

U/284

Pančenkov, G.M.

TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER VISKOSITÄT REINER FLÜSSIGKEITEN

Deutsche Vollübersetzung aus:

Doklady. Akademiya nauk SSSR. (Fizičeskaja chimija).  
Moskva, 50(1945), S. 329-332.

Russ.: **ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ ЧИСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ**

Zavisimost' vjazkosti čistych židkostej ot temperatury

Der Mechanismus der Bewegungsübertragung muß in Flüssigkeiten anders sein als in Gasen. Darauf weist auf ganz bestimmte Weise die andersartige Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten im Gegensatz zu dieser Abhängigkeit bei Gasen hin. Bei Temperaturen, die von der kritischen entfernt sind, findet eine Übertragung der Bewegungsenergie durch Eindringen von Molekülen aus Schichten, die sich mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten bewegen, praktisch nicht statt. Darauf weist nicht nur die Abnahme der Viskosität mit der Temperatur hin, sondern auch die Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle in der Flüssigkeit. Bei flüssigem Blei z.B. kann die Eigendiffusion aufgrund der darin vorhandenen "markierten" Atome des radioaktiven Isotops Thorium beobachtet werden. Der Diffusionskoeffizient ist in diesem Fall gleich  $2,2 \text{ cm}^2/24\text{h}$ . Man kann leicht ausrechnen, daß dieses Atom während der Verlagerung um einen Abstand in der Größenordnung des Atomdurchmessers ca.  $10^2$  Stöße erfährt.

Übersetzungsstelle  
der Universitätsbibliothek Stuttgart

Somit verweilt das Flüssigkeitsmolekül lange Zeit in einem begrenzten Raumabschnitt, im sogenannten "Schwingungsvolumen". Die Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle erinnert sowohl an die Bewegung von Gasmolekülen als auch an die Bewegung der Moleküle in einem Festkörper. Wie die Gasmoleküle so machen auch die Flüssigkeitsmoleküle ungeordnete Bewegungen. Aufgrund der Zusammenstöße ändern die Moleküle ihre Geschwindigkeit. Da aber eine derartige Bewegung mit veränderlicher Geschwindigkeit lange Zeit in einem begrenzten Raumabschnitt erfolgt, ist sie in gewissem Maße der Schwingung der Moleküle in einem Festkörper ähnlich.

Die Übertragung der Bewegungsenergie in Flüssigkeiten erfolgt hauptsächlich aufgrund zeitweiliger Vereinigung der Moleküle an der Schichtengrenze. Die Bewegungsübertragung von Schicht zu Schicht in einer Flüssigkeit geschieht nur durch jene Moleküle, deren Bewegungsenergie geringer ist als ein bestimmter Wert  $\epsilon$ . Ist die Bewegungsenergie der Moleküle größer als der Wert  $\epsilon$ , dann reicht diese Energie aus, um die Anziehung zwischen den Molekülen zu überwinden. Aber in dem Fall, wo die Bewegungsenergie der Moleküle geringer als  $\epsilon$  ist, erfolgt die Bewegungsübertragung nicht immer, sondern nur bei bestimmten Stellungen der Moleküle zueinander. Die Übertragung der Bewegungsenergie von Schicht zu Schicht erfolgt dann nur, wenn ein Molekül (mit einer geringeren Energie als  $\epsilon$ ) zu einem anderen Molekül sich einen Abstand von  $r \gg r_0$  hat, wobei  $r_0$  den Abstand bezeichnet, in dem die Potentialenergie ihr Minimum erreicht. Die Größe  $\epsilon$  kann definitiert werden als Bindungsenergie zwischen den Flüssigkeitsmolekülen. Sie wird nur durch jene Arbeit bestimmt, die man aufwenden muß, um die Flüssigkeitsmoleküle unendlich weit voneinander zu entfernen.

Die Untersuchung zeigt, daß es in Flüssigkeiten eine bestimmte Molekülordnung gibt, die um so höher ist, je näher sich die Flüssigkeit an der Schmelztemperatur befindet. Man kann annehmen, daß Flüssigkeiten eine quasikristalline Struktur besitzen. Dies wird durch Untersuchungen der Streuung von Röntgenstrahlen an den Elektronen der Flüssigkeitsmoleküle<sup>1)</sup>, der Lichtstreuung, der Dispersion elektromagnetischer und Schallwellen, des Kerr-Effekts und der Fluoreszenz von Lösungen bestätigt. Die jeweilige Lage der Teilchen in Flüssigkeiten nähert sich der Lage der Teilchen im Kristall an, wobei Regelverstöße systematisch je nach Entfernung vom Ursprungsmolekül zunehmen.

---

1) = Röntgenstrukturanalyse (Anm. d. Übers.)

In großem Abstand stellt man keine Regularität mehr fest, d.h. in Flüssigkeiten beobachtet man eine "Nahordnung", es fehlt eine "Fernordnung", wobei die "Nahordnung" der in einem Festkörper annähernd entspricht. Deshalb kann man die Bindungsenergie der Moleküle bestimmen als

$$\varepsilon = \frac{2\lambda_l^0}{\gamma}, \quad (1)$$

mit der inneren latenten Verdampfungswärme  $\lambda_l^0$  pro Grammol, berechnet unter der Bedingung, daß die verdampfende Flüssigkeit in ein ideales Gas übergeht, und der Koordinationszahl  $\gamma$  der Flüssigkeit. Die Koordinationszahl bezeichnet die Zahl von Bindungen, die aus jedem Molekül hervorgehen, oder mit anderen Worten, die Koordinationszahl wird bestimmt durch die Zahl der Flüssigkeitsmoleküle, die dieses Molekül umgeben. Berücksichtigt man dies, so kann man aufzeigen, daß die von den Molekülen in einer Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit übertragene Bewegungsenergie

$$F = \frac{1}{2} \sqrt{6R}^3 \sqrt{\frac{9}{2}\pi} \sqrt{\frac{\omega^2}{v_m^2} \frac{VT}{M}} \rho \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{RT}}\right)^2 \Delta v, \quad (2)$$

ist; dabei sind  $R$  die Universalgaskonstante,  $\omega$  das Eigenvolumen eines Grammols der Moleküle,  $v_m$  das Molvolumen der Flüssigkeit,  $M$  das Molekulargewicht,  $\rho$  die Flüssigkeitsdichte,  $T$  die Temperatur,  $\varepsilon$  die Bindungsenergie der Flüssigkeitsmoleküle und  $\Delta v$  die Differenz der Bewegungsgeschwindigkeiten der Flüssigkeitsschichten.

Die hydrodynamische Newtonsche Grundgleichung für den ausgewählten Übertragungsmechanismus der Bewegungsenergie lautet folgendermaßen:

$$F = \frac{1}{4} \eta \sqrt{\frac{4\pi N_0}{3v_m}} e^{-\frac{\varepsilon}{RT}} \Delta v, \quad (3)$$

mit der Viskosität  $\eta$ , Loschmidt-Zahl  $N_0$  und den übrigen Bezeichnungen wie vorstehend.

Nach Gleichsetzen von (2) und (3) und unter Verwendung von (1) erhalten wir schließlich

$$\eta = 3 \sqrt{6R}^3 \sqrt{\frac{\omega^2}{N_0 M^{5/6}}} \sqrt{T} e^{-\frac{2\lambda_l^0}{RT}} \left(1 - e^{-\frac{2\lambda_l^0}{RT}}\right)^2. \quad (4)$$

Diese Gleichung ist in der Hinsicht interessant, daß darin keine beliebigen empirischen Konstanten enthalten sind. Alle Größen können durch Versuche gefunden werden. Die Untersuchung dieser Gleichung zeigt, daß die ihr entsprechende Kurve keine besonderen Punkte besitzt und daß sie sich asymptotisch den Koordinatenachsen bei  $T \rightarrow 0$  und  $T \rightarrow \infty$  annähert ( $\eta$  wird dabei  $\infty$  und 0).

Das Ergebnis der theoretischen Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Tetrachlorkohlenstoff nach Gleichung (4) ist in Tab. 1 angegeben. Zur Berechnung wurden verwendet: Wert des Molekylradius von Tetrachlorkohlenstoff, errechnet von Magat [1],  $r = 2,69 \cdot 10^{-8}$  cm, innere latente Verdampfungswärme  $\lambda_i^0$ , errechnet aus den Angaben über die äußere latente Verdampfungswärme von Tetrachlorkohlenstoff [2],  $\lambda_i^0 = 6993,6$  cal/mol; ( $t = 38^\circ$ ); Koordinationszahl gleich 6 entsprechend den röntgenographischen Angaben von Mark [3] bzw. Hassel und Kringstad [4].

T a b e l l e 1 .  
Tetrachlorkohlenstoff  $\text{CCl}_4$

$T$	$d$ [5]	$10^2 \cdot \eta_{\text{e}}$ [6]	$10^2 \cdot \eta_{\text{B}}$	$\Delta \eta, \%$
273,8	1,63140	1,3222	1,1510	-13
288,09	1,60395	1,0476	0,9274	-11,4
294,41	1,59171	0,9517	0,8475	-10,9
300,76	1,57936	0,8705	0,7769	-10,8
308,41	1,58440	0,7855	0,7021	-10,5
315,28	1,55091	0,7198	0,6435	-10,6
322,71	1,33625	0,6567	0,5879	-10,5
329,49	1,52279	0,6078	0,5419	-10,8
336,07	1,50968	0,5659	0,5025	-11,2
343,09	1,49562	0,5246	0,4647	-11,4
347,36	1,48204	0,5017	0,4436	-11,6

In den Tabellen wurden folgende Bezeichnungen gewählt:  $T$  absolute Temperatur,  $d$  Flüssigkeitsdichte bei gegebener Temperatur,  $\eta_{\text{e}}$  und  $\eta_{\text{B}}$  Viskosität in Poise, experimentell bestimmt und nach Gleichung (4) berechnet,  $\Delta \eta$  prozentuale Abweichung des errechneten Wertes der Viskosität vom Versuchswert. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, ist der Rechenwert der Viskosität bei allen Temperaturen um ein und denselben relativen Wert geringer als die Versuchswerte. Eine solche systematische Abweichung der Rechenwerte von den Versuchswerten zeigt, daß

Gleichung (4) völlig richtig ist, und daß die Versuchswerte mit bestimmten Fehlern behaftet sind. Diese Fehler können sein: der Molekülradius  $r$ , der immer mit einem geringen Genauigkeitsgrad bestimmt wird, und die Koordinationszahl  $\gamma$ , die wir mit einer ganzen Zahl angesetzt haben, entsprechend der Substanz in festem kristallinem Zustand, während sie bei Flüssigkeiten etwas von einer ganzen Zahl abweichen kann. Es zeigt sich: nimmt man bei Tetrachlorkohlenstoff den korrigierten Wert des Molekülradius von  $r = 2,856 \cdot 10^{-8}$  cm, dann stimmen die Rechenwerte der Viskosität nach Gleichung (4) gut mit den Versuchangaben überein. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Tab. 2 angegeben.

T a b e l l e 2 .  
Tetrachlorkohlenstoff  $\text{CCl}_4$

$T$	$10^2 \cdot \eta_{\text{B}} [6]$	$10^2 \cdot \eta_{\text{B}}$	$\Delta \eta, \%$
273,8	1,3322	1,296	-2,8
288,09	1,0476	1,044	-0,3
294,41	0,9517	0,9539	+0,2
300,76	0,8705	0,8744	+0,4
308,41	0,7855	0,7902	+0,6
315,28	0,7198	0,7242	+0,6
322,71	0,6567	0,6616	+0,7
329,49	0,6078	0,6099	+0,3
336,07	0,5659	0,5656	-0,04
343,09	0,5246	0,5230	-0,3
347,36	0,5017	0,4993	-0,5

Die gleiche gute Übereinstimmung von Rechen- und Versuchswerten erhält man auch bei Benzol. Leider sind nur bei wenigen Flüssigkeiten die Koordinationszahlen (auf der Grundlage von röntgenographischen Angaben) und die Molekül-abmessungen bekannt. Deshalb kann die Überprüfung der Richtigkeit der abgeleiteten Gleichung nur anhand der Versuchangaben der Viskosität vorgenommen werden. Aus zwei Temperaturpunkten der Viskosität kann man die Werte des Eigenvolumens der Moleküle und der Koordinationszahl berechnen und danach, unter Verwendung dieser Angaben, die Viskosität im gesamten Temperaturintervall bestimmen. Die Berechnungen zeigen, daß die abgeleitete Gleichung gut auf verschiedene Flüssigkeitstypen anwendbar ist: Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Säuren, Ketone, Ester, Halogenderivate, Amine, schwefelhaltige organische Verbindungen und Salzschnmelzen, unabhängig davon, ob sie zu den sogenannten "assoziierenden" Flüssigkeiten gehören oder nicht. In Tab. 3 sind als Beispiel die Ergebnisse angeführt, die für Methanol ermittelt wurden.

Т а б е л л е 3 .

Methanol CH<sub>3</sub>OH

$T$	$d$ [7]	$10^3 \cdot \eta_{20}$ [6]	$10^3 \cdot \eta_{25}$	$\Delta \tau, \%$
273,2	0,80999	8,08	8,10	+0,25
283,2	0,80070	6,90	6,90	0,0
293,2	0,79132	5,93	5,93	0,0
303,2	0,78186	5,15	5,14	-0,2
313,2	0,77242	4,49	4,49	0,0
323,2	0,76270	3,95	3,95	0,0
333,2	0,75319	3,49	3,50	-0,2

Infolgedessen kann man aus der Gleichung leicht die Gesetzmäßigkeiten ableiten, die von anderen Verfassern für die Viskosität gefunden wurden: die einfache exponentielle Abhängigkeit, erstmals ermittelt von Guzman und die theoretisch hergeleitete Abhängigkeit von Frenkel' und Eyring, die Gleichungen von Bačinskij und Andrade.

Berücksichtigt man, daß neben der Übertragung der Bewegung, die durch zeitweilige Bindungen zwischen den Molekülen der mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten sich bewegenden Flüssigkeitsschichten bedingt ist, eine bestimmte Wahrscheinlichkeit besteht, daß sich die Moleküle dieser Schichten aufgrund ihres Eindringens austauschen, dann kann man eine Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten ermitteln, die für ein beliebiges Temperaturintervall, in dem eine Flüssigkeit existieren kann, geeignet ist.

Wie in weiteren Aufsätzen gezeigt werden wird, kann mit dieser Gleichung auch die Druckabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten berechnet werden. Unter denselben Voraussetzungen, die der Erklärung des Bewegungsmechanismus von Flüssigkeiten und der Temperatur- und Druckabhängigkeiten der Viskosität zugrunde lagen, kann eine Theorie der Viskosität von Gemischen aufgestellt werden. All dies spricht dafür, daß der angenommene Mechanismus der viskosen Bewegung von Flüssigkeiten und die ermittelten quantitativen Gesetzmäßigkeiten der Wirklichkeit nahekommen.

Moskauer Staatl.  
M.V. Lomonosov-  
Universität

Moskauer I.M. Gubkin-  
Petrolinstitut

Redaktionseingang  
12.6.1945

(vorgelegt vom Akademiemitglied A.N. Frumkin am 12.6.1945)

### Benutzte Literatur

<sup>1</sup> M. Magat, Z. phys. Chem. B, 16, 1 (1932). <sup>2</sup> Mathews, J. Am. Chem. Soc. 48, 562 (1926). <sup>3</sup> H. Mark, Ber. 57, 1820 (1924). O. Hassel u. Kringstad, Teknisk ukeblad, Oslo 18, 230 (1931); Chem. Zbl. 1, 2117 (1931). <sup>5</sup> E. В. Бирон, ЖРФХО 42, 135 (1910); S. Young, J. Chem. Soc. London 59, 911 (1891). <sup>6</sup> T. E. Thorpe a. I. W. Rodger, Phil. Trans. Roy. Soc. London. A 185, 397 (1894). <sup>7</sup> Справочник техн. энцикл. 5, 159 (1930).

1. Magat, Michael: Über die "Wirkungsradien"gebundener Atome und den Orthoeffekt beim Dipolmoment.  
In: Zeitschrift für physikalische Chemie. Abt. B. Chemie der Elementarprozesse, Aufbau der Materie. Leipzig, 16 (1932), Nr 1, S. 1 - 18.
2. Mathews, J.H.: The accurate measurement of heats of vaporization of liquids.  
In: Journal of the American chemical society. Washington, D.C., 48 (1926), Nr 2, S. 562 - 576.
3. Mark, H.: Über die Anwendung der Röntgenkristallanalyse auf organische Strukturfragen.  
In: Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Abt. B. Abhandlungen. Berlin, 57 (1924), S. 1820 - 1827.
4. Hassel, O., Kringstad, H.: Crystalline carbon tetraiodide.  
In: Teknisk ukeblad. Oslo, 78 (1931), S. 230.  
(Zweiter Aufsatz nach diesen Angaben nicht zu ermitteln - Anm.d. Übers.)
5. Biron, E.V. - In: Žurnal. Rossijskoe federativnoe chimičeskoe obščestvo, 42 (1910), S. 135.  
[The expansion of benzene, chlorobenzene, bromobenzene and their solutions; russ. - Chemisches Zentralblatt 1 (1910), S. 1912]  
Young, Sydney: On the vapour pressures and molecular volumes of carbon tetrachloride and stannic chloride.  
In: Journal of the chemical society. London, 59 (1891), S. 911 bis 936.

6. 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.
7. Techničeskaja énciklopedija. Spravočnik fizičeskich, chimičeskich i techničeskich veličin.  
/Moskva:/ 5 (1930), S. 159.  
<Technische Enzyklopädie. Handbuch der physikalischen, chemischen und technischen Größen; russ.>

---

Stuttgart, den 4. März 1986

übersetzt von

**Übersetzungsstelle**  
**der Universitätsbibliothek Stuttgart**

*Ottmar Pertschi*  
(Ottmar Pertschi)  
Dipl.-Übersetzer