

Über die Beziehung der Dielektrizitätskonstanten zur Oberflächenspannung und zur Viskosität

Von

C. V. Suryanarayana

Aus dem Physikalisch-Chemischen Laboratorium der Universität Annamalai,
Annamalainagar, Süd-Indien

(Eingegangen am 20. Juli 1959)

Es wird gezeigt, daß das Verhältnis der elektrischen Volumspolarisation zur vierten Wurzel der Oberflächenspannung für verschiedene Flüssigkeiten in einem großen Temperaturbereich bemerkenswert konstant ist. Ebenso konstant bleibt auch bei nicht assoziierten Flüssigkeiten das Verhältnis der elektrischen Volumspolarisation zur achten Wurzel der Viskosität. Die Natur der intermolekularen Kräfte wird kurz diskutiert.

Die Dielektrizitätskonstante wurde bisher noch nie mit der Oberflächenspannung und der Viskosität in zahlenmäßigen Zusammenhang gebracht. In dieser Arbeit wird die Auffindung eines solchen Zusammenhanges erfolgreich versucht.

*Sugdens Parachor*¹

$$[P]_{\sigma} = \frac{M \sigma^{1/4}}{\rho_l - \rho_g} \quad (1)$$

kann — bei Vernachlässigung der Dichte des Dampfes ρ_g — auch geschrieben werden:

$$[P]_{\sigma} = \frac{M \sigma^{1/4}}{\rho_l} \quad (2)$$

Die Gl. (1) gründet sich auf die bemerkenswerte Temperaturunabhängigkeit² des *Macleodschen* Ausdruckes für die Oberflächenspannung. Die

¹ S. Sugden, J. Chem. Soc. [London] **125**, 32 (1924).

² D. B. Macleod, Trans. Faraday Soc. **19**, 38 (1923).

elektrische Molpolarisation ist durch die *Clausius-Mosottische* Beziehung gegeben zu

$$[P]_{\varepsilon} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho_l} \quad (3)$$

Sie ist ebenfalls temperaturunabhängig. Kürzt man $(\varepsilon - 1) / (\varepsilon + 2)$ mit L ab, so läßt sich Gl. (3) auch schreiben:

$$[P]_{\varepsilon} = L \frac{M}{\rho_l} \quad (4)$$

Bei Division der Gl. (4) durch Gl. (2) erhält man

$$\frac{L}{\sigma^{1/4}} = \frac{[P]_{\varepsilon}}{[P]_{\sigma}} = \text{const.} \quad (5)$$

Friend und *Hargreaves*³ fanden, daß

$$\frac{M \eta^{1/2}}{\rho_l + 2 \rho_g} = \text{const.} \quad (6)$$

Vernachlässigt man in der letzten Gleichung $2 \rho_g$, so erhält man

$$\frac{M \eta^{1/2}}{\rho_l} = [R]_{\eta} = \text{const.} \quad (7)$$

worin $[R]_{\eta}$ als Rheochor bezeichnet wurde. Die Division der Gl. (4) durch Gl. (7) liefert schließlich

$$\frac{L}{\eta^{1/2}} = \frac{[P]_{\varepsilon}}{[R]_{\eta}} = \text{const.} \quad (8)$$

Die Gln. (5) und (8) müssen allgemein auf alle Flüssigkeiten anwendbar sein. Leider sind in der Literatur nicht genügend Daten verfügbar, um diese beiden Gleichungen vollständig zu verifizieren. Jedoch wurden mit Schwierigkeiten Daten⁴ für Benzol, Toluol, n-Hexan, Cyclohexan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylalkohol, Diäthyläther, Essigsäure, Nitrobenzol, Schwefelkohlenstoff, Phenol⁵ und Wasser⁶ erhalten, die meisten von diesen für ein enges Temperaturintervall. In einigen wenigen Fällen wurden die benötigten Werte für die gewünschten Temperaturen durch Interpolation erhalten, wobei innerhalb des betrachteten engen Temperaturbereiches ein linearer Zusammenhang angenommen wurde. Alle Berechnungen sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben.

³ J. N. *Friend* und W. D. *Hargreaves*, Phil. Mag. **34**, 643, 810 (1943); **35**, 57, 136, 619, 643 (1944); **37**, 120, 201 (1946).

⁴ J. *Timmermans*, Physico-Chem. const. of Pure Organic Cpds, Amsterdam 1950.

⁵ K. M. *Somasundaram*, Thesis accepted for the Ph. D. Degree, Annamalai Univ. 1958.

⁶ N. A. *Lange*, Handbook of Chemistry, Sandusky, Ohio (1949).

Tabelle 1: Benzol

Temp. °C	Dielektrizitätskonstante ϵ	Volumpolarisation L	Oberflächen- spannung σ (dyn cm ⁻¹)	Viskosität η (Poise)	$\frac{L}{\eta^{1/8}}$	$\frac{L}{\sigma^{1/4}}$
10	2,302	0,3028	30,26	—	—	0,1291
15	2,293	0,3011	29,55	0,00696	0,5607	0,1291
20	2,283	0,2995	28,88	0,00649	0,5622	0,1291
25	2,273	0,2980	28,21	0,00599	0,5649	0,1293
30	2,263	0,2963	27,61	0,00566	0,5657	0,1292
35	2,256	0,2951	26,99	0,00520	0,5697	0,1294
40	2,252	0,2944	26,25	0,00482	0,5735	0,1300
45	2,233	0,2913	25,69	0,00469	0,5694	0,1294
55	2,213	0,2873	24,28	0,00403	0,5724	0,1294
65	2,194	0,2847	23,56	0,00376	0,5722	0,1292

Tabelle 2: n-Hexan

Temp. °C	Dielektrizitätskonstante ϵ	Volumpolarisation L	Oberflächen- spannung σ (dyn cm ⁻¹)	Viskosität η (Poise)	$\frac{L}{\eta^{1/8}}$	$\frac{L}{\sigma^{1/4}}$
15	1,904	0,2316	18,94	0,00337	0,4718	0,1110
20	1,897	0,2302	18,42	0,00318	0,4724	0,1110
25	1,889	0,2287	17,91	0,002957	0,4736	0,1112
30	1,875	0,2258	17,40	0,00278	0,4712	0,1106
35	1,872	0,2252	16,90	—	—	0,1114

Tabelle 3: Toluol

Temp. °C	Dielektrizitätskonstante ϵ	Volumpolarisation L	Oberflächen- spannung σ (dyn cm ⁻¹)	Viskosität η (Poise)	$\frac{L}{\eta^{1/8}}$	$\frac{L}{\sigma^{1/4}}$
15	2,4074	0,3192	29,10	0,00623	0,6023	0,1374
20	2,3799	0,3151	28,52	0,00587	0,5988	0,1363
30	2,3523	0,3106	27,40	0,00526	0,5985	0,1375

Tabelle 4: Cyclohexan

Temp. °C	Dielektrizitätskonstante ϵ	Volumpolarisation L	Oberflächen- spannung σ (dyn cm ⁻¹)	Viskosität η (Poise)	$\frac{L}{\eta^{1/8}}$	$\frac{L}{\sigma^{1/4}}$
15	2,031	0,2558	25,64	0,01056	0,4517	0,1137
20	2,023	0,2537	24,99	0,00977	0,4525	0,1134
25	2,020	0,2537	24,36	0,00888	0,4581	0,1142
30	2,007	0,2512	23,82	0,00820	0,4580	0,1137
35	1,997	0,2496	23,24	0,00750	0,4602	0,1137

Tabelle 5: Essigsäure

Temp. °C	Dielektrizitäts- konstante ϵ	Volumpolari- sation L	Viskosität η (Poise)	$\frac{L}{\eta^{1/3}}$
20	6,170	0,6328	0,01223	1,097
25	6,195	0,6339	0,01132	1,110
30	6,233	0,6354	0,01040	1,129
40	6,309	0,6389	0,009013	1,151
50	6,401	0,6428	0,007888	1,177
60	6,512	0,6477	0,007012	1,204
70	6,631	0,6524	0,00625	1,230
80	6,800	0,6591	0,005605	1,260

Tabelle 6: Tetrachlorkohlenstoff

Temp. °C	Dielektrizi- tätskonstante ϵ	Volumpolari- sation L	Oberflächen- spannung σ (dyn cm ⁻¹)	Viskosität η (Poise)	$\frac{L}{\eta^{1/3}}$	$\frac{L}{\sigma^{1/4}}$
0	2,273	0,2980	29,38	0,01329	0,5114	0,1280
10	2,254	0,2947	28,05	0,01132	0,5151	0,1280
15	2,245	0,2932	27,36	0,01038	0,5190	0,1282
20	2,234	0,2915	26,76	0,00965	0,5206	0,1281
25	2,227	0,2902	26,12	0,008876	0,5238	0,1283
30	2,217	0,2885	25,57	0,00843	0,5242	0,1283
35	2,206	0,2867	24,98	0,00798	0,5244	0,1282
40	2,200	0,2858	24,41	0,00739	0,5274	0,1285
50	2,182	0,2828	23,22	0,00651	0,5306	0,1288
60	2,165	0,2798	22,38	0,00585	0,5321	0,1286
70	2,148	0,2768	—	0,00527	0,5333	—

Tabelle 7: Chloroform

Temp. °C	Dielektrizi- tätskonstante ϵ	Volumpolari- sation L	Oberflächen- spannung σ (dyn cm ⁻¹)	Viskosität η (Poise)	$\frac{L}{\eta^{1/3}}$	$\frac{L}{\sigma^{1/4}}$
15	4,902	0,5654	28,60	0,00596	1,073	0,2444
20	4,813	0,5597	27,28	0,00568	1,068	0,2448
25	4,724	0,5538	26,50	0,00545	1,062	0,2448
30	4,636	0,5479	25,89	0,00514	1,059	0,2429

Tabelle 8: Äthylalkohol

Temp. °C	Dielektrizitätskonstante ϵ	Volumpolarisation L	Oberflächenspannung σ (dyn cm ⁻¹)	Viskosität η (Poise)	$\frac{L}{\eta^{1/8}}$	$\frac{L}{\sigma^{1/4}}$
0	27,88	0,8995	—	0,01785	1,488	—
10	26,41	0,8943	23,20	0,01451	1,518	0,4074
20	25,00	0,8888	22,32	0,01216	1,543	0,4089
25	24,25	0,8857	21,85	0,01068	1,562	0,4096
35	22,79	0,8790	21,11	0,008683	1,592	0,4102
45	21,53	0,8724	—	0,007292	1,614	—
55	20,21	0,8648	—	0,006510	1,623	—

Tabelle 9: Diäthyläther

Temp. °C	Dielektrizitätskonstante ϵ	Volumpolarisation L	Oberflächenspannung σ (dyn cm ⁻¹)	Viskosität η (Poise)	$\frac{L}{\eta^{1/8}}$	$\frac{L}{\sigma^{1/4}}$
0	4,803	0,5590	—	0,00279	1,166	—
10	4,575	0,5438	18,18	0,00268	1,140	0,2633
15	4,476	0,5368	17,62	0,00247	1,137	0,2620
20	4,376	0,5295	17,06	0,00235	1,129	0,2605
25	4,265	0,5212	16,51	0,00224	1,118	0,2585
30	4,152	0,5124	15,95	0,00214	1,105	0,2564

Tabelle 10: Nitrobenzol

Temp. °C	Dielektrizitätskonstante ϵ	Volumpolarisation L	Oberflächenspannung σ (dyn cm ⁻¹)	$\frac{L}{\sigma^{1/4}}$
15	36,85	0,9228	43,95	0,3583
20	35,97	0,9210	43,35	0,3590
25	34,89	0,9187	42,76	0,3591
30	33,97	0,9164	42,17	0,3596

Tabelle 11: Schwefelkohlenstoff

Temp. °C	Dielektrizitätskonstante ϵ	Volumpolarisation L	Oberflächenspannung σ (dyn cm ⁻¹)	Viskosität η (Poise)	$\frac{L}{\eta^{1/8}}$	$\frac{L}{\sigma^{1/4}}$
15	2,638	0,3532	33,07	0,00383	0,7081	0,1472
20	2,632	0,3523	32,25	0,00367	0,7101	0,1478
25	2,625	0,3514	31,52	0,00355	0,7112	0,1483
30	2,617	0,3501	30,79	0,00343	0,7117	0,1489

Tabelle 12: Phenol

Temp. °C	Dielektrizitäts- konstante ϵ	Volumpolari- sation L	Viskosität η (Poise)	$\frac{L}{\eta^{1/2}}$
41,5	11,78	0,7823	0,03200	1,203
42,3	11,72	0,7814	0,03088	1,207
49,8	11,10	0,7709	0,02287	1,236
50,6	11,03	0,7696	0,02219	1,239
58,1	10,48	0,7597	0,01712	1,263
60,7	10,32	0,7563	0,01575	1,323
64,8	10,03	0,7508	0,01375	1,283
65,4	9,98	0,7498	0,01350	1,322
65,5	9,97	0,7496	0,01344	1,285
65,9	9,95	0,7491	0,01325	1,249

Tabelle 13: Wasser

Temp. °C	Dielektrizi- tät konstante ϵ	Volumpolari- sation L	Oberflächen- spannung σ [dyn cm ⁻¹]	Viskosität η (Poise)	$\frac{L}{\eta^{1/2}}$	$\frac{L}{\sigma^{1/4}}$
0	88,00	0,9668	75,64	0,01792	1,599	0,3278
5	86,04	0,9658	74,92	0,01519	1,630	0,3283
10	84,11	0,9651	74,22	—	—	0,3288
15	82,22	0,9645	73,49	0,01140	1,688	0,3294
18	81,10	0,9638	73,05	0,01056	1,702	0,3297
20	80,36	0,9636	72,75	0,01005	1,712	0,3299
25	78,54	0,9627	71,97	0,008937	1,736	0,3306
30	76,75	0,9618	71,18	0,008007	1,758	0,3311
35	75,00	0,9610	70,38	0,007225	1,780	0,3317
40	73,28	0,9601	69,56	0,006560	1,808	0,3324
45	71,59	0,9594	68,74	0,005988	1,820	0,3334
50	69,94	0,9585	67,91	0,005494	1,837	0,3339
55	68,32	0,9572	—	0,005064	1,854	—
60	66,74	0,9563	66,18	0,004688	1,869	0,3391
70	63,68	0,9545	64,42	0,004061	1,900	0,3368
80	60,76	0,9521	62,61	0,003565	1,926	0,3384
90	57,98	0,9499	60,75	0,003165	1,945	0,3402
100	55,33	0,9475	58,85	0,002838	1,972	0,3420

Diskussion

Abgesehen von einigen Abweichungen bei Wasser wird die Gl. (5) von allen untersuchten Flüssigkeiten ausgezeichnet erfüllt. Die größte Abweichung beträgt bei Wasser zwischen 0 und 100° C rund 4%. Natürlich werden in engeren Temperaturbereichen die Abweichungen nicht merkbar. Interessanterweise gehorchen der Gl. (5) sowohl nicht-polare Verbindun-

gen wie Benzol, Cyclohexan und Tetrachlorkohlenstoff, als auch polare wie Nitrobenzol und Chloroform sowie assoziierte, wie Äthylalkohol.

Gl. (8) wird erfüllt bei Benzol, Toluol, Cyclohexan, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und n-Hexan. Äthylalkohol, Essigsäure, Wasser und in gewissem Maße auch Phenol zeigen beachtliche Abweichungen. Diese scheinen mit Molekülassoziationen zusammenzuhängen, die zunehmenden inneren Druck der Flüssigkeit verursachen. Wie auch die Rechnungen von *Friend* und *Hargreaves* (l. c.) zeigen, scheint der Rheochor assoziierter Flüssigkeiten von der Temperatur abzuhängen. Für einen weiteren Fortschritt in dem Bemühen, die Dielektrizitätskonstante in einen zahlenmäßigen Zusammenhang mit der Viskosität zu bringen, ist das Auffinden eines modifizierten Ausdrucks für den Rheochor Voraussetzung, der wie der für den Parachor temperaturunabhängig sein müßte. Entsprechend den Darlegungen von *Fowler*⁷ und *Lennard-Jones* und *Corner*⁸ sollte der Ausdruck von *Macleod* theoretisch nur in der Umgebung des kritischen Punktes gelten; seine Gültigkeit bei anderen Temperaturen kann aber als eine Kompensation der zu erwartenden Abweichungen durch sekundäre Effekte betrachtet werden.

Es läßt sich zeigen, daß die Beziehungen zwischen Dielektrizitätskonstante, Oberflächenspannung und Viskosität aus der Abhängigkeit dieser drei Größen vom inneren Druck der Flüssigkeiten erwachsen. Verschiedene Autoren^{10, 11, 12, 13, 14, 15} haben die Beziehung zwischen Oberflächenspannung und innerem Druck dargelegt. Andere Autoren^{16, 17, 18, 19} beschäftigten sich mit der Beziehung zwischen innerem Druck und Viskosität. *McLewis*²⁰ und *Coomber*²¹ wiesen auf die annähernde Proportionalität zwischen innerem Druck und Dielektrizitätskonstante hin.

In den Gl. (5) und (8) stellt L die Volumspolarisation dar, während die Nenner, entsprechend ihrer Beziehung zur Dichte, Raumfaktoren

⁷ R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. **159**, 229 (1937).

⁸ J. E. Lennard-Jones and J. Corner, Trans. Faraday Soc. **36**, 1156 (1940).

⁹ T. Young, Phil. Trans. Roy. Soc. **1**, 65 (1805).

¹⁰ P. S. Laplace, Oeuvres, **4**, 389.

¹¹ I. Traube, Z. physik. Chem. **68**, 289 (1909).

¹² J. Fraenkel, J. Russ. Phys. Chem. Soc. **50**, 5 (1918); *ibid.* **49**, 87.

¹³ A. P. Mathews, J. Phys. Chem. **20**, 554—596 (1916).

¹⁴ J. J. Placinteanu, Z. Phys. Chem. **113**, 290 (1924).

¹⁵ P. Walden, Z. Phys. Chem. **66**, 385 (1907).

¹⁶ L. Grunberg und A. H. Nissan, Nature [London] **154**, 146 (1944).

¹⁷ J. N. Friend, Trans. Faraday Soc. **34**, 814 (1938).

¹⁸ B. Völlmer, *ref. in* Z. Phys. Chem. **16**, 176 (1895).

¹⁹ W. Herz, Z. Elektrochem. **32**, 210 (1926).

²⁰ W. C. McLewis, Phil. Mag. **28**, 104.

²¹ D. I. Coomber, Trans. Faraday Soc. **35**, 304 (1939).

sind, woraus folgt, daß die Brüche im Wesentlichen Raumfunktionen sind. Ferner bringen sie ihre Beziehungen zu den intermolekularen Anziehungskräften zusätzlich mit Kraftfunktionen in Zusammenhang. Daher sind die Faktoren der Gln. (5) und (8) im wesentlichen Raum-Kraft-Funktionen.

Die Diskussion ihres Ursprunges wurde im Hinblick auf die Molekülkräfte als eine wichtige Frage angesehen. *Debye* führte die Anziehungskräfte zwischen Molekülen auf elektrostatische Wechselwirkungen zurück²², während *McLewis* (l. c.) die Hypothese vertrat, die gegenseitige Anziehung der Moleküle sei elektromagnetischer und nicht elektrostatischer Natur. *Tokio Takeuchi*²³ zeigte, daß sich die Oberflächenspannung verkehrt proportional zur Dielektrizitätskonstante ändern müßte, wenn die Molekülanziehung auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruhe, während bei elektromagnetischer Natur der Molekülanziehung die Änderung der Oberflächenspannung verkehrt proportional zu der der Permeabilität und daher direkt proportional zu der der Dielektrizitätskonstante erfolgen müßte. Er stellte für eine größere Anzahl von Verbindungen fest, daß die Molekülattraktion im wesentlichen auf elektromagnetischen Wechselwirkungen beruhen müsse. Die Gültigkeit der Gl. (5) schließt in sich, daß bei den meisten der von mir in den vorstehenden Tabellen untersuchten Verbindungen die Anziehungskräfte elektromagnetischer Natur sind. Vielleicht gehen die Abweichungen, die Wasser gegenüber Gl. (5) zeigt, darauf zurück, daß die Anziehungskräfte zwischen den Wassermolekülen mehr elektrostatischer Natur sind. Das kann auch andererseits aus dem durch die H-Brückenbindungen verursachten abnormal hohen inneren Druck des Wassers geschlossen werden.

Damit erhebt sich aber die Frage, ob alle Substanzen mit intermolekularen H-Brücken rein elektrostatische Anziehungskräfte haben. Gl. (5) wird von Äthylalkohol, der bekanntlich intermolekulare H-Brücken bildet, gut befriedigt, was den Schluß nahelegt, daß die Anziehungskräfte im Äthylalkohol elektromagnetischer Natur sind. Als Ergebnis eines umfangreichen Literaturstudiums zeichnet sich die Ansicht ab, daß normalerweise die zwischenmolekularen Kräfte in allen Flüssigkeiten elektromagnetischen Ursprunges sind, denen in bestimmten Fällen, insbesondere wenn intermolekulare H-Brückenbindungen eine Rolle spielen, elektrostatische Wechselwirkungskräfte superponiert sind. Im Eis und in einem gewissen, von der Temperatur abhängigen Ausmaß auch im Wasser ist jedes Sauerstoffatom von vier labilen H-Bindungen umgeben. Die Alkoholmoleküle können nur zwei H-Bindungen bilden. Daher manifestiert sich bei Wasser eine stärkere Superponierung der elektrostatischen Kräfte, was sich auch

²² *P. Debye*, Z. Physik **22**, 303 (1921).

²³ *Tokio Takeuchi*, Proc. Phys. Math. Soc. Japan [3] **2**, 192 (1920).

durch den sehr hohen inneren Druck zeigt. Im Äthylalkohol scheint der elektrostatische Beitrag ziemlich klein zu sein. Natürlich ist die Stärke der H-Brückenbindung weitgehend von der Geometrie des betrachteten Moleküls, der Natur der Nachbaratome, der Resonanz und dem Säure-Basencharakter der Verbindung abhängig. Der elektrostatische Beitrag zu den zwischenmolekularen Anziehungskräften kann von der Stärke der H-Bindung abhängig sein. Wahrscheinlich lassen sich die bei Wasser beobachteten Abweichungen von Gl. (5) damit erklären.