

Eine Prüfung der neuen Viskositätsgleichung für Lösungen bis zur Sättigung

Von

C. V. Suryanarayana und V. K. Venkatesan *

(Physikochemisches Laboratorium, Annamalai Universität,
Annamalainagar, Südindien)

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 23. August 1958)

Man fand jetzt, daß die Exponentialgleichung von *Suryanarayana* und *Venkatesan*, welche Viskosität und Konzentration einer Elektrolytlösung bei einer gegebenen Temperatur verbindet, auf nichtelektrolytische wäßrige Lösungen von Glucose, Galactose, Propionamid, Lactose, Fructose, Maltose und Rohrzucker, ferner auf Kaliumjodid in Methylalkohol und Naphthalin in Benzol und Toluol anzuwenden ist.

Vor kurzem fanden wir¹, daß die Viskosität von wäßrigen Elektrolytlösungen von der Konzentration Null bis zur Sättigung durch eine Gleichung

$$\eta_p = A e^{BCp} \quad (1)$$

dargestellt werden konnte, in der η_p das Verhältnis der Viskosität einer gegebenen Lösung bei einer bestimmten Konzentration zu der einer Lösung bei Sättigung bei derselben Temperatur bedeutet, C_p das Verhältnis des Molenbruches der Lösung bei der bestimmten Konzentration zu dem der Lösung bei Sättigung; A und B sind Konstante.

Bei der Konzentration Null ist $\eta_p = A = \eta_0/\eta_{\text{sätt}}$, wobei η_0 die Viskosität des Wassers bei derselben Temperatur, bei der der Versuch aus-

* Derzeit Senior Scientific Assistant am Central Electrochemical Research Institute, Karaikudi.

¹ C. V. Suryanarayana und V. K. Venkatesan, Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 442 (1958).

geführt wurde, bedeutet. Indem wir von diesem Ergebnis in Gleichung (1) Gebrauch machen, erhalten wir

$$\eta_c = \eta_0 \cdot e^{BCp} \quad (2)$$

Wir fanden, daß Gleichung (2) bis zur Sättigung für wäßrige Lösungen von KCl, NaCl, KNO₃ und NaNO₃ bei allen Temperaturen zwischen 30 und 60° C ausgezeichnet gültig ist.

In der vorliegenden Abhandlung wurde die Gleichung (2) geprüft mit den Daten der International Critical Tables für Lösungen von Glucose, Fructose, Galactose, Lactose, Maltose, Propionamid² und Rohrzucker³ in Wasser, für KJ in Methylalkohol⁴ und Naphthalin⁵ in Benzol und Toluol. Löslichkeitsdaten wurden von *Seidell*⁶ entnommen.

Eine Prüfung der Gleichung (2) besteht darin, daß man eine gerade Linie erhält, wenn man $\log \eta_c$ gegen C_p aufträgt. Aus dem Ordinatenabschnitt können wir den Wert von η_0 , die absolute Viskosität des Lösungsmittels, errechnen. Der Wert der Konstante B kann aus der Nei-

Tabelle 1

Gelöster Stoff	Temperatur	η_0 (extrapol.)	η_0 (exper.)	Konstante B
Glucose	25°	0,008872	0,008951	2,423
	30°	0,008035	0,008000	2,717
	35°	0,007194	0,007210	2,969
	40°	0,006531	0,006560	3,331
	45°	0,005957	0,005988	3,684
Galactose	25°	0,008872	0,008951	1,662
Propionamid	25°	0,009036	0,008951	4,049
Lactose	25°	0,008872	0,008951	0,5926
Fructose	20°	0,009954	0,01009	6,998
	25°	0,008851	0,008951	7,099
	30°	0,008035	0,008000	7,202
	35°	0,007244	0,007210	7,341
Maltose	25°	0,009036	0,008951	2,321
Rohrzucker	25°	0,008851	0,008951	4,246
Kaliumjodid in Methyl- alkohol	15°	0,006383	0,006230	0,3382
Naphthalin in Benzol	25°	0,006048	0,006053	0,4661
Naphthalin in Toluol	25°	0,005526	0,005495	0,3611

² Internat. Critic. Tables, Vol. V, 23, McGraw-Hill Book Co. Inc., 1929.

³ *E. Hatschek*, „The Viscosity of liquids“, Bell & Sons, S. 115, 1928.

⁴ Internat. Critic. Tables, Vol. V, 29.

⁵ *E. Hatschek*, loco cit., S. 118.

⁶ *A. Seidell*, „Solubilities of Organic and Inorganic compounds“, Van Nostrand Co., N. Y., Vol. 1 (1940).

gung der Geraden errechnet werden. Da η_0 die Viskosität des Lösungsmittels ist, konnte der aus dem Ordinatenabschnitt erhaltene Wert experimentell bestätigt werden. Tab. 1 zeigt einen Vergleich der extrapolierten und der experimentell beobachteten Werte von η_0 . Die letzte Spalte der Tab. 1 zeigt die Werte der Konstanten B in allen geprüften Fällen.

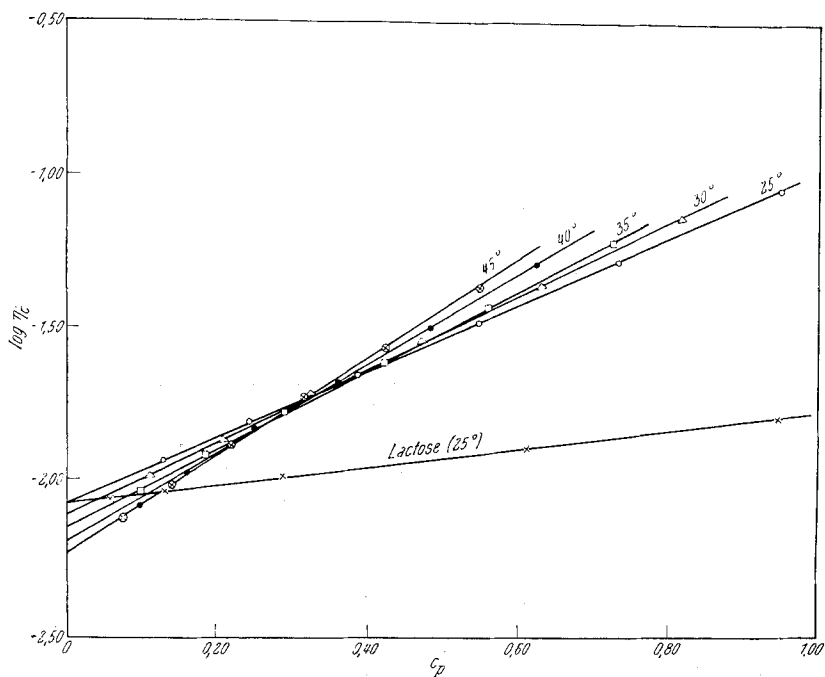


Abb. 1. Dextrose

Abbildungen 1 bis 3 zeigen, daß Gleichung (2) auf wäßrige Lösungen von Nichtelektrolyten anwendbar ist. Abb. 5 zeigt, daß KJ-Lösungen in Methylalkohol auch der Gleichung (2) gehorchen.

Soweit scheint es, daß sich Gleichung (2) sowohl auf Elektrolyte als auch auf Nichtelektrolytlösungen allgemein in einem weiten Konzentrationsbereich anwenden läßt. Die Wichtigkeit der Gleichung liegt darin, daß die quantitative Zusammensetzung der gesättigten Lösung in sie eingeht. Die Zukunft einer adäquaten Theorie der Lösungen scheint daher auf einem intensiven Studium der physikalischen Eigenschaften von gesättigten Lösungen zu beruhen.

Wenn man die Viskosität im Sinne der „Theory of Rate Processes“ von Eyring^{7, 8} betrachtet, dann dürfte man bei Anwendung dieser Idee

⁷ H. Eyring und J. O. Hirschfelder, J. Phys. Chem. **41**, 249 (1937).

⁸ R. H. Ewell und H. Eyring, J. Chem. Phys. **5**, 726 (1937).

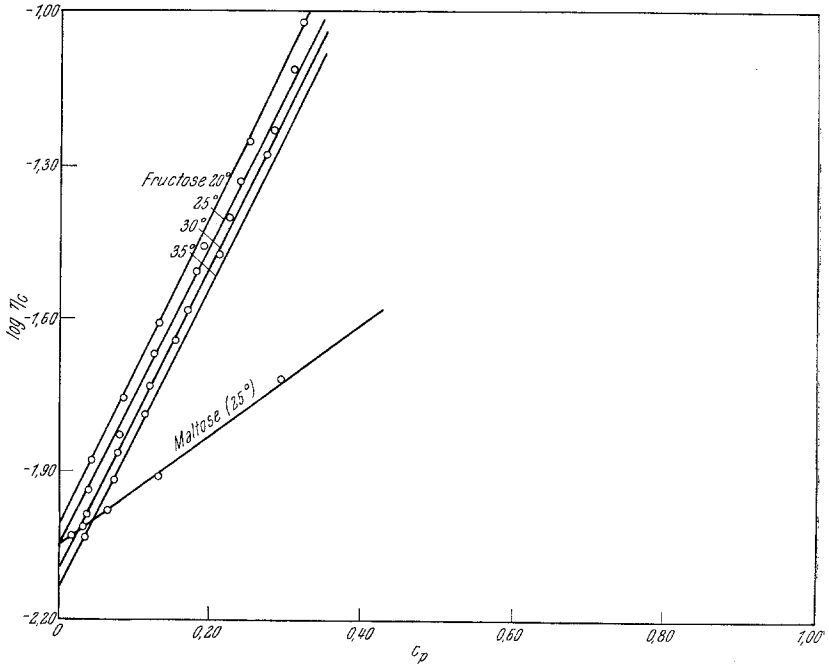


Abb. 2

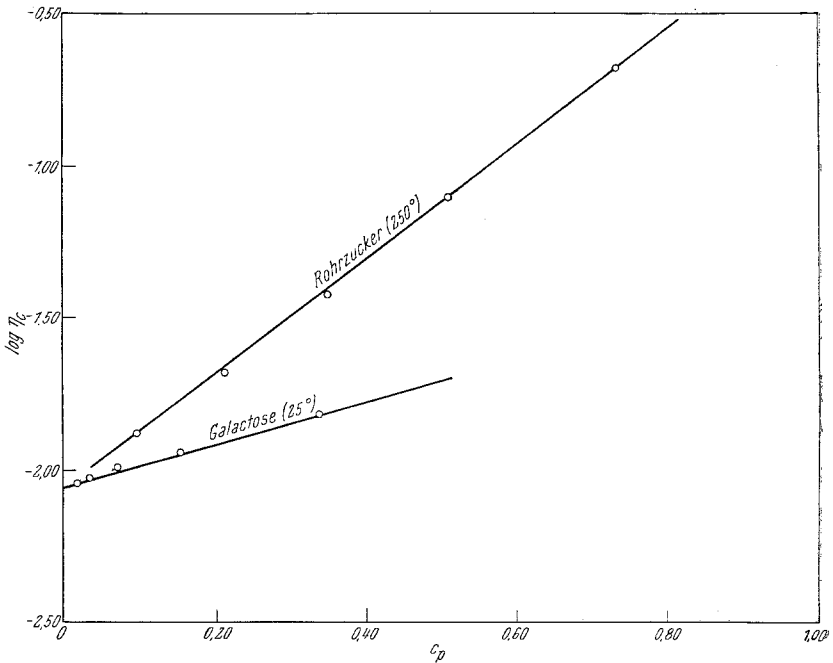


Abb. 3. (Beim Rohrzucker soll die Temperaturangabe 25° lauten, nicht 250°)

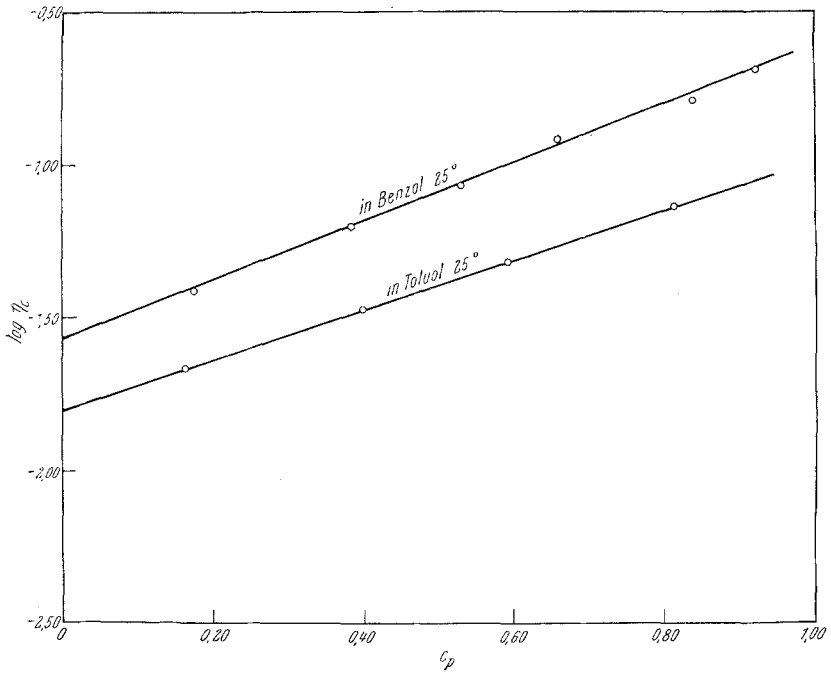


Abb. 4. Naphthalin

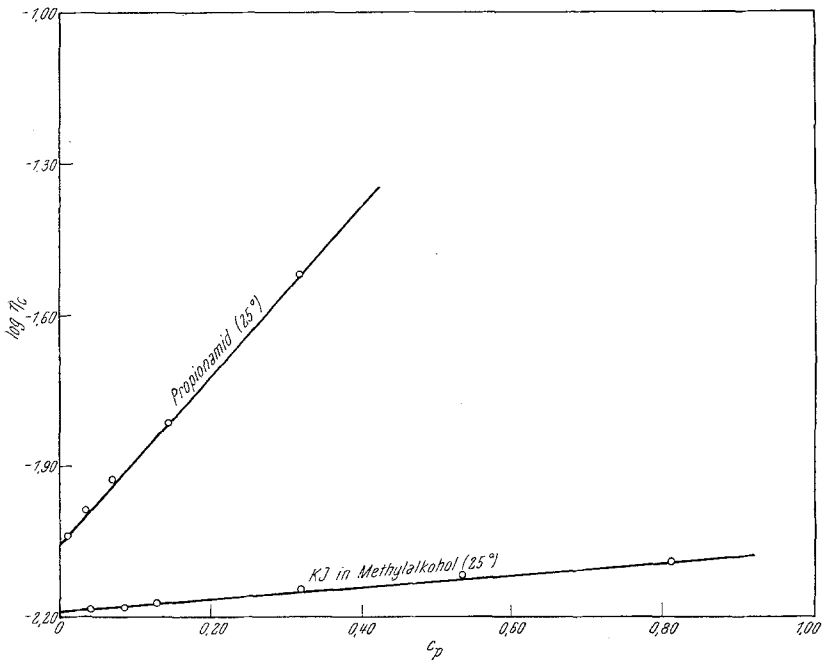


Abb. 5

auf Lösungen einer ziemlich verwickelten Lage gegenüberstehen. Um den quantitativen Einfluß der Sättigungskonzentration auf die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität zu verstehen, betrachten wir die Konfiguration der Moleküle von Lösungsmittel und Gelöstem; hierbei spielt die Frage, ob Lückenlöslichkeit oder Substitutionslöslichkeit im Sinne von *Gurney*⁹ gegeben ist, eine wesentliche Rolle. Dieselben Einflüsse der Konfiguration, welche die Sättigungskonzentration bestimmen — wie Größe der Moleküle, Art der Packung und die dadurch bedingten Energieverhältnisse — scheinen auch die wesentlichen Faktoren zu sein, welche das Verständnis des viskosen Flusses von Lösungen erschließen.

Im Hinblick auf eine vereinheitlichte Theorie der Lösungen im allgemeinen ist es bemerkenswert, daß man bisher noch keine Beziehung kannte, die so allgemein — auch in quantitativer Hinsicht — auf Elektrolyt- und Nichtelektrolytlösungen in einem weiten Konzentrationsbereich anwendbar ist wie die Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration, welche in Gleichung (2) aufscheint. Die Wirksamkeit von *Coulomb*-Kräften in Elektrolytlösungen wurde bisher für den Unterschied zwischen diesen und den Lösungen von Nichtelektrolyten verantwortlich gemacht. Nunmehr ist es klar, daß möglicherweise die am viskosen Fluß beteiligten Kräfte nicht so spezifisch durch *Coulombsche* Kräfte beeinflußt werden, um verschiedene Theorien für Elektrolyte und Nichtelektrolyte zu rechtfertigen. Der Binnendruck — zu dem natürlich auch *Coulombsche* Wechselwirkungen ihren eigenen Beitrag leisten — scheint die einzige innere Kraft zu sein, welche bestimmenden Einfluß auf das Fließverhalten von Lösungen im allgemeinen hat.

⁹ *R. W. Gurney*, „Ionic processes in solution“, Kap. 3, McGraw-Hill, 1953.