

Soweit bekannt, ist bisher irgendeine befriedigende Erklärung für das Auftreten des Viskositätsminimums nicht gegeben worden. E. Heuser, und M. Schuster führen zwar die Viskositätsänderung auf eine Zunahme der Hydrolyse der Viskose mit der Zeit zurück. Doch genügt diese Erklärung offenbar nicht, um Abfall und Wiederanstieg, mit andern Worten: das ganze Viskositätsminimum, ferner sein späteres Eintreten beim Schütteln usw. verständlich zu machen.

Ein Minimum kommt bekanntlich dann zustande, wenn gleichzeitig zwei entgegengesetzte aber zeitlich nicht gleich starke Wirkungen auf einen Vorgang erfolgen. Im vorliegenden Falle ist zu denken:

1. an die fortschreitende Gelatinierung (Entmischung), wie sie in früheren Arbeiten des Verfassers beschrieben ist,

2. an eine die Entmischung begleitende Desolvatation, die sich ebenfalls in früheren Arbeiten bei der Entmischung zu erkennen gab.

Diese beiden Einflüsse wirken sich aber viskosimetrisch entgegengesetzt aus. Die Gelatinierung nimmt zu mit der Zeit und bewirkt eine Zunahme der Viskosität. Die Desolvatation der Viskoseteilchen nimmt ebenfalls zu mit der

Zeit, bewirkt aber umgekehrt eine Abnahme der Viskosität. Aus dem gleichzeitigen Wirken beider Einflüsse ergibt sich eine mittlere Zeit, bei der diese Einflüsse sich gerade kompensieren, bei der also ein Minimum der Viskosität liegt.

#### Zusammenfassung.

1. Das Viskositätsminimum der Viskose tritt um so später ein, je größer der Alkaligehalt ist.

2. Verdünnung der Viskoselösung mit Wasser läßt das Viskositätsminimum eher eintreten.

3. Schütteln der Viskose bewirkt neben Erniedrigung der Viskosität ein späteres Eintreten des Minimums.

4. Alle Einflüsse, die die Gelatinierungsgeschwindigkeit erhöhen, bewirken ein früheres Eintreten des Viskositätsminimums.

5. Das Auftreten des Viskositätsminimums wird auf die Ueberlagerung der Wirkung von fortschreitender Gelatinierung und Desolvatation zurückgeführt.

\* \* \*

Herrn Prof. Dr. Wo. Ostwald danke ich für die freundliche Anregung und Unterstützung bei dieser Arbeit.

Leipzig, Mai 1927.

Physikalisch-chemisches Institut.

## Zur Kolloidchemie der Viskoselösungen, VI. Bemerkungen über die Oberflächenspannung von Viskoselösungen.

Von Takayoshi Mukoyama (Osaka, z. Zt. Leipzig).

(Eingegangen am 31. Mai 1927.)

1. Da bisher in der Literatur anscheinend noch keinerlei Beobachtungen über die Oberflächenspannung von Viskoselösungen veröffentlicht worden sind, schien es von Interesse, diese Eigenschaft etwas zu untersuchen. Es wurde das übliche Stalagmometer verwendet<sup>1)</sup>. Die Messungen erfolgten bei Zimmertemperatur.

2. Beistehende Zahlen und Figuren zeigen zunächst, daß die Tropfenzahl einer Viskoselösung etwas höher ist, als die des Wassers bzw. einer entsprechenden Alkalilösung (etwa 6 Proz.). Im Gegensatz zur bekannten Aenderung der Viskosität mit der Zeit bleibt die Oberflächenspannung der Viskose während eines Zeitraums von 10 Tagen ganz konstant.

3. Dagegen ergab sich ein gewisser Unterschied, wenn man den Einfluß der Tropfgeschwindigkeit bei den in Frage kommenden Lösungen untersuchte. Die Geschwindigkeit des Ab-

#### Tabelle I.

(Temp. 18°.) 0,5 Proz. Zellulose. (Aus der 8 Proz. Zellulose, 6,5 Proz. Alkali enthaltende Viskose)

10 Min. vor der Bestimmung verdünnt.)  
Tropfenzahl des Wassers (im atmosphärischen Druck) = 134,  
Tropfenzahl der 0,4 NaOH-Lösung = 134.  
(Stalagmometer I.)

Alter	Tropfenzahl
Anfang	142
1 Tag	142
2 Tage	141
3 Tage	142
4 Tage	142
5 Tage	141
6 Tage	143
7 Tage	142
8 Tage	142
9 Tage	141
10 Tage	142

<sup>1)</sup> Siehe z. B. Wo. Ostwald, „Kleines Praktikum der Kolloidchemie“, 6. Auflage (1926), 33.

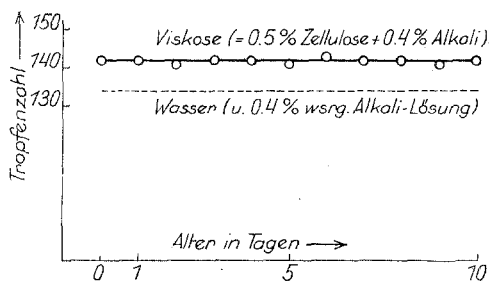


Fig. 1

Tabelle II.  
a) Wasser. (18°) Stalagmometer II.

Tropfenzahl	Zeit (Sek.)
111	59,2
99	65,2
92	80,3
90	92,5
89	111,1
88	138,1
87	195,2

b) (18°) 6 Proz. NaOH-Lösung  
(ohne Viskose)  
Stalagmometer II.

124	41
119	42,2
104	49,4
95	63,0
90	80,2
89	94,4
89	105,2
89	115,6
89	148,1
89	182,4
89	243,6

c) (18°) 0,5 Proz. Zellulose. (Aus der  
8 Proz. Zellulose, 6,5 Proz. Alkali  
enthaltenden 2 Tage alten Viskose.)  
Stalagmometer II.

112	40
102	42
93	47,5
90	52,1
89	57,0
88	65,2
86	96,2
86	102,1
87	152,5
88	177,0
89	202
92	665

tropfens wurde verändert durch Anwendung variierender Drucke (Saugdrucke). Das Stalagmometer wurde in einen Erlenmeyerkolben durch einen luftdichten Gummistopfen eingeführt, der eine zweite Bohrung hatte, durch die das Saugrohr zunächst zu einem Manostaten (große Druckflasche) und dann zur Wasserstrahlpumpe führte. Die hier wiedergegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus vielen Einzelbeobachtungen.

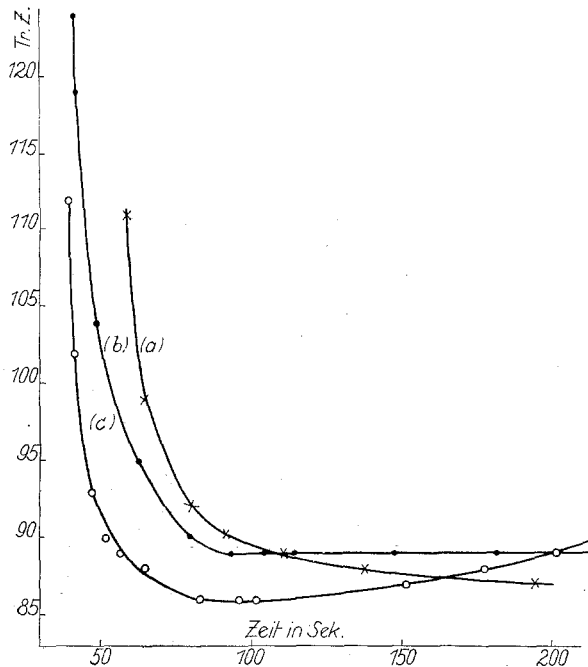


Fig. 2

Die in Tabelle II a, b, c und Fig. 2 als Zeiten angegebenen Werte sind die Gesamtzeiten der Messungen, d. h. reziprok den Tropfgeschwindigkeiten. Aus Tabelle II und Fig 2 ergibt sich folgendes:

Wasser: Mit der Zeit, also mit abnehmender Tropfgeschwindigkeit fällt die Tropfenzahl stetig (Kurve a).

Alkalilösung: Ähnliches gilt für sechsprozentige NaOH-Lösungen, nur mit dem Unterschiede, daß das horizontale Endstück der Kurve früher als bei Wasser erreicht wird (Kurve b).

Viskoselösung: (Kurve c.) Diese Kurve fällt auf

1. durch den besonders steilen Abfall der Tropfenzahl mit abnehmender Geschwindigkeit,

2. durch den zwar langsamen aber unverkennbaren Wiederanstieg der Tropfenzahl-Geschwindigkeitskurve bei sehr großen Zeitwerten.

Dieser Wiöderanstieg bei sehr kleiner Tropfgeschwindigkeit bedeutet eine allmähliche Abnahme der Oberflächenspannung bei langsamem Tropfen. Derartige zeitliche Abnahmen sind namentlich bei kolloiden Systemen häufig beobachtet worden<sup>2)</sup> und hängen wahrscheinlich mit Membranbildungen bzw. Adsorptionen an den Oberflächen der Tropfen zusammen.

### Zusammenfassung.

1. Die Oberflächenspannung von Viskoselösungen ist etwas geringer als die von Wasser oder Alkalilösungen entsprechender Konzentration, ist aber im Gegensatz zur Viskosität nicht variabel mit dem Alter der Viskose.

<sup>2)</sup> Siehe z. B. P. Lecomte du Noüy, Surface equilibria of biological and organic colloids (New York 1926), 35.

2. Beim Stalagmometrieren mit abnehmender Tropfgeschwindigkeit zeigen Viskoselösungen nach der allgemein bekannten Abnahme der Tropfenzahl (bei mittleren Geschwindigkeiten), bei sehr langsamem Abtropfen wieder eine Zunahme der Tropfenzahl. Diese Zunahme entspricht der bei vielen anderen, besonders auch kolloiden Systemen bekannt gewordenen zeitlichen Verringerung der Oberflächenspannung.

\* \* \*

Herrn Prof. Dr. Wo. Ostwald danke ich für die freundliche Anregung und Unterstützung bei dieser Arbeit.

Leipzig, Mai 1927.

Physikalisch-chemisches Institut  
der Universität.

## Referate.

### Arbeiten über allgemeine Kapillarpophysik.

Collander, R., Ueber die Permeabilität von Kollodiummembranen. (Soc. Scient. Fenn. Comment. Biol. 2, 48, 1926.)

Es wurde die Durchlässigkeit dichter, auch für Kristalloiddlösungen beschränkt durchlässiger Kollodiummembranen untersucht. Das Permeiervermögen nicht oder schwach dissoziierter Verbindungen erwies sich in erster Linie von ihrer (aus der Molekularrefraktion berechneten) Molekülgröße abhängig. Mit wachsender Molekülgröße nimmt die Permeiergeschwindigkeit viel schneller ab als die Geschwindigkeit der freien Diffusion, und zwar um so schneller, je dichter die Membran ist. Bei einer bestimmten, für jede Membran charakteristischen Molekülgröße hört das Permeiervermögen auf. Die Kollodiummembranen verhalten sich demnach weitgehend wie Molekülsiebe (Molekülultrafilter). Auch die dichtesten Kollodiummembranen zeigten sich von Poren durchsetzt, die für kleinste Moleküle durchgängig sind, ohne daß diese sich in der Membransubstanz lösen. — Phenol und m-Nitrophenol permeieren bedeutend schneller als ihrer Molekülgröße nach zu erwarten wäre; wahrscheinlich permeieren sie zum Teil gelöst in der Membransubstanz. Auch einige kleinere Diskrepanzen zwischen Permeiergeschwindigkeit und Molekularrefraktion werden beobachtet. Außer auf Lösungs- und Adsorptionsvorgängen in der Membran könnten diese Unstimmigkeiten darauf beruhen, daß die aus der Molekularrefraktion berechnete Molekülgröße nicht immer mit der tatsächlichen Teilchengröße des gelösten Stoffes übereinstimmt. — Bei einem Vergleich der Permeabilitätseigenschaften der Kollodiummembran mit denjenigen der Kupferferrozyanidmembran fällt auf, daß die Wasserdurchlässigkeit dieser, nicht aber jener Membran bedeutend größer ist, als im Falle einer reinen Molekülsiebwirkung zu erwarten wäre, was mit dem Vorhandensein von etwa adsorptiv gebundenem Wasser in der  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Membran zusammenhängen dürfte.

R. Collander.

Kainz, G., Ist die Pflanze elektrisch? (Physik. Zeitschr. 27, 524, 1926.)

Beim Besprühen eines Pflanzenblattes mit Leitungswasser entstehen dadurch höhere negative Aufladungen, daß die Wassertropfen eine Reibung auf der oberflächlichen Wachsschicht ausüben. R. E. Lg.

### Arbeiten über allgemeine Kapillarchemie.

Coehn, A., u. G. Heymer, Zum Mechanismus photochemischer Vorgänge. V. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 59, 1794, 1926.)

Norrish (Journ. Chem. Soc. 127, 2316, 1926) hatte gegenüber früheren Versuchen von Coehn das Bedenken geäußert, daß die Vereinigung des  $\text{H}_2$  und  $\text{Cl}_2$  im sichtbaren Licht durch die Gefäßwandung katalysiert sein könne. Diese mögliche Gefäßwandwirkung wird hier ausgeschaltet, ohne daß eine erhebliche Verminderung des Umsatzes eintritt. [Es bleibt aber die in einer gleichzeitigen Publikation von F. O. Rice betonte Möglichkeit, daß Staubteilchen jene Katalyse verursachen. Ref.] R. E. Lg.

Swiderek, M., Ein Beitrag zu Untersuchungen von aktivierten Kohlen. Kohle mit Mineralstoffen aktiviert. (Jahrb. d. poln. chem. Ges. 6, 603, 1926.)

Die Aktivität der Kohlenarten ist von deren chemischen Zusammensetzung unabhängig. Die Wirkung von Mineralstoffen beruht auf der Vergrößerung der aktiven Kohlenoberfläche. Die Adsorptionsgeschwindigkeit der auf anorganischem Substrat abgeschiedenen Kohlenpräparate ist beinahe gleich der Geschwindigkeit, mit der Kohlenarten, die frei von anorganischen Trägern sind, adsorbieren. Oryng.

Dew, W. A., u. H. S. Taylor, Adsorption und Adsorptionswärme von gasförmigem Ammoniak an metallischen Katalysatoren. (Journ. phys. Chem. 31, 277, 1927.)

Besonders vom Eisen werden die anfänglichen  $\text{NH}_3$ -Mengen unter stärkerer Wärmeentwicklung ad-