

Pančenkov, G.M.

VISKOSITÄT FLÜSSIGER GEMISCHE

Deutsche Vollübersetzung aus:

Žurnal fizičeskoj chimii. Moskva, 20 (1946), Nr 9, s. 1011 - 1020.

Russ.: **ВЯЗКОСТЬ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ**

Vjazkost' židkich smesej

Das Fehlen einer ausreichend gut ausgearbeiteten Theorie der Viskosität reiner Flüssigkeiten führte dazu, daß die Theorie der Viskosität flüssiger Gemische äußerst gering entwickelt ist. An experimentellen Arbeiten zur Untersuchung der Viskosität flüssiger Gemische gibt es eine größere Zahl. Der Frage der Viskosität flüssiger Gemische widmeten sich bereits Poiseuille [1] und Graham [2]. Die gesamten Arbeiten zur Viskosimetrie von Gemischen wurden deshalb durchgeführt, um einen Typ von Kurven der Abhängigkeit der Viskosität von Gemischen von der Zusammensetzung aufzustellen, in Einzelfällen auch, um empirische Abhängigkeiten zwischen Viskosität und Zusammensetzung auszuwählen [3]. In einigen einfachsten Fällen, wo die Abhängigkeitskurve der Viskosität von der Zusammensetzung einer Geraden nahekommt, kann die Abhängigkeit der Viskosität von der Zusammensetzung mit Hilfe der Bačinskij-Gleichung [4] gefunden werden. Eine der von Bačinskij entwickelten ähnliche Theorie flüssiger Gemische wurde von McLeod aufgestellt [5]. Wie Bačinskij so nimmt auch er an, die Viskosität der Gemische sei eine Funktion ihres freien Raumes. Die Schlußfolgerung der Abhängigkeit der Viskosität eines Gemisches von der Zusammensetzung ist bei McLeod weniger streng als bei Bačinskij, da sie von mehreren unbegründeten Annahmen ausgeht, aber zu allgemeineren Ergebnissen führt, womit sich in einigen Fällen die Viskosität von Gemischen berechnen läßt, wenn auf der Isotherme Viskosität-Zusammensetzung ein Maximum auftritt. Eine allgemeine Theorie der Viskosität flüssiger Gemische hat in jüngster Zeit Frenkel' entworfen [6]: er wandte die Vorstellungen, die

von ihm zur Erklärung der Viskosität reiner Flüssigkeit entwickelt worden waren, auf Gemische an. Mit den von ihm ermittelten Gleichungen lassen sich die unterschiedlichen Typen der Abhängigkeitskurven der Viskosität von der Zusammensetzung erklären.

Abhängigkeit der Viskosität flüssiger Gemische von ihrer Zusammensetzung

Die von uns abgeleitete Formel (1) [7] der Abhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten von Temperatur und Druck

$$\eta = 3 \sqrt{6R} \sqrt[3]{\frac{\omega^2}{N_0} \frac{\rho^{4/3}}{M^{4/3}}} \sqrt{T} e^{\epsilon/RT} (1 - e^{-\epsilon/RT})^2 \quad (1)$$

kann benutzt werden, um die Abhängigkeit der Viskosität von Gemischen von ihrer Zusammensetzung aufzustellen. Am einfachsten kann dies für binäre flüssige Systeme gemacht werden, obwohl es keine große Mühe macht, die ermittelten Ergebnisse auch auf Gemische auszudehnen, die aus beliebig vielen Komponenten bestehen. Der einfachste Lösungsweg besteht darin: jedes flüssige Gemisch kann man bis zu einem gewissen Grad als individuelle Flüssigkeit ansehen und dafür Gleichung (1) folgendermaßen schreiben:

$$\eta_c = A_c \rho_c^{4/3} T^{1/2} e^{\epsilon_c/RT} (1 - e^{-\epsilon_c/RT})^2, \quad (2)$$

wobei η_c die Viskosität des Gemisches, ρ_c die Dichte des Gemisches, ϵ_c die Bindungsenergie zwischen den Molekülen bezeichnen. Offensichtlich besitzt diese Bindungsenergie einen gewissen Durchschnittswert aus den Werten der Bindungsenergie der Moleküle der ersten Komponente ϵ_{11} , den Molekülen der zweiten Komponente ϵ_{22} und den Molekülen der ersten Komponente mit den Molekülen der zweiten Komponente ϵ_{12} . Die Konstante A_c ist folgendermaßen bestimmt

$$A_c = 3 \sqrt{6R} \sqrt[3]{\frac{\omega_c^2}{N_0} \frac{1}{M_c^{4/3}}},$$

wobei ω_c das Eigenvolumen (der Moleküle ohne ihre Zwischenräume) eines Grammmoleküls des Gemisches und M_c die mittlere Molmasse des Gemisches bezeichnen. Hieraus geht hervor, daß die Größe A_c Funktion der Zusammensetzung ist. Die Größe A_c kann man am einfachsten aus den Versuchsdaten über die Viskosität von Gemischen bestimmen. Die Dichte des Gemisches ersetzt man besser durch das spezifische Gewicht und schreibt die Gleichung der Viskosität des Gemisches folgendermaßen:

$$\eta_c = A_c d_c^{4/3} T^{1/2} e^{\epsilon_c/RT} (1 - e^{-\epsilon_c/RT})^2. \quad (3)$$

Betrachtet man die Dimensionen, so unterscheidet sich der numerische Wert von A_c in Formel (3) von demjenigen in Formel (2). Die Bindungsenergie der Moleküle des Gemisches \mathcal{E}_c ist auf bestimmte Weise mit dem Molanteil der Komponenten und den Bindungsenergien der Moleküle der ersten Komponente \mathcal{E}_{11} , der Moleküle der zweiten Komponente \mathcal{E}_{22} und der Moleküle der ersten Komponente mit den Molekülen der zweiten Komponente \mathcal{E}_{12} verknüpft.

Die Bindungsenergien der Moleküle jeder Sorte können folgendermaßen dargestellt werden:

$$\begin{aligned}\epsilon &= \epsilon_{11}c_1 + \epsilon_{12}c_2; \\ \epsilon_2 &= \epsilon_{21}c_1 + \epsilon_{22}c_2,\end{aligned}\tag{4}$$

wobei $c_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2}$, $c_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2}$, n_1 und n_2 die Zahl der Grammoleküle jeder Komponente im Gemisch ist; $\mathcal{E}_{12} = \mathcal{E}_{21}$ die Bindungsenergie der Moleküle der ersten Sorte mit den Molekülen der zweiten Sorte. Da man den Molanteil der Komponenten eines Gemisches als Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Wert der Bindungsenergie ansehen kann, ist die Summe der Produkte aus den entsprechenden Werten der Bindungsenergien mit den Molanteilen ein mathematischer Erwartungswert und bestimmt folglich den Durchschnittswert der entsprechenden Größe.

Diese Formeln gelten unter der Bedingung, daß nur die benachbarten Moleküle sich gegenseitig beeinflussen und daß die Konzentration um ein jedes beliebiges Molekül herum gleich ist. Kennen wir die Bindungsenergien der Moleküle jeder Sorte, können wir auf gleiche Weise die Bindungsenergie \mathcal{E}_c ermitteln, die im Exponenten der Viskositätsformel steht:

$$\epsilon_c = \epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2.\tag{5}$$

Wir setzen den Wert der Größen \mathcal{E}_1 und \mathcal{E}_2 aus den Gleichungen (4) in Gleichung (5) ein und erhalten

$$\epsilon_c = \epsilon_{11}c_1^2 + 2\epsilon_{12}c_1c_2 + \epsilon_{22}c_2^2.\tag{6}$$

Vernachlässigt man die Änderung von d_c , η_c und M_c , d.h. der Größe A_c , mit der Konzentration der Komponenten im Gemisch, dann hängt der Verlauf der Kurven, die die Abhängigkeit der Viskosität von der Zusammensetzung ergeben, von den Werten der Größen ϵ_{11} , ϵ_{12} und ϵ_{22} ab.

Da sich nach Gleichung (1) die Viskosität mit Veränderung von ϵ nach dem Gesetz des Hyperbelcosinus ändert, kann man bei den oben genannten simplifizierenden Annahmen aus Gleichung (6) leicht die Bedingungen ermitteln, bei denen auf den Kurven für die Abhängigkeit der Viskosität des Gemisches von der Zusammensetzung ein Maximum, ein Minimum und ein Wendepunkt festgestellt werden. Bei $\epsilon_{12} > \frac{1}{2} (\epsilon_{11} + \epsilon_{22})$ liegt ein Maximum, bei $\epsilon_{12} < \frac{1}{2} (\epsilon_{11} + \epsilon_{22})$ Minimum und bei $\epsilon_{12} = \frac{1}{2} (\epsilon_{11} + \epsilon_{22})$ ein Wendepunkt vor. Die Konzentration der ersten Komponente, bei der es ein Maximum, ein Minimum bzw. einen Wendepunkt gibt, wird durch die Bindungsenergie folgendermaßen bestimmt:

$$c_1 = \frac{\epsilon_{22} - \epsilon_{12}}{\epsilon_{11} + 2\epsilon_{12} + \epsilon_{22}}$$

Eine lineare Abhängigkeit der Viskosität von der Zusammensetzung, die in relativen Moleküleinheiten ausgedrückt wird, tritt dann ein, wenn $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \epsilon_{12}$. Somit beschreibt die Gleichung

$$\eta_c = A_c d_c^{4/3} T^{1/2} \exp \frac{\epsilon_{11}c_1^2 + 2\epsilon_{12}c_1c_2 + \epsilon_{22}c_2^2}{RT} \cdot \left[1 - \exp \left(- \frac{\epsilon_{11}c_1^2 + 2\epsilon_{12}c_1c_2 + \epsilon_{22}c_2^2}{RT} \right) \right]^2 \quad (7)$$

alle experimentell ermittelten Typen der Kurven Viskosität-Zusammensetzung.

Auf der Grundlage von Versuchsdaten über die Viskosität von Gemischen kann man mit dieser Gleichung außerdem eine andere Größe bestimmen: die Bindungsenergie der Moleküle der gelösten Substanz mit den Molekülen des Lösungsmittels.

Die Richtigkeit der Viskositätsgleichungen von Gemischen wurde folgendermaßen überprüft. Aus der Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Gemisches, einer bestimmten bekannten Konzentration, wurden die Werte von A_c und ϵ_c berechnet wie bei reinen Flüssigkeiten (7). Durch Verwendung des Wertes ϵ_c ,

der nach Gleichung (6) errechnet wurde, wurde der Wert der Bindungsenergie der Moleküle der ersten Komponente mit den Molekülen der zweiten Komponente ϵ_{12} ausgerechnet. Kennt man die Größen ϵ_{12} , ϵ_{11} und ϵ_{22} sowie die Molanteile nach Gleichung (6), kann man die Werte ϵ_c für ein beliebiges anderes Gemisch berechnen. Haben wir den Wert ϵ_c für ein beliebiges anderes Gemisch, dann können wir, wenn wir den Wert der Viskosität, Dichte und Temperatur dieses Gemisches wissen, den Wert A_c ausrechnen. Verwendet man diese Werte ϵ_c und A_c , kann man nach Formel (3) die Viskosität dieses Gemisches bei beliebiger Temperatur berechnen.

Mit anderen Worten: die Richtigkeit von Gleichung (7) wurde durch den Beweis überprüft, daß die Größe ϵ_{12} nicht von der Konzentration der Komponenten im Gemisch abhängt. In den unten stehenden Tabellen kommt als erstes immer dasjenige Gemisch vor, aus dessen Temperaturabhängigkeit der Viskosität die Werte A_c , ϵ_c und ϵ_{12} berechnet wurden. Die Werte A_c und ϵ_c werden gewöhnlich aus den Viskositätswerten der Gemische bei zwei extremen Temperaturen berechnet. Somit ist die Größe ϵ_c ein Mittelwert im jeweiligen Temperaturintervall. Mittels dieser Größen wurden nach Gleichung (3) die Viskositätswerte des jeweiligen Gemisches bei anderen Temperaturen berechnet, womit die Richtigkeit von Gleichung (3) und die Richtigkeit der ermittelten Größen ϵ_c und A_c bewiesen sind. Nachstehend werden immer die Gemische genannt, bei denen der nach Gleichung (6) errechnete Wert ϵ_c gilt und der aus der Viskosität des jeweiligen Gemisches bei einer bestimmten Temperatur errechnete Wert A_c . Wir verwendeten diese Werte A_c und ϵ_c und berechneten die Viskositätswerte dieses Gemisches bei anderen Temperaturen, womit die Gültigkeit von Gleichung (7) und die Richtigkeit der errechneten Größen A_c und ϵ_c bewiesen ist. Die Konzentration ist überall als Molanteil angegeben. Die Viskositätswerte sind in Poise angegeben. Die Werte ϵ_{11} und ϵ_{12} wurden den jeweiligen Tabellen für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität reiner Flüssigkeiten entnommen [7].

In den diesbezüglichen Abbildungen sind die experimentellen und rechnerischen Viskositätswerte der Gemische dargestellt, wobei die Kreise die Versuchswerte, die Kreuze die rechnerischen Werte bezeichnen, wie bereits gesagt.

Das Gemisch aus Benzol und Tetrachlorkohlenstoff gehört nach der alten Klassifikation zur Klasse der idealen Gemische, da die Abhängigkeitskurve der Viskosität des Gemisches von der Zusammensetzung einer Geraden nahekommt. Wie aus den Berechnungen hervorgeht, kommt die lineare Viskositätsabhängigkeit des Gemisches von der Zusammensetzung, welche in Molekülanteilen ausgedrückt wird, deshalb zustande, weil ϵ_{11} , ϵ_{22} und ϵ_{12} eng beieinander liegen ($\epsilon_{11} = 2339,1$ cal/mol, $\epsilon_{22} = 2343,1$ cal/mol und $\epsilon_{12} = 2113,8$ cal/mol). Graphisch sind die Ergebnisse für das Gemisch aus Benzol und Tetrachlorkohlenstoff in Abb. 1. dargestellt.

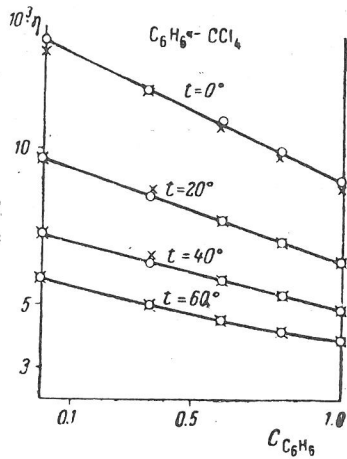


Abb. 1

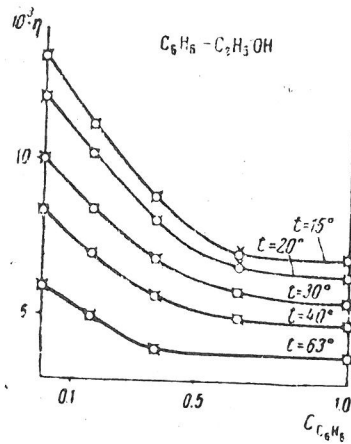


Abb. 2

In Tab. 2 und Abb. 2 sind die Viskositätswerte von Gemischen aus Benzol und Ethanol angegeben.

Nach der alten Klassifikation gehört das Benzol-Ethanol-Gemisch zur Klasse der Systeme mit assoziierter Komponente, die bei der Gemischbildung teilweise dissoziiert. Als assoziierte Komponente wurde das Ethanol angesehen. Wie aus den Daten von Tab. 2 und Abb. 2 ersichtlich, wird ein Gemisch diesen Typs gut durch Gleichung (7) beschrieben. Der Grund für die Krümmung der Abhängigkeitskurve der Viskosität des Gemisches von der Zusammensetzung zur Achse der Konzentration hin liegt darin, daß - wie auch aus der Theorie hervorgeht - die Bindungsenergie der Moleküle des Ethanols mit den Benzol-Molekülen geringer ist als die Bindungsenergie zwischen den Äthanol-Molekülen (3393,6 cal/mol), infolgedessen also die Zahl der Moleküle, die an der Übertragung der Bewegungsenergie von Flüssigkeitsschicht zu Flüssigkeitsschicht beteiligt sind, bei der entsprechenden Temperatur geringer wird.

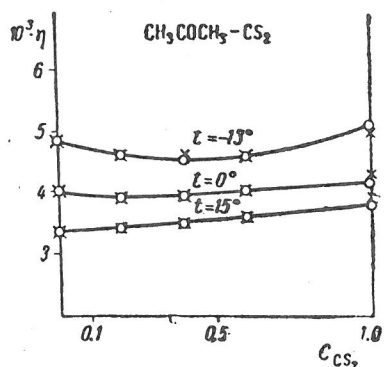


Abb. 3

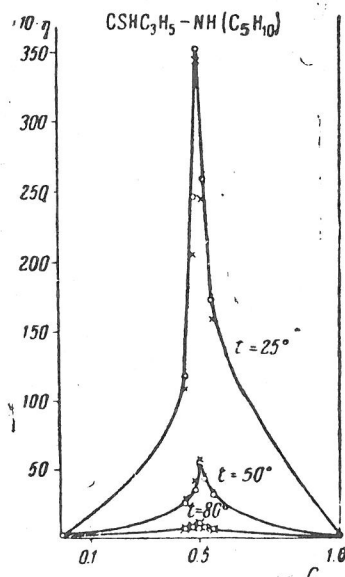


Abb. 4

In Tab. 3 und Abb. 3 sind die Ergebnisse des Vergleichs zwischen den rechnerischen und den experimentellen Werten der Viskosität von Azeton-Gemischen mit Schwefelkohlenstoff angegeben.

Wie aus Tab. 3 hervorgeht, ist die Übereinstimmung der rechnerischen Werte mit den Versuchswerten recht gut. Die Abhängigkeitskurve der Viskosität des Gemisches von der Zusammensetzung läuft in diesem Fall durch ein Minimum. Nach der Theorie ist dies bei $\epsilon_{12} < \frac{1}{2}(\epsilon_{11} + \epsilon_{22})$ der Fall. Einsetzen von Zahlen bestätigt diese Ungleichung. Tatsächlich ist die Bindungsenergie der Schwefelkohlenstoffmoleküle mit den Azetonmolekülen wesentlich geringer als die Bindungsenergien der Moleküle des Schwefelkohlenstoffs (1072,0 cal/mol) und des Azetons (1584,0 cal/mol). Dies führt auch dazu, daß die Viskosität des Gemisches geringer wird als die Viskosität der einzelnen reinen Komponenten. Aus demselben Grund geht die Abhängigkeitskurve des Dampfdruckes des Schwefelkohlenstoff-Azeton-Gemisches durch ein Maximum.

In Tab. 4 und in Abb. 4 sind die Ergebnisse des Vergleichs zwischen den rechnerischen und den experimentell ermittelten Werten der Viskosität der Gemische von Allylsulfid und Piperidin angegeben. Nach Kurnakovs und Žemčuznyjs Untersuchung [9] reagiert Allylsulfid mit Piperidin so, daß sich ein Thioharnstoff-Derivat ergibt:

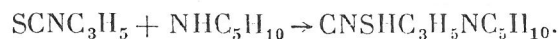


Tabelle 1

Benzol-Tetrachlorkohlenstoff-Gemisch

$$C_{C_6H_6} = 0,36244; C_{CCl_4} = 0,63756$$

t°	T°	$d_c [10]$	$10^3 \cdot \eta_{ex.} [10]$	$10^3 \cdot \eta_{ber.}$
0	273,2	1,3816	11,96	11,96
20	293,2	1,3486	8,50	8,66
40	313,2	1,3154	6,41	6,51
60	333,2	1,2819	5,03	5,03

Darach ist $\epsilon_c = 2533,3 \text{ cal/mol}$; $\epsilon_{12} = 2758,0 \text{ cal/mol}$; $A_c = 4,506 \cdot 10^{-6}$
 $C_{C_6H_6} = 0,60583$; $C_{CCl_4} = 0,39417$;
 $\epsilon_c = 2540,7 \text{ cal/mol}$; $A_c = 4,821 \cdot 10^{-6}$

t°	T°	$d_c [10]$	$10^3 \cdot \eta_{ex.} [10]$	$10^3 \cdot \eta_{ber.}$
0	273,2	1,2042	10,88	10,80
20	293,2	1,1751	7,76	7,82
40	313,2	1,1463	5,83	5,86
60	333,2	1,1172	4,56	4,53

$C_{C_6H_6} = 0,80534$; $C_{CCl_4} = 0,19466$;
 $\epsilon_c = 2473,1 \text{ cal/mol}$; $A_c = 5,9395 \cdot 10^{-6}$

t°	T°	$d_c [10]$	$10^3 \cdot \eta_{ex.} [10]$	$10^3 \cdot \eta_{ber.}$
0	273,2	1,0530	9,94	9,80
20	293,2	1,0280	7,07	7,15
40	313,2	1,0029	5,36	5,40
60	333,2	0,9774	4,22	4,20

Tabelle 2

Benzol-Ethanol-Gemisch

$$C_{C_6H_6} = 0,37097; C_{C_2H_5OH} = 0,62903$$

t°	T°	$d_c [11]$	$10^3 \cdot \eta_{ex.} [11]$	$10^3 \cdot \eta_{ber.}$
15	288,2	0,8422	8,81	8,81
20	293,2	0,8377	8,10	8,04
30	303,2	0,8286	6,81	6,75
40	313,2	0,8186	5,67	5,72
63	336,2	0,7899	4,00	4,00

Darach ist $\epsilon_c = 3090,4 \text{ cal/mol}$; $\epsilon_{12} = 3053,7 \text{ cal/mol}$; $A_c = 2,984 \cdot 10^{-6}$
 $C_{C_6H_6} = 0,16429$; $C_{C_2H_5OH} = 0,83571$;
 $\epsilon_c = 3271,9 \text{ cal/mol}$; $A_c = 2,8155 \cdot 10^{-6}$

t°	T°	$d_c [11]$	$10^3 \cdot \eta_{ex.} [11]$	$10^3 \cdot \eta_{ber.}$
15	288,2	0,8220	11,00	11,07
20	293,2	0,8177	10,17	10,06
30	303,2	0,8091	8,39	8,37
40	313,2	0,8002	6,99	7,03
63	336,2	0,7830	4,95	4,92

$C_{C_6H_6} = 0,63389$; $C_{C_2H_5OH} = 0,36111$;
 $\epsilon_c = 2807,9 \text{ cal/mol}$; $A_c = 3,940 \cdot 10^{-6}$

t°	T°	$d_c [11]$	$10^3 \cdot \eta_{ex.} [11]$	$10^3 \cdot \eta_{ber.}$
15	288,2	0,8627	7,17	7,29
20	293,2	0,8579	6,57	6,70
30	303,2	0,8483	5,71	5,71
40	313,2	0,8386	5,00	4,91

Die Reaktion des Allylsenföls mit Pipiridin läuft bei allen Temperaturen bis zum Schluß ab. Bei einem Molanteil der beiden Ausgangsstoffe von je 0,5 liegt nur ein einziges Reaktionsprodukt $CNSHC_3H_5NC_5H_9$ vor. Bei der Kurve Viskosität über Zusammensetzung erhält man dabei ein singuläres Maximum. Deshalb kann das Allylsenföls-Pipiridin-Gemisch in zwei binäre Systeme zerlegt werden: Allylsenföls mit $CNSHC_3H_5NC_5H_9$ und Pipiridin mit $CNSHC_3H_5NC_5H_9$. Alle Konzentrationen wurden auch auf entsprechende binäre Gemische

T a b e l l e 3

Azeton-Schwefelkohlenstoff-Gemisch

$$C_{CS_2} = 0,20; \quad C_{CH_3COCH_3} = 0,80$$

t°	T°	d_c [12]	$10 \cdot \eta_{ex.}^{[12]}$	$10^3 \cdot \eta_{ber.}$
-13	260,2	0,935	4,61	4,64
0	273,2	0,888	3,93	3,90
15	288,2	0,871	3,42	3,39

Danach: $\epsilon_c = 11,10 \text{ cal/mol}; \quad \epsilon_{12} = 166,7 \text{ cal/mol};$

$$A_c = 4,722 \cdot 10^{-5}$$

$$C_{CS_2} = 0,40; \quad C_{CH_3COCH_3} = 0,60;$$

$$\epsilon_c = 821,8 \text{ cal/mol}; \quad A_c = 9,0125 \cdot 10^{-5}$$

t°	T°	d_c [12]	$10^3 \cdot \eta_{ex.}^{[12]}$	$10^3 \cdot \eta_{ber.}$
-13	260,2	1,016	4,50	4,61
0	273,2	0,967	3,94	3,94
15	288,2	0,953	3,50	3,50

$$C_{CS_2} = 0,60; \quad C_{CH_3COCH_3} = 0,40;$$

$$\epsilon_c = 712,4 \text{ cal/mol}; \quad A_c = 11,50 \cdot 10^{-5}$$

t°	T°	d_c [12]	$10^3 \cdot \eta_{ex.}^{[12]}$	$10^3 \cdot \eta_{ber.}$
-13	260,2	1,078	4,57	4,55
0	273,2	1,050	4,04	4,02
15	288,2	1,040	3,60	3,62

umgerechnet, und auf oben angegebene Weise wurden die Viskositäten der Gemische bestimmt. Wie aus Tab. 4 und Abb. 4 hervorgeht, ist die Übereinstimmung zwischen den rechnerischen und Versuchsgrößen zufriedenstellend.

Tab. 5 und Abb. 5 enthalten die Ergebnisse des Vergleichs zwischen den berechneten und experimentellen Werten für die Viskosität der Gemische von Methanol mit Wasser.

Die Bindungsenergie der Wasser-Moleküle wurde aus den Versuchsdaten über die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Wasser im Temperaturbereich von 10 bis 40°C berechnet. Sie betrug 4 368,6 cal/mol.

Tabelle 4

Alylsenöl-Piperidin-Gemische

$$C_{\text{NHC}_5\text{H}_{10}} = 0,45; C_{\text{CSNC}_5\text{H}_5} = 0,55$$

t°	T°	d_c [9]	$\eta_{\text{ex.}}$ [9]	$\eta_{\text{ber.}}$
25	298,2	1,0814	1,1825	1,092
50	323,2	1,0639	0,23732	0,278
80	353,2	1,0450	0,07539	0,0697

Danach: $\epsilon_c = 10\ 641\ \text{cal/mol}$; $\epsilon_{12} = 4\ 106,5\ \text{cal/mol}$;
 $A_c = 93,17 \cdot 10^{-11}$

$$C_{\text{NHC}_5\text{H}_{10}} = 0,48; C_{\text{CSNC}_5\text{H}_5} = 0,52;$$

$$\epsilon_c = 12\ 499,5\ \text{cal/mol}; A_c = 7,390 \cdot 10^{-11}$$

t°	T°	d_c [9]	$\eta_{\text{ex.}}$ [9]	$\eta_{\text{ber.}}$
25	298,22	1,0819	2,4861	2,060
50	323,2	1,0667	0,34752	0,4107
80	353,2	1,0457	1,07842	0,08008

$$C_{\text{NHC}_5\text{H}_{10}} = 0,50; C_{\text{CSNC}_5\text{H}_5} = 0,50;$$

$$\epsilon_c = 13977,3\ \text{cal/mol}; A_c = 1,0297 \cdot 10^{-11}$$

t°	T°	d_c [9]	$\eta_{\text{ex.}}$ [9]	$\eta_{\text{ber.}}$
25	298,2	1,0805	3,5309	3,4635
50	323,2	1,0669	0,55029	0,5719
80	353,2	1,0451	0,09333	0,09154

$$C_{\text{NHC}_5\text{H}_{10}} = 0,55; C_{\text{CSNC}_5\text{H}_5} = 0,45$$

t°	T°	d_c [9]	$\eta_{\text{ex.}}$ [9]	$\eta_{\text{ber.}}$
25	298,2	1,0572	1,7198	1,5798
50	323,2	1,0447	0,3126	0,3377
80	353,2	1,0249	1,0766	1,0704

Danach: $\epsilon_c = 12\ 004\ \text{cal/mol}$; $\epsilon_{12} = 9\ 376\ \text{cal/mol}$;
 $A_c = 13,52 \cdot 10^{-11}$

$$C_{\text{NHC}_5\text{H}_{10}} = 0,52; C_{\text{CSNC}_5\text{H}_5} = 0,48;$$

$$\epsilon_c = 13\ 253,4\ \text{cal/mol}; A_c = 2,507 \cdot 10^{-11}$$

t°	T°	d_c [9]	$\eta_{\text{ex.}}$ [9]	$\eta_{\text{ber.}}$
25	298,2	1,0709	2,6026	2,455
50	323,2	1,0578	0,4208	0,4458
80	353,2	1,0337	1,07829	1,07833

Tabelle 5

Methanol-Wasser-Gemisch

$$C_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,1233; C_{\text{H}_2\text{O}} = 0,8767$$

t°	T°	d_c [11]	$10^3 \cdot \eta_{\text{ex.}}$ [11]	$10^3 \cdot \eta_{\text{ber.}}$
10	283,2	0,9768	19,63	19,60
20	293,2	0,9737	15,16	14,83
30	303,2	0,9720	11,45	11,46
40	313,2	0,9708	9,02	9,01

Danach ist: $\epsilon_c = 4\ 813,0\ \text{cal/mol}$; $\epsilon_{12} = 6\ 559,0\ \text{cal/mol}$;
 $A_c = 2,3195 \cdot 10^{-7}$

$$C_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,2728; C_{\text{H}_2\text{O}} = 0,7272;$$

$$\epsilon_c = 5095,3\ \text{cal/mol}; A_c = 1,759 \cdot 10^{-7}$$

t°	T°	d_c [11]	$10^3 \cdot \eta_{\text{ex.}}$ [11]	$10^3 \cdot \eta_{\text{ber.}}$
10	283,2	0,9534	24,40	23,77
20	293,2	0,9490	17,70	17,65
30	303,2	0,9443	13,29	13,35
40	313,2	0,9397	10,03	10,29

$$C_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,4576; C_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5424;$$

$$\epsilon_c = 5\ 055,6\ \text{cal/mol}; A_c = 1,8925 \cdot 10^{-7}$$

t°	T°	d_c [11]	$10^3 \cdot \eta_{\text{ex.}}$ [11]	$10^3 \cdot \eta_{\text{ber.}}$
10	283,2	0,9191	21,40	22,69
20	293,2	0,9129	16,81	16,84
30	303,2	0,9063	12,69	12,73
40	313,2	0,8990	9,97	9,36

$$C_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,6923; C_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3077;$$

$$\epsilon_c = 4\ 385,1\ \text{cal/mol}; A_c = 4,5556 \cdot 10^{-7}$$

t°	T°	d_c [11]	$10^3 \cdot \eta_{\text{ex.}}$ [11]	$10^3 \cdot \eta_{\text{ber.}}$
10	283,2	0,8735	14,76	15,45
20	293,2	0,8671	11,92	11,97
30	303,2	0,8608	9,64	9,40
40	313,2	0,8511	7,84	7,46

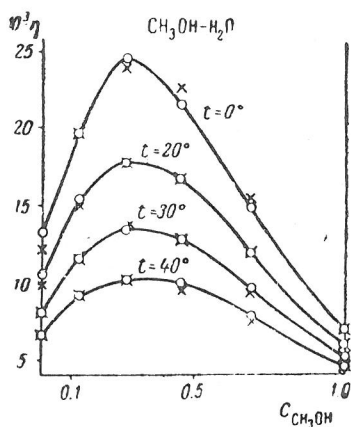


Abb. 5

Der Vergleich der rechnerischen Werte der Viskositäten der Methanol-Wasser-Gemische mit den Versuchsdaten zeigt die gute Übereinstimmung nach der Theorie für den Fall, wo die Kurve Viskosität-Zusammensetzung wegen $\epsilon_{12} > \frac{1}{2}(\epsilon_{11} + \epsilon_{22})$ ein Maximum durchläuft, was auch rechnerisch bestätigt wird.

Tatsächlich ist die Bindungsenergie der Methanol-Moleküle $\epsilon_{11} = 2456,1$ cal/mol, der Wasser-Moleküle $\epsilon_{22} = 4368,6$ cal/mol und der Methanol-Moleküle mit den Wasser-Molekülen $\epsilon_{12} = 6559,0$ cal/mol.

Die Abhängigkeitskurve der Dampfelastizität des Gemisches von der Zusammensetzung verläuft dabei durch ein Minimum.

Somit zeigt der Vergleich der Versuchsdaten über die Viskosität von Gemischen verschiedenen Typs mit den nach Gleichung (7) berechneten Werten eine gute Übereinstimmung, was eine Bestätigung der Richtigkeit des von uns angenommenen Mechanismus der viskosen Strömung von Flüssigkeiten ist sowie der Formeln, die die Viskositäten von reinen Flüssigkeiten wie auch von Gemischen von der Temperatur, bei letzteren auch von der Zusammensetzung, bestimmen.

Schlußfolgerungen

1. Die von uns abgeleitete Abhängigkeitsformel der Viskosität von Temperatur und Druck kann auch angewandt werden, um die Abhängigkeit der Viskosität eines Gemisches von der Zusammensetzung herauszufinden.
2. Durch die ermittelte Abhängigkeit der Viskosität von Gemischen von der Zusammensetzung lassen sich die verschiedenen Typen der Kurven Viskosität-Zusammensetzung (Gerade, konkave, konvexe Linie, mit Maximum, mit Minimum, s-förmige Linie) durch die relative Größe der Bindungsenergien der reinen Komponenten und der Bindungsenergien der Moleküle einer Komponente mit den Molekülen der anderen erklären.
3. Der Vergleich der rechnerischen Werte der Viskosität von binären Gemischen mit den Versuchsdaten der Gemische: 1) Benzol-Tetrachlorkohlenstoff (lineare Abhängigkeit der Viskosität von der Zusammensetzung), 2) Benzol-Ethanol (Zur Achse der Zusammensetzung gekrümmte Kurve Viskosität-Zusammensetzung), 3) Allylsenföhl-Pipiridin (Kurve mit singulären Punkt), 4) Wasser-Methanol (eine durch ein Maximum verlaufende Kurve) zeigt, daß sie gut übereinstimmen. Dies bestätigt auch die Richtigkeit des Mechanismus der viskosen Strömung und die der Abhängigkeitsformeln der Viskosität von Flüssigkeiten von der Temperatur, wie er von uns angenommen wurde.

Moskauer staatliche
M.V. Lomonosov-Universität,
Moskau

Redaktionseingang
16.2.1946

L i t e r a t u r

1. Poiseuille, L.M.: Recherches expérimentales sur le mouvement des liquides dans les tubes de très-petites diamètres.
In: Annales de chimie. Paris, 7 (1843), S. 50 - 74.
2. Graham, Thomas: On liquid transpiration in relation to chemical composition.
In: Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series A; Mathematical and physical sciences. London, 157 (1861), S. 373 - 386.
3. Bingham, E.C. - Journal of the American Chemical Society. Washington, D.C., 35 (1908), S. 195. [?]
Arrhenius, Svante: Über die innere Reibung verdünnter wässriger Lösungen.
In: Zeitschrift für physikalische Chemie. Leipzig, 1 (1887), S. 285 - 298.
Kendal, J., Monroe, K.P. - Journal of the American Chemical Society. Washington, D.C., 3 (1802), S. 1917. [?]
4. А. И. Бачинский, Известия Института физики и биофизики НКЗ 1, 5/6, 293, 1921; Meuser u. Milius, Z. phys. Chem. 95, 349, 1920; Г. П. Лучинский, Ж. физ. хим. 11, 597, 1938; I. Ichikawa, Bull. Chem. Soc., Japan 4, 5, 1929; В. М. Гугель и Вейхгорц, ДАН, 4, 121, 1936.
Bačinskij, A.[И.]: О вязкости бинарных жидких смесей. -
In: Izvestija. Institut fiziki i biofiziki NKZ. Moskva, 1 (1921), Nr 5/6, S. 293 - 301.
<Über die Viskosität binärer flüssiger Gemische; russ.>
Meyer, Julius, Mylius, Bruno: Zur Kenntnis der inneren Reibung binärer Flüssigkeitgemische.
In: Zeitschrift für physikalische Chemie. Leipzig, 95 (1920), Nr 3, S. 349 - 377.
Lučinskij, G.P.: Vjazkost' ideal'nych smesej.
In: Žurnal fizičeskoj chimii. Moskva, 8 (1936), Nr 6, S. 830 - 834.
<Viskosität idealer Gemische; russ.>
Bačinskij, A.: Po povodu stat'i G.P. Lučinskogo "Vjazkost' ideal'nych smesej".
In: Žurnal fizičeskoj chimii. Moskva, 11 (1938), Nr 4, S. 597 - 598.
<Zu G.P. Lučinskijs Aufsatz "Viskosität idealer Gemische"; russ.>
Ishikawa, Tetsuya: A viscosity formula for binary mixtures, the association degrees of constituents being taken into consideration. I.
In: Bulletin of the Chemical Society of Japan. Tokyo, 4 (1929), Nr 1, S. 5 - 15.
Weichherz, J., Gougell, B.: Eine neue Zustandsgleichung.
In: Doklady. Akademija nauk SSSR. Moskva, 4 (1936), Nr 3(107), S. 121 - 125.
5. McLeod, D.B.: On the viscosity of liquid mixtures showing maxima.
In: Transactions of the Faraday Society. Aberdeen, 19 (1923), S. 17 - 37.

6. Я. И. Френкель, Вязкость жидкостей и коллоидных растворов. Собрание по вязкости жидкостей и коллоидных растворов, изд. АН СССР, 1944, стр. 30.
Frenkel', Ja.I.: Vjazkost' židkostej i kolloidnyh rastvorov.
In: Soveščanie po vjazkosti židkostej i kolloidnyh rastvorov.
Moskva: Akademija nauk SSSR, 1944, S. 30.
<Die Viskosität von Flüssigkeiten und Kolloidlösungen; russ.>
7. Г. М. Панченков, ДАН (печ.); Ж. физ. хим. (печ).
Pančenkov, G.M.: Zavisimost' vjazkosti čistych židkostej ot temperatury.
In: Doklady. Akademija nauk SSSR. Moskva, 50 (1945), S. 329 - 332.
<Abhängigkeit der Viskosität reiner Flüssigkeiten von der Temperatur; russ.>
Pančenkov, G.M.: Zavisimost' vjazkosti čistych židkostej ot temperatury.
In: Žurnal fizičeskoj chimii. Moskva, 20 (1946), Nr 8, S. 811 - 833.
<Abhängigkeit der Viskosität reiner Flüssigkeiten von der Temperatur; engl. Übers. Nr ТТ-268 bei International Translations Centre, Delft>
8. Thorpe, T.E., Rodger, J.W. - Journal of the Chemical Society. London, 71 (1897), S. 360. [?]
9. Getman, F.H. - Journal of chemical physics. Lancaster, Pa., 41 (1906), S. 360. [?]
10. Faust, Otto: Die innere Reibung von Flüssigkeitsgemischen, ihre Abhängigkeit von der Temperatur und die Verwandtschaft der innern Reibung von Flüssigkeiten mit ihrem Dampfdruck.
In: Zeitschrift für physikalische Chemie. Leipzig, 79 (1912), Nr 1, S. 97 - 123.

Stuttgart, den 28. November 1984

übersetzt von

Ottmar Pertschi
(Ottmar Pertschi)
Dipl.-Übersetzer