

Um genauere Resultate zu erhalten, wurde der Parachor auch für zwei Rhodanide: $\text{CH}_3.\text{SCN}$ und $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SCN}$ und für Phenylsenföl bestimmt.

$\text{CH}_3.\text{SCN}$ wurde nach Walden⁸⁾ aus KCNS und $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ hergestellt; Sdp. 130° bis 132° , $n_D^{25} = 1.46633$. Phenylrhodanid, nach Gattermann und Hausknecht⁹⁾ dargestellt, zeigte Sdp. $230\text{--}231^\circ$, $n_D^{25} = 1.57164$. Phenylsenföl war auf die übliche Weise aus Thio-carbanilid gewonnen; Sdp. $218\text{--}220^\circ$. Alle drei Verbindungen wurden unmittelbar vor der Bestimmung frisch destilliert; die Oberflächenspannungen wurden nach der Methode des maximalen Bläschen-Drucks, die Dichten mittels Pyknometers bestimmt. Für die Versuche wurde ein Thermostat benutzt, dessen Temperatur innerhalb 0.1° konstant gehalten wurde.

Tabelle II.

Stoff	Mol.- Ge- wicht	t°	γ_t	d_4^t	P gef.	P ber. nach der Formel		
						IIa	IIb ₁	IIb ₂
$\text{CH}_3.\text{SCN}$	73.1	24.0	38.18	1.0675	170.2	167.8	184.7	207.7
$\text{C}_6\text{H}_5.\text{SCN}$	135.12	23.6	42.51	1.1228	307.3	301.7	318.6	341.6
$\text{C}_6\text{H}_5.\text{NCS}$	135.12	23.5	42.51	1.1297	305.4	301.9	318.4	341.8

Aus den Werten von Tabelle II kann man den Schluß ziehen, daß das CNS-Radikal in beiden isomeren Formen lineare Struktur besitzt. Ferner läßt sich aus dem oben Dargelegten folgern, daß die Radikale N_3 und CNS verschiedene Konstitution haben.

Swerdlowsk, Laborat. für physikal. Chemie d. Polytechn. Instituts am Ural.

485. Hans Kroepelin: Über Zähigkeits-Messungen an Kolloiden. Methodische Bemerkungen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 14. November 1929.)

I.

Die Untersuchung der Zähigkeit reiner Stoffe vermag dem Chemiker bei der Konstitutions-Ermittlung wertvolle Hinweise zu geben. Noch wertvoller sind Zähigkeits-Messungen für den Untersucher lyophiler Kolloide, der im Vergleich zum Organiker über verschwindend wenig Hilfsmittel verfügt. Umso peinlicher muß es empfunden werden, wenn die Zähigkeit vieler kolloider Lösungen keine Konstante zu sein scheint, sondern vom angewandten Meßverfahren abhängt.

Das Auftreten einer solchen Anomalie ist in vielen Fällen beobachtet worden, die man im wesentlichen in 3 Gruppen einteilen kann: 1. Die Kolloidteilchen sind kugelförmig, und ihre gegenseitigen Abstände sind vergleichbar mit ihrem Durchmesser. (Ein Beispiel bilden die Stärke-Suspensionen in organischen Zerteilungsmitteln von Hatschek und Jane¹⁾). 2. Die Kolloidteilchen sind sehr stark nicht-kugelig (sog. Stäbchensole, wie V_2O_5 ,

⁸⁾ B. 40, 3215 [1907].

⁹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 27, 499 [1883].

¹⁾ Hatschek u. Jane, Kolloid-Ztschr. 40, 53 [1923].

Benzopurpurin und viele andere²⁾. 3. Die Kolloide haben stark ausgeprägten lyophilen Charakter (Gelatine, Stärke in Wasser usw.).

Zu 1: Wenn sich die Teilchen verhältnismäßig nahe sind, können sie sich bei der Bewegung der Flüssigkeit gegenseitig hydrodynamisch beeinflussen. Die Beeinflussung ist umso stärker, je größer das Geschwindigkeitsgefälle in der Strömung ist.

Man kann sich das so vorstellen, daß hinter den einzelnen Kugeln Totwassergebiete entstehen. Eine Kugel, die in ein solches Totwassergebiet hineingerät, bleibt dort und scheidet damit aus der Zahl der wirksamen Kugeln aus; sie ersetzt einfach ein gewisses Volumen Wasser und vermag die Zähigkeit des Gemisches nicht mehr zu beeinflussen. Eine experimentelle Bestätigung dieser Ansicht ist möglich und wird versucht werden.

Zu 2: Es sei vorausgesetzt, daß die Stäbchen in der ruhenden Flüssigkeit keine Kräfte aufeinander ausüben. Auch dann muß mit höherer Strömungsgeschwindigkeit die scheinbare Zähigkeit abnehmen, weil die Teilchen parallel gerichtet werden. Die Strömungs-Doppelbrechung³⁾ beweist die eingetretene Orientierung. Man kann versuchen, ohne eingehende mathematische Analyse der Einzelvorgänge abzuschätzen, wie die Größenordnung des Verhältnisses ist, in dem die scheinbare Zähigkeit bei sehr großen Geschwindigkeiten zu der bei sehr kleinen steht. Man findet dann 1 : 3. Eine Anzahl in der Literatur vorhandener Messungen, bei denen die gemachten Voraussetzungen wenigstens ungefähr erfüllt zu sein scheinen, widerspricht dem nicht. Wenn auch der Mittelwert aus den ca. 15 in Betracht gezogenen Messungsreihen ziemlich genau 1 : 3 ergibt, so möchte ich doch den Zahlenwert dieses Verhältnisses ausdrücklich als unsicher hinstellen und nur die Größenordnung für gesichert halten.

Im allgemeinen wird in den Stäbchen-Solen auch noch eine starke Schwarmbildung⁴⁾ beobachtet, die zeigt, daß auch in der Ruhe zwischen den Teilchen Kräfte wirken. Hierdurch werden die Anomalien noch vergrößert.

Zu 3: Der Mechanismus ist hier noch nicht ganz geklärt; anzunehmen ist, daß alle bisher genannten Ursachen zusammenwirken, indem von Fall zu Fall bald die eine, bald die andere überwiegt.

II.

Wenn also die scheinbare Zähigkeit vieler kolloider Lösungen keine Konstante ist, muß man ermitteln, von welchen Größen sie abhängt und in welcher Weise sie davon abhängt.

Führt man in ein und demselben Capillar-Viscosimeter (auf dieses sollen diese Betrachtungen beschränkt bleiben) Messungen bei verschiedenen Druckgefällen aus, so nimmt mit zunehmendem Druckgefälle die scheinbare Zähigkeit ab. Verwendet man bei dem gleichen Druckgefälle Capillaren von verschiedenem Durchmesser⁵⁾, erhält man ebenfalls verschiedene Werte. Es erscheint deshalb nicht angebracht, von einer Druck-Abhängigkeit der Zähigkeit zu sprechen. Bereits Hatschek⁵⁾ hat erkannt und

²⁾ Freundlich und Schalek, Ztschr. physikal. Chem. **108**, 153 [1924].

³⁾ H. Zocher, Ztschr. physikal. Chem. **98**, 293 [1921].

⁴⁾ A. Szegvari, Ztschr. physikal. Chem. **112**, 284 [1924].

⁵⁾ E. Hatschek, Kolloid-Ztschr. **13**, 95 [1913]. — W. Ostwald, Kolloid-Ztschr. **46**, 136 [1928].

ausgesprochen, daß es das Geschwindigkeits-Gefälle ist, von dem die scheinbare Zähigkeit abhängt.

Bekanntlich strömen normale Flüssigkeiten durch Capillaren so, daß an der Wand eine Flüssigkeitshaut festhaftet, und in der Rohrachse die Geschwindigkeit am größten ist. Sie erreicht hier den doppelten Betrag der mittleren Geschwindigkeit und fällt nach der Wand zu mit dem Quadrat der Entfernung von der Rohrachse. Das Geschwindigkeits-Gefälle ist also auch ungleichmäßig: In der Rohrachse ist es Null und nimmt nach der Wand proportional mit der Entfernung von der Rohrachse zu. Der Integralmittelwert des Geschwindigkeits-Gefälles ergibt sich für normale Flüssigkeiten zu $8/3 \cdot \bar{v}/R$, wo \bar{v} die mittlere Geschwindigkeit, R den Capillaren-Halbmesser bedeutet. Mittlere Geschwindigkeit nennt man diejenige Geschwindigkeit, die die Flüssigkeit haben würde, wenn sie im ganzen Rohrquerschnitt gleich schnell strömen würde. Beträgt die Durchflußmenge V ccm/sek., so ist die mittlere Geschwindigkeit $\bar{v} = V/\pi R^2$ cm/sek., wenn man auch R in cm mißt. Die angestellten Betrachtungen beziehen sich natürlich nur auf die Schichtenströmung (Laminarströmung). Nähere Ausführungen finden sich an anderem Ort⁶⁾.

Besonders bei der Untersuchung von zähen Lösungen erliegt man leicht der Gefahr, die Vergleichsmessungen am reinen Lösungsmittel im Gebiet der turbulenten Strömung zu machen⁷⁾, oder im Übergangsgebiet von der laminaren zur turbulenten Strömung. Da im Turbulenzgebiet ein anderes Widerstandsgesetz gilt, findet man die Zähigkeit des reinen Lösungsmittels scheinbar höher, als sie ist. Die angegebenen Werte der relativen Zähigkeit sind infolgedessen zu niedrig. Um einen Bezugspunkt zu gewinnen, eicht man das Viscosimeter mit einer zäheren Flüssigkeit, z. B. einem Glycerin-Wasser-Gemisch, dessen Zähigkeit man in einem Viscosimeter mit engerer Capillare auf Benzol als Einheit zurückführt.

Daß die scheinbare Zähigkeit von Kolloidlösungen, die frei sind von makroskopischen Inhomogenitäten, wirklich allein und eindeutig vom Geschwindigkeits-Gefälle abhängt, haben R. Haller und V. Trakas⁸⁾, sowie der Verfasser⁹⁾ gezeigt.

III.

Zur besseren Anschauung gebe ich in Zahlentafeln und Schaulinien eine von Hrn. Dr. W. Brumshagen ausgeführte Messung wieder. Es handelt sich um eine Lösung von aceton-extrahierten, umgefällten Smoked Sheets in Benzol. Die Lösung enthielt 3.2 g Kautschuk in 100 ccm Benzol. Zur Messung wurden aus einem Satz von Ubbelohdeschen Viscosimetern die beiden weitesten Nummern 4 und 5 benutzt. Die Capillare von Nr. 4 war 9.7 cm, die von Nr. 5 war 10.0 ccm lang; ihre Halbmesser waren 0.049 bzw. 0.073 cm. Das Volumen der Kugel V war bei beiden 7.04 ccm. Gemessen wurde in beiden Viscosimetern bei gleichen Drucken.

⁶⁾ Kolloid-Ztschr. **47**, 301/302 [1929].

⁷⁾ Wehrli, Dissertat., Zürich 1926.

⁸⁾ Kolloid-Ztschr. **47**, 304 [1929].

⁹⁾ Kolloid-Ztschr. **47**, 294 [1929].

In den Spalten der Zahlentafeln sind angegeben: 1. Überdruck in cm Wassersäule. 2. Druckgefälle. 3. Durchflußzeit in sek. 4. Mittlere Geschwindigkeit. 5. Mittleres Geschwindigkeits-Gefälle. 6. Scheinbare Zähigkeit, bezogen auf Benzol als Einheit.

Zahlentafel 1.

Messung in Viscosimeter 5.

 $R = 0.073 \text{ cm}$ $V = 7.04 \text{ ccm}$ $\bar{v} = 370/t$.

1	2	3	4	5	6
p (cm.W.-S.)	Δp	t	$\frac{4}{v}$	$8/3 \frac{v}{R}$	z
53.0	5.3	1380	0.268	9.8	1800
68.0	6.8	921	0.40	14.6	1540
88.5	8.85	629	0.59	21.5	1380
115.5	11.55	391	0.95	34.5	1120
136.0	13.6	286	1.29	47.0	960
170.0	17.0	194	1.90	69.5	810

Zahlentafel 2.

Messung in Viscosimeter 4.

 $R = 0.049 \text{ cm}$ $V = 7.04 \text{ ccm}$ $\bar{v} = 930/t$.

1	2	3	4	5	6
p (cm.W.-S.)	Δp	t	$\frac{4}{v}$	$8/3 \frac{v}{R}$	z
88.5	9.1	3480	0.267	14.6	1560
115.5	11.9	2330	0.40	21.8	1360
136.0	14.04	1820	0.51	27.7	1250
170.0	17.55	1236	0.75	40.8	1040

Abbild. 1 zeigt die bezogene scheinbare Zähigkeit gegen das Druckgefälle, Abbild. 2 gegen das mittlere Geschwindigkeits-Gefälle aufgetragen.

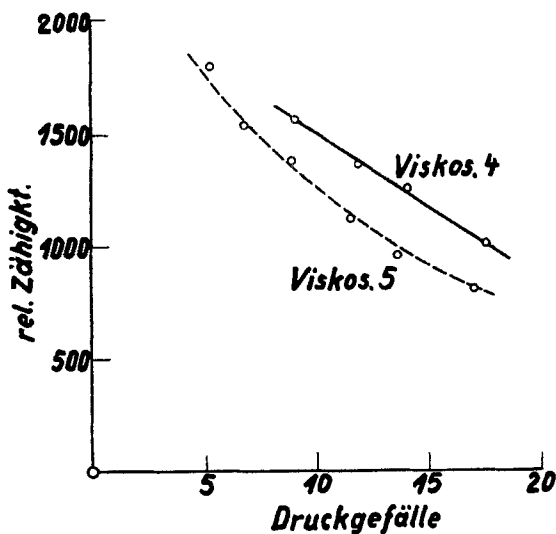


Fig. 1.

Relative scheinbare Zähigkeit einer Kautschuk-Jösung, in Abhängigkeit vom Druckgefälle, gemessen in verschiedenen weiten Capillaren. Viscosimeter 4: $R = 0.049 \text{ cm}$. Viscosimeter 5: $R = 0.073 \text{ cm}$.

Ich habe einen besonders extremen Fall als Beispiel gewählt, um zu zeigen, daß auch für ihn die angestellten Betrachtungen gelten. Es mag merkwürdig erscheinen, daß hier bei einer sehr abnormen Flüssigkeit das mittlere Geschwindigkeits-Gefälle ebenfalls zu $8/3 \bar{v}/R$ angenommen ist und offenbar einen vernünftigen Zusammenhang ergibt, obwohl doch diese Beziehung oben ausdrücklich für normale Flüssigkeiten abgeleitet wurde. Die Berechtigung hierzu läßt sich durch eine einfache mathematische Betrachtung nachweisen.

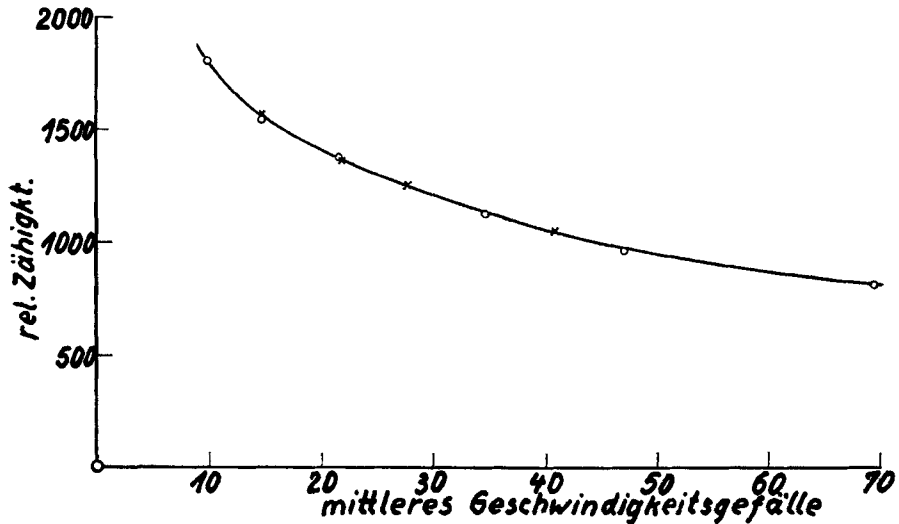


Fig. 2.

Relative scheinbare Zähigkeit einer Kautschuk-Lösung in Abhängigkeit vom mittleren Geschwindigkeits-Gefälle, gemessen in verschieden weiten Capillaren. Kreise: Viscosimeter 5; Kreuze: Viscosimeter 4.

Mit Rücksicht auf die von H. Staudinger¹⁰⁾ kürzlich vertretene verzichtende Auffassung scheint es nötig, auch an dieser Stelle nochmals darauf hinzuweisen, daß es durchaus möglich ist, Zähigkeits-Messungen an sich abnorm verhaltenden Kolloiden miteinander zu vergleichen, auch wenn sie in Capillaren verschiedener Weite und verschiedener Länge ausgeführt sind. Dabei ist es aber zur hinreichenden Kennzeichnung der Meßbedingungen unerlässlich, das mittlere Geschwindigkeits-Gefälle mitzuteilen, oder Angaben zu machen, die dessen Berechnung erlauben. Zu diesen Angaben gehört stets der Capillaren-Halbmesser; außerdem entweder die mittlere Strömungsgeschwindigkeit oder die Ausflußzeit nebst ausgeflossenem Volumen.

¹⁰⁾ B. 62, 2940 [1929], letzter Absatz.