

486. Hans Kroepelin: Bemerkungen zu einigen Zähigkeits-Beobachtungen von H. Staudinger und W. Heuer¹⁾.

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

(Eingegangen am 14. November 1929.)

Die in der voranstehenden Mitteilung²⁾ wiedergegebene Schaulinie 2, die den Verlauf der scheinbaren relativen Zähigkeit in Abhängigkeit vom Geschwindigkeits-Gefälle darstellt, ist kennzeichnend für alle abnormen Kolloid-Lösungen. Im Gebiet der kleinen Werte des Geschwindigkeits-Gefälles ist die Beeinflussung der Zähigkeit verhältnismäßig viel größer als bei höheren. Für Kautschuk-Lösungen³⁾ ist der Zusammenhang derart, daß zu gleichen Verhältnissen des Geschwindigkeits-Gefälles gleiche Differenzen der scheinbaren Zähigkeit gehören. Das bedeutet, daß die scheinbare Zähigkeit linear vom Logarithmus des Geschwindigkeits-Gefälles abhängt. Auch wenn man bei festgehaltenem Capillaren-Halbmesser die scheinbare Zähigkeit vom Druckgefälle abhängig aufträgt, erhält man einen ähnlichen Verlauf. Das bedeutet: Geht man im Gebiet kleiner Druckgefälle auf etwas höhere Werte, z. B. von 10 auf 30, so erhält man einen prozentisch viel stärkeren Abfall der Zähigkeit als wenn man von 30 auf 50 geht.

Betrachtet man nun die Tabelle 6b von Staudinger und Heuer, so hat diese zweierlei zu besagen: 1. Mit zunehmender Capillaren-Länge erhält man bei festgehaltenem Druck höhere Zähigkeiten. Leider wird über die Länge und über den Halbmesser der Capillaren nichts gesagt. Aus der Tabelle geht nur hervor, daß sich die kürzeste zur längsten wie 1 : 3 verhält. 2. Im Gebiet größerer Druckgefälle ist bei gleicher verhältnismäßiger Zunahme des Druckgefälles die verhältnismäßige Abnahme der scheinbaren bezogenen Zähigkeit stärker, als im Gebiet kleiner Druckgefälle.

Die erstgenannte Tatsache erklärt sich zwanglos bei der Betrachtung der Abbild. 1 der voranstehenden Mitteilung; bleibt der treibende Druck der gleiche, und wird die Capillare verlängert, so nimmt das Druckgefälle ab. Die scheinbare Zähigkeit wird also größer.

Schwieriger scheint es, die zu zweit genannte Tatsache mit den bisher bekannten in Übereinstimmung zu bringen. Auch bei Zähigkeits-Messungen an gewöhnlichen Flüssigkeiten kann man einen Einfluß der Capillaren-Länge beobachten. In sehr kurzen Capillaren erscheint die Flüssigkeit zäher. Die scheinbare Zähigkeits-Erhöhung ist umso größer, je schneller die Flüssigkeit strömt. Der Grund dafür ist dieser: Die oben²⁾ skizzierte laminare Geschwindigkeits-Verteilung braucht eine gewisse Laufstrecke, um sich im Rohr auszubilden. Beim Eintritt in die Capillare strömt die Flüssigkeit im ganzen Querschnitt gleich schnell. Allmählich macht sich der Einfluß der Reibung, von der Wand ausgehend, bemerkbar, und erst nachdem die Flüssigkeit eine gewisse Strecke in der Capillare zurückgelegt hat, ist die laminare Geschwindigkeits-Verteilung hergestellt. Je schneller die Flüssigkeit strömt, umso weiter liegt dieser Punkt vom Rohranfang entfernt. In dieser Anlaufstrecke sind die Reibungsverluste höher als bei ausgebildeter Laminarströmung; denn diese hat den geringstmöglichen Widerstand. Experimentell

¹⁾ B. 62, 2937 [1929]. ²⁾ B. 62, 3056 [1929]. ³⁾ Kolloid-Ztschr. 47, 294 [1929]

und theoretisch hat L. Schiller⁴⁾ diese Verhältnisse weitgehend geklärt. Umso auffallender ist es, daß bei den Beobachtungen Staudingers und Heuers gerade in den kurzen Capillaren bei den großen Geschwindigkeiten unter den hohen Drucken die Zähigkeit soviel kleiner erscheint.

Will man versuchen, diesen Befund zu deuten, so ist folgendes zu bedenken: Solange sich der größte Teil der Flüssigkeit um die Rohrachse herum ziemlich gleichmäßig schnell bewegt, d. h. im Anfang der Anlaufstrecke, ist der Geschwindigkeits-Abfall in der Nähe der Rohrwandung viel steiler als bei ausgebildeter Strömung. Auch bei der Strömung einer abnormen Flüssigkeit ist dies der Fall. Es ließ sich zeigen, daß die Geschwindigkeits-Verteilung in einer solchen Strömung derjenigen einer normalen Flüssigkeit recht ähnlich ist⁵⁾. Die Reibungskräfte zwischen zwei benachbarten Schichten einer normalen Flüssigkeit steigen proportional mit ihrem Geschwindigkeits-Unterschied, bei einer abnormen Flüssigkeit aber viel langsamer, wie sich ja gerade durch den Abfall der scheinbaren Zähigkeit kundtut. Infolgedessen erhält man bei normalen Flüssigkeiten in der Anlaufstrecke stets eine Erhöhung des Widerstandes im Vergleich mit der ausgebildeten Strömung. Bei abnormen Flüssigkeiten kann bei genügend großen Geschwindigkeiten ebenso gut das Umgekehrte der Fall sein. Die Strömungs-Geschwindigkeiten in der kurzen Capillare der Tabelle 6b von Staudinger und Heuer, sowie die nach Schiller⁶⁾ berechneten Längen der Anlaufstrecken verhalten sich zueinander wie folgt:

Zahlentafel 1.

Mittlere Strömungs-Geschwindigkeiten und Anlaufänge in der kurzen Capillare, Tab. 6b von Staudinger und Heuer. $T = 20^\circ$.

| | | | |
|--------------------------------|----|------|------|
| Druck (in cm Hg) | 10 | 30 | 60 |
| Scheinbare Zähigkeit | 1 | 0.56 | 0.33 |
| Mittlere Geschwindigkeit | 1 | 5.35 | 18 |
| Länge des Anlaufs | 1 | 9.55 | 54.5 |

Aus der Zahlentafel 1 geht hervor, daß die Anlaufstrecke sich auf mehr als das 50-fache ausdehnt, wenn man den Druck auf das 6-fache erhöht. Man darf annehmen, daß der Teil der Anlaufstrecke, in dem die Widerstands-Abnahme statt hat, stets ungefähr den gleichen Bruchteil der ganzen ausmacht. Der Betrag der Widerstands-Abnahme ist in erster Näherung proportional der Anlaufänge und umgekehrt proportional der scheinbaren Zähigkeit. Danach ist der Anlaufgewinn bei 60 cm Hg Druck ungefähr 150-mal so groß wie bei 10 cm.

Vor einer genauen Durchrechnung des Problems muß man die Möglichkeit erwägen, daß in einem weiter vom Einlauf entfernten Teil der Anlaufstrecke auch bei abnormen Flüssigkeiten ein Anlaufverlust auftritt, der mit steigender Strömungs-Geschwindigkeit wächst und einen Teil des Gewinns wieder aufzehrt. In kurzen Capillaren reicht aber dieses Stück der Anlaufstrecke zuerst über das Ende der Capillare hinaus, so daß die Bilanz noch weiter zugunsten eines Gewinns verbessert wird.

⁴⁾ L. Schiller, Forschungsarbb. auf d. Gebiet d. Ingenieurwesens, Heft Nr. 248 [1922]; Ztschr. angew. Math. u. Mech. 2, 96 [1922].

⁵⁾ Kolloid-Ztschr. 47, 303 [1929].

⁶⁾ L. Schiller, Forschungsarbb. auf d. Gebiet d. Ingen.-Wes. Nr. 248, S. 20.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die von Staudinger und Heuer beobachteten Einflüsse der Capillaren-Länge auf die scheinbare Zähigkeit von abnormen Kolloidlösungen teils durch die Art der Darstellung der Versuchs-Ergebnisse bedingt sind, teils sich durch eine nähere Betrachtung der Strömungsvorgänge auf bekannte Tatsachen zurückführen lassen. Eine Überschlagsrechnung unterstützt die angestellten Erörterungen. Die Einführung besonderer Hypothesen ist unnötig.

487. Edward de Barry Barnett und John Laurence Wiltshire: Über *ms*-Alkyl-anthracene und „Transannular-tautomerie“ (VII. Mitteil.).

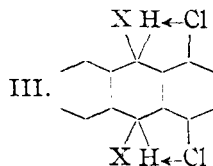
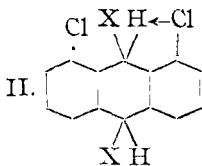
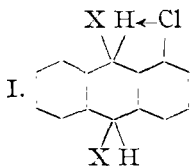
[Aus d. Sir John Cass Technical Institute, London.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1929.)

Der tiefgehende Einfluß α -ständiger Chlor-Atome auf die Eigenschaften von Substituenten, die am *meso*-Kohlenstoff-Atom des Anthracen-Kernes haften, im besonderen auf die Beständigkeit von Derivaten des 9,10-Dihydroanthracens, wurde zuerst von Liebermann und Beudet¹⁾ beobachtet und ist in den letzten Jahren eingehender von Barnett und seinen Mitarbeitern²⁾ untersucht worden, jedoch ohne daß dadurch eine Erklärung für das Phänomen zutage gefördert worden wäre.

Die zunehmende Kenntnis der Elektronen-Struktur organischer Verbindungen ermöglicht es uns jetzt, eine Erklärung zu geben. Da jedoch der Gegenstand viel komplizierter ist, als es auf den ersten Blick scheinen mag, so geben wir diese Erklärung unter Vorbehalt, und sie muß als ein Versuch angesehen werden, bis mehr experimentelles Material vorliegt.

Es wird allgemein angenommen, daß die ungeteilten (nur einem Kern angehörenden) Elektronen eines Atoms dazu befähigt sind, unter geeigneten Bedingungen eine koordinierte Bindung mit einem Wasserstoffatom einzugehen. Zur Benennung eines solchen, durch eine koordinierte Bindung zwischen zwei Atomen desselben Moleküls entstandenen Ringes ist von Morgan und Drew³⁾ die Bezeichnung „chelate“ (Krebsschere) (von $\chi\eta\lambda\gamma$) vorgeschlagen worden. Bei einem 1-Chlor-9,10-dihydro-anthracen-Derivat der allgemeinen Formel I läßt sich annehmen, daß die Nachbarschaft des Chlor-Atoms in 1-Stellung zu dem *meso*-Wasserstoff-Atom zu der Bildung einer solchen koordinierten Bindung führt, da das *meso*-Wasserstoff-Atom auf diese Weise fester gebunden und infolgedessen weniger dazu geneigt ist, sich unter Bildung der Brücken-Bindung als HX abzuspalten. Es läßt sich



¹⁾ B. **47**, 1011 [1914].

²⁾ B. **58**, 976 [1925]. **59**, 670, 2863 [1926], **60**, 2353 [1927], **61**, 314 [1928], **62**, 423, 1969 [1929]; Journ. chem. Soc. London **1927**, 1724, **1928**, 566; Rec. Trav. chim. Pays-Bas **43**, 530 [1924]. **44**, 728, 818, 894 [1925], **45**, 68, 558 [1926].

³⁾ Journ. chem. Soc. London **117**, 1457 [1920].