

Viskosimetrische Untersuchung des Systems $\text{LiNO}_3\text{—H}_2\text{O}$

Von

J. Popević und Lj. Nedeljković

Aus dem Institut für Eisenhüttenwesen und Metallkunde der Technologisch-metallurgischen Fakultät der Universität Beograd

(Eingegangen am 28. Februar 1968)

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität im System $\text{LiNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ und im Temperaturbereich $20\text{—}70^\circ\text{C}$ wird in der Gleichung $\eta = A \exp B/T - T_0$ zusammengefaßt; aus der so erhaltenen Beziehung werden Rückschlüsse auf die Struktur der Lösungen gezogen.

Temperature dependence of the viscosity in the system $\text{LiNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ is expressed by $\eta = A \exp B/T - T_0$ in the temperature range $20\text{—}70^\circ\text{C}$. Possible relations to structural changes in the solutions are considered.

Die im Schrifttum vorliegenden Viskositätsangaben für das System $\text{LiNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ^{1, 2} zeigen, daß die Temperaturabhängigkeit der Viskosität der *Arrheniussche* Gleichung nicht folgt. Als die mögliche Ursache dafür können, wie bei reinem Wasser, Assoziationerscheinungen angenommen werden. Es ist kürzlich gezeigt worden³, daß sich beim Einsetzen des Korrektionsparameters T_0 die modifizierte *Arrheniussche* Gleichung

$$\eta = A \exp B/T - T_0 \quad (1)$$

ergibt, nach der sich die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Wassers mit Erfolg wiedergeben läßt. Hierin ist η die Viskosität, T die absol. Temperatur in $^\circ\text{K}$, und A , B und T_0 sind die charakteristischen Parameter.

¹ M. A. Klotschko und I. G. Grigorjew, *Isvest. Sekt. Fis.-khim. Anal. Inst. Obschtschei Neorg. khim., Akad. Nauk U.S.S.R. Otdel. fizik.-chim. Anal.* **21**, 303 (1950); *Chem. Abstr.* **48**, 6205.

² A. N. Campbell, G. H. Debus und E. M. Kartzmark, *Canad. J. Chem.* **33**, 1508 (1955).

³ A. A. Miller, *J. Chem. Physics* **38**, 1568 (1963).

In der vorliegenden Arbeit sind Viskositätsmessungen im System $\text{LiNO}_3\text{—H}_2\text{O}$, in dem als die Grenzzusammensetzung auf der Nitratseite $\text{LiNO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ angenommen ist, im Temperaturbereich $20\text{—}70^\circ \text{C}$ durchgeführt worden mit dem Ziel, die Temperaturabhängigkeit der Viskosität in der Gl. (1) zu fassen, und aus der so erhaltenen linearen Beziehung in den Koordinaten $\ln \eta, 1/T - T_0$ entsprechende Rückschlüsse auf die Struktur der Lösungen zu ziehen.

Experimenteller Teil

LiNO_3 (Carlo Erba, p. a.) wurde für die Bereitung der Lösungen benutzt. Die Viskositätsmessungen sind in einem Kapillarviskosimeter nach *Ubbelohde* durchgeführt worden. Die Konstante des Viskosimeters wurde zu $k = 0,00416$ bestimmt. Das Viskosimeter wurde mit Hilfe des handelsüblichen NBE-Thermostats nach *Höppler* thermostatiert. Bei allen Messungen betrug die Temperaturschwankungen nicht mehr als $\pm 0,05^\circ \text{C}$ von Sollwert. Die Dichtemessungen sind pyknometrisch gemacht worden.

Ergebnisse

Die gemessenen Viskositätswerte sind in Tab. 1 zusammengestellt; getrennt sind in Tab. 2 die Ergebnisse der Messungen für die Verbindung $\text{LiNO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ gegeben, für die als die Grenzzusammensetzung die Viskositäten bei zehn Temperaturen bestimmt wurden.

Tabelle 1. Viskositätswerte in Zentipoisen für verschiedene Zusammensetzungen und Temperaturen

Temperatur °C	LiNO_3 , Gew. %					
	11,2	22,3	33,1	37,9	43,5	47,5
20	1,198	1,532	2,185	2,636	3,575	4,554
30	0,966	1,244	1,761	2,116	2,840	3,576
40	0,797	1,027	1,458	1,757	2,324	2,897
50	0,676	0,874	1,238	1,487	1,966	2,415
60	0,577	0,751	1,061	1,271	1,689	2,040
70	0,505	0,657	0,931	1,112	1,466	—

Die Dichtewerte sind in der Form $d (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) = a - b \cdot t (^\circ \text{C})$ in Tab. 3 dargestellt für jene Zusammensetzungen, denen diese Formel angepaßt werden konnte. Für die Zusammensetzungen, für die die lineare Beziehung nicht mehr galt, sind die Ergebnisse in Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 2. Viskositätswerte der Verbindung $\text{LiNO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in Centipoisen bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur, °C	25	30	35	40	45
η , cP	7,411	6,458	5,702	5,077	4,571
Temperatur, °C	50	55	60	65	70
η , cP	4,134	3,704	3,373	3,120	2,880

Tabelle 3. Numerische Werte der Koeffizienten a und b in der linearen Beziehung zwischen Dichte und Temperatur d ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
 $= a - b \cdot t$ ($^{\circ}\text{C}$)

	LiNO ₃ , Gew. %				
	33,1	37,9	43,5	47,5	56,0
a	1,2360	1,2749	1,3287	1,3603	1,4485
$b \cdot 10^4$	6,33	6,33	6,84	6,99	7,52

Tabelle 4. Dichtewerte für die Zusammensetzungen mit nicht-linearer Beziehung zwischen Dichte und Temperatur

LiNO ₃ , Gew. %	Dichte d ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) bei					
	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
11,2	1,0667	1,0626	1,0581	2,0532	1,0478	1,0419
22,3	1,1395	1,1346	1,1293	1,1238	1,1181	1,1120

Auswertung der Ergebnisse

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität ist nach Ansatz (1) berechnet worden. Durch die experimentellen Punkte wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate die beste Kurve gelegt. Ob sie gut den Ergebnissen entspricht oder nicht, wurde nach dem Kriterium der durchschnittlichen prozentualen Abweichung

$$|\% \text{ Abw. }|_a = \frac{1}{n} \sum |\% \text{ Abw. }| = \frac{1}{n} \sum \left| \frac{\eta_{\text{exp.}} - \eta_{\text{rechn.}}}{\eta_{\text{exp.}}} \times 100 \right|$$

entschieden. Hierin ist $\eta_{\text{rechn.}}$ der nach (1) berechnete Viskositätswert. Wenn die durchschnittliche Prozentabweichung innerhalb des auf $\pm 0,5\%$ geschätzten experimentellen Streubereich blieb, wurden die erhaltenen Parameterwerte als befriedigend betrachtet.

Rechenverfahren. Die erste Schwierigkeit bei der Verwendung der Methode der kleinsten Quadrate für die Berechnung der besten Werte für A , B und T_0 in (1) ist die nichtlineare Beziehung zwischen den betr. Parametern. Die Linearisation kann nicht durch einfache Logarithmierung erzielt werden, da T_0 in dem Nenner des Exponenten steht. Deshalb sollte die allgemeine Reihenentwicklung ausgenutzt werden, die die linearisierte Anfangsgleichungen gibt. Die linearisierte Gleichung hat die folgende Form

$$\exp B'/T - T'_0 \cdot x + A'/T - T'_0 \exp B'/T - T'_0 \cdot y + A' B' / (T - T'_0)^2 \exp B'/T - T'_0 \cdot z = \eta - A' \exp B'/T - T'_0,$$

wo A' , B' und T'_0 die anfänglichen Näherungswerte der Parameter und x , y und z die ihnen entsprechenden Verbesserungen sind. Das System der Normalgleichungen ist nach dem *Gauss*schen Rechenverfahren gelöst worden.

Die besten Parameterwerte für alle Zusammensetzungen sind in Tab. 5 zusammengestellt. Dabei sind auch gleichzeitig die früher berechneten Parameter für Wasser³ angeführt worden.

Tabelle 5. Beste Werte der Parameter in dem Ausdruck $\eta = A \exp B/T - T_0$ und die durchschnittliche Prozentabweichungen für das ganze System

	H ₂ O	LiNO ₃ , Gew. %						
		11,2	22,3	33,1	37,9	43,5	47,5	56,0
A	290	330,1	499,6	658	641,9	1589	1445,8	887,7
B	510	560,4	521,2	541,6	609	388,3	455,9	723,3
T_0	150	137	140,8	138,3	129	168,4	160,9	134,4
% Abw. a		0,28	0,17	0,23	0,27	0,28	0,14	0,40

Diskussion

Die in den wäßr. Lösungen vorhandenen Ionen wirken auf die Assoziationsgleichgewichte im Wasser so, daß Ionen von kleineren Abmessungen und starkem elektrischen Feld, zu denen auch Li⁺ gehört, die Assoziation begünstigen, und diejenige von größeren Abmessungen und schwachem elektrischem Feld, zu denen NO₃⁻ gehört, die Molekülverbände zerstören⁴.

Die mit der Gaskonstante R (1,986 cal · °C⁻¹) multiplizierten Werte von B bedeuten die von der Temperatur unabhängige Aktivierungsenergie des viskosen Fließens. Wenn das viskose Fließen grundsätzlich von dem Widerstand bestimmt worden ist, den der gegenseitigen Bewegung der Flüssigkeitsschichten die größten, d. h., für die Bewegung ungünstigsten Struktureinheiten entgegenstellen, dann sollte die Vergrößerung von B über den Betrag für das reine Wasser entweder die Vergrößerung der Abmessungen der Molekülverbände, oder die Zunahme ihres Volumenanteils in der Struktur bedeuten. Da die vorhandenen Ionen verschieden auf das Assoziationsgleichgewicht im Wasser wirken, könnte man die resultierende Verschiebung von B über oder unter den Wert für Wasser als die überwiegende Auswirkung des Einflusses eines der vorhandenen Ionen annehmen. Wenn man die B -Werte miteinander vergleicht (Tab. 5), sieht man, daß alle — mit Ausnahme derjenigen bei den Zusammensetzungen 43,5% und 47,5% LiNO₃ — höher liegen als der Wert für Wasser, was auf verstärkte Assoziation hindeutet. Die besonders bei

⁴ H. S. Frank und W. Y. Wen, Discuss. Faraday Soc. 24, 133 (1957).

43,5% LiNO_3 auffallende Abnahme von B mag auf verminderte Assoziation in dem einen oder anderen erwähnten Sinn hinweisen. Als Ursache für diese Verminderung der Assoziation könnte eine undeutliche Konfigurationsbegünstigung für die ausgeprägtere Wirkung von NO_3^- in Betracht gezogen werden. Es ist interessant darauf hinzuweisen, daß diese Zusammensetzung näherungsweise einem Molverhältnis von $\text{LiNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 5$ entspricht.

Die Schwankungen der Werte des Parameters T_0 folgen gesetzmäßig denen von B , und zwar so, daß — mit der Erhöhung von B über den Wert für Wasser — T_0 unter den Betrag von 150°K (T_0 für Wasser) fällt, und umgekehrt. Alle Werte für A übertreffen den Wert für Wasser, und die einzige offensichtliche Gesetzmäßigkeit ist dabei, daß kleine A -Werte mit großen B -Werten verknüpft sind und umgekehrt, was bei der Verwendung der *Arrhenius*schen Gleichung ja zu erwarten ist.

Ob die hier formulierten Zusammenhänge zwischen Ionenwirkung und Viskosität verallgemeinert werden können, soll Gegenstand weiterer Messungen an anderen Systemen werden.