

Pančenkov, G.M.

ZUR BERECHNUNG DER ABSOLUTEN WERTE DER VISKOSITÄT VON FLÜSSIGKEITEN

Deutsche Vollübersetzung aus:

Žurnal fizičeskoj chimii. Moskva, 24(1950),
Nr 11, S. 1 390 - 1 406.

Russ.: **К ВОПРОСУ О РАСЧЕТАХ АБСОЛЮТНЫХ ЗНАЧЕНИЙ
ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ**

K voprosu o rasčetach absoljutnych značenij vjazkosti
židkostej

Die vom Verfasser ausgearbeitete und 1945 veröffentlichte Theorie der Viskosität von Flüssigkeiten [1] erlaubte die Aufstellung einer Gleichung über die Abhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten von der Temperatur, in der Größen enthalten sind, die für die physikalischen Eigenschaften der Moleküle bezeichnend sind. Diese Gleichung wurde folgendermaßen geschrieben:

$$\eta = 3\sqrt{6R} \sqrt[3]{\frac{\omega^2}{N_0}} M^{-1/2} \rho^{1/2} T^{1/2} e^{\epsilon/RT} (1 - e^{-\epsilon/RT}), \quad (1)$$

wobei η die absolute Viskosität einer Flüssigkeit, R die universale Gas-konstante, ω das spezifische Volumen der Moleküle bezogen auf ein Gramm¹⁾,

¹⁾ D.h. das Volumen von N_0 Molekülen ohne das Hohlraumvolumen der "Molekülschüttung", also $\omega = \frac{4}{3} \pi r^3 N_0$, wobei r der Molekülradius ist - Anm. d. Übers.

N_0 die Avogadro-Konstante, M die Molmasse der Flüssigkeit, ρ die Dichte der Flüssigkeit, T die absolute Temperatur, ϵ die Bindungsenergie der Flüssigkeitsmoleküle, errechnet aus der latenten Verdampfungsenergie im Vakuum, bezeichnen.

Gleichung (1) gibt die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten unterschiedlicher Art (Kohlenwasserstoffe, Alkohole, organische Säuren, Halogenderivate von Kohlenwasserstoffen, Salzschnmelzen u.a.) Sehr gut wieder. Unter bestimmten Annahmen folgen aus dieser Gleichung zwangsläufig die Gleichungen der Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten, wie sie von folgenden Verfassern vorgeschlagen wurden: Guzman und Ja.I. Frenkel', Eyring und Ewell, Andrade und eine höchst interessante Gleichung von A.I. Bačinskij. Unter Berücksichtigung der Änderung der Dichte und der Bindungsenergie der Flüssigkeitsmoleküle mit dem Druck konnte man nach Gleichung (1) die Veränderung der Viskosität der Flüssigkeiten mit dem Druck berechnen. Diese Gleichung erschien auch sehr geeignet zur Berechnung der Viskositäten flüssiger Gemische. Die Art der Abhängigkeit der Bindungsenergie der Moleküle von ihrem Molanteil im Gemisch lieferte Erklärungen zu verschiedenen Kurvenformen der Viskosität über der Zusammensetzung.

Außer den oben genannten Fragen, die es zu lösen gelang, kam die Frage nach der Berechnung der absoluten Werte der Viskosität auf. Beim Berechnen der absoluten Viskositätswerte muß man - wie ich [2] beim Ableiten von Gleichung (1) aufzeigte - den sterischen Faktor berücksichtigen, der zu der folgenden Gleichung führt:

$$\eta = 3 \sqrt{6R} \sqrt{\frac{\omega^2}{N_0}} M^{-1/6} \rho^{1/3} T^{1/3} f_s e^{\epsilon/RT} (1 - e^{-\epsilon/RT})^2, \quad (2)$$

die sich von Gleichung (1) nur dadurch unterscheidet, daß zu ihr der sterische Faktor f_s gehört.

Im vorliegenden Artikel soll eine verfeinerte Ableitung der Gleichung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten erörtert und die Übereinstimmung der nach dieser Gleichung berechneten Viskositäten mit experimentellen Angaben nachgewiesen werden.

Verfeinerte Ableitung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten

Die Flüssigkeitsmoleküle verweilen lange Zeit im jeweiligen Schwingungsraum, wenn ihre ungeordneten Schwingungsbewegungen annähernd einen Gleichgewichtszustand darstellen. Dies kann man z.B. an einer geringen Diffusionsgeschwindigkeit in Flüssigkeiten erkennen. Bei Blei kann die Eigendiffusion deshalb beobachtet werden, weil darin "markierte" Atome des radioaktiven Thoriumisotops B vorkommen. Der Diffusionskoeffizient D ist bei flüssigem Blei gleich $2,2 \text{ cm}^2/24 \text{ h}$. Somit zeigt der Versuch, daß die Flüssigkeitsmoleküle tatsächlich lange Zeit im jeweiligen Schwingungsvolumen verweilen. Daraus geht hervor, daß alle Viskositätstheorien, die von einem Übertritt der Moleküle von einer Schicht in die nächste ausgehen, - wie dies etwa bei Gasen zutrifft - auf Flüssigkeiten nicht anwendbar sind. Der Übertragungsmechanismus der Bewegungsenergie in Flüssigkeiten ist anders als in Gasen, die unter relativ niedrigem Druck stehen.¹⁾

Betrachten wir die Bewegung einer Flüssigkeitsschicht in Bezug auf die benachbarte. Jedes Molekül M in der ersten Schicht entspricht dem ihm am nächsten befindlichen Molekül M' in ^{der} zweiten Schicht. Solche Moleküle nennen wir zugeordnete. Untersuchen wir zuerst den Fall, wo keine Wärmeschwingungen der Moleküle vorkommen, d.h. alle Moleküle sich in den Minimumpunkten der potentiellen Energie befinden. Bringt man die eine Schicht in Bewegung relativ zur anderen, dann verlassen die Moleküle die Gleichgewichtslage, die Abstände zwischen den beliebigen Molekülen M und M' werden größer als der Gleichgewichtsabstand r_0 , zwischen den Molekülen entstehen Zugkräfte und infolgedessen werden Tangentialkräfte erzeugt, die die zweite Schicht bei Bewegung der ersten anziehen. r'_0 sei der neue Abstand zwischen den Molekülen, der dem Fall entspricht, wo die erste Schicht die zweite anzieht. Da sich die Wechselwirkungskräfte äußerst schnell mit dem Abstand ändern, kann man $r_0 = r'_0 - \delta r$ annehmen, d.h. der Abstand zwischen den Molekülen M und M' ändert sich nur wenig, je nachdem, ob die erste Schicht die zweite anzieht oder ob sich beide in Gleichgewichtslage befinden. Mit anderen Worten: der Abstand r_0 ändert sich kaum, sofern wir die Flüssigkeit im Ruhezustand oder im dynamischen Zustand betrachten, wenn die eine Schicht die benachbarte Schicht an sich zieht.

¹⁾ Bei höheren Drücken, bei denen der Abstand zwischen den Gasmolekülen gleich oder kleiner ist als der Moleküldurchmesser, wird der Temperaturkoeffizient der Viskosität des Gases wie bei Flüssigkeiten negativ. In diesem Fall läßt sich die vom Verfasser entwickelte Theorie der Viskosität von Flüssigkeiten anwenden, wie M.G. Gornikberg aufgezeigt hat [3].

Untersuchen wir nunmehr den Fall, wo die Flüssigkeitsmoleküle Wärmeschwingungen um die Gleichgewichtslage vollführen. In diesem Fall kann nur dann zwischen den verketteten Flüssigkeitsmolekülen, die sich in den Schichten befinden und sich um einander herum bewegen, eine Bindung entstehen, wenn der Abstand zwischen den Molekülen größer wird als der Gleichgewichtsabstand r_0 und wenn die kinetische Gesamtenergie der Moleküle geringer wird als die Bindungsenergie ϵ_0 . Es ist anzunehmen, daß die Hälfte der verketteten und an der Wärmebewegung beteiligten Moleküle sich im Abstand $r < r_0$ befindet, die andere Hälfte im Abstand $r > r_0$, aber kleiner r_k (wobei r_k den Abstand bezeichnet, der dem Maximum der Spannkraft entspricht).¹⁾

Liegt die Gesamtenergie der verketteten Moleküle nicht über der Bindungsenergie ϵ_0 , dann entsteht einerseits eine Bindung zwischen diesen Molekülen aufgrund der Molekülschwingungen um die Gleichgewichtslage, wenn der Abstand zwischen ihnen größer als r_0 wird, verschwindet aber, wenn der Abstand zwischen den Molekülen kleiner r_0 wird, und folglich kommt es zwischen den Molekülen zu Abstossungskraft. Die Tangentialkraft, welche die Bewegung der einen Schicht verzögert und die der anderen Schicht beschleunigt (innere Reibungskraft) kommt nur dann auf, wenn zwischen den verketteten Molekülen eine Bindung eintritt. Somit wird die Bewegungsenergie in Flüssigkeiten - wie wir dies bereits früher in [1] nachgewiesen haben - durch die kurzzeitige Bildung einer festen Bindung zwischen den verketteten Molekülen übertragen. Die entstandene Bindung zwischen dem verketteten Molekülpaar kann aus zwei Gründen zerstört werden: 1) weil der Abstand zwischen den Molekülen aufgrund der Wärmebewegung kleiner r_0 wird, und 2) weil die kinetische Gesamtenergie der ein Paar bildenden Moleküle größer wird als die Bindungsenergie ϵ_0 infolge Energieaustausch mit anderen Molekülen.

Um zu klären, wieviele monomolekulare Flüssigkeitsschichten bei der Bewegung der einen Flüssigkeitsschicht um die andere miteinander in Wechselwirkung treten, reicht es aus, vier parallele monomolekulare Schichten zu betrachten, z.B. I, II, III, IV in Abb. 1. Die Abbildung stellt einen vertikalen Schnitt

¹⁾ Weil jedes Molekül von Flüssigkeitsmolekülen umgeben ist, ist die Potentialfläche bei Molekülen, die sich in einer Flüssigkeit befinden, symmetrisch zu r_0 , und deshalb ist die Zahl der Moleküle, die sich in einem größeren oder kleineren Abstand von r_0 befinden, gleich.

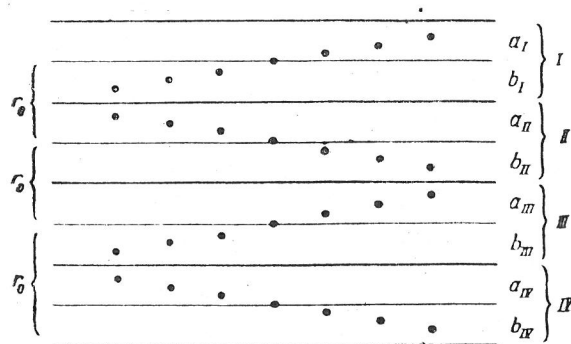


Abb. 1

durch eine horizontale Schicht dar. Durch die Punkte werden die Massezentren der Moleküle angegeben, mit römischen Ziffern die monomolekularen Schichten, jede mit einer Fläche, die je zur Hälfte in zwei Unterschichten a_i und b_i aufgeteilt ist. Da Flüssigkeitsmoleküle Wärmeschwingungen ausführen, liegen die Massezentren der einzelnen Moleküle in der jeweiligen monomolekularen Schicht zu jedem Zeitpunkt nicht in ein und derselben Ebene. Das Bild, welches die Lage der Massezentren der Moleküle zu jedem Zeitpunkt darstellt, ist in Abb. 1 wiedergegeben. Selbstverständlich entspricht die Orientierungsfolge der Massezentren nicht der Abbildung. In Wirklichkeit kann die Reihenfolge eine andere sein. Die gesetzmäßige Orientierungsfolge der Massezentren der Moleküle zueinander wurde nur der Anschaulichkeit wegen gewählt.

Ausgeschlossen aus der Betrachtung sind in Abb. 1 die Fälle, bei denen sich in der Zeichenebene mehr als zwei Moleküle gleichzeitig einander nähern, weil dies sehr unwahrscheinlich ist. Aus der Darstellung läßt sich leicht erkennen, daß dabei die Moleküle über die monomolekulare Schicht hinausgehen müßten, zu der man bei gleichmäßiger Verteilung der Moleküle im gesamten Flüssigkeitsvolumen sie unbedingt zugehörig zählen muß. Derartige Übergänge wären mit starken Verschiebungen verknüpft, was bei einem Kräftefeld sehr unwahrscheinlich sein muß. Diese Überlegungen gelten auch für das gleichzeitige Entfernen der Moleküle voneinander.

Wir nehmen an, daß die monomolekularen Schichten I und II zu der Flüssigkeitsschicht gehören, die sich mit der einen Geschwindigkeit bewegt, und III und

IV zu der Schicht mit der anderen Geschwindigkeit. Aus Abb. 1 geht hervor, daß eine Bindung der Moleküle der Unterschichten a_{II} und b_{III} , zwischen denen die Anziehungskraft mit den höher bzw. niedriger gelegenen Schichten I und IV wirkt, unmöglich ist, da die Unterschicht a_{II} von der Unterschicht b_I und die Unterschicht b_{III} von der Unterschicht a_{IV} abgestoßen wird. Die Moleküle der Unterschichten b_{II} und a_{III} , zwischen denen die Abstoßungskräfte wirken, werden von den Unterschichten a_I und b_{IV} angezogen. Wie oben gezeigt, kommt es zwischen den sich anziehenden Molekülen unter bestimmten Bedingungen (wenn ihre kinetische Gesamtenergie nicht über der Bindungsenergie ϵ_0 liegt) zur Bindung, und sie verhalten sich dann wie eine einzige kinetische Einheit, bewegen sich gemeinsam, solange die Bindung besteht, unabhängig von den Molekülen der übrigen angrenzenden Schichten. Dabei kommt es auch zu einer Übertragung der Bewegungsenergie von der ersten Flüssigkeitsschicht auf die zweite. Wirken zwischen den Molekülen die Abstoßungskräfte, dann kommt es, wie bereits früher gezeigt [1]¹⁾, zu keiner Übertragung der Bewegungsenergie von Schicht zu Schicht. Somit ergibt sich aus der untersuchten Darstellung ein bimolekularer Strömungsmechanismus - bimolekular in dem Sinne, daß die Übertragung der Bewegungsenergie immer nur zwischen zwei monomolekularen Flüssigkeitsschichten zustandekommt.

Nach diesen Vorbemerkungen über den genaueren Übertragungsmechanismus der Bewegungsenergie von Flüssigkeitsschicht zu Flüssigkeitsschicht können wir zur Ableitung der Gleichung übergehen, die uns die Temperaturabhängigkeit der Viskosität der Flüssigkeit liefert. Die früher in [1] angegebenen Gleichungen bleiben weiter bestehen, mit Ausnahme dessen, daß - wie wir in [2] zeigten - es notwendig ist, den sterischen Faktor zu berücksichtigen. Um den wohlgeordneten Aufbau der Ableitung nicht zu zerstören, wiederholen wir sie nochmals mit den notwendigen Präzisierungen.

¹⁾ In der früheren Darstellung (Abb. 18 meiner Monographie "Theorie der Viskosität von Flüssigkeiten" und Abb. 2 im Artikel des Žurnal fizičeskoj chimii. Moskva, 20(1946), S. 811), wo bewiesen wird, daß wenn zwischen den Molekülen die Abstoßungskräfte wirken, daß es zu keiner Übertragung der Bewegungsenergie von Schicht zu Schicht kommt, wurde ein Spezialfall des Winkels untersucht, der, wenn $F_1 = F_2$, zu 45° angenommen wurde. Im allgemeineren Fall muß man annehmen, daß dabei der Winkel θ beliebig sein kann, aber der Winkel zwischen 1,2 und der (Fortsetzung des Anm.) gestrichelten Horizontale unbedingt gleich dem Winkel zwischen 1,3 und derselben gestrichelten Horizontale sein muß.

m sei die Masse eines jeden Moleküls, v_1 und v_2 die jeweilige Geschwindigkeit zweier Moleküle, die sich in verschiedenen Schichten in Richtung der x -Achse bewegen, und es besteht keine Bindung zwischen ihnen.

Die Geschwindigkeit des ersten Moleküls in Bezug auf das zweite in Richtung der x -Achse bezeichnen wir mit v ($v = v_1 - v_2$). Wenn das Molekül der ersten Schicht mit dem Molekül der zweiten Schicht eine Bindung eingeht, was - wie bereits gezeigt wurde - vorkommen kann, wenn der Abstand zwischen ihnen größer ist als der Gleichgewichtsabstand r_0 und die Gesamtenergie der Moleküle geringer ist als die Bindungsenergie ϵ_0 : dann bewegen sie sich gemeinsam mit der Geschwindigkeit v' .

Nach dem Impuls-Erhaltungssatz ist

$$m(v_1 + v_2) = 2mv' \quad (3)$$

oder, da $v_2 = v_1 - v$,

$$m(2v_1 - v) = 2mv', \quad (4)$$

wonach

$$v' = v_1 - v/2. \quad (5)$$

Pro Bindungsbildung überträgt das Molekül der ersten Schicht mit der Geschwindigkeit v_1 dem Molekül der zweiten Schicht den Impuls

$$I' = mv_1 - m(v_1 - v/2) = m \frac{v}{2}. \quad (6)$$

Der von dem einen Molekül, das zur ersten Schicht gehört, auf die Moleküle der zweiten Schicht übertragene Gesamtimpuls ist

$$I'' = m \frac{v}{2} \nu, \quad (7)$$

wobei ν die Anzahl der Impulse bezeichnet, die von einem Molekül in einer Zeiteinheit übertragen werden. Die Größe ν kann - wie nachstehend gezeigt wird - ausgedrückt werden durch die Zahl der Zusammenstöße eines einzigen Moleküls in einer Zeiteinheit mit Molekülen, deren Energie geringer ist als die Bindungsenergie ϵ_0 .

Wenn die Energie der Moleküle geringer ist als die Bindungsenergie und es zu einer Bindung kommen kann, dann tritt aufgrund der Schwingungen der Moleküle um die Gleichgewichtslage einerseits eine Bindung ein, andererseits wird sie

zerstört, da der Abstand zwischen den Molekülen größer oder kleiner wird als der Gleichgewichtswert r_0 . Die Gesamtzahl der entstehenden Bindungen mit Molekülen, deren Energie kleiner ist als die Bindungsenergie ϵ_0 , ist bei Schwingungen eines einzigen Moleküls gleich der Anzahl der Durchgänge durch das Minimum der potentiellen Energie. Die Anzahl derartiger Durchgänge kann man formal gleich der Zahl der Zusammenstöße Z_{11} eines Moleküls mit allen Molekülen in einer Zeiteinheit setzen, deren Energie die Energie des aufschlagenden Moleküls bis zur Bindungsenergie ergänzt. Beim Zusammenstoß mit Molekülen, deren Energie zusammen mit der Energie des aufschlagenden Moleküls größer ist als die Bindungsenergie, bildet sich keine Bindung, und folglich wird auch keine Bewegungsenergie übertragen.

Mit diesen Überlegungen ergibt sich, daß die Wahrscheinlichkeit einer Bindungsbildung gleich der Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßens mit Molekülen ist, deren Energie geringer ist als die Bindungsenergie, d.h. nach der Maxwell-Boltzmann-Statistik ist

$$\delta_1 = \frac{N_1}{N} = 1 - e^{-\epsilon_0/RT}, \quad (8)$$

wobei δ_1 die Wahrscheinlichkeit der Bindungsbildung, $N_1 = N(1 - e^{-\epsilon_0/RT})$ die Anzahl der Moleküle, deren Energie geringer ist als die Bindungsenergie ϵ_0 und N die Gesamtzahl der Moleküle bezeichnen. Die Wahrscheinlichkeit, daß keine Bindung entsteht, ist

$$\delta_2 = e^{-\epsilon_0/RT}. \quad (9)$$

Die Anzahl der Impulse, die von einem Molekül in einer Schicht, die sich mit der einen Geschwindigkeit bewegt, auf Moleküle übertragen werden, die sich in einer Schicht befinden, welche sich mit einer anderen Geschwindigkeit bewegt, ist in der Zeiteinheit

$$v = 1/2 Z_{11}. \quad (10)$$

Der Koeffizient $1/2$ kommt deshalb vor, weil uns nur der Zusammenstoß der Moleküle in der einen Schicht mit den Molekülen in der anderen, parallel direkt daneben liegenden Schicht interessiert.

Bewegt sich die eine Flüssigkeitsschicht in Bezug auf die andere in Richtung x -Achse mit der Geschwindigkeit \bar{v} , dann heißt dies noch nicht, daß auch jedes einzelne Molekül, das zu dieser Schicht gehört, sich in Bezug auf die Moleküle der anderen Schicht ebenfalls mit der Geschwindigkeit \bar{v} bewegt. Wenn zwei Moleküle, die zu zwei Schichten gehören, welche sich in Richtung der x -

Achse mit verschiedenen Geschwindigkeiten bewegen, getrennt sind, dann kann sich eines von ihnen - wie oben angenommen - mit der relativen Geschwindigkeit v bewegen; verbinden sich aber die beiden Moleküle, dann bewegen sie sich zusammen mit einer einzigen Geschwindigkeit, und folglich ist die relative Geschwindigkeit der Moleküle gleich null. Aber da die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsschichten zueinander gleich \bar{v} ist, kann man sie als relative Durchschnittsgeschwindigkeit der Moleküle betrachten.

Die relative Geschwindigkeit eines einzigen - bindungslosen - Moleküls kann man durch die relative Durchschnittsgeschwindigkeit seiner Bewegung \bar{v} ausdrücken, da letztere als mathematischer Erwartungswert leicht folgendermaßen dargestellt werden kann:

$$\bar{v} = \delta_1 0 + \delta_2 v, \quad (11)$$

mit δ_1 als die Wahrscheinlichkeit der Molekülbindung; null für ihre relative Geschwindigkeit, wenn sie gebunden sind; δ_2 als die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Moleküle ohne Bindung sind, und v für ihre relative Geschwindigkeit zueinander. Wir setzen (11) in Gleichung (9) ein, lösen nach v auf und erhalten

$$v = \bar{v} e^{-\epsilon_0/RT}, \quad (12)$$

Dann setzen wir (10) und (12) in (7) ein und erhalten

$$I'' = \frac{1}{4} m Z_{11} \bar{v} e^{\epsilon_0/RT}. \quad (13)$$

Der von den Molekülen in der Zeiteinheit über eine Flächeneinheit übertragene Impuls ist

$$F = \frac{1}{4} m Z_{11} \bar{v} e^{\epsilon_0/RT} n_s, \quad (14)$$

wobei n_s die Zahl der Moleküle in einer Flächeneinheit der Schicht bezeichnet, die sich mit der Geschwindigkeit \bar{v} bewegt, und deren Moleküle den Impuls auf die nächste Schicht übertragen.

Diese Zahl läßt sich aus der folgenden Gleichung bestimmen:

$$n_s = n_s^0 W, \quad (15)$$

mit n_s^0 als der Gesamtzahl der Moleküle auf 1 cm^2 und W als der Wahrscheinlichkeit der Impulsübertragung unter der Bedingung, daß die Gesamtenergie der Moleküle, die zu beiden Schichten gehören, geringer ist als die Bindungsenergie ϵ_0 und daß der Abstand zwischen ihnen größer ist als der Gleichgewichtsabstand r_0 oder, mit anderen Worten, daß eine Wahrscheinlichkeit der

Bindungsbildung unter den oben genannten Bedingungen besteht.¹⁾ Nicht alle Moleküle an der Oberfläche, deren Energie kleiner ist als die Bindungsenergie ϵ_0 , übertragen einen Impuls an die nächste Schicht, da dafür erforderlich ist, daß die Moleküle zueinander auf bestimmte Weise angeordnet sind.

Als wir zu Beginn dieser Ableitung die Anzahl der übertragenen Impulse berechneten, waren wir davon ausgegangen, daß unser Molekül zu seinem Nachbarmolekül so plaziert ist, daß bei einem Abweichen um den Abstand $r \geq r_0$ und unter der Bedingung, daß die Energie der Moleküle nicht über der Bindungsenergie ϵ_0 liegt, unbedingt eine Impulsübertragung zustandekommt. Deshalb konnte die Anzahl der übertragenen Impulse durch die Zahl der Zusammenstöße bestimmt werden [Gleichung (10)].

Beim Berechnen der Anzahl der Moleküle pro Flächeneinheit der Schicht, die einen Impuls an die nächste Schicht übertragen, muß man berücksichtigen, daß einige Moleküle beider Schichten so angeordnet sind, daß es auch bei Erfüllung aller übrigen Bedingungen ($r > r_0$ und $\epsilon < \epsilon_0$) nicht zu einer Bindung zwischen ihnen kommt. Deshalb gehört zu Ausdruck (15) noch die Größe W , die die mathematische Wahrscheinlichkeit einer derartigen Molekülanordnung bestimmt, bei der eine Bindung entsteht. Man kann sagen, daß W die Wahrscheinlichkeit des Bindungszustands der Moleküle ist, die allein durch ihre Anordnung zueinander bestimmt wird, unter der Bedingung, daß alle übrigen Forderungen erfüllt sind. Sie ist gleich dem Verhältnis des statistischen Gewichts g des Makrozustands, nachdem es zwischen den Molekülen zu einer Bindung kam, zum statistischen Gewicht g_0 des Makrozustands, bei dem sich eine Bindung zwischen den Molekülen bei beliebiger Anordnung nicht einstellen konnte (wenn der Abstand zwischen den Molekülen groß ist). Diese Wahrscheinlichkeit des Zustandekommens einer Bindung unter der Bedingung, daß die Energie der Moleküle kleiner ϵ_0 und der Abstand zwischen ihnen größer r_0 ist, kann aus dem bekannten Zusammenhang zwischen Entropie und statistischem Gewicht des Makrozustands ermittelt und folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\ln \frac{g}{g_0} = \ln W = \frac{\Delta S}{R}, \quad (16)$$

¹⁾ In Gleichung (15) braucht der Koeffizient 1/2 nicht aufgenommen werden, da er bereits in Gleichung (10) berücksichtigt wurde.

mit ΔS der molaren Entropieänderung bei Bindungsbildung und R der universellen Gaskonstante. Aus Gleichung (16) folgt, daß

$$W = e^{\Delta S/R} \quad (17)$$

die Größe W allein den sterischen Faktor f_s bestimmt ($f_s = W$).

Die Gesamtzahl der Moleküle auf 1 cm^2 kann man folgendermaßen ermitteln. Im Volumen v_m eines Grammols befinden sich N_0 Moleküle. Folglich beträgt die Anzahl der Moleküle an jeder Seite des Würfels mit dem Inhalt eines Grammols $\sqrt[3]{N_0^2}$ auf der Fläche von $\sqrt[3]{v_m^2}$, also auf 1 cm^2 :

$$n_s^0 = \sqrt[3]{\left(\frac{N_0}{v_m}\right)^2}. \quad (18)$$

Wir setzen (17) und (18) in (15) ein und erhalten :

$$n_s = \sqrt[3]{\left(\frac{N_0}{v_m}\right)^2} e^{\Delta S/R} \quad (19)$$

Die Anzahl der Zusammenstöße eines einzigen Moleküls mit allen Molekülen, deren Energie die Energie des aufschlagenden Moleküls zur Bindungsenergie ϵ_0 ergänzt, ist in der Zeiteinheit:

$$Z_{11} = \sqrt{2} \pi \sigma^2 \bar{c} n_0 (1 - e^{-\epsilon_0/RT}), \quad (20)$$

mit σ dem Moleküldurchmesser; \bar{c} der Durchschnittsgeschwindigkeit des Moleküls; n_0 der Anzahl der Moleküle in 1 cm^3 . Aus grundsätzlichen Überlegungen folgt, daß

$$\sigma = 2 \sqrt[3]{\frac{3\omega}{4\pi N_0}}, \quad (21)$$

wobei ω das spezifische Volumen der Moleküle eines Grammoleküls bezeichnet.¹⁾

Wir setzen (19), (20) und (21) in (14) ein und erhalten

$$F = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \sqrt[3]{\frac{9\omega^2}{2\pi^2 v_m^2}} m n_0 \bar{c} v e^{\epsilon_0/RT} e^{\Delta S/R} (1 - e^{-\epsilon_0/RT}). \quad (22)$$

Unter Berücksichtigung dessen, daß $m n_0 = \rho$, wobei ρ die Flüssigkeitsschicht bezeichnet und $\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$, ermitteln wir, daß

$$F = 2 \sqrt{\pi} \sqrt{\frac{RT}{M}} \sqrt[3]{\frac{9\omega^2}{2\pi^2 v_m^2}} \rho v e^{\Delta S/R} e^{\epsilon_0/RT} (1 - e^{-\epsilon_0/RT}). \quad (23)$$

¹⁾ (vgl. dazu Anmerkung zu Gleichung (1) - Anm. d. Übers.)

Die Newtonsche Formel für den von uns untersuchten Übertragungsmechanismus der Bewegung in Flüssigkeiten lautet folgendermaßen:

$$F = \eta \frac{\bar{v}}{2d}, \quad (24)$$

mit \bar{v} der relativen Bewegungsgeschwindigkeit der Flüssigkeitsschichten, und $2d$ dem Abstand, über den der Impuls übertragen wird, wobei d die Dicke der monomolekularen Schicht ist (Abb. 2). Aus grundsätzlichen Überlegungen folgt, daß

$$d = 2 \sqrt[3]{\frac{3v_m}{4\pi N_0}} \quad (25)$$

wobei v_m das Volumen eines Grammoleküls und N_0 die Loschmidt-Zahl ist.

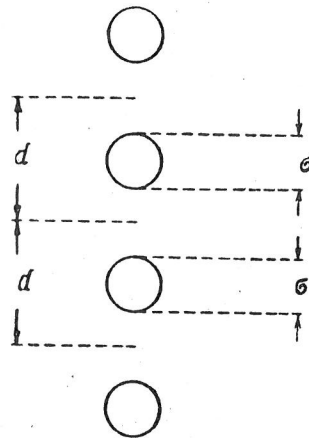


Abb. 2

Wir setzen (25) in (24) ein und erhalten

$$F = 1/4 \eta \bar{v} \sqrt[3]{\frac{4\pi N_0}{3v_m}}. \quad (26)$$

Wir setzen (23) und (26) gleich und erhalten schließlich den Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten:

$$\eta = \frac{12V\bar{R}}{3\sqrt{\pi}V\bar{N}_0} \omega^{1/2} \rho^{1/2} M^{-1/2} T^{1/2} e^{\Delta S/R} e^{\epsilon_0/RT} (1 - e^{-\epsilon_0/RT}). \quad (27)$$

Der ermittelte Ausdruck (27) unterscheidet sich von dem vorher abgeleiteten Ausdruck (2) durch den Wert eines numerischen Faktors $\left(\frac{12V\bar{R}}{3\sqrt{\pi}VN_0}\right)$ anstelle von $\left(\frac{3V\bar{6R}}{3VN_0}\right)$ und dadurch, daß der Ausdruck in Klammern jetzt in erster Potenz steht. Der erste Unterschied läßt sich dadurch erklären, daß bei dieser Ableitung in die Zahl der Zusammenstöße die Durchschnittsgeschwindigkeit der Moleküle einbezogen wurde, was genauer ist als früher, wo das Geschwindigkeitsquadrat gewählt wurde. Das Fehlen des Quadrats bei dem in Klammern stehenden Ausdruck läßt sich damit erklären, daß man bei strengem Ableiten - wie vorstehend gezeigt - die Gesamtenergie der Moleküle berücksichtigen muß, zwischen denen eine Bindung entsteht. Diese Änderungen wirken sich auf die Ergebnisse der Berechnung kaum aus, da die Zahlenwerte nahe beieinander liegen. Auch ist der Klammerausdruck bei vielen Flüssigkeiten annähernd 1, ungeachtet dessen, daß der Ausdruck (27) theoretisch genauer ist als die Gleichung (2).

Die Größe der Bindungsenergie ϵ_0 zwischen den Flüssigkeitsmolekülen kann auch durch die innere latente Verdampfungswärme der Flüssigkeit am absoluten Nullpunkt λ_{i0}^0 ausgedrückt werden unter der Bedingung, daß der entstehende Dampf ein ideales Gas ist und die Koordinationszahl beim absoluten Nullpunkt γ_0 ist, die die Anzahl der Bindungen bestimmt, welche aus jedem Molekül hervorgehen. Da jede Bindung zu zwei Molekülen gehört, ist die Anzahl der gerissenen Bindungen zu jedem einzelnen Molekül beim Verdampfen gleich der halben Koordinationszahl. Folglich ist

$$\epsilon_0 = \frac{2\lambda_{i0}^0}{\gamma_0} \quad (28)$$

Die Änderung der Entropie $\Delta S'$ bei Zerstörung aller Bindungen zwischen den Molekülen von einem Molekül einer Flüssigkeit kann ermittelt werden als Änderung der Entropie beim Verdampfen eines Grammols einer Flüssigkeit im Vakuum. Dies kann man folgendermaßen schreiben:

$$\Delta S' = S_{iG} - S_{Fl} \quad (29)$$

wobei S_{iG} die Entropie eines Moleküls des Dampfes wiedergibt, wobei der Dampf ein ideales Gas darstellt, und S_{Fl} die Entropie eines Moleküls der Flüssigkeit. Die Änderung der Entropie $\Delta S''$ beim Verdampfen eines Moleküls einer Flüssigkeit im Gleichgewicht mit dem Dampf wird aus folgender Gleichung bestimmt:

$$\Delta S'' = S_D - S_{Fl} = \frac{\lambda_T}{T}, \quad (30)$$

mit S_D und S_{Fl} für die Entropie eines Dampf- und eines Flüssigkeitsmoleküls und λ_T der äußeren latenten Verdampfungswärme bei der Temperatur T .

Wir ziehen (30) von (29) ab und erhalten

$$\Delta S' = \Delta S'' + S_{iG} - S_D \quad (31)$$

oder

$$\Delta S' = \frac{\lambda_T}{T} + \delta S,$$

wobei

$$\delta S = S_{iG} - S_D.$$

Die Änderung der Entropie bei der Bildung einer einzigen Bindung pro Molekül kann man offensichtlich feststellen, wenn man Ausdruck (31) verwendet, indem man ihn folgendermaßen schreibt:

$$\Delta S = - \frac{\lambda_T N_0}{Tq} - \frac{N_0 \delta S}{q}, \quad (32)$$

mit q der Gesamtzahl der Bindungen in einem Flüssigkeitsgrammolekül und N_0 der Loschmidtschen Zahl. Die Gesamtzahl der Bindungen in einem Flüssigkeitsgrammolekül ist Funktion der Temperatur, da mit steigender Temperatur die Anzahl der Moleküle zunimmt, deren Energie größer ist als die Energie einer einzigen oder ~~mehrerer~~ Bindungen. Beim absoluten Nullpunkt ist $q = \frac{\gamma_0}{2} N_0$, wobei γ_0 die Koordinationszahl der Flüssigkeit beim absoluten Nullpunkt ist. Bei allen übrigen Temperaturen ist $q < \frac{\gamma_0}{2} N_0$.

Alle zu Gleichung (32) gehörenden Größen können anhand von Versuchsangaben errechnet werden. Die latente Verampfungswärme bei gegebener Temperatur λ_T kann nach der Formel von Clausius-Clapeyron berechnet werden. Den Wert δS kann man leicht ausrechnen, wenn die Zustandsgleichung des idealen und realten Gases bekannt ist.

Als Beispiel für die Berechnung dieser Größe setzen wir voraus, daß die Berthelot-Gleichung auf den Dampf anwendbar ist. Bekanntlich ist

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

oder

$$dS = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP \quad (33)$$

Für ein Grammolekül eines idealen Gases ist

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P},$$

deshalb ist

$$dS_{iG} = \frac{R}{P} dP. \quad (34)$$

Nimmt man an, der Dampf verhalte sich entsprechend der Berthelot-Gleichung¹⁾, die folgendermaßen geschrieben werden soll:

$$v = \frac{RT}{P} \left[1 + \frac{9}{128} \frac{\pi}{\beta} \left(1 - \frac{6}{\beta^2} \right) \right],$$

dann ist die Ableitung

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} + \frac{27}{32} \frac{RT_k^3}{P_k T^3}.$$

Deshalb ist

$$dS_D = \left\{ \frac{R}{P} + \frac{27}{32} \frac{RT_k^3}{P_k T^3} \right\} dP. \quad (35)$$

Wir subtrahieren Gleichung (35) von (34) und erhalten

$$d(S_{iG} - S_D) = d(\delta S) = - \frac{27}{32} \frac{RT_k^3}{P_k T^3} dP. \quad (36)$$

Wir integrieren diesen Ausdruck und ermitteln $\delta S = \frac{27}{32} RT_k^3 P + \text{const.}$ Der Wert const ergibt sich aus der Bedingung $P \rightarrow 0, \delta S = 0$. Demnach ist const = 0:

$$\delta S = - \frac{27}{32} \frac{RT_k^3}{P_k T^3} P. \quad (37)$$

In diesem Ausdruck bezeichnen T_k die kritische Temperatur, P_k den kritischen Druck und P die Dampfelastizität der Substanz bei der Temperatur T .

Die Gesamtzahl der Bindungen in einem Flüssigkeitsgrammolekül kann ausgerechnet werden, wenn das Energieverteilungsgesetz bekannt ist. Wir erörtern die Berechnung dieser Größe, wobei wir der Einfachheit halber annehmen, daß das Energieverteilungsgesetz durch die Maxwell-Boltzmann-Gleichung folgendermaßen vorgegeben wurde:

1) Offensichtlich kann man im vorliegenden Fall eine beliebige Zustandsgleichung für das reale Gas auswählen, die auf diesen Dampf gut verwendbar ist. Wir benutzen als Beispiel die Berthelot-Gleichung.

$$dN = \frac{N_0}{RT} e^{-\epsilon/RT} d\epsilon. \quad (38)^*$$

Jedes Molekül, dessen Energie $\epsilon > \gamma \epsilon_0$ ist (ϵ_0 ist die Bindungsenergie), verhindert $\frac{\gamma}{2}$ Bindungen pro Molekül. Deshalb zerstören die $N_0 e^{-\gamma \epsilon_0/RT}$ der in einem Molekül der Flüssigkeit befindlichen Moleküle von der Gesamtzahl $\frac{\gamma}{2} N_0$ aller möglichen Bindung $\frac{\gamma}{2} N_0 e^{-\gamma \epsilon_0/RT}$ Bindungen, $\frac{\gamma-1}{2}$ Bindungen werden von einem Molekül zerstört, wenn die Energie größer $(\gamma-1)$ und kleiner $\gamma \epsilon_0$ ist. Die Anzahl der Moleküle, deren Energie innerhalb von $(\gamma-1) \epsilon_0$ bis $\gamma \epsilon_0$ liegt, beträgt

$$N_{\gamma-1} = N_0 \left\{ e^{\frac{-(\gamma-1)\epsilon_0}{RT}} - e^{\frac{-\gamma\epsilon_0}{RT}} \right\}. \quad (39)$$

Folglich lautet die Zahl der sich bildenden Bindungen in einem Flüssigkeitsgrammolekül bei diesem Molekül

$$q_{\gamma-1} = \frac{\gamma-1}{2} N_0 \left\{ e^{-\frac{(\gamma-1)\epsilon_0}{RT}} - e^{-\frac{\gamma\epsilon_0}{RT}} \right\}. \quad (40)$$

Analoge Gleichungen erhält man bei Molekülen, deren Energie innerhalb von $(\gamma-i+1)\epsilon_0$ bis $(\gamma-i)\epsilon_0$ liegen, und zwar ganz genau bis zu dem Fall, wo die Energie des Moleküls innerhalb von

$$[\gamma - (\gamma-2)] \epsilon_0 = 2\epsilon_0 \quad \text{bis} \quad [\gamma - (\gamma-1)] \epsilon_0 = \epsilon_0$$

liegt.

Man muß dabei berücksichtigen, daß es zu keiner Bindung zwischen zwei nebeneinanderliegenden Molekülen kommen kann, wenn die Summe ihrer Energien innerhalb von $2\epsilon_0 > \epsilon > \epsilon_0$ liegt. Weil $\epsilon_1 + \epsilon_2 > \epsilon_0$ oder $\epsilon_2 > \epsilon_0 - \epsilon_1$ und außerdem $\epsilon_2 \leq \epsilon_0$, liegt ϵ_2 folglich innerhalb von $\epsilon_0 - \epsilon_1$ bis ϵ_0 . Die Wahrscheinlichkeit, daß das Molekül eine Energie besitzt, die zwischen ϵ_1 und $\epsilon_1 + d\epsilon_1$ liegt, beträgt

$$d\alpha_1 = \frac{1}{RT} e^{-\epsilon_1/RT} d\epsilon_1. \quad (41)$$

Die Wahrscheinlichkeit für eine Energie innerhalb von $\epsilon_0 - \epsilon_1$ bis ϵ_0 ist

$$\alpha_2 = \left\{ e^{\frac{-(\epsilon_0 - \epsilon_1)}{RT}} - e^{-\epsilon_0/RT} \right\}. \quad (42)$$

*) Dies kann man deshalb voraussetzen, weil

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{RT}} \approx 1$$

ist in dem uns interessierenden nicht sehr großen Temperaturintervall, in dem die Viskosität der meisten Flüssigkeiten gemessen wurde.

Die Wahrscheinlichkeit, daß neben einem Molekül mit der Energie ε_1 ein Molekül plaziert ist, dessen Energie innerhalb von $\varepsilon_0 - \varepsilon_1$ bis ε_0 liegt, ist gleich der Ableitung der Wahrscheinlichkeiten, d.h.

$$\alpha_2 d\alpha_1 = \left\{ e^{-\frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)}{RT}} - e^{-\varepsilon_0/RT} \right\} \frac{1}{RT} e^{-\varepsilon_1/RT} d\varepsilon_1. \quad (43)$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß sich neben einem Molekül, dessen Energie alle Werte von 0 bis ε_0 haben kann, ein Molekül mit der Energie $\varepsilon_2 = \varepsilon_0 - \varepsilon_1$ befindet, ist

$$\alpha = \frac{1}{RT} \sum_0^{\varepsilon_0} \left\{ e^{-(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)/RT} - e^{-\varepsilon_0/RT} \right\} e^{-\varepsilon_1/RT} d\varepsilon_1 \quad (44)$$

oder, wenn man die Summe durch ein Integral ersetzt, dieses löst und den erhaltenen Ausdruck umschreibt:

$$\alpha = e^{-\varepsilon_0/RT} \left\{ \left(\frac{\varepsilon_0}{RT} - 1 \right) + e^{-\varepsilon_0/RT} \right\}. \quad (45)$$

Die Zahl q' der somit zerstörbaren Bindungen in einem Grammolekül beträgt

$$q' = 1/2 N_0 e^{-\varepsilon_0/RT} \left\{ \left(\frac{\varepsilon_0}{RT} - 1 \right) + e^{-\varepsilon_0/RT} \right\}. \quad (46)$$

Aus der Gesamtzahl möglicher Bindungen in einem Flüssigkeitsgrammolekül errechnen wir die Gesamtzahl fehlender Bindungen, wodurch wir die Gesamtzahl der vorhandenen Bindungen in einem Flüssigkeitsgrammolekül feststellen können, d.h.

$$\begin{aligned} q &= \frac{\gamma}{2} N_0 - \frac{\gamma}{2} N_0 e^{-\gamma\varepsilon_0/RT} - \frac{\gamma-1}{2} N_0 \left\{ e^{-(\gamma-1)\varepsilon_0/RT} - e^{-\gamma\varepsilon_0/RT} \right\} - \\ &\quad - \frac{\gamma-2}{2} N_0 \left\{ e^{-(\gamma-2)\varepsilon_0/RT} - e^{-(\gamma-1)\varepsilon_0/RT} \right\} - \dots - \\ &\quad - \frac{\gamma-(\gamma-1)}{2} N_0 \left\{ e^{-[\gamma-(\gamma-1)]\varepsilon_0/RT} - e^{-[\gamma-(\gamma-2)]\varepsilon_0/RT} \right\} - \\ &\quad - 1/2 N_0 e^{-\varepsilon_0/RT} \left\{ \left(\frac{\varepsilon_0}{RT} - 1 \right) + e^{-\varepsilon_0/RT} \right\} = \\ &= 1/2 N_0 \left\{ \gamma - e^{-\gamma\varepsilon_0/RT} - e^{-(\gamma-1)\varepsilon_0/RT} - e^{-(\gamma-2)\varepsilon_0/RT} - \dots - e^{-\varepsilon_0/RT} \right. \\ &\quad \left. - e^{-\varepsilon_0/RT} \left[\left(\frac{\varepsilon_0}{RT} - 1 \right) + e^{-\varepsilon_0/RT} \right] \right\}. \end{aligned}$$

Der Ausdruck in Klammern stellt außer dem ersten und letzten Glied eine geometrische Reihe dar, deren Faktor die Größe $e^{\varepsilon_0/RT}$ ist. Die Summe dieser Reihe ist

$$S_n = \frac{e^{-\gamma\varepsilon_0/RT} (e^{\gamma\varepsilon_0/RT} - 1)}{e^{\varepsilon_0/RT} - 1}. \quad (47)$$

Wir setzen diesen Ausdruck in den vorhergehenden ein und erhalten

$$q = 1/2 N_0 \left\{ \gamma - \frac{e^{-\gamma \epsilon_0 / RT} (e^{\gamma \epsilon_0 / RT} - 1)}{e^{\epsilon_0 / RT} - 1} - e^{-\epsilon_0 / RT} \left[\left(\frac{\epsilon_0}{RT} - 1 \right) + e^{-\epsilon_0 / RT} \right] \right\}. \quad (48)$$

Wir setzen (48) und (37) in (32) ein und erhalten

$$\Delta S' = - \frac{2}{\left\{ \gamma - \frac{e^{\gamma \epsilon_0 / RT} - 1}{e^{\gamma \epsilon_0 / RT} (e^{\epsilon_0 / RT} - 1)} - e^{-\epsilon_0 / RT} \left[\left(\frac{\epsilon_0}{RT} - 1 \right) + e^{-\epsilon_0 / RT} \right] \right\}} \times \left[\frac{\lambda_T}{T} - \frac{27}{32} \frac{RT_h^3}{P_k T^3} P \right]. \quad (49)$$

Überprüfung der abgeleiteten Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten

Mit Gleichung (27) lassen sich die absoluten Werte der Viskosität von Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen berechnen. Diese Berechnung stößt gegenwärtig noch auf einige Schwierigkeiten, die damit zusammenhängen, daß nicht alle benötigten Werte genau bestimmt werden können, weil die entsprechenden Versuchsangaben für die Molekülkonstanten fehlen. Nicht für alle Flüssigkeiten kann man anhand der vorhandenen Versuchsangaben die innere Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt λ_{i0}^0 berechnen. Nicht für alle Flüssigkeiten sind die Verdampfungswärmen in einem großen Temperaturintervall durchgemessen, weshalb man nicht immer λ_T ausrechnen kann. Dieser Wert kann nach der Gleichung von Clausius-Clapeyron aus der Dampfdruckkurve nur in dem Temperaturintervall errechnet werden, für das die Dampfdrücke durchgemessen sind. Für die meisten Flüssigkeiten sind die Koordinationszahlen γ_0 und γ unbekannt. Bei niedrigen Temperaturen - nahe dem Schmelzpunkt - kann man γ - wie ich dies bereits in meiner Arbeit [1] gezeigt habe - gleich der Koordinationszahl der Substanz im festen Zustand ansetzen. Aber γ ist eine Funktion der Temperatur, wie aus der Arbeit von Gingrič [4] hervorgeht. Diese Abhängigkeit ist bislang nicht bekannt. Da wir bei keiner einzigen Substanz alle notwendigen Angaben zusammentragen konnten, mußten wir die abgeleitete Gleichung anhand einiger vereinfachender Annahmen überprüfen.

Zur Überprüfung der Gleichung verwendet man sie geeigneterweise in der Form (27), die man folgendermaßen schreiben kann:

$$\eta = A' \rho^{1/2} T^{1/2} e^{\epsilon_0/RT} (1 - e^{-\epsilon_0/RT}), \quad (50)$$

wobei

$$A' = \frac{12\sqrt{R}}{3} \frac{\omega^{3/2} M^{-1/2} e^{\Delta S/R}}{V\pi V N_0} \quad (51)$$

Dabei gehen wir davon aus, daß $e^{\Delta S/R}$ praktisch nicht von der Temperatur abhängt. Diese Annahme ist völlig zulässig, da ΔS - wie aus Gleichung (32) hervorgeht - sich mit der Temperatur tatsächlich kaum verändert. Unter dieser Voraussetzung unterscheidet sich Gleichung (50) von der von uns abgeleiteten Gleichung (1), die mit guten Ergebnissen bei Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Methanol, n-Propanol, Ethanol, n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Oktan, Essigsäure, Diethylether, Bromethan, Jodethan, geschmolzenen Natriumchlorid und Natriumnitrat, Azeton, Schwefelkohlenstoff, Allylsenföhl, Piperidin und Wasser überprüft wurde, nur durch einen numerischen Faktor (wie oben bezeichnet) und das fehlende Quadrat beim Ausdruck in Klammern, was sich aber kaum auf die numerischen Rechenergebnisse auswirkt. Diese Gleichung wurde folgendermaßen überprüft. Aus den Versuchsangaben für die Viskosität der Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen wurden an zwei Punkten die Bindungsenergie ϵ_0 und A' berechnet. Mit Hilfe dieser aus Gleichung (50) berechneten Größen wurden die Werte der Viskosität im gesamten Temperaturintervall ausgerechnet und mit den Versuchsdaten verglichen.

Gleichermaßen wurden auch die Viskositätswerte von Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenstoffmonoxid, Chlor, Brom, Jod, Schwefeldioxid, Zinntetrachlorid, Ethylbenzol, Tetrachlorkohlenstoff und n-Heptan ausgerechnet. Die Ergebnisse dieser Berechnungen geben die Tab. 1 - 12 wieder.

In den Tabellen sind in der ersten Spalte die absoluten Temperaturen angegeben, in der zweiten die Dichten, in der dritten die Werte der Viskositäten berechnet nach Gleichung (50), in der vierten die Werte der Viskositäten, wie experimentell ermittelt, und in der fünften $\Delta\eta = \frac{\eta_{\text{rech.}} - \eta_{\text{exp.}}}{\eta_{\text{exp.}}} \cdot 100$, also die prozentuale Abweichung des errechneten Wertes vom experimentellen.

Wie aus den Tab. 1 - 12 hervorgeht, stimmen die nach Gleichung (50) errechneten Viskositätswerte der verschiedenen Flüssigkeiten gut mit dem Versuchsangaben

überein. Besonders interessant ist die gute Übereinstimmung der rechnerischen Viskositätswerte mit den experimentell ermittelten Werten bei n-Heptan, da in diesem Fall das Temperaturintervall von 20°C bis zur kritischen Temperatur für n-Heptan bei 266°C reicht.

Tabelle 1
Wasserstoff H₂
 $\epsilon_0 = 36,2 \text{ cal/mol}; \lg A' = \overline{4,83860}$

T °K	d [5]	$\eta_{\text{rech}} \cdot 10^3$	$\eta_{\text{exp}} \cdot 10^4 [6]$	$\Delta \eta \%$
14,83	0,07632	2,08	2,15	-3,2
15,39	0,07589	1,97	2,00	-1,5
16,40	0,07499	1,80	1,82	-1,1
17,06	0,07431	1,70	1,71	-0,7
18,38	0,07269	1,53	1,51	+1,3
18,95	0,07238	1,52	1,43	+6,4
19,66	0,07165	1,39	1,39	0,0

Tabelle 3
Sauerstoff O₂
 $\epsilon_0 = 350 \text{ cal/mol}; \lg A' = \overline{5,49040}$

T °K	d [7]	$\eta_{\text{rech}} \cdot 10^3$	$\eta_{\text{exp}} \cdot 10^4 [8]$	$\Delta \eta \%$
61,7	1,2797	5,21	5,21	0,0
63,5	1,2712	4,76	4,77	+0,2
65,4	1,2622	4,35	4,37	+0,5
68,9	1,2455	3,77	3,75	-0,5
72,3	1,2291	3,23	3,28	+1,7
77,4	1,2046	2,73	2,73	0,0
80,0	1,1921	2,50	2,50	0,0
90,1	1,1437	1,90	1,86	-2,0

Tabelle 2
Stickstoff N₂
 $\epsilon_0 = 421,4 \text{ cal/mol}; \lg A' = \overline{5,22436}$

T °K	d [7]	$\eta_{\text{rech}} \cdot 10^3$	$\eta_{\text{exp}} \cdot 10^4 [8]$	$\Delta \eta \%$
63,9	0,8697	2,96	2,92	+1,0
64,3	0,8678	2,90	2,90	0,2
69,1	0,8460	2,29	2,31	-0,9
69,25	0,8453	2,27	2,28	-0,4
71,4	0,8355	2,06	2,09	-1,4
76,1	0,8141	1,69	1,65	+2,4
77,33	0,8085	1,61	1,58	+1,9

Tabelle 4
Chlor Cl₂
 $\epsilon_0 = 740 \text{ cal/mol}; \lg A' = \overline{5,66686}$

T °K	d [9]	$\eta_{\text{rech}} \cdot 10^3$	$\eta_{\text{exp}} \cdot 10^4 [10]$	$\Delta \eta \%$
196,7	1,658	7,21	7,9	-0,9
202,7	1,646	6,78	6,80	-0,3
207,8	1,634	6,45	6,46	-0,2
213,2	1,622	6,12	6,10	+0,3
220,2	1,606	5,74	5,69	+0,9
228,1	1,587	5,35	5,30	+0,9
237,8	1,563	4,92	4,94	-0,4

Tabelle 5

Brom Br₂

$$\epsilon_0 = 1530 \text{ cal/mol}; \lg A' = \bar{6},99960$$

T° K	d [11]	$\eta_{\text{rech}} \cdot 10^2$	$\eta_{\text{exp}} \cdot 10^2 [10]$	$\Delta \eta \%$
270,6	3,1964	1,255	1,287	-2,5
280,2	3,1636	1,135	1,136	-0,1
286,8	3,1410	1,063	1,058	+0,5
292,7	3,1210	1,004	0,995	+1,0
300,2	3,0953	0,937	0,925	+1,2
304,6	3,0799	0,901	0,901	0,0

Tabelle 7

Kohlenstoffmonoxid CO

$$\epsilon_0 = 443 \text{ cal/mol}; \lg A' = \bar{5},23560$$

T° K	d [7]	$\eta_{\text{rech}} \cdot 10^3$	$\eta_{\text{exp}} \cdot 10^3 [8]$	$\Delta \eta \%$
68,55	0,8543	2,87	2,87	0,0
72,00	0,8398	2,44	2,44	0,0
72,4	0,8382	2,40	2,37	+1,3
77,7	0,8159	1,84	1,92	+4,2
80,8	0,8029	1,71	1,71	0,0
80,9	0,8025	1,70	1,70	0,0
82,8	0,7945	1,59	1,65	-4,3

Tabelle 6

Jod J₂

$$\epsilon_0 = 1895 \text{ cal/mol}; \lg A' = \bar{5},23197$$

T° K	d [12]	$\eta_{\text{rech}} \cdot 10^2$	$\eta_{\text{exp}} \cdot 10^2 [10]$	$\Delta \eta \%$
389,2	3,972	2,242	2,268	-1,1
395,1	3,954	2,158	2,157	+0,1
401,9	3,933	2,066	2,080	-0,6
409,3	3,910	1,972	1,979	-0,4
415,9	3,889	1,895	1,870	+1,3
421,0	3,871	1,837	1,822	+0,8

Tabelle 8

Zinntetrachlorid SnCl₄

$$\epsilon_0 = 1776 \text{ cal/mol}; \lg A' = \bar{6},96640$$

T° K	d [13]	$\eta_{\text{rech}} \cdot 10^2$	$\eta_{\text{exp}} \cdot 10^2 [14]$	$\Delta \eta \%$
298,2	2,2235	8,83	9,19	-3,9
303,2	2,2005	8,33	8,06	+3,3
313,2	2,1746	7,55	7,25	+4,1
323,2	2,1496	6,87	6,60	+4,1
343,2	2,0966	5,76	6,00	-4,0

Tabelle 9

Ethylen C_2H_4

$$\epsilon_0 = 753 \text{ cal/mol}; \lg A' = \bar{5},53945$$

$T^\circ K$	d [15]	$\eta_{\text{rech}} \cdot 10^3$	$\eta_{\text{exp}} \cdot 10^3$ [8]	$\Delta\eta \%$
126,0	0,62748	4,02	4,02	0,0
128,2	0,62474	3,81	3,98	-4,2
134,1	0,61670	3,34	3,33	+0,3
141,2	0,60728	2,89	2,81	+2,8
155,0	0,58856	2,24	2,15	+4,5
160,0	0,58171	2,06	2,07	-0,5
168,7	0,58949	1,79	1,78	+0,6

Tabelle 10

Benzol C_6H_6

$$\epsilon_0 = 2402,3 \text{ cal/mol}; \lg A' = \bar{6},86847$$

$T^\circ K$	d [16]	$\eta_{\text{rech}} \cdot 10^3$	$\eta_{\text{exp}} \cdot 10^3$ [17]	$\Delta\eta \%$
273,2	0,90005	8,76	3,00	-2,7
283,2	0,88941	7,49	9,57	-1,0
293,2	0,87875	6,47	7,47	0,0
303,2	0,86805	5,66	6,61	+0,5
313,2	0,85730	4,95	5,92	+0,6
323,2	0,84650	4,37	4,36	+0,2
333,2	0,83562	3,89	4,89	0,0
343,2	0,82465	3,48	3,50	-0,6

Tabelle 11

Tetrachlorkohlenstoff CCl_4

$$\epsilon_0 = 2397,4 \text{ cal/mol}; \lg A' = \bar{6},70230$$

$T^\circ K$	d [16]	$\eta_{\text{rech}} \cdot 10^3$	$\eta_{\text{exp}} \cdot 10^3$ [17]	$\Delta\eta \%$
273,8	1,63140	1,2970	1,3322	-2,7
288,09	1,60395	1,0420	1,0476	-0,53
294,41	1,59171	0,9517	0,9517	0,00
300,76	1,57936	0,8716	0,8705	+0,10
358,41	1,56440	0,7876	0,7855	+0,27
315,28	1,55091	0,7215	0,7198	+0,24
322,71	1,53625	0,6585	0,6567	+0,29
329,49	1,52279	0,6077	0,6078	0,00
336,07	1,50968	0,5628	0,5659	-0,54
343,09	1,49562	0,5215	0,5246	-0,60
347,36	1,48704	0,4980	0,5017	-0,74

In Tab. 13 sind die Molekülkonstanten aufgelistet, wie sie nach Gleichung (50) berechnet wurden.

T a b e l l e 12

n-Heptan n-C₇H₁₆

$\epsilon_0 = 2090 \text{ cal/mol}; \lg A = \bar{5},08500$

T° K _f	d [18]	$\eta_{\text{rech}} \cdot 10^3$	$\eta_{\text{exp}} \cdot 10^3$ [19]	$\Delta \eta$ %
293,2	0,68357	4,41	4,13	+7,0
303,2	0,67508	3,90	3,69	+5,7
313,2	0,66655	3,48	3,34	+4,2
323,2	0,65792	3,12	3,04	+2,7
333,2	0,64917	2,81	2,77	+1,4
343,2	0,64028	2,54	2,54	0,0
353,2	0,63119	2,31	2,33	-0,9
363,2	0,62191	2,10	2,12	-0,95
373,2	0,6124	1,92	1,95	-1,5
383,2	0,6027	1,77	1,79	-1,1
393,2	0,5926	1,62	1,65	-1,8
403,2	0,5821	1,49	1,51	-1,3
413,2	0,5711	1,38	1,41	-2,1
423,2	0,5598	1,27	1,30	-2,3
433,2	0,5481	1,17	1,20	-2,5
443,2	0,5359	1,09	1,10	-0,9
453,2	0,5230	1,00	1,01	-1,0
463,2	0,5066	0,918	0,925	-0,8
473,2	0,4952	0,853	0,851	+0,2
483,2	0,4793	0,784	0,784	0,0
493,2	0,4616	0,717	0,727	-1,4
503,2	0,4414	0,650	0,672	-3,3
513,2	0,4177	0,582	0,610	-4,2
523,2	0,3882	0,525	0,538	-2,4
533,2	0,3457	0,422	0,419	-0,7

T a b e l l e 13

Sub- stanz	ϵ_0 cal/ mol	λ [20]	γ	$\lg A'$	$\Delta S'' = \frac{\lambda_s}{T_s}$	f	$\eta_{\text{rech}} \cdot 10^3$	$\eta \cdot 10^3$ [22]
H ₂	36,2	217,4	12	$\bar{4},83860$	10,63	0,41000	1,49	1,97
N ₂	421,4	1333,0	6,32	$\bar{5},22436$	17,6	0,06063	1,90	2,12
O ₂	386,0	1632,0	8,46	$\bar{5},33040$	18,0	0,09249	1,75	1,94
Cl ₂	740,0	4420,0	11,90	$\bar{5},66686$	18,47	0,20967	2,39	1,84
Br ₂	1530,0	7280,0	9,52	$\bar{6},99960$	20,0	0,12351	2,07	—
I ₂	1895,0	6075,7	6,41	$\bar{5},23197$	13,27	0,12433	3,21	—
CO	443,0	1412,1	6,37	$\bar{5},23560$	17,44	0,06368	1,79	2,13
SnCl ₄	1776,0	7904,6	9,0	$\bar{6},96640$	20,52	0,10113	2,64	—
C ₂ H ₄	753,0	3237,0	8,6	$\bar{5},53945$	19,0	0,10821	1,95	—
C ₆ H ₆	2402,3	7347,3*	6,12	$\bar{6},86847$	20,83	0,03245	2,53	2,6
CCl ₄	2397,4	6993,6*	5,83	$\bar{6},70230$	20,4	0,02962	2,89	2,69
n-C ₇ H ₁₆	2090,0	7660,0	7,3	$\bar{5},08500$	20,6	0,05830	2,67	—

* Angaben aus G.M. Pančenkov: Theorie der Viskosität von Flüssigkeiten [1].

Die ungefähren Werte der Koordinationszahlen der Flüssigkeiten sind ebenfalls in Tab. 13, 4. Spalte angegeben. Beim Berechnen der genauen Werte der Koordinationszahlen nach Gleichung (28) muß man die inneren Verflüchtigungswärmen der Flüssigkeiten am absoluten Nullpunkt kennen, unter der Bedingung, daß der entstehende Dampf ein ideales Gas ist. Diese Werte für die Flüssigkeit sind unbekannt, und man kann sie bislang kaum berechnen, da für die überwiegende Mehrzahl der Flüssigkeiten und Gase keine Messungen der Wärmekapazitäten bei Temperaturen existieren, die nahe am absoluten Nullpunkt liegen. Deshalb sind wir bislang gezwungen, in Gleichung (28) die äußere latente Verdampfungswärme bei der Siedetemperatur einzusetzen, in Einzelfällen auch die inneren latenten Verdampfungswärmen, die den Temperaturintervall entsprechen, in denen die Viskosität gemessen wurde. Der erste Wert wird bei den meisten der genannten Flüssigkeiten nicht stark von der inneren latenten Verdampfungswärme am absoluten Nullpunkt abweichen. Dies führt auch dazu, daß die in Tab. 13 angegebenen Werte von γ approximativ sind. Leider sind die Koordinationszahlen der meisten Flüssigkeiten ebenfalls nicht bekannt, weshalb man nur in Einzelfällen die ermittelten Werte der Koordinationszahlen mit den Koordinationszahlen der Substanzen im festen Zustand vergleichen kann. Bekanntlich liegen die Koordinationszahlen der Flüssigkeiten nahe bei den Koordinationszahlen der Substanzen im festen Zustand beim Schmelzpunkt. Deshalb kann ein derartiger Vergleich ein Beweis für die Richtigkeit der nach Gleichung (27) ermittelten Daten sein. Von den Versuchsangaben her ist bekannt, daß die Koordinationszahlen von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff im festen Zustand gleich 6 sind. Wie aus Tab. 13 hervorgeht, gelten diese Koordinationszahlen auch bei flüssigem Benzol und flüssigem Tetrachlorkohlenstoff. Dem festen Wasserstoff entspricht die dichte Hexagonalpackung [21], und folglich muß seine Koordinationszahl 12 sein. Bei flüssigem Wasserstoff erhält man aus den Viskositätsdaten ebenfalls die Koordinationszahl 12. Diese wenigen Fälle, wo die Koordinationszahlen der Substanzen im Festzustand bei Temperaturen bekannt sind, die nahe am Schmelzpunkt liegen, bestätigen die Richtigkeit der abgeleiteten Gleichung über die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten. Außerdem sollte nicht außer Betracht gelassen werden, daß die Koordinationszahlen 12 der in Tab. 13 angegebenen Flüssigkeiten nicht über der Grenzzahl für die dichtesten Packungen liegen, nämlich bei zwölf, was ebenfalls für die Schlüssigkeit der ermittelten Werte von γ spricht.

Kennt man die Konstante A' und nimmt an, daß die Moleküle kugelförmig sind, d.h., daß

$$\omega = \frac{4}{3} \pi r^3 N_0,$$

kann man nach Gleichung (51) den Radius der Moleküle ausrechnen. Offensichtlich entspricht dieser Radius nicht der wirklichen Form der Moleküle, da die überwiegende Mehrzahl der untersuchten Moleküle nicht kugelförmig ist. Diesen Wert sollte man als Effektivradius betrachten, d.h. als Größe für den Radius solcher kugelförmiger Moleküle, die die Viskosität der untersuchten Moleküle besitzen. In einigen Fällen kann man diese Größe mit dem Wert der Radien vergleichen, die auf andere Weise ermittelt wurden. Somit kann man wiederum die Richtigkeit der abgeleiteten Gleichung verifizieren. Um den Molekülradius berechnen zu können, muß man - wie aus Gleichung (51) hervorgeht - den numerischen Wert des sterischen Faktors $f_s = e^{\Delta S/R}$ kennen. Ganz grob kann man ihn aus der Entropieänderung der Flüssigkeit beim Verdampfen errechnen. Bekanntlich ist diese Größe

$$\Delta S'' = \frac{\lambda_s}{T_s},$$

wobei λ_s die latente Verdampfungswärme der Flüssigkeit am Siedepunkt T_s bezeichnet. Die Werte dieser Größe stehen in Spalte 6 von Tab. 13. Der sterische Faktor kann dabei folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$f = e^{-2\lambda_s/\gamma T_s R}.$$

Im Exponenten tritt deshalb ein Minuszeichen auf, weil uns die Veränderung der Entropie bei der Bindungsbildung interessiert. Deshalb geben wir nicht die Verdampfungswärme wieder, sondern die Kondensationswärme, die ein der Verdampfungswärme entgegengesetztes Vorzeichen besitzt. Wie aus der Tabelle hervorgeht variiert der sterische Faktor in einem relativ weiten Bereich von 0,4 bei flüssigem Wasserstoff bis 0,029 bei Tetrachlorkohlenstoff. In Spalte 8 von Tab. 13 sind die Werte der Molekülradien angegeben, wie sie nach Gleichung (51) errechnet wurden, und in Spalte 9 diejenigen Radien, die - soweit möglich - aus den Molekülvolumina der Flüssigkeit am absoluten Nullpunkt mit der dichtesten Kugelpackung errechnet werden konnten [22]. Offensichtlich fällt die Übereinstimmung ziemlich gut aus.

Somit zeigen die Angaben der Tab. 1 - 13, daß sich mit Gleichung (27) bei Nachweis aller notwendigen Größen die absoluten Viskositätswerte von Flüssigkeiten berechnen lassen.

Schlußfolgerungen

1. Im Vergleich mit den vorhergehenden Arbeiten [1] wurden präzisiert: der Übertragungsmechanismus der Bewegungsenergie von Schicht zu Schicht beim Fließen von Flüssigkeiten und die Ableitung der Gleichung über die Abhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten von der Temperatur. Es wurde nachgewiesen, daß diese Gleichung den sterischen Faktor berücksichtigen muß.
2. Mittels dieser Gleichung wurde es möglich, die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten, die Koordinationszahlen und die Molekülradien sowie die absoluten Werte der Viskosität von Flüssigkeiten zu berechnen.

Petrolinstitut am
Lehrstuhl für physikalische
und Kolloidchemie
Moskau

Redaktionseingang
27.6.1950

L i t e r a t u r

1. Г. М. Панченков, ДАН, 59, 329, 1945; 51, 361, 453, 1946; Журн. физ. хим., 20, 811, 1011, 1946; 21, 187, 1947; Теория вязкости жидкостей, Гостоптехиздат, 1947.

pančenkov, G.M.: Zavisimost' vjazkosti čistych židkostej ot temperatury.

In: Doklady. Akademija nauk SSSR. (Serija fizičeskaja). Moskva, 50 (1945), S. 329 - 332.

[Temperaturabhängigkeit der Viskosität reiner Flüssigkeiten; russ.]

pančenkov, G.M.: The relation between the viscosity of liquids and their pressure.

In: Comptes rendus (Doklady) de l'Académie des sciences de l'URSS. Moscou, 51 (1946), Nr 5, S. 365 - 368.

pančenkov, G.M.; The viscosity of liquid mixtures.

In: Comptes rendus (Doklady) de l'Académie des sciences de l'URSS. Moscou, 15 (1946), Nr 6, S. 457 - 460.

pančenkov, G.M.; Zavisimost' vjazkosti čistych židkostej ot temperatura.

In: Žurnal fizičeskoj chimii. Moskva, 20 (1946), Nr 8, S. 811 - 833.

[Temperaturabhängigkeit der Viskosität reiner Flüssigkeiten; engl. Übersetzung nachgewiesen bei International Translation Centre, Delft, Nr TT-286]

pančenkov, G.M.; vjazkost' židkich smesej.

In: Žurnal fizičeskoj chimii. Moskva, 20 (1946), Nr 9, S. 1011 - 1020.

[viskosität flüssiger Gemische; dt. Übersetzung Nr 277 der Übersetzungsstelle der Universitätsbibliothek stuttgart]

pančenkov, G.M.; Zavisimost' vjazkosti židkostej ot davlenija.

In: Žurnal fizičeskoj chimii. Moskva, 21 (1947), Nr 2, S. 187 - 195.

[Druckabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten; russ.]

pančenkov, G.M.

Teorija vjazkosti židkostej.

/Moskva;/ Gosoptechizdat, 1947.

[Theorie der Viskosität von Flüssigkeiten; russ.]

2. Г. М. Панченков, ДАН, 63, 701, 1948.

pančenkov, G.M.; K voprosu o rasčetah absoljutnych značenij vjazkosti židkostej.

In: doklady. Akademija nauk SSSR. (Serija fizičeskaja). Moskva, 63 (1948), Nr 6, S. 701 - 703.

[Zur Frage der Berechnung absoluter Werte der Viskosität von Flüssigkeiten; russ.]

3. М. Г. Гоникберг, Журн. физ. химии, 21, 811, 1947.

Gonikberg, M.G.; Vjazkost' gazov pri vysokich davlenijach.

In: Žurnal fizičeskoj chimii. Moskva, 21 (1947), Nr 7, S. 811 - 817.

[viskosität der Gase bei hohen Drücken; russ.]

4. Н. С. Гингрич. Успехи химии, 15, 297, 1946.

Gingrić, N.S.; Rentgenografija židkich élementov.

In: Uspechi chimii. Moskva, 15 (1947), Nr 3, S. 297 - 324.

[Röntgenographie flüssiger Elemente; russ.]

5. Fourth International Congress of Refrigeration. Report. Leiden: 1924.

6. Keesom, W.H., MacWood, G.E.; The viscosity of liquid hydrogen.

In: Physica. Amsterdam, 5 (1938), Nr 8, S. 745 - 748.

7. Baly, E.C.C., Donnan, F.G.; The variation with temperature of the surface energies and densities of liquid oxygen, nitrogen, argon, and carbon monoxide.

In: Journal of the Chemical Society. London, 81 (1902), S. 907 - 923.

8. Н. С. Руденко, Sow. Phys., 6, 470, 1934; 8, 179, 1935.

Rudenko, N.S., Schubnikow, L.W.; Die Viskosität von flüssigem stickstoff, Kohlenoxyd, Argon und Sauerstoff in Abhängigkeit von der Temperatur.

In: Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion. Charkow, 6 (1934), Nr 5, S. 470 - 477.

Rudenko, N.S., Schubnikow, L.W.; viskosität des flüssigen Methans und Athylens in Abhängigkeit von der Temperatur.

In: physikalische Zeitschrift der Sowjetunion. Charkow, 8 (1935), Nr 2, S. 179 - 184.

9. Körber, Friedrich: Über die beiden Grenzvolumen von Flüssigkeiten beim absoluten Nullpunkt der Temperatur und bei unendlich hohem Druck.
In: Annalen der Physik. Leipzig, 37 (1912), Nr 5, S. 1014 - 1045.
10. Steacie, E.W.R., Johnson, F.M.G.: The viscosities of the liquid halogenes.
In: Journal of the American Chemical Society. Washington, D.C., 47 (1925), S. 754 - 762.
11. Andrews, Launcebt W., Carlton, Henry A.: On the density curve of mixtures of bromine and chlorine.
In: Journal of the American Chemical Society. Washington, D.C., 29 (1907), S. 688 - 692.
12. Drugman, Julien, Ramsay, William: specific gravities of the halogens at their boiling points, and of oxygen and nitrogen.
In: Journal of the chemical society. London, 77 (1900), S. 1228 - 1233.
13. Thorpe, T.E.: On the relation between the molecular weights of substances and their specific gravities when in the liquid state.
In: Journal of the Chemical Society. London, 37 (1880), S. 327 - 394.
14. Н. С. Курнаков и Н. Н. Бекетов, Изв. имп. АН, 9, 1381, 1915.
Kurnakov, N.S., Beketov, N.N.: Vnutrennee trenie sistemy chlornoe olovo - propionovoétilovyj éfir.
In: Izvestija. Imperatorskaja Akademija nauk. Moskva, 9 (1915), S. 1381 bis 1388.
[Innere Reibung des systems zinnchlorid - Äthylpropionat; russ.]
15. Mathias, E., Crommelin, C.A., Onnes, H. Kammerlingh, Swallow, J.C.: The rectilinear diameter of helium.
In: Comptes rendus (Doklady) Akademii des sciences de l'URSS. Moscou, 180 (1925), S. 1005 - 1007.
16. Е. В. Бирон, ЖРФХО, 42, 135, 1910.
Biron, E.V. - In: Žurnal. Rossijskee Federativnoe chimičeskoe obščestvo. Moskva, 42 (1910), S. 135ff.
[The expansion of benzene, chlorobenzene, bromobenzene and their solutions; russ. - Chemisches Zentralblatt, 1 (1910), S. 1912]
Joung, S.: The vapor pressures, specific volumes, heats of vaporization, and critical constants of thirty pure substances.
In: Scientific Proceedings of the Royal Dublin Society. Dublin, 12 (1910), S. 374 - 443.
17. Thorpe, T.E., Rodger, J.W.: On the relations between the viscosity (internal friction) of liquids and their chemical nature.
In: Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and physical sciences. London. 185 (1894), S. 397 - 710.
18. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин, т. 5, 1936.
Techničeskaja énciklopedija. Spravočnik fizičeskikh, chimičeskikh i tehnologičeskikh veličin.
/Moskva:/ 1936, Bd 5.
[Technische Enzyklopädie. Handbuch physikalischer, chemischer und technischer Größen; russ.]

19. X. Халилов, ЖЭТФ, 9, 1939.
Chalilov, Chalil': Vjazkost' židkostej i nasyščennyh parov pri vysokich
temperaturach i davlenijach.
In: Žurnal éksperimental'noj i teoretičeskoj fiziki. Moskva, 9 (1939),
Nr 3, S. 335 - 345.
[Die Viskosität von Flüssigkeiten und gesättigten Dämpfen bei hohen
Temperaturen und Drücken; russ.]
20. siehe [18], Bd 7.
21. Pauling, Linus: The rotational motion of molecules in crystals.
In: Physical Review. New York, 36 (1930), S. 430 - 443.
22. Stjuart, G.
Struktura molekul.
/Moskva:/ DNTVU, 1937, S. 38.
[Dt.: Stuart, Herbert Arthur. Molekülstruktur. Physikalische Methoden
zur Bestimmung der Struktur von Molekülen und ihre wichtigsten Ergeb-
nisse. Berlin/Heidelberg u.a.: Springer, 1967.]

Stuttgart, den 16. April 1985

übersetzt von

Ottmar Pertschi
(Ottmar Pertschi)
Dipl.-Übersetzer