

Über die Viskosität wäßriger Lösungen von Quecksilber(II)-chlorid

Von

S. Alamelu und C. V. Suryanarayana

Aus dem Physikalisch-Chemischen Laboratorium der Annamalai Universität,
Annamalainagar, South India

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 13. Oktober 1958)

Die Viskosität wäßriger Lösungen von HgCl_2 wurde zwischen 25 und 60° bei verschiedenen Konzentrationen bis zur Sättigungskonzentration bestimmt. Die Viskosität als Funktion der Temperatur gehorcht bei einer vorgegebenen Konzentration *Andrades* Exponentialgleichung (2); diejenige als Funktion der Konzentration bei einer vorgegebenen Temperatur einer für starke Elektrolyte gültigen Gleichung (1) von *Suryanarayana* und *Venkatesan*.

Nach *Suryanarayana* und *Venkatesan*¹⁻³ folgt die Viskosität als Funktion der Konzentration bei wäßrigen Lösungen starker Elektrolyte im Konzentrationsbereich von 0 bis zur Sättigung der Exponentialgleichung

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{B' \cdot C_p} \quad (1)$$

Hierin sind B' eine Konstante, η und η_0 die Viskositäten von Lösung sowie Lösungsmittel und C_p das Verhältnis der Molenbrüche von untersuchter Lösung zur gesättigten Lösung.

Die Abhängigkeit der Viskosität reiner Flüssigkeiten von der Tem-

¹ C. V. *Suryanarayana* und V. K. *Venkatesan*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **16**, 149 (1958).

² C. V. *Suryanarayana* und V. K. *Venkatesan*, Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 442 (1958).

³ C. V. *Suryanarayana* und V. K. *Venkatesan*, Trans. Faraday Soc. **54**, 1709 (1958).

peratur wird am besten durch die Exponentialgleichung (2) dargestellt, wie zahlreiche Autoren⁴⁻¹¹ unabhängig voneinander fanden:

$$\eta = A \cdot e^{B/T} \quad (2)$$

Andrades Gleichung, in der allgemein bekannten Form (2), gilt nicht nur für reine, nicht assoziierte Flüssigkeiten, sondern, wie einerseits *Berl*, *Umstätter* und *Karrer*¹², andererseits *Joshi* und *Solanki*¹³ gefunden haben, auch für eine Reihe wäßriger Lösungen. Sie ließ sich in einigen wenigen Fällen auch auf übersättigte wäßrige Lösungen anwenden¹⁴. Neuere Untersuchungen mit *Venkatesan*¹⁵ haben gezeigt, daß die Gleichung (2) in einem weiten Konzentrationsbereich (bis zur Sättigung) auf wäßrige Lösungen von KCl, NaCl, KNO₃ und NaNO₃ angewendet werden kann.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Gültigkeit von *Andrades* Gleichung für wäßrige Lösungen von HgCl₂. Nach *Prasad* und Mitarbeitern¹⁶ ist die Dichte solcher Lösungen im Bereich von 1,534 bis 265,2 mMol HgCl₂ und die Viskosität bis zu 100 mMol eine lineare Funktion der Konzentration bei 35°. Dies spricht dafür, daß sich HgCl₂ in wäßriger Lösung wie ein Nicht-Elektrolyt verhält.

Messungen

Die Lösungen wurden (0,08 m bis Sättigung) durch Einwägen von Wasser und HgCl₂ (Analar) hergestellt. Die Viskositäten hat man mit einem *Ostwald*-Viskosimeter in einem Glathermostaten (Gallenkamp b — 12210) bei einer Temperaturkonstanz von $\pm 0,05^\circ$ bestimmt. Die Dichten wurden mittels eines Pycnometers gegen Wasser (Dichten des Wassers nach *Lange*¹⁷)

⁴ *J. de Guzman*, An. Soc. espan. Física Quim. **11**, 353 (1913).

⁵ *S. Arrhenius*, Medd. Kgl. Vetenskabs akad. Nobelinst. **3**, No. 13 (1916).

⁶ *J. Kendall* und *K. P. Monroe*, J. Amer. chem. Soc. **39**, 1787 (1917), und zwar S. 1799.

⁷ *C. V. Raman*, Nature [London] **111**, 532 (1923);

⁸ *J. S. Dunn*, Trans. Faraday Soc. **22**, 401 (1926); **1927** I, 868.

⁹ *J. Frenkel*, Z. Physik **35**, 652 (1926), und zwar S. 664.

¹⁰ *S. E. Sheppard*, Nature [London] **125**, 489 (1930).

¹¹ *E. N. da C. Andrade*, Nature [London] **125**, 309 (1930).

¹² *E. Berl*, *H. Umstätter* und *E. Karrer*, Z. physik. Chem. (A) **152**, 284 (1931).

¹³ *S. S. Joshi* und *D. N. Solanki*, J. Indian chem. Soc. **17**, 627 (1940); Chem. Abstr. **36**, 3087 (1942).

¹⁴ *R. Gopal*, J. Indian chem. Soc. **30**, 708 (1953); Chem. Abstr. **48**, 6791 (1954).

¹⁵ *C. V. Suryanarayana* und *V. K. Venkatesan*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **16**, 451 (1958).

¹⁶ *S. Prasad*, *A. S. Chakravarti* und *B. Prasad*, J. Indian chem. Soc. **15**, 301 (1938); Chem. Zbl. **1939** I, 903.

¹⁷ *N. A. Lange*, „Lange's Handbook of Chemistry“, 7. Edit., Handbook Publ., Sandusky, Ohio 1949.

gemessen. Die Daten für die Löslichkeit stammten von *Seidell*¹⁸ und aus der Handbuchliteratur¹⁹. Gefundene und berechnete Viskositätswerte sowie die daraus abgeleiteten Konstanten der Gleichungen (1), (2) und (3) gehen aus Tabelle 1 hervor.

Diskussion

Abbildung 1 zeigt, daß der dekadische Logarithmus der Viskosität η , gegen C_p aufgetragen, bei jeder Temperatur eine Gerade ergibt.

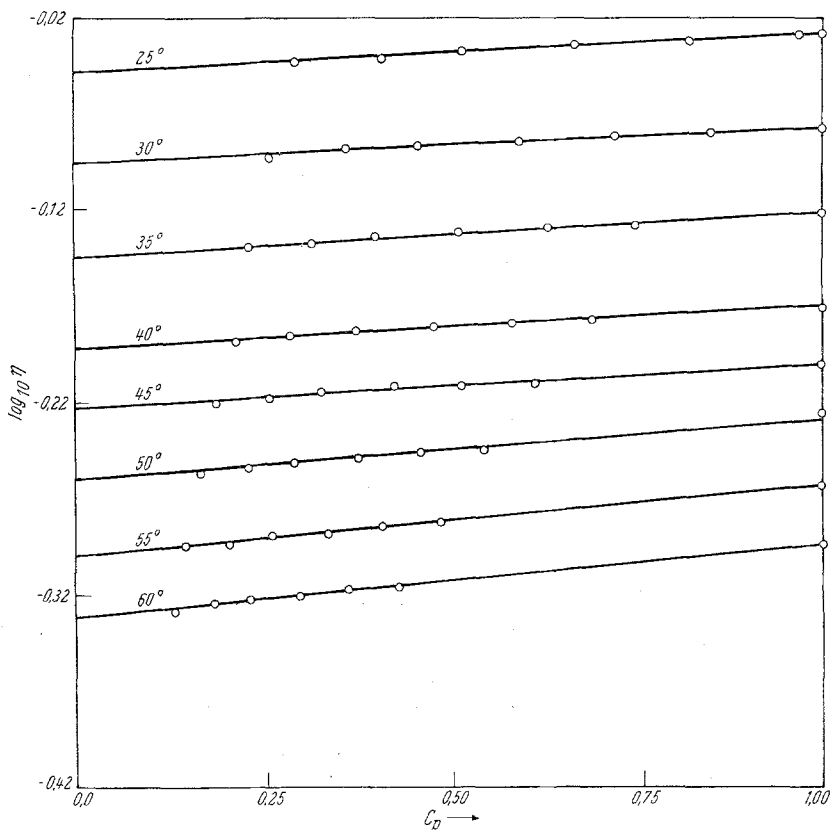


Abb. 1. Abhängigkeit des dekadischen Logarithmus der Viskosität vom C_p in wäßrigen Lösungen von Quecksilber(II)-chlorid

Wäßrige Lösungen von HgCl_2 gehorchen also Gleichung (1). Die aus Abbildung 1 abgelesenen Werte für η_0 und B' stimmen — mit Ausnahme

¹⁸ A. *Seidell*, „Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds“, 3. Edit., Vol. 1; D. Van Nostrand Co., New York 1940.

¹⁹ A. M. *Comey*, „Dictionary of Chemical Solubilities: Inorganic“, 2. Edit., Macmillan Comp., London 1922.

Tabelle 1. Abhängigkeit der Viskosität wäßriger Quecksilber(II)-chlorid-Lösungen von Konzentration und Temperatur

| kg-Molarität von HgCl ₂ | Molenbruch von HgCl ₂ | Viskosität in Centipoisen bei °C | | | | | | | | | | Konstanten der Gleichungen (2) bzw. (3) | | |
|--------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|------|-----------------------------------------|--|--|
| | | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 55 | 60 | A | B | E _{vis} | | |
| 0,08 | 0,001439 | 0,9051 | 0,8134 | 0,7273 | 0,6521 | 0,6071 | 0,5581 | 0,5119 | 0,4746 | 0,002086 | 1805 | 3587 | | |
| 0,11 | 0,001977 | 0,9124 | 0,8183 | 0,7324 | 0,6560 | 0,6119 | 0,5619 | 0,5144 | 0,4780 | 0,002132 | 1800 | 3577 | | |
| 0,14 | 0,002516 | 0,9177 | 0,8215 | 0,7369 | 0,6586 | 0,6149 | 0,5652 | 0,5170 | 0,4804 | 0,002152 | 1800 | 3577 | | |
| 0,18 | 0,003232 | 0,9249 | 0,8269 | 0,7398 | 0,6619 | 0,6167 | 0,5685 | 0,5195 | 0,4832 | 0,002153 | 1800 | 3577 | | |
| 0,22 | 0,003948 | 0,9319 | 0,8294 | 0,7418 | 0,6651 | 0,6179 | 0,5702 | 0,5230 | 0,4837 | 0,002108 | 1806 | 3590 | | |
| 0,26 | 0,004662 | 0,9385 | 0,8343 | 0,7461 | 0,6697 | 0,6191 | 0,5724 | 0,5241 | 0,4851 | 0,002069 | 1815 | 3608 | | |
| Sättigung | | 0,9387 | 0,8345 | 0,7519 | 0,6763 | 0,6336 | 0,5988 | 0,5469 | 0,5113 | 0,003988 | 1612 | 3203 | | |
| kg-Molarität von HgCl ₂ bei Sättigung | | 0,2690 | 0,3073 | 0,3497 | 0,3775 | 0,4261 | 0,4790 | 0,5378 | 0,5995 | | | | | |
| Molenbruch HgCl ₂ bei Sättigung | | 0,004822 | 0,005504 | 0,006261 | 0,006754 | 0,007617 | 0,008555 | 0,009594 | 0,010710 | | | | | |
| η ₀ { Lit.-Werte ¹⁷ | | 0,8933 | 0,8035 | 0,7211 | 0,6486 | 0,5998 | 0,5508 | 0,5058 | 0,4677 | | | | | |
| | | 0,8937 | 0,8007 | 0,7225 | 0,6560 | 0,5988 | 0,5494 | 0,5064 | 0,4688 | | | | | |
| B' { Berechnet | | 0,03066 | 0,04353 | 0,04652 | 0,04030 | 0,05258 | 0,07214 | 0,07881 | 0,08551 | | | | | |
| | | 0,04906 | 0,04146 | 0,04006 | 0,03040 | 0,05643 | 0,08614 | 0,07691 | 0,08706 | | | | | |

der B' -Werte bei 35, 40 und 50° — gut mit den aus der Literatur entnommenen η_0 -Werten und den berechneten B' -Werten überein (Tab. 1).

Trägt man $\log_{10}\eta$ gegen den reziproken Wert der absol. Temperatur ($1/T$) auf, so erhält man für alle sieben geprüften Konzentrationen ebenfalls Gerade. Die Werte für die Konstanten A und B sind in Tabelle 1 enthalten. Bei der Anwendung der Theorie der „absolute reaction rates“ auf das Problem der Viskosität erhielt *Eyring*^{20, 21} eine der Gleichung (2) ähnliche Exponentialgleichung (3), worin E_{vis} die Aktivierungsenergie für die Strömung ist.

$$\eta = A \cdot e^{E_{\text{vis}}/RT} \quad (3)$$

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, sind die E_{vis} -Werte für alle Konzentrationen mit Ausnahme der Sättigungskonzentration konstant. Auch die Konstante A ist im gesamten Konzentrationsbereich annähernd dieselbe und nur bei gesättigten Lösungen größer.

Die Tatsache, daß *Andrades* Gleichung außer für nicht-assoziierte Flüssigkeiten und für Elektrolyt-Lösungen auch für Lösungen von HgCl_2 gilt, das sicher kein Elektrolyt im strengen Sinne ist, spricht dafür, daß die mit der Viskosität verknüpften Faktoren in allen Fällen die gleichen sind. Als wichtige Folgerung aus Gleichung (1) erscheint die Einbeziehung der Sättigungskonzentration in die exponentielle Beziehung zwischen Viskosität und Konzentration. Dies spricht für eine bis dahin unbekannte hydrodynamische Kraft, die in verschiedenen Lösungen in gleicher Weise bis zur Sättigung variiert und zur Sättigungskonzentration in direkter Beziehung steht. Auf Grund von Literaturstudien haben *Suryanarayana* und *Venkatesan*²² ausgesprochen, daß der innere Druck in flüssigen Lösungen ein bestimmender Faktor ist, dessen Änderung für entsprechende Änderungen mehrerer physikalischer Eigenschaften mit der Konzentration verantwortlich ist.

²⁰ *H. Eyring* und *J. Hirschfelder*, *J. Physic. Chem.* **41**, 249 (1937).

²¹ *R. H. Ewell* und *H. Eyring*, *J. Chem. Physics* **5**, 726 (1937).

²² *C. V. Suryanarayana* und *V. K. Venkatesan*, *Acta chim. Acad. Sci. Hung.* **17**, (1958).