare einströmen. Diese, zunächst wie ein Öltropfen schwimmende Wasserinsel, bekommt sofort an ihrer

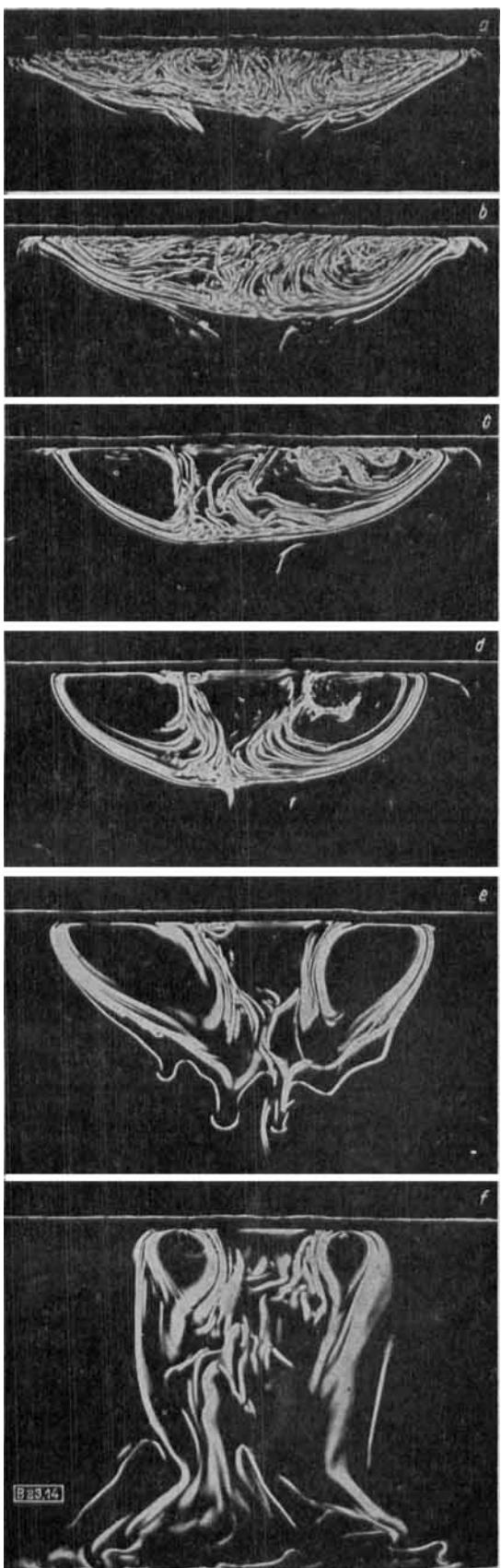


Bild 14
Bildfolge eines Wassertropfens auf Essigsäure. Lösungsprozeß durch symmetrische Durchwirbelung beider Seiten
 $M = 1:2$
Zeitdauer: etwa 3 min

Peripherie zahllose Einbrüche von Schlierenfäden eindringender Essigsäure. Vorübergehend tritt ein ornamentales Gebilde auf, mit vielen konvexen Flächenelementen auf seiten des Wassers, konkaven auf seiten der Essigsäure, Bild 16. Durch das Einsaugen der Essigsäure findet ein lebhafter Strömungswechsel statt. Im Innern sammeln sich radial verlaufende Schlieren, analog dem Fall beim Glasschmelzfluß^{a)}. Der Tropfen weitet sich aus,

^az. B. Glastechn. Ber. 21, 63 (1943), Abb. 14.

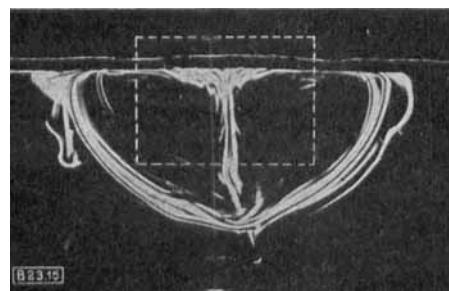


Bild 15
Ausbildung einer Spaltfläche im schwimmenden Wassertropfen, analog Bild 6
 $M = 1:2$

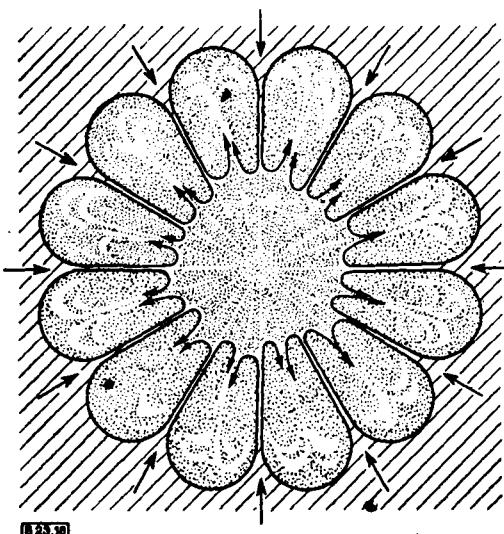


Bild 16
Tropfen (gefärbten) Wassers auf Essigsäure saugt dieselbe an zahlreichen kapillaren Einbruchstellen von der Peripherie her ein und weitet sich durch strömungsmechanische Sättigung aus (schematisch)

bis er schließlich die ganze Fläche bedeckt und in diesem Augenblick den Randwinkel der Benetzung ruckartig ändert.

Ausschaltung der Schwerkraft

Durch „Beschweren“ des Wassers mit 9% Kochsalz^{b)}, welches das Verhalten der Essigsäure nicht stört und die Oberflächenspannung des Wassers nur wenig (von 72,5 dyn/cm auf 83 dyn/cm) verändert, kann man die spezifischen Gewichte beider Flüssigkeiten weitgehend aneinander angleichen und den Anteil der Schwerkraft im Kräftespiel auf ein Minimum senken. Dadurch wird das Beispiel zugleich den Vorgängen an der Glasschmelze adäquater und allgemeingültiger.

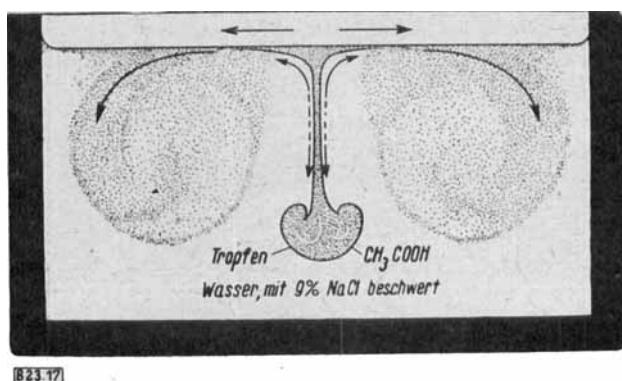


Bild 17
Schema der spontanen Homogenisierung durch Kapillarkräfte am langsam sinkenden Tropfen

Wird jetzt ein Tropfen gefärbter CH_3COOH auf das Wasser gegeben, so schwebt sein Massiv zunächst an der Oberfläche oder schnürt sich langsam sinkend von ihr ab, Bild 17. Die Adhäsionskräfte entzießen ihm aber sofort wieder Substanz nach bilden

^b Vgl. Tabelle I: Es hat keinen Zweck, genauere Zahlen anzugeben, da sie von der Temperatur der Flüssigkeit abhängen und dem Zusatz an Farbstoff. Eine genaue Abstimmung ist empirisch leicht zu finden.

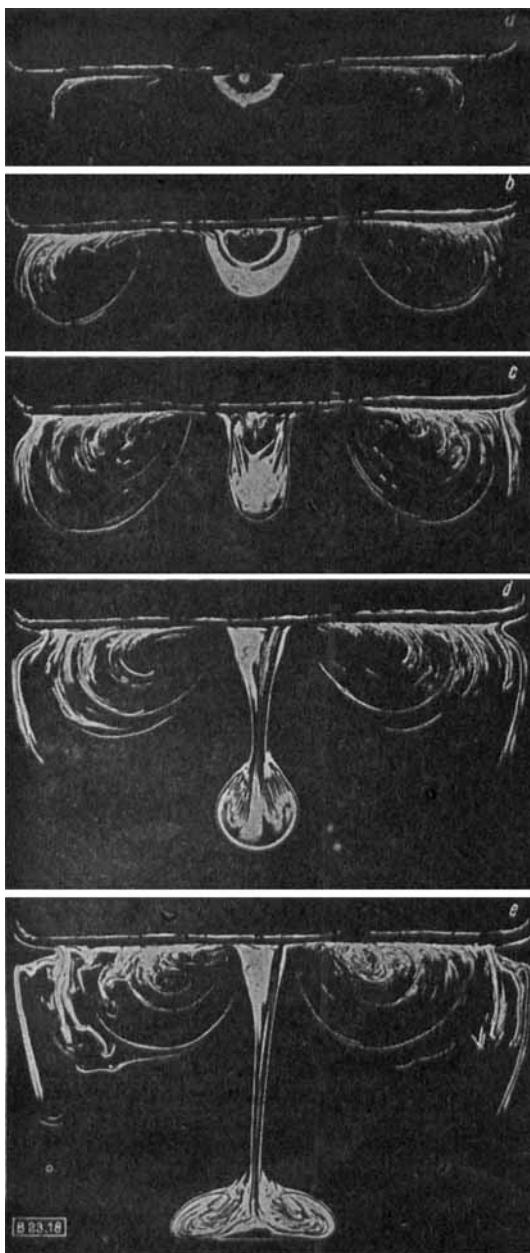


Bild 18

Bildfolge der wachsenden Wirbelbildungen seitlich des Schlierenraumteils. Die kapillaren Schlierenfäden verlaufen sich im Flüssigkeitsmassiv
M = 1 : 1

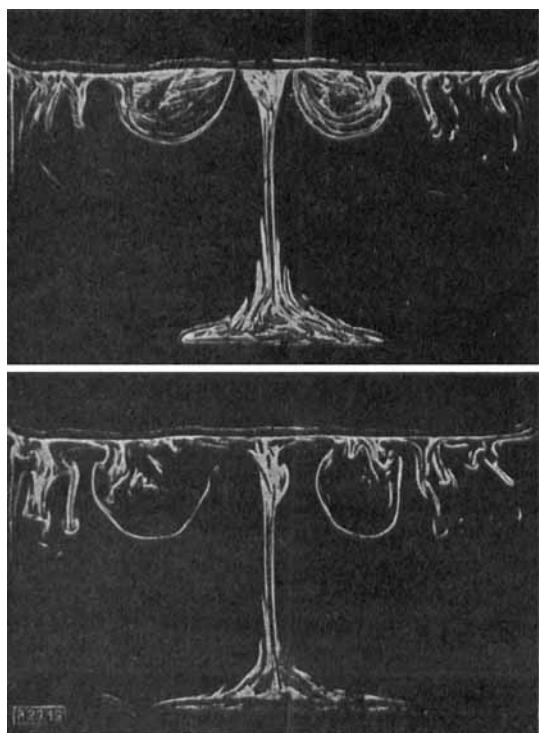


Bild 20

Bildfolge des sinkenden Tropfens unter Verzicht auf die Schlierenblende. Die spontanen Homogenisierungsbereiche verraten sich nicht durch kapillare Strömungsfäden wie bei den Schlierenbildern, sondern durch das Anwachsen der durch Anfärbung sichtbaren lungenglüffelförmigen Homogenisierungsbereiche

M = 1 : 1

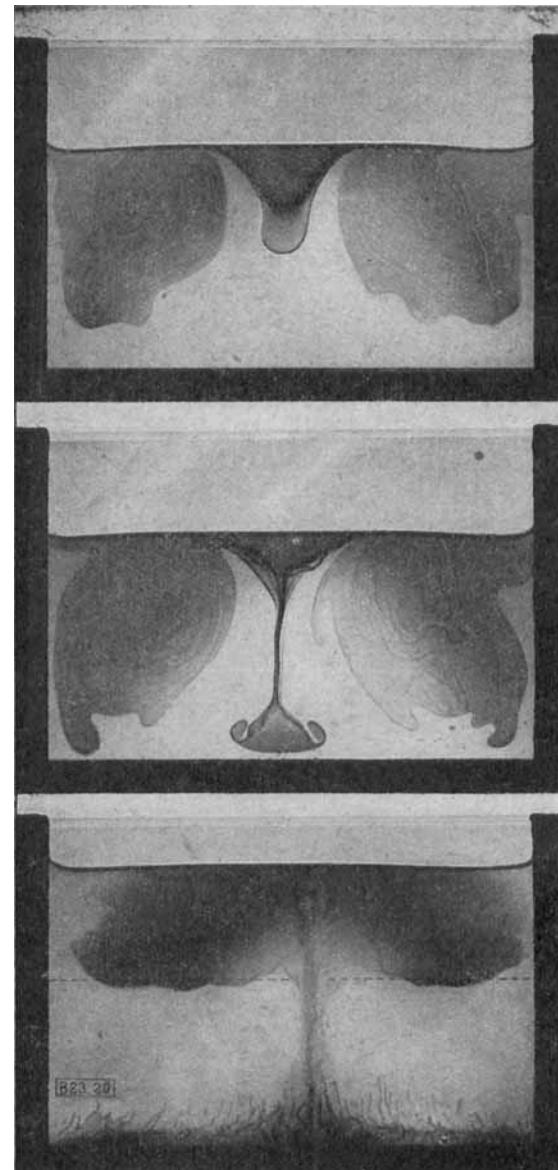
Aufnahmen: van Heekern, Essen, mit „Leica“. Hintergrund durch Retusche leicht aufgehellt

Bild 19 (links nebenstehend)

Aus den Wirbelbereichen gehen Homogenitätsbereiche in Form abgeschlossener „Höfe“ hervor, deren Struktur identisch ist mit dem späteren „Regenphänomen“ (Bild 23)
M = 1 : 1

Seiten und erzeugen ohne weiteres Zutun kräftig wachsende Wirbelbildungen, in deren Verlauf der Oberfläche primär Strömungsfäden entzogen und sekundär in Lösung gebracht werden, Bild 18 und 19. Der Tropfen selbst hängt gewissermaßen an einem Faden, der, solange er noch in der Oberfläche verankert ist, lebhaft nach beiden Seiten abgesponnen wird. Bisweilen ist der Substanzerzehr durch die Horizontalkomponente (Adhäsion) größer als die Zugkraft nach unten; dann kann es sich ereignen, daß er zusammenschrumpft, weil sein Inhalt sich nach oben in den kapillaren Schlauch des Fadens ergießt, von den Oberflächenkräften ergriffen, abgeholt und erst in Form von Strömungsfäden der Wirbelbildung, also an ganz anderer Stelle, abgebaut wird, als da; wo sich das Massiv befindet¹⁰.

Da auch Glycerin über die Eigenschaft verfügt, neben einem höheren spezifischen Gewicht eine geringere Oberflächenspannung als Wasser zu haben und in ihm löslich zu sein, zugleich aber sehr viel zäher ist als Essigsäure, kann man dieser durch Beimischung von Glycerin eine Viskositäts-, „Bremse“ anlegen und den Vorgang bei entsprechender Abstimmung der Kochsalzlösung auf das spezifische Gewicht des Gemisches zu einem verlang-



¹⁰ In Übereinstimmung mit Glastechn. Ber. 2x, 61 [1943], Abb. 9.

samten Ablauf bringen¹⁾). Durch andere Alkohole erfolgt eine wesentliche Intensivierung des Vorganges.

Jetzt wird auch verständlich, warum das spezifische Gewicht der Flüssigkeitspaare nicht allzu verschieden sein soll. Dann reichen nämlich schon viel geringere motorische Kräfte aus, um zum Anlaß einer kapillaren Verteilungsform zu werden, denn sie brauchen keine Umschichtung mehr herbeizuführen. Ihre hydrodynamische Wirkung bleibt bei hoher Viskosität zwar auf subtile Einzelheiten beschränkt, wie sie am Glase nachgewiesen werden konnten, aber die summarische Wirkung unzähliger winziger Einzelvorgänge kann eben beträchtlich zur Homogenisierungsleistung beitragen.

Wenn man bei der Gewinnung bildlicher Unterlagen auf die Sichtbarkeit der eigentlichen Schlieren in Form kapillarer Strömungsfäden, die sich durch andere Lichtbrechung auszeichnen, verzichtet, und statt dessen den durch Farbwirkung kenntlichen Diffusionsbereich registrieren läßt, ergibt sich Bild 20. Man erkennt deutlich die zwei lungenflügelförmig wachsenden Wirbel beiderseits des Schlierenzentrums. In ihnen hat sich, von den kapillaren Strömungsfäden ausgehend, die gelöste Substanz durch Diffusion auf einen noch immer abgeschlossenen Raum verteilt (dessen optische Abweichung von der Umgebung nicht mehr ausreicht, um von der Schlierenmethode erfaßt zu werden). Die spontane Homogenisierung ist also sehr viel weitergehend, als die reinen Schlierenbilder vermuten lassen. Schließlich breitet sich die spontane Mischungszone langsam als zusammenhängende Schicht aus. Von dem weiteren Verhalten des auf den Boden gesunkenen Tropfenmassivs wird noch zu sprechen sein.

Antrieb für den kapillaren Umlauf

Offensichtlich übertrifft in diesen Fällen die horizontale Substanzverteilung durch molekulare Adhäsion bei weitem eine vertikale durch Diffusion und Lösung. Dadurch sehen wir zunächst eine oberflächliche Schicht entstehen, die sich, wie bei unlöslichen Stoffen (Öl) rasch ausbreitet, aber im Gegensatz zu diesen abgebaut wird durch die vertikale Komponente des Eindringens in die Unterlage, Bild 21. Dieses Eindringen erfolgt ebenfalls schon

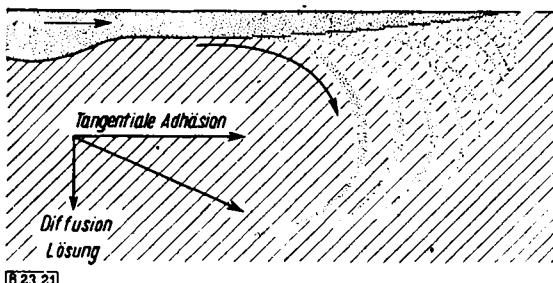


Bild 21
Kapillare Strömungsfäden als Resultierende aus tangentialer Adhäsion und vertikalem Lösungsbestreben („kapillare Sorption“) bauen die horizontale Schicht ab (schematisch)

unter dem Einfluß der Molekularkräfte, aber noch nicht in Form submikroskopischer Diffusion, sondern von sichtbar aufspaltenden Strömungsfäden, die erst ihrerseits, d. h. sekundär, wie die Bildreihen sehr schön erkennen lassen, durch Diffusion aufgelöst werden, durch diesen Verzehr die Strömung aufrechterhalten und neue Substanz aus der vertikalen Komponente ablenken¹²⁾. Infolgedessen stellt sich eine lebhafte Umlaubbewegung ein, von welcher auch die Unterlage ergriffen wird. Man kann sich unschwer vorstellen, daß die an der Grenzfläche der Strömungswirbel herrschende „Friction“ mitbestimmt wird durch die dipolare Ausrichtung der Molekel, die der Lösung vorangeht, Bild 22, und das ineinander greifen ihrer Wirkungsbereiche nach Art eines unendlich feingliedrigen Zahnrades. Man könnte die Resultierende aus der horizontalen Adhäsions- und der vertikalen Lösungskomponente in Bild 21 mit dem Begriff einer kapillaren Sorption identifizieren.

¹¹⁾ So sind auch die Bildreihen 16 u. 17 entstanden.

¹²⁾ Es gibt einen analogen Vorgang im Bereich der Biologie: Das Aufsteigen des Baumsaftes in den kapillaren Räumen des Holzgewebes würde nicht in so stetiger Form bis in große Höhen erfolgen, wenn nicht gleichzeitig auf der anderen Seite durch Verdunstung des Wassers an den großen Reaktionsoberflächen der Blätter ein Verzehr stattfände, der seinerseits den Vorgang in Fluß hält.

Bei dem bekannten Kampftanz auf Wasser entsteht die Bewegung ebenfalls durch eine Verzehrkomponente, nämlich die Sublimation der sich ausbreitenden monomolekularen Kampferschicht. Der Nachschub an Substanz führt zu beträchtlichen Kraftäußerungen (Kampferschiffchen, Kampfermühle usw.).

Damit handelt es sich im Grunde wieder einmal um den gleichen Mechanismus, wie er mikroskopisch am Glase festgestellt und als technisch bedeutsam erkannt wurde, nämlich um einen Lösungsvorgang, der nicht nur nicht unabhängig ist von kapillaren

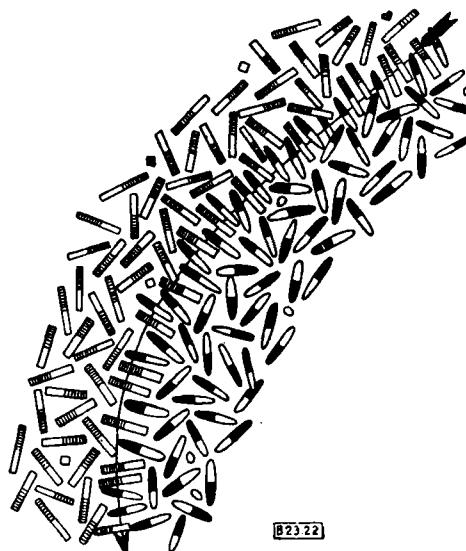


Bild 22
Dipolare Ausrichtung der Molekel an der Grenzfläche als Ursache der Friction (schematisch)
Nebenerscheinungen, also von Wirkungen der Oberflächenenergie, sondern u. U. geradezu von ihnen beherrscht wird.

Das „Regen“-Phänomen

Wenn die Differenz des spezifischen Gewichtes weit genug ausgeschaltet (< 0,05) und das Lösungsbestreben durch gesteigerte Viskosität (Glycerin) oder durch gegenseitige chemische Angleichung (partielle Einmischung des Partners) gedämpft wird, tritt die Adhäsion als primär ausformende Größe zurück. An der Grenzfläche einer vorsichtigen Überschichtung zeigt sich ein anderes Phänomen: Es findet eine gegenseitige Durchdringung in scheinbarer Tropfenform statt. Sie wurde bei der Überschichtung von Blutserum und 6%iger Kochsalzlösung beobachtet und als „Interaction“¹³⁾ bezeichnet, Bild 23. Es handelt sich dabei aber offenkundig nicht um ein spezifisches Phänomen des Blutserums und schon gar nicht um ein physiologisches. Es kann vielmehr unter

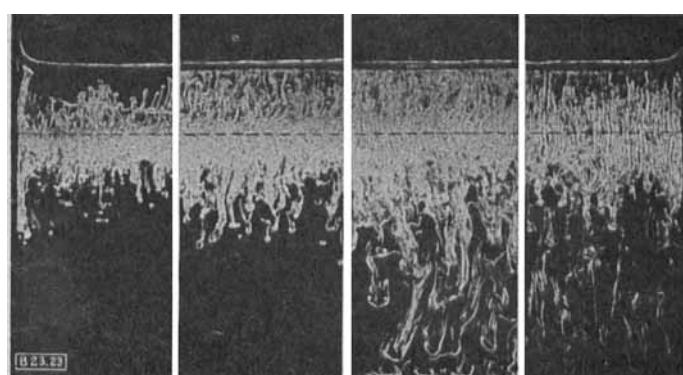


Bild 23
Bildfolge des von der Grenzfläche Blutserum/6%ige Kochsalzlösung ausgehenden Regenphänomens: Gegenseitige Durchdringung entgegen der Schwerkraft abwärts gerichtet. — Gestrichelt: Ursprüngliche Grenzfläche
M = 2 : 1

den genannten Bedingungen ohne weiteres an den hier behandelten Flüssigkeitspaaren hervorgerufen werden, und zwar sowohl aufwärts als auch abwärts gerichtet.

Der Vorgang scheint sich für das Auge so zu vollziehen, daß der u. U. farbige Stoff (z. B. das Blutserum) Oberflächenspannung = 45,4 dyn/cm oder Glycerin/Essigsäure) entgegen der Schwerkraft tropfenförmig in den Flüssigkeitspartner hinein „regnet“. In Wirklichkeit durchdringen sich die Flüssigkeiten gegenseitig in Form von Schlieren, und es handelt sich nicht um Tropfen der

¹³⁾ A. Wright, Proc. Roy. Soc. B, 92, 118 [1921]. — C. G. Schoneboom, A. 101, 531 [1922]. — N. R. Adams und G. Jessop, A. 108, 324 [1925]. — A. Wright, A. 112 [1926]. — N. K. Adams, A. 113, 478 [1927]. — A. Wright, A. 576 [1927]. — N. K. Adams, A. 118, 262 [1928].

Auf diese analogen Vorgänge wurde ich in dankenswerter Weise von W. Weyl, Glass Science, Pennsylvania State College, aufmerksam gemacht.

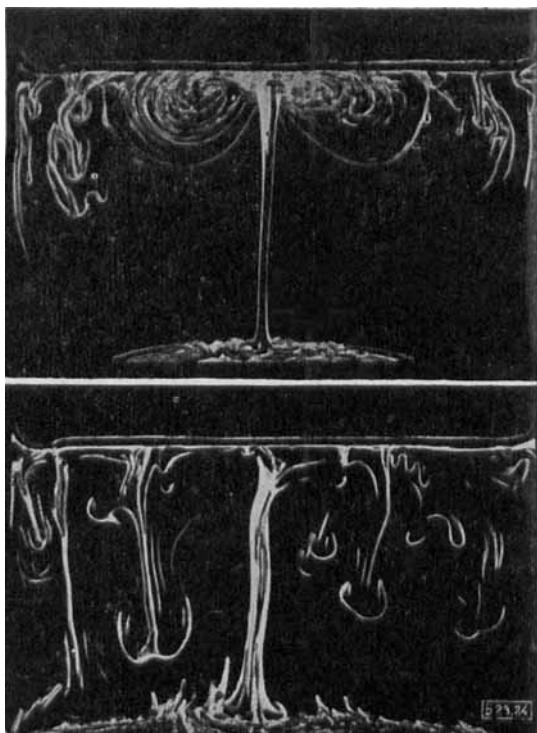


Bild 24
Aus der „normalen“ Einwirkung entstandenes Tropfenphänomen bei weitgehender Angleichung des spezifischen Gewichtes, aufwärts und abwärts gerichtet
 $M = 1:1$

Flüssigkeit mit der geringeren Oberflächenspannung, sondern offenbar um membranartige Hüllen derselben, die tropfenförmige Raumteile einer bereits vollzogenen Mischung umschließen, wie es schon Bild 19 als Folge einer lokalen Lösungsbildung im Einzelfall verrät. Erst aus dieser wiederum von Molekularkräften gesteuerten Verteilungsform geht schließlich eine Homogenität der Lösung durch Diffusion hervor.

Vermutlich kommt sie zustande durch eine unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit des Stoffes A in B und umgekehrt. Wenn nämlich unter den herrschenden Energien folgende Beziehung besteht,

$$E_{AB} > E_{AA} \text{ und } E_{BA} > E_{BB}$$

so mischen sich die Flüssigkeiten durch Diffusion von A in B und umgekehrt. Ist aber gleichzeitig $E_{AB} > E_{BA}$, so wird A bevorzugt in B diffundieren und dieses aus der Grenzfläche verdrängen. Da dies nur geschehen kann, indem sich die Grenzflächenenergien formgebend betätigen, kommt dies eigentümliche Tropfengebilde zustande, in Bild 19 als Einzelfall, in Bild 24 in Gruppen. Es tritt sowohl an Oberflächenschichten der Bildreihe (im fallenden Sinne) als auch an Bodenschichten (im steigenden Sinne) auf, Bild 25, sobald eine weitgehende Angleichung der physikalischen Bedingungen stattgefunden hat.

Um wiederum die Parallele zum Glasschmelzfluß herzustellen, ist es angebracht, darauf hinzuweisen, daß im Schrifttum sehr ähnliche Erscheinungen an Glasschmelzen vorkommen, die aber als solche nicht behandelt wurden¹⁴⁾.

Ausblick

Dem visuellen Beobachter der geschilderten Lösungsmechanik zeigt sich, besonders bei verschiedenen Mischungsverhältnissen, eine solche Fülle von interessanten Einzelheiten, daß sie nicht alle in die Beschreibung aufgenommen werden können, aber einen außerordentlich anschaulichen Eindruck von den energetischen Verhältnissen bei der chemischen Lösung abwerfen.

Man erkennt diese Art Hydrodynamik als ein Gebiet, dessen Einzelheiten zwischen kapillarer Verformung und molekularer Diffusion liegen und damit auf die Dimension von Kolloiden entfallen. Es läßt sich voraussagen, daß quantitative Messungen zu weiteren Erkenntnissen (z. B. über den anteiligen Einfluß von Oberflächenkräften, spez. Gewicht, Viskosität, Atomradien und -bindungen) führen würden. Insbesondere erscheint es reizvoll, die

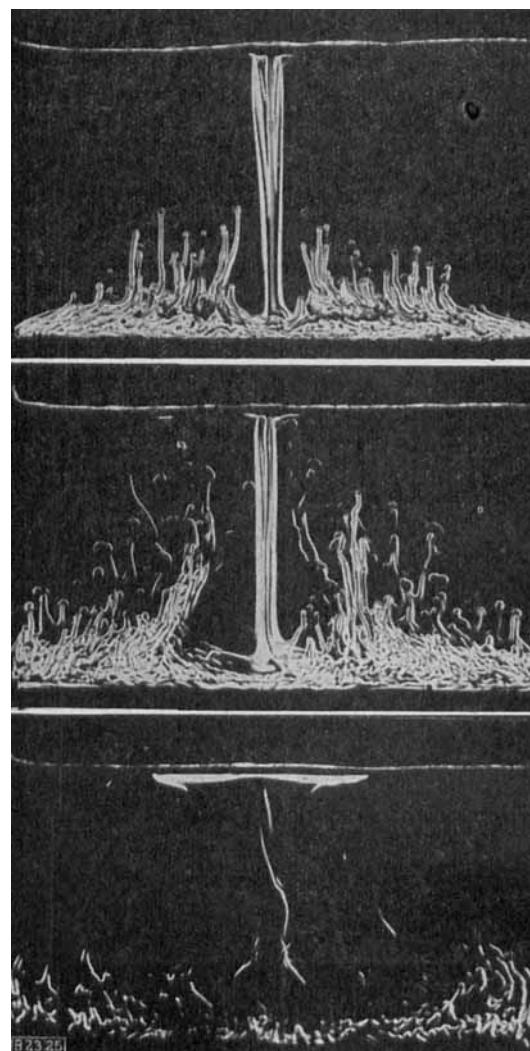


Bild 25
Das „Regen-Phänomen“ (entgegen der Schwerkraft) aufwärts gerichtet bei Essigsäure + Glycerin/Wasser
 $M = 1:1$

durch freie Energie an der eintretenden Mischung geleistete Arbeit zur Lösungswärme in Beziehung zu setzen, sowie überhaupt die hier nur phänomenologisch behandelten Vorgänge rechnerisch zu verfolgen, wozu sich die Erfahrung des Hydrodynamikers mit den Kenntnissen des Physiko-Chemikers verbinden müßten. In dieser Beziehung könnten die Ausführungen von L. Prandtl¹⁵⁾ zum Wesen der Oberflächenspannung von besonderer Bedeutung sein.

Dieser Beitrag sei dem Andenken an Raphael Eduard Liesegang gewidmet, der bis wenige Tage vor seinem Tode am 13. November 1947 mit dem Verfasser über dieses Beobachtungsmaterial in Schriftwechsel gestanden hat und gewohnt war, alle Vorgänge aus dem Bereich zwischen molekularer, Diffusion und Kapillarität durch die Augen des Kolloid-Chemikers mit besonderem Interesse zu verfolgen.

Eingeg. 30. Juni 1947 [B 23]

¹⁴⁾ Ann. Phys. 6. Folge 1, 59 (1947).

Berichtigung

In meinem Aufsatz „Bestimmung der Bodenzahl einer Destilliersäule für ideale Zweistoffgemische aus dem Trennfaktor bei endlichem Rücklaufverhältnis“, diese Zeitschrift 19, 131/34 [1947] sind folgende Fehler zu berichtigen:

S. 132, Gl. 4 muß lauten:

$$x_0 = \frac{y_0}{a - y_0(a-1)}$$

S. 132, die Gleichung über Gl. 13 muß lauten:

$$y_s = \frac{(1-m_0)y_0m_1}{a - y_0m_1(a-1)} + y_0m_0$$

S. 134 r. Sp. Z. 9 v. o. muß es heißen:

$$y_s \text{ (statt } y_s)$$

S. 134 r. Sp. Z. 10 v. o.:

$$y_s = \frac{a[x_D + (u-1)x_a]}{u + (a-1)[x_D + (u-1)x_a]}$$

(B 13B) W. Matz

¹⁵⁾ Vgl. E. Berger, Über thermische Bewegungen im Glas. — Sprechsaal Keramik usw. 61, 827 (1928), Bild 8, 9 u. 18.