

24/292

Pančenkov, G.M.

ANTWORT AUF CHEJNS AUFSATZ "ZU G.M. PANČENKOV'S THEORIE DER VISKOSITÄT VON FLÜSSIGKEITEN"

Deutsche Vollüberstzung aus:

Žurnal fizčeskoj chimii. Moskva, 22 [123]
(1949), Nr. 4, S. 500 - 503.

Russ.: **ОТВЕТ НА СТАТЬЮ ХЕЙНА «О ТЕОРИИ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ
Г. М. ПАНЧЕНКОВА»**

Otvet na stat'ju Chejna "O teorii vjazkosti židkostej
G.M. Pančenkova"

Chejns Kritik [2] an der von mir aufgestellten Theorie der Viskosität von Flüssigkeiten ist, wie nachstehend aufgezeigt wird, beispielhaft für eine Verfälschung wissenschaftlicher Angaben, die auf einer Unrichtigkeit in der Fragestellung und unrichtigen Antworten auf diese Frage beruht.

Wie von mir bereits in [3] dargelegt, wurde bei der theoretischen Berechnung der Viskosität von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff der sterische Faktor f_s nicht berücksichtigt. Bei der Bestimmung des numerischen Wertes der Universalkonstante α wurde ein Fehler gemacht. Die Universalkonstante α gehört zu der von mir abgeleiteten Gleichung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität, die bei kugelförmigen Molekülen folgendermaßen geschrieben werden muß:

$$\eta = f_s^2 M^{-2/3} \rho^{4/3} T^{1/2} e^{\varepsilon/RT} (1 - e^{-\varepsilon/RT})^2, \quad (1)$$

wobei $\alpha = 3\sqrt{6R} (4/3\pi)^{1/3} N_0^{1/3}$ ist und r den Molekülradius, M das Molekulgewicht, ρ die Flüssigkeitsdichte, T die absolute Temperatur, ε die Bindungsenergie der Flüssigkeitsmoleküle, R die universelle Gaskonstante und N_0 die Loschmidt-Zahl bezeichnen.

Übersetzungsstelle
der Universitätsbibliothek Stuttgart

Bei richtigem Rechnen ist der Wert der Konstante α 31,98 und damit größer als jener, der fehlerhaft ausgerechnet wurde, als man f_s nicht berücksichtigte. Ebenso fallen auch die errechneten Werte der Viskosität von Tetrachlorkohlenstoff und Benzol im gesamten Temperaturbereich größer aus. Beseitigt man den Fehler und berücksichtigt den sterischen Faktor, so stimmt die berechnete Kurve der Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten bei vollständiger Wiedergabe der experimentellen Werte mit dem Versuch auch absolut überein.

Die absoluten Viskositätswerte wurden von mir nur in diesen beiden Fällen berechnet. In allen übrigen Fällen wurde die von mir abgeleitete Gleichung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität nach dem bekannten und üblichen Verfahren überprüft. Ausgehend von den Versuchsdaten an den zwei Grenzpunkten des Temperaturbereichs wurden die Konstanten $A = \alpha r^2 M^{1/6}$ und ε bestimmt und danach mittels dieser Daten die Werte der Viskositätskoeffizienten im gesamten Temperaturbereich ausgerechnet. Diese Berechnungen wurden für zahlreiche Flüssigkeiten verschiedener Natur angestellt und sie zeigten eine gute Übereinstimmung der rechnerischen mit den experimentellen Werten. Die auf die genannte Weise ermittelten Konstanten A und ε wurden mit großem Erfolg benutzt bei der Berechnung der Viskosität von Flüssigkeitsgemischen und der Abhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten vom Druck. Dies ist ein ausreichend überzeugendes Kriterium für die Richtigkeit der gewählten Methode zur Überprüfung der Gleichung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten. Aus irgendeinem unerfindlichen Grund gefällt diese Überprüfungsmethode Chejn jedoch nicht.

Die Beseitigung des von mir zugegebenen arithmetischen Fehlers beim Berechnen des Koeffizienten α in Gleichung (1) und die Berücksichtigung des Faktors f_s führt - wie in dem bereits zitierten Aufsatz [3] aufgezeigt und in einem zum Druck vorbereiteten Aufsatz ausführlich untersucht - dazu, daß die von mir abgeleitete Gleichung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität einer Flüssigkeit genauso richtig ist wie bereits früher veröffentlicht.

Somit ist das angebliche Problem klar. Chejn macht zahlreiche unnötige Berechnungen. So berechnet er z.B. die Viskosität von Benzol und nimmt für die Koordinationszahl 6,2 an, was besser den Versuchangaben entspreche als 6. Chejn muß dies machen, um ein unterschiedliches Verhältnis der theoretisch berechneten Viskosität zur experimentell ermittelten Viskosität bei Benzol und Tetrachlorkohlenstoff zu erhalten, weil, wie von uns bereits gezeigt, dieses Verhältnis

identisch und gleich 31,98 ist, wenn man f_s nicht berücksichtigt¹⁾.

Aus Chejns Tab. 1 und 2 ergibt sich jedoch, daß das Verhältnis der theoretisch berechneten Viskosität von Flüssigkeiten zur experimentell ermittelten bei Benzol und Tetrachlorkohlenstoff auch bei verschiedenen Temperaturen konstant ist. Oder, verwendet man Chejns Bezeichnungen, so ist

$$\frac{\eta_{B(\text{echt})}}{\eta_{\text{exp}}} = \text{const.}$$

Somit ergibt sich aus diesen Tabellen die Schlußfolgerung, daß die von mir abgeleitete Gleichung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten genau bis auf einen konstanten Faktor völlig richtig die Veränderung der Viskosität von Flüssigkeiten mit der Temperatur wiedergibt. Diese Schlußfolgerung zieht Chejn hingegen nicht. Zur Vermittlung des falschen Eindrucks, die Versuchsdaten stimmten überhaupt nicht mit den theoretischen Werten überein, führt Chejn außerdem in den Abb. 1 und 2 Versuchskurven (Kurve 1) aus einem Temperaturbereich (0 - 80° bei Benzol und 75 - 120° bei Propyläther) an und zeichnet nach meiner Gleichung errechnete Kurven (Kurven 3) aus einem anderen Temperaturbereich (240 - 270° bei Benzol und 230 - 250° bei Propyläther), d.h. über ihren Siedepunkten, ein.

Für jeden ist also offensichtlich: wenn bei Berücksichtigung der Größe α deshalb ein Fehler begangen wurde, weil der Faktor f_s unberücksichtigt blieb, dann müssen alle Berechnungen ohne diesen Faktor unrichtige Ergebnisse zur Folge haben. Chejn aber macht eine Menge unnötiger Berechnungen: er berechnet z.B. den Molekylradius von Benzol und erhält (wie dies auch ohne Berechnungen zu erwarten gewesen wäre) eine falsche Größe, er berechnet die Werte der Konstante A bei Methanol, Propanol und n-Heptan. Hierbei müßten die Berechnungen bei allen bekannten Substanzen angestellt werden und man erhielte einige Bände an Tabellen, aber dadurch wäre seine Kritik auch nicht wissenschaftlich begründet. Überflüssig sind ebenfalls seine Berechnungen der Viskosität von Benzol und n-Propanol, die in den Tab. 4 und 5 des § 2 von Chejns Artikel angegeben sind, da ohne Berücksichtigung des Faktors f_s die Ergebnisse unrichtig sein müssen. Bei der Überprüfung der Richtigkeit des rechnerischen Wertes der latenten Verdampfungswärme von NaCl verliert sich Chejn an dem falsch abgedruckten Zahlenwert für ϵ_{NaCl} von 8 501 cal/mol, benutzt jedoch nicht die richtige Zahl 8 902,2 cal/mol.

¹⁾ Bei Berücksichtigung von f_s ist es ~ 1 .

Unter Zuhilfenahme dieser Manipulationen an den Berechnungen geht Chejn über zur "Überprüfung der richtigen Herleitung der Gleichung aus den physikalischen Annahmen der Theorie".

Chejn nimmt an, daß ich dort, wo ich das Verhältnis der Zeit, während der es zu einer Bindung kommt, und der, während der es nicht zu einer Bindung kommt, τ_1 und τ_2 , zu

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{1 - e^{-z/RT}}{e^{-z/RT}} \quad (2)$$

bestimme, eine Inkonsequenz begehe. Er glaubt, das Verhältnis (2) widerspreche den Ausgangshypothesen meiner Theorie, und er gibt eine Gleichung an, die sich seiner Meinung ergibt. Sie sieht folgendermaßen aus:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{1 - e^{-z/RT}}{1 + e^{-z/RT}} \quad (3)$$

Es kann leicht gezeigt werden, daß der Ausdruck (3) überhaupt nicht aus den Ausgangshypothesen meiner Theorie hervorgeht und daß er physikalisch absurd ist. Aus diesen Hypothesen ergibt sich der richtige Ausdruck (2), den ich auch beim Herleiten meiner Gleichung benutzte. Ausführlicher als bisher gehen wir also nochmals auf jene Stelle der Herleitung ein, wo diese Relation notwendig war. Sie war notwendig zur Bestimmung der Wahrscheinlichkeit δ_2 dessen, daß die Moleküle der beiden sich berührenden Schichten getrennt sind (S. 80 - 81 meines Buches [1]).

Wir bezeichnen die Wahrscheinlichkeit, daß die Moleküle der beiden sich berührenden Schichten vereinigt sind, mit δ_1 . Dann liegt auf der Hand, daß

$$\begin{aligned} \delta_1 + \delta_2 &= 1, \\ \delta_2 &= 1 - \delta_1. \end{aligned} \quad (4)$$

Die Wahrscheinlichkeit δ_1 kann man entweder mit Hilfe der Relation

$$\delta_1 = \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_2} \quad (5)$$

bestimmen, wie ich dies in meinem Buch [1] gemacht habe, oder, was das Gleiche ist, mittels der Relation

$$\delta_1 = \frac{N_1}{N}, \quad (6)$$

wobei N_1 die Anzahl der Moleküle an der Oberflächeneinheit der 1. und 2. Schicht mit Vereinigungsvermögen und N die Gesamtzahl der in Wechselwirkung stehenden Moleküle an der Oberflächeneinheit der 1. und 2. Schicht bezeichnen.

Die Anzahl der Moleküle, die mit den Molekülen der anderen Schicht in der Flächeneinheit einer jeden Schicht Wechselwirkung haben, ist nach den Ausgangsthesen der Theorie gleich ihrer halben Gesamtzahl. Deshalb ist N gleich der Gesamtzahl der Moleküle in der Flächeneinheit der jeweiligen Oberfläche.

Nach denselben Hypothesen können sich nicht alle Moleküle mit einer Energie, die geringer ist als ϵ , vereinigen, sondern nur die, bei welchen der Abstand größer ist als der Gleichgewichtsabstand r_0 . Die Anzahl dieser Moleküle N_1' ist in jeder Schicht gleich der halben Anzahl Moleküle, deren Energie geringer ist als die Bindungsenergie ϵ , da durchschnittlich gleichviel Moleküle einen Abstand von größer r_0 und kleiner r_0 von den Molekülen der Nachbarschicht haben. Nach der Maxwell-Boltzmann-Statistik und den genannten Bedingungen ist deshalb

$$N_1' = \frac{1}{2} N (1 - e^{-\epsilon/RT}). \quad (7)$$

Die Gesamtzahl der Moleküle, die zur 1. und 2. Schicht gehören und sich vereinigen können, ist somit

$$N_1 = \frac{1}{2} N (1 - e^{-\epsilon/RT}) + \frac{1}{2} (N_1' (1 - e^{-\epsilon/RT}')) = N (1 - e^{-\epsilon/RT}). \quad (8)$$

Wir setzen (8) in (6) ein und erhalten

$$\delta_1 = 1 - e^{-\epsilon/RT}, \quad (9)$$

Setzen wir (9) in (4) ein, erhalten wir

$$\delta_2 = e^{-\epsilon/RT}, \quad (10)$$

d.h. die Beziehung, die wir beim Herleiten der Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten benutzt haben.

Dasselbe erhält man, wie man leicht erkennen kann, wenn man die Ausdrücke (2) und (5) benutzt und in Ausdruck (4) einsetzt. All diese Erwägungen sind nur unter der Bedingung richtig, daß der sterische Faktor f_s gleich Eins ist, wie von uns auch angenommen. Nimmt man an, der sterische Faktor sei ungleich Eins, dann ändern sich die Herleitungen etwas, wie wir in einem zum Druck vorbereiteten Aufsatz zeigen werden, der eine Fortentwicklung der bereits zitierten Arbeit [3] ist.¹⁾

¹⁾ Bei der angekündigten Arbeit handelt es sich um folgenden Aufsatz (Anm. d. Übers.):

Somit ist der Ausdruck (2) richtig und ergibt sich aus den Grundannahmen meiner Theorie. Der von Chejn vorgeschlagene Ausdruck (3) hingegen geht nicht aus den Grundannahmen meiner Theorie hervor und ist falsch.

Daß Chejns Ausdruck absurd ist ergibt sich aus den daraus hervorgehenden Folgerungen. Nimmt man an, daß $T \rightarrow 0$ geht, dann folgt aus Chejns Ausdruck (3), daß dabei $\frac{\tau_1}{\tau_2} = 1$ oder, anders ausgedrückt, $\tau_1 = \tau_2$. Dies bedeutet, daß am absoluten Nullpunkt die Hälfte der Moleküle nicht gebunden ist. Somit erhält man in vollem Widerspruch zur Maxwell-Boltzmann-Statistik, nach der am absoluten Nullpunkt alle Moleküle gebunden sein müssen, nach Chejn, daß am absoluten Nullpunkt die Moleküle mit gleich großer Wahrscheinlichkeit gebunden bzw. ungebunden sind. Und man ist bei der dem Erhaltungssatz widersprechenden absurden Schlußfolgerung angelangt: ungeachtet dessen, daß die kinetische Energie der Moleküle am absoluten Nullpunkt auch gleich Null ist, muß die Bindung mit sehr großer Wahrscheinlichkeit gestört sein ($\delta_2 = \frac{1}{2}$).

Aus Ausdruck (2) hingegen, den ich benutzte, ergibt sich eine völlig logische Schlußfolgerung: wenn $T \rightarrow 0$, dann ist $\frac{\tau_1}{\tau_2} = \infty$, d.h. die durchschnittliche Lebensdauer der Bindung wird am absoluten Nullpunkt unendlich groß, d.h. alle Moleküle gehen in einen gebundenen Zustand über. Ohne sich mit der völligen Absurdität der ermittelten Relation (3) zu befassen, wendet Chejn sie zur Herleitung seiner sogenannten "richtigen" Gleichung für die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur an. Aber mit Ausnahme von Chejn ist für alle anderen klar, daß die Gleichung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten, basierend auf der absurden Abhängigkeit für die Relation der Durchschnittszeiten des Bestehens und Nichtbestehens einer Bindung (Ausdruck (3)), ebenfalls absurd ist. Chejn jedoch verifiziert diese Gleichung rechnerisch und gibt in den Abb. 1 und 2 sein Rechenergebnis graphisch wieder. Sie zeigen die Unhaltbarkeit der von ihm abgeleiteten Gleichung. Dieser Teil der Arbeit zeigt deutlich Chejns Unkenntnis solcher physikalischen Gesetze wie des Energieerhaltungssatzes.

pančenkov, G.M.: K voprosu o rasčetach absoljutnych značenij vjazkosti židkostej.

In: Žurnal fizičeskoj chimii. Moskva, 24 (1950), Nr 11, S. 1390 bis 1406.

Deutsche Vollübersetzung aus dem Russischen: Zur Berechnung der absoluten Werte der Viskosität von Flüssigkeiten. - Übersetzungsstelle der Universitätsbibliothek Stuttgart, Nr 280, 29 Seiten.

Nachdem sich Chejn rechnerisch von der völligen Unhaltbarkeit seiner Gleichung überzeugt hat, geht er über zur "Analyse der physikalischen Grundlagen" meiner Theorie der Viskosität von Flüssigkeiten. In diesem Teil des Aufsatzes stimmt Chejn mit der von mir geäußerten Hypothese überein, daß es bei Einwirkung der Abstossungskräfte zwischen den Molekülen nicht zu einem Austausch an Bewegungsenergie zwischen den Flüssigkeitsschichten komme, der zu einer Veränderung ihrer relativen Geschwindigkeit führe. Chejn glaubt, daß beim Vorhandensein von Anziehungskräften es auch keine Übertragung der Bewegungsenergie gäbe. Dies ist aber nur unter der Bedingung richtig, die Chejn vorgibt : wenn sich nämlich unter den Molekülen keine starre Bindung bildet. Bildet sich jedoch eine starre Bindung, wie dies von mir in den Eingangshypothesen meiner Theorie angenommen wurde (und Chejn auch bekannt war, da er in § III Abs. 1 seines Aufsatzes darüber schreibt), dann wird eine Übertragung der Bewegungsenergie, die zu einer Veränderung der latenten Bewegungsgeschwindigkeit der Flüssigkeitsschichten führt, auch möglich. Bei Abständen zwischen den Molekülen größer r^0 (und einer Energie kleiner ϵ) kommt es zu einer Vereinigung der Moleküle in einem Gebilde, das eine kinetische Einheit darstellt. Somit ist Chejns Schlußfolgerung, der von mir angenommene Mechanismus der viskosen Strömung sei "gegenstandslos", ebenfalls unrichtig.

Die von Chejn gestellte Frage, in welche Energieformen die verlorengegangene kinetische Energie übergehe, beweist ebenfalls seine Unkenntnis grundsätzlicher physikalischer Gesetze.

Chejns Behauptung, die von mir vorgeschlagene Gleichung der Viskosität von Flüssigkeitsgemischen sei nicht stichhaltig, gründet sich auf seine "Beweise" der "Nichtstichhaltigkeit" der Gleichung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität reiner Flüssigkeiten. Aber da, wie oben gezeigt, diese "Beweise" falsch sind, so greifen die Anschuldigungen auch nicht. Interessant ist, daß B.V. Derjagin und N.D. Sokolov in [4] eine Chejn geistesverwandte "Kritik" meiner Theorie verfaßt haben. Ihre Kritik basiert auf der wackligen Grundlage, den Autoren sei, wie sie selbst schreiben, die Herleitung der Gleichung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität unverständlich. Die Verfasser dieser Kritik halten z.B. die Tatsache für "paradox", daß zwischen den Molekülen Anziehungskräfte vorhanden sind, wenn der Abstand zwischen ihnen größer als

der Gleichgewichtsabstand r_0 ist, und daß bei Abständen unter r_0 Abstoßungskräfte da sind, was ich beim Herleiten der Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität benutzt habe. Die Antwort auf diese "Kritik" habe ich seinerzeit in [5] erteilt.

I.M. Gubkin-
Petrolinstitut
Moskau

Redaktionseingang
20.1.1949

L i t e r a t u r

1. Г. М. Папченко, ДАН, 50, 329, 1945; 51, 361, 453, 1946; Журн. физ. хим., 20, 311, 1011, 1946; Г. М. Папченко, Теория вязкости жидкостей, Гос-топтехиздат. 1947.

pančenkov, G.M.: Zavisimost' vjazkosti čistych židkosteј ot temperaturey.

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

Dt.: Temperaturabhängigkeit der Viskosität reiner Flüssigkeiten. - Übers. Nr 294 der Übersetzungsstelle der Universitätsbibliothek Stuttgart, 8 Seiten.

pančenkov, G.M.: Zavisimost' vjazkosti čistych židkosteј ot temperaturey.

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

Dt.: Abhängigkeit der Viskosität reiner Flüssigkeiten von der Temperatur. - Übers. Nr ТТ-268, International Translation Centre, Delft.

pančenkov, G.M.: Vjazkost' židkich smeseј.

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

Dt.: Viskosität flüssiger Gemische. - Übers. Nr 277 der Übersetzungsstelle der Universitätsbibliothek Stuttgart, 14 Seiten.

pančenkov, G.M.

Teorija vjazkosti židkosteј.

/Moskva:/ Gosoptechizdat, 1947.

<Theorie der Viskosität von Flüssigkeiten; russ.>

2. Хейн, Журн. физ. хим., 22, 1513, 1948.

Chejn, A.L.: O teoriji vjazkosti židkosteј G.M. Pančenkova.

In: Žurnal fizičeskoј chimii. Moskva, 22 (1948), Nr 12, S. 1513 bis 1521.

Dt.: Zu G.M. Pančenkovs Theorie der Viskosität von Flüssigkeiten. - Übers. Nr 288 der Übersetzungsstelle der Universitätsbibliothek stuttgart, 16 seiten.

3. Г. М. Панченков, ДАН, 63, № 6, 701, 1948.

pančenkov, G.M.: K voprosu o rasčetach absoljutnych značenij vjazkosti židkosteј.

In: Doklady. Akademija nauk SSSR. (Fizičeskaja chimija). Moskva, 63 (1948), Nr 6, S. 701 - 703.

Dt.: Zur Berechnung der absoluten viskositätswerte von Flüssigkeiten, - Übers. Nr 286 der Übersetzungsstelle der Universitätsbibliothek stuttgart, 6 seiten.

4. Б. В. Дерягин и Н. Д. Соколов. Советская книга, 8, 1947.

Derjagin, B.V., Sokolov, N.D.: G.M. Pančenkov. Teorija vjazkosti židkosteј. Moskva/Leningrad, 1947.

In: Sovetskaja kniga. Moskva, 1947, Nr 8, S. 4 - 8.

<G.M. Pančenkov. Theorie der Viskosität von Flüssigkeiten; russ.>

5. Г. М. Панченков. Вестник Моск. университета, № 6, 153, 1948.

pančenkov, G.: O recenzii B.V. Derjagina i N.D. Sokolova na knigu "teorija vjazkosti židkosteј".

In: vestnik. Moskovski universitet. Serija matematiki, mehaniki, astronomii, fiziki, chimii. Moskva, 3 (1948), Nr 6, S. 153 - 155.

<Zu B.V. Derjagins und N.D. Sokolovs kritik über "theorie der viskosität von Flüssigkeiten"; russ.>

stuttgart, den 12. August 1986

übersetzt von

Ottmar Pertschi

(Ottmar pertschi)
Dipl.-Übersetzer

Übersetzungsstelle
der Universitätsbibliothek Stuttgart