

Zur viscosimetrischen Charakterisierung der Teilchengröße von Hochpolymeren (Ein Vorschlag aus den Kreisen der Technik)

Von Dr. A. MATTHES

Aus dem wissenschaftlichen Kunstseidelaboratorium Wolfen der I. G. Farbenindustrie A.-G.

Die viscosimetrische Beurteilung der Teilchengröße von hochpolymeren Substanzen spielt in der Industrie eine bedeutsame Rolle. Sie ist in Form der gewöhnlichen Viscositätskontrolle sogar wesentlich älter als die Bestimmung der Teilchengröße, die sich im Laufe des letzten Jahrzehnts entwickelt hat. Jedoch kommt das Verdienst, die Entwicklung der Methode und der Begriffe in fruchtbare Bahnen gelenkt zu haben, der Wissenschaft und im besonderen Maße H. Staudinger zu.

Trotzdem mangelt es noch an einer einheitlichen Auffassung über den Gegenstand, indem von einigen Seiten starke Einwände gegen das Staudingersche Viscositätsgesetz und einige spezielle Vorstellungen der Staudingerschen Schule vorgebracht werden. Auch innerhalb dieser Schule selbst sind die Dinge noch im Fluß, wie eine kürzlich erschienene Arbeit von G. V. Schulz u. A. Dinglinger¹⁾ zeigt, worin zum ersten Male von dieser Seite eine Ungültigkeit des Viscositätsgesetzes bei ausgeprägter Kettenstruktur ernstlich in Betracht gezogen wird.

Die Technik hat ein starkes Interesse, auf diesem Gebiet zu einheitlichen Normen zu gelangen, die den Fortschritt der Wissenschaft soweit wie irgendmöglich berücksichtigen. Sie muß aber dabei umstrittenen Boden vermeiden und sich auf das Tatsächliche beschränken. Deshalb wird hier auf Zusammenhänge hingewiesen, die es nahelegen, der von Staudinger benutzten Materialkonstante $\frac{\eta_{sp}}{c}$ selbst eine größere Beachtung zu schenken, da die Meinungen der verschiedenen Richtungen über diese Materialkonstante wesentlich einheitlicher sind als über den Polymerisationsgrad.

I. Der Staudingersche Limeswert.

Der Erfolg der Staudingerschen Arbeiten ist von Anfang an merklich gefördert worden durch eine besonders glückliche Begriffsbildung. Gemeint ist hier die Verwendung des Begriffs der spezifischen Viscosität und des Verhältnisses von spezifischer Viscosität zur Konzentration, $\frac{\eta_{sp}}{c}$, dem Staudinger das Molekulargewicht bzw. den Polymerisationsgrad proportional setzt. In mathematischer Ausdruckweise handelt es sich dabei wegen der bekannten einzuhaltenden Bedingungen um den Grenzwert

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$$

worauf G. V. Schulz²⁾ hingewiesen hat. Wir wollen diesen Grenzwert, den wir nach Kraemer u. Lansing³⁾ mit dem Buchstaben $[\eta]$ bezeichnen, einer näheren begrifflichen Betrachtung unterziehen. Mit Rücksicht auf die Definition der spezifischen Viscosität

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

bedeutet der Ausdruck

$$\frac{\eta_{sp}}{c}$$

die je Konzentrationseinheit stattfindende Zunahme der relativen Viscosität von der Konzentration $c = 0$ bis zur Konzentration c und hat den Charakter einer Geschwindigkeit. In der Sprache des Physikers wird deshalb der Grenzwert

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$$

am besten bezeichnet als die Geschwindigkeit des Anstiegs der relativen Viscosität bei der Konzentration $c = 0$, und in der Sprache des Mathematikers als der Differentialquotient der relativen Viscosität im Punkte $c = 0$. Beide Ausdrucksweisen vereinigen sich bei der geometrischen Wiedergabe dieses Grenzwertes; hier bedeutet

$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$ den Richtungskoeffizienten der Tangente im Punkte $c = 0$ der kurvenmäßigen Darstellung von relativer Viscosität und Konzentration, eine Formulierung, die ganz allgemein verständlich ist.

¹⁾ J. prakt. Chem. **158**, 136 [1941].

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

³⁾ J. phys. Chem. **39**, 156 [1935].

II. Die „intrinsic viscosity“.

In der amerikanischen chemischen Industrie hat sich seit einiger Zeit ein charakteristischer Maßstab für die Teilchengröße von Hochpolymeren eingebürgert, der mit „intrinsic viscosity“⁴⁾ bezeichnet wird und definiert ist durch

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \frac{\eta}{\eta_0}}{c}$$

d. h. durch den Grenzwert des Verhältnisses des natürlichen Logarithmus der relativen Viscosität zur Konzentration im Punkt $c = 0$. Wir legen die Bedeutung dieses Grenzwertes an einem Beispiel dar.

Es liege eine Zellwolle vom Polymerisationsgrad ~ 300 vor, die entsprechend der von Staudinger für die Cellulose gebrauchten K_m -Konstante einen Limeswert von 1,500 besitzt. Bei diesem Material ergeben sich mit abnehmender Konzentration die in der Tabelle angeführten relativen Viscositäten. Außerdem enthält die Tabelle die aus relativer Viscosität und Konzentration errechneten Werte

$$\frac{\eta_{sp}}{c} \quad \text{und} \quad \frac{\ln \frac{\eta}{\eta_0}}{c}$$

Tabelle.

Cellulosekonzentration in g pro 100 cm ³	Relative Viscosität $\frac{\eta}{\eta_0}$	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{\ln \frac{\eta}{\eta_0}}{c}$
0,5	2,027	2,055	1,414
0,4	1,773	1,929	1,430
0,3	1,543	1,811	1,447
0,2	1,340	1,701	1,464
0,1	1,100	1,596	1,482
0,05	1,077	1,548	1,491

Bei einer Abnahme der Konzentration von 0,5 auf 0,05 sinken

also die $\frac{\eta_{sp}}{c}$ -Werte von 2,055 auf 1,548; dagegen steigen die $\frac{\ln \frac{\eta}{\eta_0}}{c}$ -Werte von 1,414 auf 1,491.

Aus der graphischen Darstellung dieser Verhältnisse in der nebenstehenden Abbildung erkennt man folgendes:

1. Die Werte der Ausdrücke

$$\frac{\eta_{sp}}{c} \quad \text{und} \quad \frac{\ln \frac{\eta}{\eta_0}}{c}$$

streben mit abnehmender Konzentration demselben Grenzwert zu. Dieses Verhältnis gilt stets; denn die Mathematik lehrt, daß die Größen

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad \text{und} \quad \ln \frac{\eta}{\eta_0}$$

wechselseitig ersetzbare Näherungsausdrücke vorstellen, falls η und η_0 sehr wenig voneinander verschieden sind. Damit gilt also

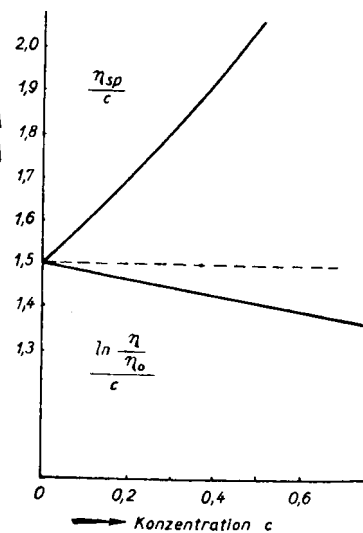


Abb. 1. Der Verlauf des Näherungswertes für den Staudingerschen Limeswert und die intrinsic viscosity bei abnehmender Konzentration.

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \frac{\eta}{\eta_0}}{c} = [\eta]$$

d. h. die „intrinsic viscosity“ ist gleich dem Staudingerschen „Limes“-Wert.

⁴⁾ E. O. Kraemer, Ind. Engng. Chem. **30**, 1200 [1938].

2. Während sich mit abnehmendem c die Werte für

$$\frac{\eta_{sp}}{c}$$

von oben her dem Grenzwert $[\eta]$ nähern, nähern sich die Werte für

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0}$$

diesem von unten her.

3. der Grad der Annäherung an den wirklichen „Limes“-Wert ist bei den Werten

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0}$$

für von Null verschiedenes c ganz erheblich stärker als bei

$$\frac{\eta_{sp}}{c}$$

Während im vorliegenden Falle $\frac{\eta_{sp}}{c}$ bei einer Konzentration von $c = 0,105$ um 6,7% vom wirklichen Limeswert abweicht, unterscheidet sich

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0}$$

vom wirklichen Limeswert um 6,7% erst bei einer Konzentration von $c = 0,565$.

Offenbar ist dieser letztere Umstand bei der direkten experimentellen Ermittlung eines brauchbaren Näherungswertes für den wirklichen „Limes“-Wert von erheblicher praktischer Bedeutung, indem sich bei Benutzung der Formulierung

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0}$$

die Möglichkeit ergibt, mit einer erheblich höheren Konzentration zu arbeiten als bei Benutzung der Formulierung

$$\frac{\eta_{sp}}{c}$$

In vielen Fällen kann man daher bei Benutzung der ersteren Formulierung die bisher übliche technische Viscositätsmessung unmittelbar in eine Teilchengrößenbestimmung verwandeln. So benutzt man in der amerikanischen chemischen Industrie zur Kennzeichnung von synthetischen Hochpolymeren die Viscosität bei der Konzentration 0,5% und rechnet um auf

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0}$$

Eine eigentliche „Polymerisationsgradbestimmung“ im *Staudingerschen* Sinne wird dadurch überflüssig. Voraussetzung ist nur, daß die relative Viscosität nicht über $\sim 2,0$ ansteigt.

III. Die „Grundviscosität“.

Es muß als ein fühlbarer Mangel empfunden werden, daß es in der deutschen Literatur für den Richtungstangens der Kurve der relativen Viscosität im Punkt $c = 0$, den wir in Form des „Limes“-Wertes der *Staudingerschule* und der amerikanischen „intrinsic viscosity“ kennengelernt haben, noch keine besondere Bezeichnung gibt. Das in der engeren *Staudinger-Schule* übliche Wort „Viscositätszahl“, das letzthin²⁾ bekanntgegeben wurde, muß als zu wenig charakteristisch abgelehnt werden. Im Französischen ist der Ausdruck „viscosité limite“ gebraucht worden; jedoch kann das Wort „Grenzviscosität“³⁾ unter Umständen bestimmte, nicht zutreffende Vorstellungen erwecken und sollte außerdem für andere Zwecke freibleiben. Der amerikanischen Bezeichnung entspräche am besten das deutsche Wort „Eigenviscosität“. Leider ist aber dieses Wort in der deutschen Literatur schon belegt, und zwar für den K -Wert von *Fikentscher*⁴⁾.

Es ist deshalb notwendig, nach einer anderen geeigneten Bezeichnung Umschau zu halten. Als solche erscheint uns das Wort „Grundviscosität“ geeignet, und wir möchten deshalb der Wissenschaft und Technik vorschlagen, den bei

einem hochpolymeren Stoff auftretenden Richtungstangens im Punkt $c = 0$ der Funktionskurve zwischen relativer Viscosität und Konzentration mit dem Ausdruck Grundviscosität in dem gewählten Lösungsmittel zu benennen. Der Begriff der Grundviscosität ist unabhängig von irgendwelcher Theorie, sondern stellt vielmehr eine sehr charakteristische physikalische Größe an der Viscositätskonzentrationskurve dar. Die Frage, ob diese Größe innerhalb polymerhomologer Reihen der Kettenlänge genau proportional ist, bleibt hierbei grundsätzlich offen. Wahrscheinlich ist aber ihr Verhältnis zum Polymerisationsgrad in vielen Fällen relativ einfach, und sie wird als Zwischengröße für die Ermittlung des absoluten Polymerisationsgrades dauernd ihre Bedeutung behalten.

Die Ermittlung der Grundviscosität ist mit einer Annäherung, die für die meisten Zwecke genügt, direkt experimentell möglich. Zu ihrer sehr genauen Ermittlung erweisen sich, wie noch gezeigt wird, Viscositätskonzentrationsformeln geeignet. Jedoch ist man dabei nicht an die Gültigkeit einer speziellen Viscositätskonzentrationsformel gebunden, sondern kann dazu jede im einzelnen Falle gültige Formel dieser Art benutzen.

IV. Die Ermittlung der Grundviscosität mit Hilfe von Viscositätskonzentrationsformeln.

Wir kommen nun auf die für die Technik sehr beachtliche Tatsache zu sprechen, daß es möglich ist, aus betriebstechnischen Viscositätsdaten — soweit sie durch viscosimetrisch einwandfreie Messungen erhalten wurden — die Grundviscosität mit Hilfe einer im speziellen Fall als gültig erwiesenen Viscositätskonzentrationsformel zu berechnen. Dabei ist zu betonen, daß dieses Berechnungsverfahren keinen Verzicht auf Zuverlässigkeit bedeutet, im Gegenteil kann man damit die erreichbare Genauigkeit sogar steigern, so daß es auch für wissenschaftliche Zwecke Vorteile bringt.

Das Verfahren besteht darin, daß man die als explizite Funktion von

$$\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right) \text{ oder } \left(\log \frac{\eta}{\eta_0}\right)$$

vorliegende Formel nach der Konzentration c differenziert und in der dabei erhaltenen neuen Formel für c den Wert Null einsetzt. Dadurch gewinnt man unmittelbar den Ausdruck für die Berechnung der Grundviscosität, den man immer dort verwenden kann, wo die Ausgangsformel Gültigkeit besitzt.

Zur Begründung des Verfahrens kommen wir nochmals zurück auf die bereits gegebene Definition der Grundviscosität $[\eta]$, die wir, da der natürliche Logarithmus das 2,3026fache des dekadischen Logarithmus beträgt, erweitern in

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \frac{\eta}{\eta_0}}{c} = 2,3026 \cdot \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\log \frac{\eta}{\eta_0}}{c}$$

Wie die begriffliche Analyse ergab, ist die Grundviscosität im übrigen identisch mit dem Wert des Differentialquotienten der relativen Viscosität im Punkt $c = 0$:

$$[\eta] = \frac{d \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right)}{dc} \bigg|_{(c=0)} = \frac{d f(c)}{dc} \bigg|_{(c=0)}$$

falls die Funktion der relativen Viscosität durch

$$\frac{\eta}{\eta_0} = f(c)$$

wiedergegeben wird.

Bei der Formulierung einer Viscositätskonzentrationsformel spielt der Ausdruck

$$\log \frac{\eta}{\eta_0}$$

häufig eine Rolle. Es ist nun wichtig zu wissen, daß ganz allgemein

$$\frac{d \ln \frac{\eta}{\eta_0}}{dc} = 2,3026 \frac{d \log \frac{\eta}{\eta_0}}{dc} = \frac{d \ln \frac{\eta}{\eta_0}}{d \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right)} \cdot \frac{d \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right)}{dc} = \frac{1}{\left(\frac{\eta}{\eta_0} \right)} \cdot \frac{d \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right)}{dc}$$

¹⁾ K. H. Meyer: Hochpolymere Chemie, Bd. II, S. 23, 1940.

²⁾ Cellulosechemie 13, 58 (1932).

Da im letzten Ausdruck für $c = 0$ wegen $\eta = \eta_0$ der Wert

$$\frac{1}{\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)} = 1$$

wird, ergibt sich folgende fortlaufende Gleichung:

$$\left[\eta\right] = \frac{d\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)}{dc} \Big|_{(c=0)} = \frac{d \ln \frac{\eta}{\eta_0}}{dc} \Big|_{(c=0)} = 2,3026 \frac{d \log \frac{\eta}{\eta_0}}{dc} \Big|_{(c=0)},$$

welche gliedweise der obigen fortlaufenden „Limes“-Gleichung entspricht.

Mit Hilfe dieser Formulierungen läßt sich das Verfahren zur Berechnung der Grundviscosität auf praktisch alle bestehenden Viscositätskonzentrationsformeln anwenden. Dabei sollen die zahlreichen vorgeschlagenen Formeln dieser Art hier nicht durchgesprochen werden. Das ist in vorbildlicher Weise durch *Bredée* u. *de Booyss*⁷⁾ geschehen. Diese Autoren nehmen auch bereits die rechnerische Ermittlung einer der Grundviscosität proportionalen Größe V_0 , die sie „Voluminosität“ nennen, mit Hilfe von Viscositätskonzentrationsformeln vor. Sie unterlassen aber eine methodische Darstellung, so daß das Verfahren in der Fachwelt noch nicht den erwünschten Widerhall gefunden hat.

Eine ähnliche Situation besteht betreffs des hier vorliegenden Begriffs bei der *Heßschen Schule*⁸⁾. Dort wird der von uns Grundviscosität getaufte Wert unter der von *Kraemer* und *Lansing* eingeführten Bezeichnung $[\eta]$ schon seit einer Anzahl von Jahren benutzt, ohne daß man sich vor allen Dingen in der industriellen Fachwelt allgemein bewußt geworden ist, daß $[\eta]$ und der Limeswert der *Staudingerschule* zwei identische Größen vorstellen.

Wir legen die Berechnung der Grundviscosität an drei Beispielen dar. Sie kann sinngemäß auf jede für einen vorliegenden Fall gültige Formel übertragen werden.

1. Die *Bredée-de Booyssche* Formel

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 + \frac{2,5 V_0}{6} c\right)^6,$$

die eine Spezialisierung der *Bakerschen* Formel⁹⁾ darstellt, enthält die Konstante V_0 , deren Bedeutung zunächst unklar erscheint. Nach den vorangehenden Ausführungen ist nun

$$\left[\eta\right] = \frac{d\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)}{dc} \Big|_{(c=0)} = 6 \left(1 + \frac{2,5 V_0}{6} c\right)^5 \cdot \frac{2,5 V_0}{6} \Big|_{(c=0)} = 2,5 V_0.$$

Der Ausdruck $2,5 V_0$ ist also identisch mit der Grundviscosität $[\eta]$, wie die betreffenden Autoren berechnet haben, und man kann die Formel deshalb auch schreiben

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 + \frac{[\eta]}{6} c\right)^6$$

und die Grundviscosität selbst berechnen nach

$$\left[\eta\right] = \frac{6 \left(\sqrt[6]{\frac{\eta}{\eta_0}} - 1\right)}{c}.$$

Die Gültigkeit der verwendeten Viscositätskonzentrationsformel läßt sich auf einfachste Weise dadurch prüfen, daß man aus den bei verschiedenen Konzentrationen gemessenen Viscositäten nach der letzten Gleichung die Grundviscosität berechnet und auf Übereinstimmung vergleicht.

2. Die *Fikentschersche* Viscositätskonzentrationsformel

$$\log \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{75 k^2 c}{1 + 1,5 k c} + k c$$

enthält die Konstante k , deren Zusammenhang mit der Grundviscosität uns auf folgende Weise klar wird. Nach den vorangegangenen Ausführungen ist

$$\left[\eta\right] = 2,3026 \frac{d \log \frac{\eta}{\eta_0}}{dc} \Big|_{(c=0)} = 2,3026 \cdot \left(\frac{75 k^2}{(1 + 1,5 k c)^2} + k \right) \Big|_{(c=0)}.$$

d. h.

$$\left[\eta\right] = 2,3026 (75 k^2 + k),$$

woraus hervorgeht, daß die Grundviscosität dem Quadrat des

k -Wertes angenähert proportional ist. Da die formelmäßige Eliminierung des k -Wertes als Zwischengröße hier einen ziemlich komplizierten Ausdruck zwischen $[\eta]$, $\frac{\eta}{\eta_0}$ und c liefert, stellt man sich zweckmäßig ein Nomogramm auf, das man auf wenige in Frage stehende c -Werte beschränken kann.

3. Vor kurzem ist *G. V. Schulz* mit einer Viscositätskonzentrationsformel an die Öffentlichkeit getreten, u. zw. mit dem ausgesprochenen Ziel, sie zur rechnerischen Ermittlung der Grundviscosität aus bei höheren Konzentrationen gemessenen Viscositäten zu benutzen¹⁰⁾. Die von *Schulz* benutzte Viscositätskonzentrationsformel

$$\lim_{(c=0)} \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta_{sp}}{1 + \frac{K_{\eta}}{K_{\eta}} \cdot \eta_{sp}}$$

erweist sich aber bei näherer Betrachtung lediglich der Form nach als neu. Inhaltlich ist sie vollständig gleichbedeutend mit der 1929 aufgestellten Formel von *Fikentscher* u. *Mark*¹¹⁾:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + k \frac{bc}{1 - bc}$$

bzw. mit derjenigen von *Sakurada*¹²⁾. Nach unseren Betrachtungen gilt nämlich für die Gleichung von *Fikentscher* u. *Mark*

$$\left[\eta\right] = \frac{d\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)}{dc} \Big|_{(c=0)} = \frac{kb}{(1-bc)^2} \Big|_{(c=0)} = kb.$$

Eliminieren wir mit Hilfe von

$$b = \frac{[\eta]}{k}$$

die Konstante b aus der *Fikentscher-Markschen* Gleichung, so entsteht:

$$\left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1\right) = \eta_{sp} = \frac{[\eta]c}{1 - \frac{[\eta]}{k} c},$$

oder, falls wir nach der Grundviscosität auflösen:

$$\left[\eta\right] = \lim_{(c=0)} \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta_{sp}}{1 + \frac{1}{k} \cdot \eta_{sp}}.$$

Das ist die von *G. V. Schulz* gebrachte Formel, wenn die Konstante $\frac{1}{k}$ umbenannt wird in K_{η} . Sie stellt also die nach der Grundviscosität entwickelte *Fikentscher-Marksche* Gleichung dar. Wie diese Gleichung ist ihr Gültigkeitsbereich auf kleinere c -Werte beschränkt.

Damit erscheint die rechnerische Ermittlung der Grundviscosität mit Hilfe von Viscositätskonzentrationsformeln aus bei beliebigen Konzentrationen gemessenen Viscositäten genügend deutlich aufgezeigt. Wie wir schon andeuteten, wäre es durchaus abwegig, eine solche rechnerische Ermittlung als weniger zuverlässig als eine direkte experimentelle Messung der Grundviscosität zu betrachten; denn man muß sich darüber im klaren sein, daß die für eine solche experimentelle Ermittlung notwendige Näherungsformel, wie sie z. B. *Staudinger* gebraucht, ebenfalls schon eine Viscositätskonzentrationsformel darstellt, die sich von den unter diesen Namen bekannten Formeln nur dadurch unterscheidet, daß sie nur für äußerst kleine c -Werte gültig ist. Zur Herbeiführung einer richtigen Einstellung gegenüber dem geschilderten Berechnungsverfahren muß man deshalb sagen:

1. Die roheste Viscositätskonzentrationsformel, die man aufstellen könnte, wäre die Beziehung

$$\left[\eta\right] = \frac{\eta_{sp}}{c}.$$

Diese Formel ist nur äußerst schlecht gültig, und sie kann deshalb nur benutzt werden für äußerst kleine c -Werte, wie es von der *Staudingerschule* geschieht.

2. Eine etwas bessere Viscositätskonzentrationsformel wird dargestellt durch

$$\left[\eta\right] = \frac{\ln \frac{\eta}{\eta_0}}{c}.$$

⁷⁾ Kolloid-Z. **79**, 31 [1937].

⁸⁾ W. Philippoff, Cellulosechemie **7/8**, 56 [1936]; W. Philippoff u. K. Heß, Z. physik. Chem., Abt. B. **31**, 237 [1936].

⁹⁾ J. chem. Soc. London **103**, 1653 [1913].

¹⁰⁾ J. prakt. Chem. **158**, 130 [1941]. Hierzu hat unterdessen H. L. Bredée, ebenda **159**, 146 [1941], Stellung genommen.

¹¹⁾ Kolloid-Z. **49**, 135 [1929].

¹²⁾ Ebenda **63**, 311; **64**, 195 [1932].

Aber auch hier muß man, um die Gültigkeit der Formel nicht zu überschreiten, die Benutzung noch auf einigermaßen kleine c -Werte beschränken, wie es in der amerikanischen Industrie üblich ist.

3. Jede bekannte Viskositätskonzentrationsformel kann begrifflich als eine Verbesserung der Ausdrücke 1 und 2 aufgefaßt werden, u. zw. als eine Steigerung an Genauigkeit. Je größer diese Genauigkeit ist, auf desto größere Werte von c erstreckt sich der Benutzungsbereich der Formel. Die Gültigkeit einer Viskositätskonzentrationsformel ist dabei direkt durch die Höhe der erlaubten Konzentration definiert, bei der sich noch praktisch dieselbe Grundviscosität errechnet wie bei Anwendung einer Konzentration nahe $c = 0$.

Das Verfahren der Anwendung einer Viskositätskonzentrationsformel ist deshalb in jeder Beziehung vollkommen einwandfrei und führt bei zweckmäßiger Handhabung zu einer merklichen Steigerung der Genauigkeit, weil es eine bessere Näherungsformel für die Grundviscosität benutzt, als es sonst geschieht.

Zusammenfassung.

In der Arbeit werden der bekannte Limeswert

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$$

losgelöst von dem speziellen Gedankenkreis der *Staudinger-Schule*, betrachtet und sämtliche möglichen Ausdrucksweisen

für diese Größe durch eine begriffliche Analyse hergeleitet. Der von der *Heßschen Schule* gebrauchte Begriff (η) sowie die in der amerikanischen Industrie benutzte intrinsische Viscosity erweisen sich dabei als identisch mit dem Limeswert der *Staudinger-Schule*. In jedem Falle handelt es sich um den Richtungstangens der Kurve der relativen Viscosität bei der Konzentration $c = 0$.

Zur Förderung einer unmittelbaren praktischen Verwendung dieser Größe in der Technik wird die Bezeichnung „Grundviscosität“ vorgeschlagen. Für die experimentelle Ermittlung

der Grundviscosität erweist sich die Näherungsformel $\frac{\ln \eta}{c}$

der Formel $\frac{\eta_{sp}}{c}$ überlegen. Noch besser ist es, für die Ermittlung der Grundviscosität eine der bekannten und im speziellen Falle geltenden Viskositätskonzentrationsformeln zu benutzen. Da eine Bindung an bestimmte niedrige Konzentrationsgebiete in diesem Falle aufgehoben wird, können sogar technische Viskositätsdaten zur Errechnung der Grundviscosität herangezogen werden.

Für die interessierte Förderung der Abhandlung und für wertvolle Hinweise sage ich unserem Laboratoriumsleiter, Herrn Dr. E. Hubert, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.

Eingeg. 3. Oktober 1941. [A. 77.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Über die Anwendung der Adsorptionstechnik bei der Untersuchung von Teeren und Bitumina

Von Prof. Dr. H. CARLSOHN und Dr. H. EICKE, Chemisches Laboratorium der Universität Leipzig

Die im Straßenbau verwendeten bituminösen Beläge bestehen aus Mischungen von Kies, Splitt und Sand mit Teer oder Bitumen; die letzteren dienen als Bindemittel, während die mineralischen Bestandteile das eigentliche Traggerüst bilden. Über die Grenzflächenbeziehungen zwischen Bindemittel und Gestein konnten die bisherigen Untersuchungsverfahren keine befriedigende Aufklärung bringen.

Als Adsorptionsproblem ist die Haftfestigkeit bisher nur vereinzelt betrachtet worden. So wies z. B. Dow¹⁾ darauf hin, daß sich Granite und Feldspäte unter dem Einfluß von Wasser mit einer Haut aus kolloidalem Eisenoxyd und Silicagel überziehen und, getrocknet, beträchtliche Mengen Asphalt zu adsorbieren vermögen. Er dürfte zugleich der erste gewesen sein, der die chromatographische Adsorptionsanalyse im Prinzip anwandte. Von neueren Arbeiten²⁾ sind besonders die Arbeiten von Pöhl³⁾ und Maaß⁴⁾ zu erwähnen, bei denen zur Zerlegung von Bitumina Bleicherde und selektive Lösungsmittel, wenngleich noch wenig systematisch, verwendet werden. Bei der Analyse von Teeren ist die Adsorptionstechnik überhaupt noch nicht angewendet worden.

Die Versuche, über die hier berichtet werden soll, wurden unter zwei Gesichtspunkten durchgeführt:

1. sollte festgestellt werden, wieweit Adsorptionsreaktionen zur Erklärung der Vorgänge an der Phasengrenze Bindemittel/Gestein dienen können;

2. sollte eine Untersuchungsmethode ausgearbeitet werden, die ein praktisch anwendbares Prüfverfahren zu schaffen gestattet, mit dem die straßenbautechnisch wesentlichen Eigenschaften des Bindemittels wie des Gesteins erfaßt werden können.

Hierbei sind folgende Punkte zu beachten: Teere und Bitumina sind kolloiddisperse Systeme. Diese können nur in solchen Substanzen gelöst werden, die einerseits mit dem dispergierenden Medium völlig mischbar sind, andererseits eine größere Oberflächenspannung als dieses besitzen. Substanzen mit geringerer Oberflächenspannung wirken flockend auf die Micelle, auch wenn sie mit dem dispergierenden Medium völlig mischbar sind. Der kritische Wert liegt für Bitumen bei etwa 25 dyn/cm, für Teer bei etwa 28 dyn/cm (25°). Da-

nach kommen als Lösungsmittel aromatische Kohlenwasserstoffe und halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe in Frage, deren Oberflächenspannung über dem kritischen Wert liegt.

Bei Adsorptionsversuchen können die Lösungsmittel auch als Trennungsmittel wirken, wenn nämlich der Lösungsdruck des adsorbierten Stoffes im Adsorptionsmedium größer wird als die Oberflächenkräfte des Adsorbens. Dann wird die Adsorption aufgehoben, und der Stoff trennt sich vom Adsorbens.

Chemisch betrachtet ist der Adsorptionsvorgang eine Gleichgewichtsreaktion und müßte theoretisch demnach auch reversibel sein. Praktisch tritt jedoch oft der Fall ein, daß für ein Adsorbat ein Trennungsmittel nicht gefunden werden kann; man kann in diesem Fall von irreversibler Adsorption sprechen, wenn man das Adsorptionsmedium angibt.

Um zum Ziele zu kommen, bleiben im wesentlichen zwei Wege:

1. Man wendet nacheinander Lösungsmittel mit abnehmender Lösefähigkeit an (Abb. 1). Man löst z. B. Bitumen in Chloroform, behandelt mit Bleicherde, filtriert, dampft das Filtrat ein, nimmt es z. B. mit Benzol auf, entfernt den adsorbierbaren Anteil mit Bleicherde und wiederholt das Verfahren nochmals z. B. mit Petroläther. Die Adsorbate aus Benzol werden dann noch mit Chloroform, die Adsorbate aus Petroläther mit Benzol und Chloroform ausgewaschen.

2. Man wendet nacheinander Lösungsmittel mit zunehmender Lösefähigkeit an (Abb. 2). Der Analysengang gliedert sich dann in eine fraktionierte Extraktion — im hier gewählten Beispiel analog dem ersten Verfahren mit Petroläther, Benzol und Chloroform — und die daran anschließende eigentliche Adsorptionsanalyse.

Nach dem ersten Verfahren erhält man zunächst die Summe der aus dem jeweiligen Adsorptionsmedium nicht und reversibel adsorbierbaren Anteile, während man nach dem zweiten Verfahren zunächst die Gesamtadsorption (irreversible und reversible Adsorption) bestimmen kann.

Die beiden Analysengänge sind in den Abb. 1 u. 2 schematisch dargestellt. Die meisten Analysen wurden nach dem zweiten Verfahren durchgeführt. Aus diesem Grunde wurde auch die Gliederung in fraktionierte Extraktion und Adsorptionsanalyse bei der Besprechung sowohl der Methodik als auch der Ergebnisse beibehalten.

¹⁾ Asphalt u. Teer 28, 542 [1928].

²⁾ Wilhelm, Bitumen 1, 25, 66 [1931].

³⁾ Petroleum 28, II, 7 u. 28, Beilage Asphalt u. Teer, Straßenbautechn. [1932]; Erdöl u. Teer 7, 350, 368 [1931]; Petroleum 33, H. 7 [1937].

⁴⁾ Ebenda 28, H. 21 [1932].