

# Über die Bestimmung der Viscosität konzentrierter wässriger Salzlösungen mit ein- und zweiwertigen Kationen sowie über die Ermittlung der Lage des homogenen Gleichgewichts von reziproken Salzpaaren

Von Dr. HANS TOLLERT\*) und Dr.-Ing. J. D'ANS, Kali-Forschungs-Anstalt, Berlin

Eingeg. 7. Juni 1939

Die Kaliindustrie braucht zur Unterlage ihrer Strömungsberechnungen die Kenntnis der Zähigkeiten der von ihr verarbeiteten konzentrierten Salzlösungen. Da die älteren Arbeiten<sup>1)</sup> für diese Zähigkeiten bis auf wenige Ausnahmen<sup>2)</sup> den gegenwärtigen Ansprüchen auf Genauigkeit nicht genügen, da ferner das Interesse an der Theorie der Zähigkeiten sich vorwiegend auf verdünnte Lösungen bezieht, waren wir genötigt, die Zähigkeiten der in Frage kommenden Salzlösungen — es handelt sich um

NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>,  
CaCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> —

systematisch auf ihre Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit zu untersuchen. Ferner bestand noch die Aufgabe, eine praktisch brauchbare Mischungsregel aufzustellen, die gestattet, die Zähigkeit einer Mischungslösung aus den Zähigkeiten ihrer Komponenten zu berechnen.

## Die Messungen.

Für unsere Aufgabe war die Genauigkeit von einigen Zehntel pro Mille ausreichend, so daß wir bei 20° und 30° mit dem Ubbelohdeschen Viscosimeter messen konnten. Als Thermostat diente ein heizbarer 10-l-Glasstutzen, der in einem temperierten Raum stand. Die Temperatur des Thermostaten konnte bei 20° auf  $\pm 0,005^\circ$ , bei höheren Temperaturen auf  $\pm 0,05^\circ$  gehalten werden.

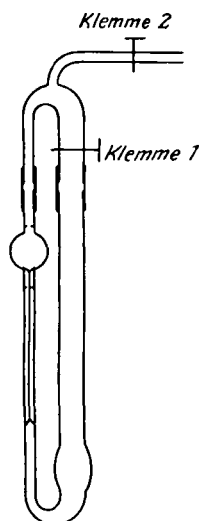


Abb. 1. Ostwaldsches Viscosimeter, für Messungen bei höheren Temperaturen eingerichtet.

Außer bei 20° und 30° wurde bei 50° und 80° gemessen. Um bei den höheren Temperaturen die Verdampfung zu vermeiden, wurde ein einfaches Ostwaldsches Viscosimeter verwendet, dessen Rohröffnungen durch ein U-förmig gebogenes, mit einem Saugansatz versehenes Rohr mittels Schlauchstücken verbunden waren. In Abb. 1 ist die Wirkungsweise der beiden Schlauchklemmen schematisch dargestellt. Beim Ansaugen der Lösung war Klemme 1 geschlossen und 2 geöffnet. Zur Messung wurde Klemme 1 geöffnet und 2 geschlossen. Die Stoppuhr, die  $\frac{1}{50}$ s anzeigte und ein durchgehendes Werk besaß, war von der P. T. R. geeicht. Für die Dichtemessung dienten 2 Pyknometer von 10 und 25 cm<sup>3</sup>. Die Salze waren von höchstem Reinheitsgrad des Handels. Feuchtigkeitsgehalt und Vakuumkorrekturen wurden bei der Einwaage berücksichtigt.

Da die mit Hilfe des Ostwaldschen Viscosimeters ermittelten dynamischen Zähigkeiten wegen der Oberflächen-

spannung und des inkonstanten Flüssigkeitsniveaus korrekturbedürftig waren, wurden sie auf folgende Weise an die übrigen Messungen angeschlossen. Es wurden mit einer KCl-, NaCl- und MgSO<sub>4</sub>-Lösung Vergleichsmessungen mit beiden Viscosimetern über ein größeres Viscositätsgebiet von 1,0 bis 5,7 cP bei 20, 50 und 80° vorgenommen, aus denen sich die Differenz der Viscosität, ausgedrückt in Prozenten der mit dem Ostwaldschen Viscosimeter gemessenen dyna-

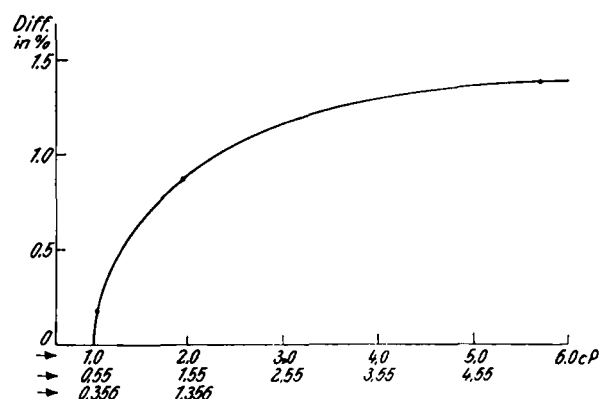


Abb. 2. Anschlußkurve des Ostwaldschen Viscosimeters an das Ubbelohdesche, ermittelt bei 20, 50 und 80°. (Um diesen Betrag sind die „Ostwaldschen Werte“ zu vergrößern.)

mischen Zähigkeit, graphisch ermitteln ließ. In Abb. 2 ist diese Fehlerkurve dargestellt. Für höhere Temperaturen war es nur nötig, den Maßstab der dynamischen Zähigkeit auf der Abszisse derart zu verschieben, daß die Wasserwerte (Eichwerte) der verschiedenen Temperaturen den gleichen Anfang für die Fehlerkurve ergaben.

Über die Meßtechnik ist früher bereits eingehend berichtet worden<sup>3)</sup>, deshalb wird darauf verwiesen.

In Tabelle 1 sind die Messungen zusammengestellt. In der ersten Spalte steht das Salz und die Konzentration<sup>4)</sup> der Lösung, in der zweiten Spalte die Dichte  $d$ , bezogen auf Wasser von 4° mit Angabe des Fehlers, in der dritten Spalte steht die kinematische Viscosität  $\nu_\gamma$  in cSt als Mittelwert von 5–10 Einzelmessungen und in der vierten Spalte ist die dynamische Zähigkeit  $\eta_\gamma$  in cP angegeben. Bei beiden Zähigkeitswerten ist noch der mittlere Fehler des Mittelwertes genannt.

In Abb. 3 u. (S. 474) sind die Isothermen der binären Systeme dargestellt. Abgesehen von den Alkaliphosphaten, die wir nicht untersucht haben, besitzt die Magnesiumsulfatlösung die höchste Zähigkeit<sup>5)</sup> aller starken Elektrolyte. Dies bedeutet, daß die Isothermen aller übrigen starken Elektrolyte durch die MgSO<sub>4</sub>-Isotherme begrenzt werden. Wir werden später darauf noch näher eingehen.

## Die Berechnung von Zähigkeiten.

Da die Messung von Zähigkeiten verschiedene Vorichtsmaßregeln erfordert, die in der Technik nicht immer leicht zu berücksichtigen sind, wurde nach einem Berech-

\*) Aus einem Vortrag im Fachgebiet Physikalische Chemie (Deutsche Bunsengesellschaft) anlässlich der Reichsarbeitsstagung des VDCh in Bayreuth am 9. Juni 1938. — Untersuchungen über die Viscosität wässriger Lösungen starker Elektrolyte VI. Mitt. I, II u. III s. Z. physik. Chem., Abt. A. 172, 129 [1935], 174, 239 [1935], 180, 383 [1937], Mitt. IV u. V ebenda, im Druck.

<sup>1)</sup> Die meisten älteren Messungen bis etwa zum Jahre 1910 haben auf den großen Temperaturkoeffizienten der Zähigkeit nicht genügend Rücksicht genommen, auch wurde für die Oberflächenspannung keine Korrektur angebracht.

<sup>2)</sup> Zu diesen gehören die Messungen von E. Grüneisen, Wiss. Abh. Physik.-Techn. Reichsanstalt 4, 151, 273 [1905], ferner M. P. Applebey, J. chem. Soc. London 97, 2000 [1910], und Washburn u. Williams, J. Amer. chem. Soc. 35, 737 [1913].

<sup>3)</sup> Tollert, Z. physik. Chem. Abt. A. 172, 129 [1935].

<sup>4)</sup> Aus Gründen der Vergleichbarkeit der verschiedenwertigen Salze miteinander sind die Konzentrationen nach van't Hoff in n Molen Salz auf 1000 Mol H<sub>2</sub>O angegeben.

<sup>5)</sup> Bei niederen Konzentrationen liegt die Isotherme von ZnSO<sub>4</sub> etwas über der von MgSO<sub>4</sub>.

Tabelle 1. Die kinetische Zähigkeit  $\eta_v$ , die Dichte  $d$ , bezogen auf Wasser von 4°, und die dynamische Zähigkeit  $\eta_\gamma$  wässriger Salzlösungen.

Salz	Konzentration in Mol Salz auf 1000 Mol H <sub>2</sub> O	Dichte $d_4^4$ mit Angabe der Fehlengrenze in %	$\eta_v$ in cSt mit Angabe der Fehlengrenze in %	$\eta_\gamma$ in cP mit Angabe der Fehlengrenze in %	Salz	Konzentration in Mol Salz auf 1000 Mol H <sub>2</sub> O	Dichte $d_4^4$ mit Angabe der Fehlengrenze in %	$\eta_v$ in cSt mit Angabe der Fehlengrenze in %	$\eta_\gamma$ in cP mit Angabe der Fehlengrenze in %
A. 20,000° ± 0,005°.					B. 30,00° ± 0,01°.				
a) Binäre Systeme.					a) Binäre Systeme.				
Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	0,10 <sup>a)</sup>	1,03960 ± 0,02	1,0527 ± 0,00	1,0033 ± 0,08	Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	15,78	1,00152 ± 0,03	0,8857 ± 0,15	0,9402 ± 0,18
40,40	1,1728 ± 0,1	1,4005 ± 0,10	1,7460 ± 0,30		30,80	1,1024 ± 0,1	0,9752 ± 0,30	1,0751 ± 0,40	
53,10	1,1935 ± 0,1	1,5220 ± 0,12	1,8834 ± 0,23		40,88	1,1788 ± 0,1	1,2478 ± 0,15	1,4701 ± 0,25	
K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	9,21 <sup>a)</sup>	1,04434 ± 0,01	0,9488 ± 0,07	0,9000 ± 0,08	MgCl <sub>2</sub> .....	30,50	1,07881 ± 0,08	1,1344 ± 0,09	1,2238 ± 0,17
18,00	1,0833 ± 0,15	0,9180 ± 0,15	0,1001 ± 0,30		38,01	1,14000 ± 0,04	1,5050 ± 0,11	1,8117 ± 0,15	
40,10	1,1085 ± 0,2	0,8001 ± 0,18	1,0479 ± 0,38		76,00	1,25000 ± 0,03	3,6000 ± 0,25	4,5249 ± 0,28	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	25,17	1,03700 ± 0,03	0,9411 ± 0,10	0,9750 ± 0,13	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	48,00	1,26515 ± 0,02	2,0009 ± 0,18	2,8073 ± 0,20
50,17	1,07217 ± 0,01	0,9446 ± 0,10	1,0184 ± 0,11		MgSO <sub>4</sub> .....	20,02	1,11000	1,4580 ± 0,10	1,8828 ± 0,15
MgCl <sub>2</sub> .....	18,00	1,07153 ± 0,02	1,8700 ± 0,07	1,4080 ± 0,00	80,00	1,17020	2,0440 ± 0,40	2,4042 ± 0,45	
47,82	1,17505 ± 0,05	2,4530 ± 0,10	2,8840 ± 0,15		50,00	1,27004	4,2705 ± 0,10	5,1735 ± 0,15	
70,20	1,25070	4,5200 ± 0,18	5,7003 ± 0,25		b) Ternäre Systeme.				
CaCl <sub>2</sub> .....	58,42	1,24216 ± 0,04	2,1406 ± 0,10	2,0005 ± 0,14	20,00 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 40,00 MgSO <sub>4</sub> .....	1,28410	3,4720 ± 0,30	4,4000 ± 0,15	
01,90	1,34458 ± 0,02	4,1208 ± 0,05	5,5408 ± 0,07		80,00 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 30,00 MgSO <sub>4</sub> .....	1,20430	2,0307 ± 0,08	3,8027 ± 0,15	
117,55	1,41323 ± 0,00	7,7100 ± 0,10	10,9043 ± 0,10		4,00 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 30,00 MgCl <sub>2</sub> .....	1,18306	1,4782 ± 0,10	1,6779 ± 0,15	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	24,10	1,14850 ± 0,05	1,5703 ± 0,20	1,9085 ± 0,25	c) 50,00° ± 0,02°.				
13,00	1,00507 ± 0,07	1,3007 ± 0,15	1,4252 ± 0,22		a) Binäre Systeme.				
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	10,00	1,07077 ± 0,00	1,0445 ± 0,08	1,1185 ± 0,17	Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	20,81	1,0028	—	0,740 ± 0,45
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	19,18	1,07017 ± 0,03	1,1401 ± 0,10	1,2205 ± 0,12	40,00	1,1508	—	0,945 ± 0,30	
90,40	1,22878 ± 0,03	2,0808 ± 0,08	2,5568 ± 0,11		53,10	1,1771	—	1,027 ± 0,45	
MgSO <sub>4</sub> .....	18,00	1,10173 ± 0,03	1,6408 ± 0,10	1,8184 ± 0,10	K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	20,40	1,0820	—	0,801 ± 0,50
29,85	1,17021 ± 0,07	2,6008 ± 0,10	3,0475 ± 0,17		80,50	1,1203	—	0,625 ± 0,10	
48,80	1,27570 ± 0,05	5,5120 ± 0,30	7,0834 ± 0,35		40,25	1,1551	—	0,650 ± 0,40	
Na <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	17,90	1,0092 ± 0,10	1,0427 ± 0,90	1,1401 ± 0,40	MgCl <sub>2</sub> .....	87,85	1,1202	—	1,102 ± 0,35
31,70	1,10857 ± 0,03	1,1515 ± 0,10	1,3432 ± 0,10		88,20	1,1325	—	1,188 ± 0,40	
88,80	1,19000 ± 0,03	1,2207 ± 0,00	1,4080 ± 0,12		55,00	1,1808	—	1,007 ± 0,30	
86,75	1,30428 ± 0,07	1,9880 ± 0,07	2,7133 ± 0,14		70,20	1,2478	—	2,702 ± 0,40	
K <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	78,50	1,34088 ± 0,01	1,8804 ± 0,08	2,4535 ± 0,04	d) 80,00° ± 0,05°.				
9,91	1,00250 ± 0,03	0,9114 ± 0,17	0,9085 ± 0,20		Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	20,81	1,0750	—	0,479 ± 0,50
25,18	1,14717 ± 0,04	0,8088 ± 0,13	0,9087 ± 0,17		48,00	1,1385	—	0,585 ± 0,50	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	25,00	1,07477 ± 0,07	0,8751 ± 0,20	0,9400 ± 0,27	53,10	1,1672	—	0,640 ± 0,70	
50,00	1,19154 ± 0,07	0,8775 ± 0,20	0,9020 ± 0,27		53,20	1,1904	—	0,653 ± 0,60	
188,00	1,28062 ± 0,08	1,3013 ± 0,50	1,6807 ± 0,58		20,90	1,0000	—	0,400 ± 0,50	
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .....	23,30	1,07100 ± 0,00	1,3314 ± 0,05	1,4257 ± 0,14	80,50	1,1035	—	0,430 ± 0,40	
52,19	1,14280 ± 0,02	1,0001 ± 0,10	2,1817 ± 0,12		40,25	1,1381	—	0,450 ± 0,40	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .....	20,94	1,10040 ± 0,05	1,7908 ± 0,10	1,9812 ± 0,15	MgCl <sub>2</sub> .....	87,85	1,1108	—	0,703 ± 0,55
77,22	1,22172 ± 0,08	4,5290 ± 0,10	5,5338 ± 0,18		55,00	1,1724	—	1,001 ± 0,40	
H <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	2,73 <sup>a)</sup>	1,01400 ± 0,02	0,9888 ± 0,13	0,9980 ± 0,15	70,20	1,2207	—	1,558 ± 0,50	
5,00 <sup>a)</sup>	1,03182 ± 0,08	0,9070 ± 0,20	0,9084 ± 0,28		43,70	1,2240	—	1,340 ± 0,30	
18,55 <sup>a)</sup>	1,10385 ± 0,03	0,9282 ± 0,30	1,0246 ± 0,83		10,00 <sup>b)</sup>	—	—	0,570 <sup>b)</sup>	
60,45 <sup>a)</sup>	1,20328 ± 0,04	1,0400 ± 0,15	1,3401 ± 0,19		20,41 <sup>b)</sup>	—	—	0,715 <sup>b)</sup>	
133,10 <sup>a)</sup>	1,52572 ± 0,00	1,8037 ± 0,15	2,7519 ± 0,21		87,45 <sup>b)</sup>	—	—	1,100 <sup>b)</sup>	
b) Ternäre und quaternäre Systeme.					49,00 <sup>b)</sup>	—	—	1,887 <sup>b)</sup>	
40,00 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 18,00 K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	1,23150 ± 0,04	1,5146 ± 0,25	1,8652 ± 0,30						
23,00 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 9,00 K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	1,12000 ± 0,04	1,1451 ± 0,15	1,2088 ± 0,20						
10,00 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 40,00 MgCl <sub>2</sub> .....	1,21208 ± 0,07	2,5401 ± 0,10	3,0911 ± 0,17						
27,00 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 27,00 MgSO <sub>4</sub> .....	1,24001 ± 0,04	3,0362 ± 0,04	3,7710 ± 0,12						
9,00 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 27,00 MgSO <sub>4</sub> .....	1,10332 ± 0,07	2,5490 ± 0,40	3,0417 ± 0,47						
10,00 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 10,00 MgSO <sub>4</sub> .....	1,10198 ± 0,07	1,4279 ± 0,10	1,5786 ± 0,17						
21,86 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 20,45 MgSO <sub>4</sub> .....	1,10845 ± 0,01	2,2534 ± 0,08	2,7005 ± 0,09						
3,20 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 0,07 MgSO <sub>4</sub> + 51,40 MgCl <sub>2</sub> .....	1,24015 ± 0,01	3,8474 ± 0,02	4,7712 ± 0,08						
8,14 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 8,10 MgSO <sub>4</sub> + 50,40 MgCl <sub>2</sub> .....	1,23587 ± 0,06	3,7124 ± 0,30	4,5882 ± 0,36						
25,00 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 25,00 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	1,15484 ± 0,04	1,1295 ± 0,10	1,3043 ± 0,14						
15,00 K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 40,00 MgCl <sub>2</sub> .....	1,20087 ± 0,08	2,0240 ± 0,15	2,4434 ± 0,18						
18,00 K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 18,00 MgSO <sub>4</sub> .....	1,18221 ± 0,04	1,5003 ± 0,20	1,8517 ± 0,24						
20,00 K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 20,00 MgSO <sub>4</sub> .....	1,10040 ± 0,07	1,0007 ± 0,10	1,0018 ± 0,17						
13,00 K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 18,00 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	1,13752 ± 0,01	1,1822 ± 0,10	1,3448 ± 0,11						
4,80 K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 20,50 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	1,14041 ± 0,09	1,4252 ± 0,10	1,6389 ± 0,19						
10,41 K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 5,92 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	1,12618 ± 0,09	1,0148 ± 0,10	1,1448 ± 0,19						
10,00 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 27,00 MgSO <sub>4</sub> .....	1,10715 ± 0,04	2,2301 ± 0,15	2,6771 ± 0,19						
20,00 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 20,00 MgCl <sub>2</sub> .....	1,15901 ± 0,06	1,0560 ± 0,10	1,0678 ± 0,18						
0,00 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,00 MgCl <sub>2</sub> + 18,00 MgSO <sub>4</sub> .....	1,10562 ± 0,01	2,2207 ± 0,14	2,0857 ± 0,15						
18,00 MgCl <sub>2</sub> + 18,00 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	1,18242 ± 0,00	1,5676 ± 0,10	1,8636 ± 0,10						
20,00 MgCl <sub>2</sub> + 20,00 MgSO <sub>4</sub> .....	1,10044 ± 0,08	2,8385 ± 0,10	3,3700 ± 0,18						
33,20 MgCl <sub>2</sub> + 16,80 MgSO <sub>4</sub> .....	1,21802 ± 0,01	3,8281 ± 0,20	4,0402 ± 0,21						

Ferner ist noch die Polytherme des Wassers eingezeichnet.

Das auffallendste der Abb. 5 ist wohl die asymptotische Näherung der 5 Polythermen bei höheren Temperaturen. Man kann erwarten, daß in der Nähe von etwa 200° die Zähigkeiten sich der des Wassers stark nähern. Weiteres über diese interessante Folgerung könnte aber erst auf Grund eingehender Messungen gesagt werden.

Eine Umformung der Polythermen läßt sich leicht unter folgender Voraussetzung vornehmen: Betrachten wir

nungsverfahren gesucht, um der Technik die Möglichkeit zu geben, mit hinreichender Genauigkeit die gewünschten Zähigkeiten von beliebigen Elektrolytlösungen zu ermitteln. Um das Ergebnis vorwegzunehmen: Es hat sich gezeigt, daß es möglich ist, mit Hilfe einer einzigen Messung der Zähigkeit einer Elektrolytlösung bei nicht zu kleinen Konzentrationen und bei Temperaturen um Raumtemperatur und darüber alle übrigen Zähigkeitswerte dieses Elektrolyten mit hinreichender Genauigkeit zu berechnen. Um das Verfahren zu erläutern, gehen wir von den Zähigkeitspolythermen der vier Salzlösungen MgSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, NaCl und KCl aus. In Abb. 5 (S. 474) sind die Polythermen dieser Salze dargestellt, wobei sie sich auf folgende Konzentrationen beziehen:

Die MgSO<sub>4</sub>-Polytherme gilt für 48,00 Mol MgSO<sub>4</sub> auf 1000 Mol H<sub>2</sub>O

Die MgCl<sub>2</sub>-Polytherme gilt für 76,00 Mol MgCl<sub>2</sub> auf 1000 Mol H<sub>2</sub>O

Die Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Polytherme gilt für 50,00 Mol Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf 1000 Mol H<sub>2</sub>O

Die K<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Polytherme gilt für 40,00 Mol K<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf 1000 Mol H<sub>2</sub>O.

<sup>a)</sup> Bereits mitgeteilt vom Verf. in Z. physik. Chem. Abt. A. 172, 129 [1935]. <sup>b)</sup> 0,298 normal. <sup>c)</sup> 0,604 normal.

<sup>d)</sup> 1,88 normal. <sup>e)</sup> 5,17 normal. <sup>f)</sup> 59,72 %.

Ferner ist noch die Polytherme des Wassers eingezeichnet.

Das auffallendste der Abb. 5 ist wohl die asymptotische Näherung der 5 Polythermen bei höheren Temperaturen. Man kann erwarten, daß in der Nähe von etwa 200° die Zähigkeiten sich der des Wassers stark nähern. Weiteres über diese interessante Folgerung könnte aber erst auf Grund eingehender Messungen gesagt werden.

Eine Umformung der Polythermen läßt sich leicht unter folgender Voraussetzung vornehmen: Betrachten wir die Polythermen angenähert als Hyperbeln, so läßt sich deren Gleichung durch Umkehrung in die Gleichung einer Geraden umformen. Physikalisch bedeutet dies die Einführung der Fluidität, welche die reziproke Größe zur Viskosität darstellt. In Abb. 6 (S. 475) sind die erhaltenen Fluiditäten der 5 Polythermen verzeichnet<sup>13)</sup>. Die Fluiditätspolythermen der Lösungen sind hyperbelartige Kurven, die sich aber in dem Temperaturgebiet zwischen 20° und 80° sehr nahe an eine Gerade anschmiegen. Unterhalb 20° liegen die stärker gekrümmten Teile der Hyperbeln, die sich asymptotisch der Fluidität des Wassers bei niederen Temperaturen — etwas unter 1 liegend — nähern. Die Fluiditätspolytherme des Wassers erscheint streng geradlinig von 20° ab bis 120°. Es ist nun bemerkenswert, daß sich dieser fast geradlinige Teil der Fluiditätspolythermen der positiv viskosen Salze extrapoliert in der Umgebung eines Punktes (—18°, —0,15 cP<sup>-1</sup>) mit der geradlinig extrapolierten Fluiditätspolytherme des reinen Wassers schneidet. Die Fluiditätsgeraden der negativ

<sup>13)</sup> Gemessen von Dr. B. Wandrowsky (unveröffentlicht).

<sup>14)</sup> Es sei darauf hingewiesen, daß die Fluiditätspolythermen der verschiedenen Salzlösungen bei höheren Temperaturen (etwa 120°) sich sehr stark der geradlinig verlaufenden Fluiditätspolytherme des Wassers nähern in Übereinstimmung mit dem Verlauf der Viskositätspolythermen (s. o.).

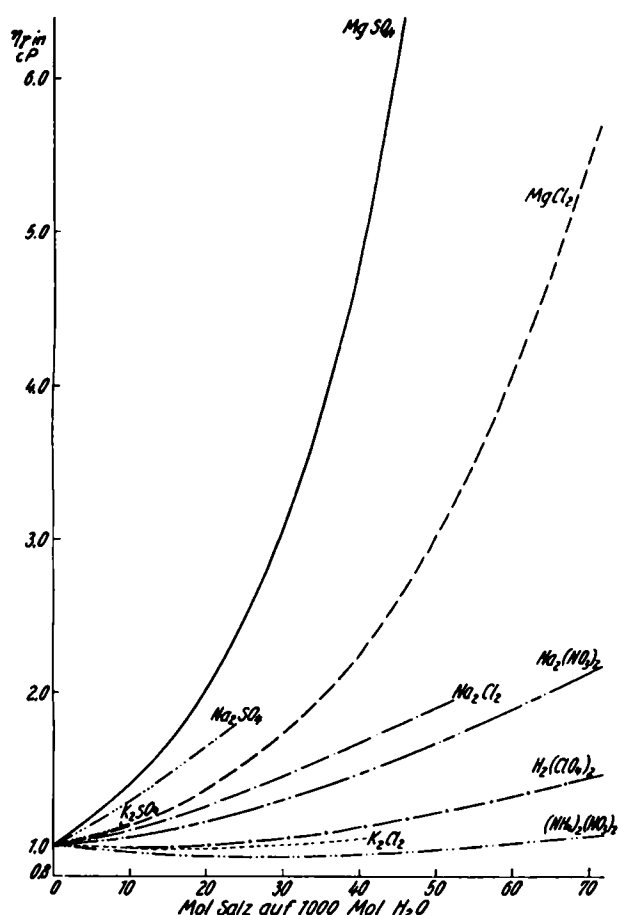


Abb. 3. Viscositätsisothermen der binären Systeme bei 20°.

viscosen Salze schneiden die „Wassergerade“ in dem Punkte (14°, 0,83 cP<sup>-1</sup>). Diese beiden Punkte wollen wir Fluiditätspole  $F_1$  bzw.  $F_2$  nennen.

Die Gleichung einer Geraden für die Fluidität  $\varphi$  lautet:

$$\varphi = at + b,$$

wobei  $t$  die Temperatur in °C bedeutet. Es sei noch kurz darauf hingewiesen, daß  $a = \operatorname{tg} \alpha^{14)}$  ist und  $b$  die Länge der Ordinate  $y$  für  $t = 0$  bedeutet. Zur Ermittlung der Konstanten  $a$  und  $b$  für die verschiedenen Konzentrationen eines Salzes sind diese in Abb. 7 graphisch dargestellt. Wie man sieht, ist  $a$  fast linear konzentrationsabhängig, während  $b$  dies nur für die ein-einwertigen Salze ist. Für die höherwertigen Salze tritt diese Linearität erst bei höheren Konzentrationen ein. Aus den Werten der beiden Konstanten  $a$

<sup>14)</sup>  $\alpha$  ist der Neigungswinkel, den die Fluiditätsgerade mit der Abszisse bildet.

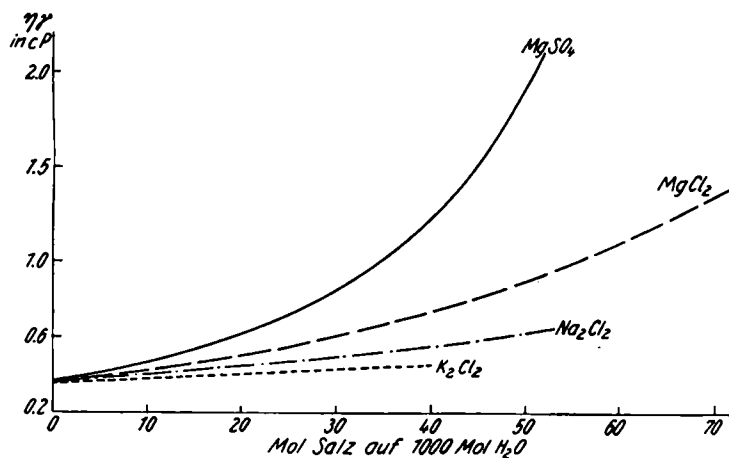


Abb. 4. Viscositätsisothermen einiger binärer Systeme bei 80°.

und  $b$  und der Temperatur  $t$ , gültig jedoch nur oberhalb von 20°, wie bereits hervorgehoben, ließe sich jede beliebige Fluidität recht genau errechnen. Die Ermittlung der Konzentrationsabhängigkeit von  $b$  erfordert aber mindestens zwei Messungen. Dieser Weg läßt sich jedoch noch durch folgende Vereinfachung umgehen, wobei nur eine einzige Viscositätsmessung gebraucht wird. Auf diese Weise lassen sich die Viscositäten für alle Konzentrationen und alle Temperaturen zwischen 20° und 110° mit technischer hinreichender Genauigkeit ableiten.

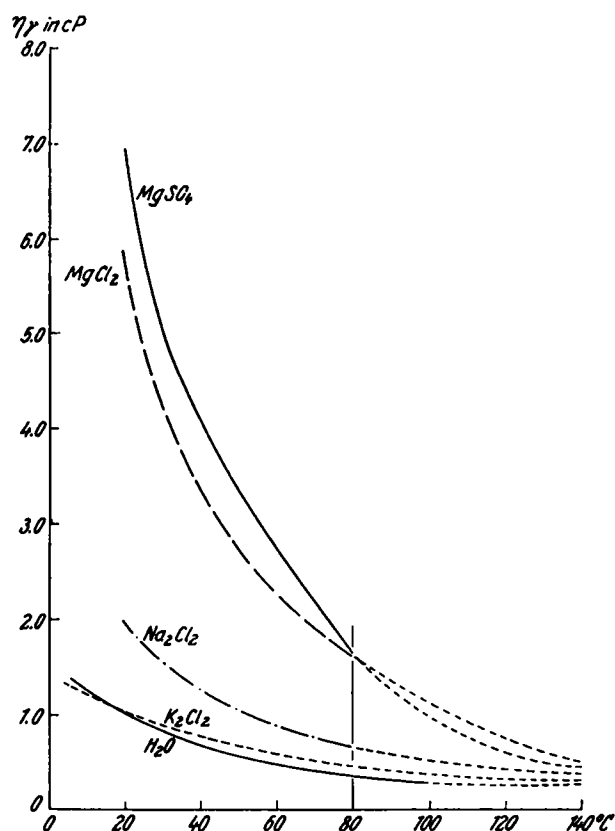


Abb. 5. Viscositätspolythermen einiger binärer Systeme. (Temperaturkoeffizient der Viscosität einiger einfacher Lösungen hoher Konzentration.)

Konzentration:  $\text{MgSO}_4$ -Lösung: 48 Mol  $\text{MgSO}_4$  auf 1000 Mol  $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{MgCl}_2$ -Lösung: 76 Mol  $\text{MgCl}_2$  auf 1000 Mol  $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{NaCl}$ -Lösung: 53 Mol  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$  auf 1000 Mol  $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{KCl}$ -Lösung: 40 Mol  $\text{K}_2\text{Cl}_2$  auf 1000 Mol  $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{H}_2\text{O}$ -Polytherme.

Die Winkel zwischen der Fluiditätspolytherme des Wassers und den Polythermen für steigende Konzentrationen einer Salzlösung sind nicht direkt proportional der Konzentration. Man kommt also mit einer linearen Teilung dieser Winkel nicht aus. Dagegen ist gefunden worden, daß man mit einer logarithmischen Teilung, die gleichermaßen für alle Salze gilt, das gewünschte Ziel genügend genau erreichen kann. In Abb. 6 ist die logarithmische Teilung auf der Geraden A aufgetragen. Die Konzentration  $c$  für eine Fluiditätspolytherme, dividiert durch die auf der Geraden befindliche Zahl, bei welcher die Fluiditätspolytherme die Gerade A schneidet, gibt einen Faktor, mit dem man die gewünschten Konzentrationen anderer gesuchter Fluiditätspolythermen dieses Salzes zu multiplizieren hat, um sie auf der Geraden A abzutragen. Praktisch verfährt man in der Weise, daß man die auf diesem Wege ermittelten Fluiditätswerte mit dem entsprechenden Fluiditätspol verbindet, wodurch man die Fluiditätspolythermen für dieses Salz erhält.

In Tabelle 2 sind einige nach diesem Verfahren berechnete Werte mit den gemessenen verglichen; bis auf die  $\text{MgCl}_2$ -Werte ist die Übereinstimmung für technische Zwecke hinreichend. Die Differenzen der  $\text{MgCl}_2$ -Werte

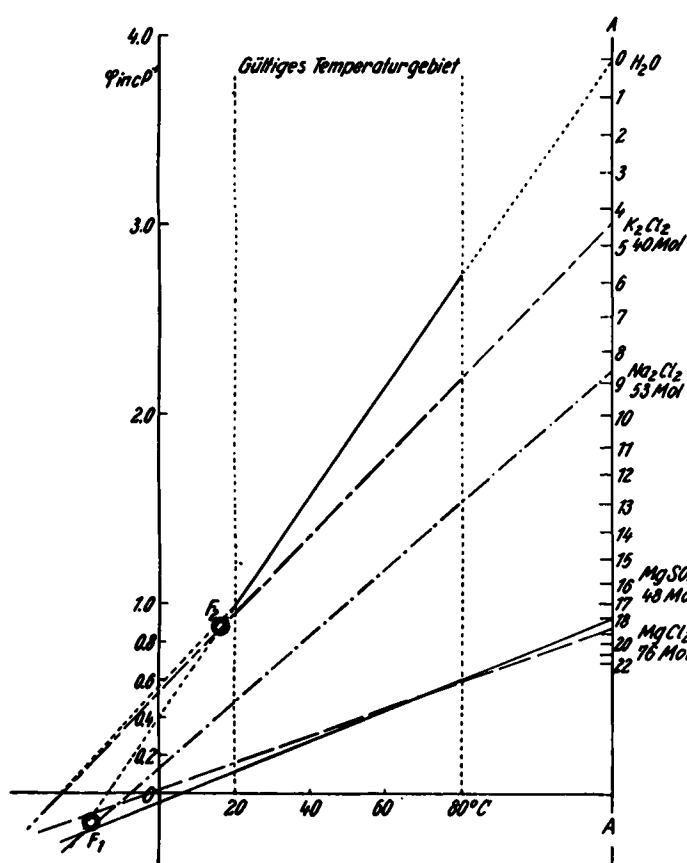


Abb. 6. Die Fluiditätspolythermen der in Abb. 5 dargestellten Lösungen zwischen 20 und 80°.

rühren daher, daß der wahre Fluiditätspol für diese Fluiditätspolythermen mit dem mittleren Fluiditätspol, der auch für die übrigen Salzpolythermen gilt, nicht zusammenfällt. Es wurde aber bei der Berechnung der Werte der Tabelle 2 absichtlich ein mittlerer für alle Polythermen gültiger Fluiditätspol der graphischen Ermittlung zugrunde gelegt.

Tabelle 2.

Vergleich der berechneten dynamischen Zähigkeiten mit den gefundenen.

Salzkonzentration in Mol Salz auf 1000 Mol H <sub>2</sub> O	Temperatur in °C	$\eta_{sp}$ in cP berechnet	$\eta_{sp}$ gefunden	Differenz $\Delta$ in %	
Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	59,20	80,0	Eichmessung	0,633	—
	40,00	80,0	0,592	0,545	1,2
	26,81	80,0	0,472	0,479	1,8
	53,10	50,0	0,901	1,027	3,6
	26,81	50,0	0,715	0,746	4,5
	53,10	20,0	1,901	1,940	1,1
MgSO <sub>4</sub> .....	26,81	20,0	1,351	1,325	2,0
	43,70	80,0	Eichmessung	1,349	—
	26,41	80,0	0,802	0,795	4,0
	50,00	30,0	• 5,800	5,474	7,2
	20,00	30,0	1,450	1,633	11,3
	40,25	80,0	Eichmessung	0,456	—
K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	20,90	80,0	0,405	0,400	0,2
	20,90	50,0	0,579	0,601	3,6
	40,10	20,0	1,064	1,047	1,7
	76,20	80,0	Eichmessung	1,558	—
	37,35	80,0	0,646	0,702	8,0
	76,20	50,0	2,500	2,762	9,0
MgCl <sub>2</sub> .....	37,35	50,0	0,970	1,162	15,0
	76,00	30,0	4,170	4,525	8,5
	38,01	30,0	1,520	1,820	15,0
	76,20	20,0	5,800	5,706	3,3
	18,00	20,0	1,350	1,469	8,0

### Die Mischungsregel.

In hochkonzentrierten Lösungen starker Elektrolyte zeigen die Zähigkeiten relativ einfache Verhältnisse. Der Anteil des Wassers an der Änderung der Zähigkeit der Lösungen ist bei mäßigen Konzentrationen und niederen Temperaturen größer als der Anteil durch das Gelöste — wie die negativ viscosen Salze zeigen —. Im Gebiet höherer Temperaturen und größerer Konzentrationen sind die Änderungen für alle Lösungen von derartig gleicher Größenordnung, daß sie in bezug auf den Salzanteil als

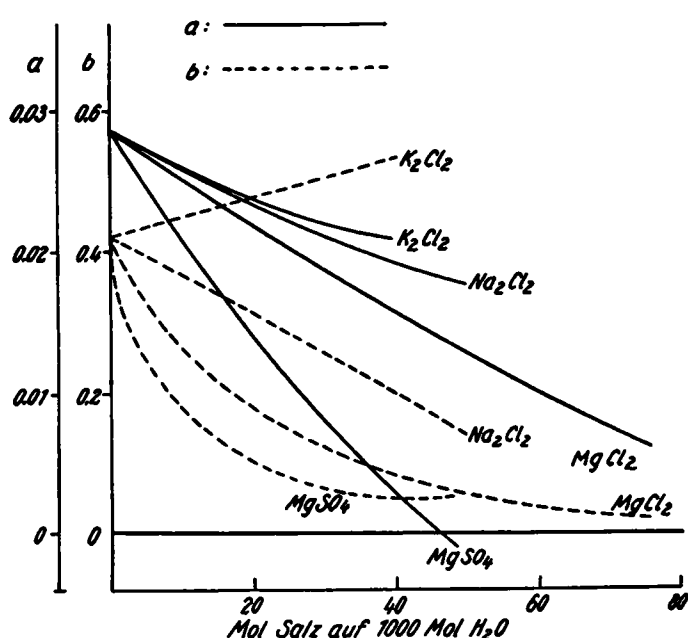
konstant zu betrachten sind, weil die Änderungen des Wasseranteils wegfallen. Dies bedeutet aber, daß eine Aussage über die Zähigkeit von Lösungsgemischen in den höheren Konzentrationsgebieten von außerordentlicher Einfachheit wird. Hinzu kommt noch, daß den Ansprüchen der Technik an die praktische Brauchbarkeit einer Mischungsregel (M.-R.) eine Genauigkeit von einigen Prozent vollkommen entspricht. Für die M.-R., die unten genannt ist, hat sich eine aufschlußreiche Voraussetzung herausgestellt: Es ist gefunden worden, daß sich die Zähigkeiten gemischter Salzlösungen in allen Fällen aus den Zähigkeiten der Komponenten dann berechnen lassen, wenn man die Zähigkeiten der Lösungen derjenigen Komponenten nimmt, welche die gleiche molare Konzentration wie die Gesamtkonzentration der Mischungslösung haben, und ihren Anteil an der Gesamtkonzentration in Rechnung setzt. Bemerkenswert ist folgende Feststellung: Bei Salzen reziproker Salzpaare ist es nicht gleichgültig, welche Molekülgattung man in Rechnung setzt. Man muß nach dem Prinzip der kleinsten Wirkung die Zähigkeiten derjenigen Moleküle wählen, die als Summe die kleinsten Viscositätswerte ergeben. Es ist dies wohl die erste Andeutung dafür, mit welchen undissoziierten Molekülen man in einer Lösung zu rechnen hat, denn die freien Ionen scheinen die Zähigkeiten der Lösungen nicht in dem Maße zu beeinflussen, wie es die Molekülkomplexe tun.

Die M.-R. lautet: Sind  $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$  die Komponenten eines Systems in Mol, bezogen auf 1000 Mol Wasser, wobei nach *van't Hoff* die ein-einwertigen Salze doppelt zu nehmen sind, und ist die Gesamtkonzentration der Salze  $M = \sum n_i$  und ist der Molenbruch einer jeden Komponente  $N_1$  bzw.  $N_2$  usw., wobei z. B. der Molenbruch der ersten Komponente heißt  $N_1 = \frac{n_1}{\sum n_i}$ , so gilt für die Mischungsviscosität  $\eta_M$

$$\eta_M = N_1 \cdot \eta_1^M + N_2 \cdot \eta_2^M + N_3 \cdot \eta_3^M + \dots + N_i \cdot \eta_i^M;$$

$$\eta_M = \sum N_i \cdot \eta_i^M,$$

wobei  $\eta_1^M, \eta_2^M, \eta_3^M, \dots, \eta_i^M$  die Zähigkeiten der Komponenten bedeuten, wenn jede der Komponenten bei der Konzentration  $M$  für sich allein vorliegen würde. Hierbei

Abb. 7. Die Konzentrationsabhängigkeit der Konstanten a und b in der Gleichung  $\varphi = a \cdot t + b$  für die Lösungen MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und K<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

kann der Fall eintreten, daß die Löslichkeitsgrenze der Komponente überschritten werden muß. Dann muß für die Ermittlung des  $\eta_1^M$ -Wertes die zugehörige Zähigkeitsisotherme über die Löslichkeitsgrenze hinaus extrapoliert werden. Hierbei könnte der Einwand erhoben werden, daß in die Berechnung der Mischungsviskosität eine gewisse Unsicherheit eintritt. Da aber bei mehreren Komponenten in einem System die Molenbrüche relativ klein werden, wird auch der Anteil der Unsicherheit entsprechend vermindert, und ferner hat man bei der Extrapolation immer gewisse Richtlinien durch die Zähigkeitsisothermen von den Komponenten, deren Löslichkeit relativ groß ist.

Tabelle 3.

Vergleich der nach der M.-R. berechneten Zähigkeiten von Lösungsgemischen mit den gefundenen Werten.

Nr.	Komponenten der Mischung, ausgedrückt in Molen Salz auf 1000 Mol $H_2O$	$\eta_M$ in cP n. M.-R. ber.	$\eta_M$ in cP gefunden	Differenz in %
1 <sup>a)</sup>	44,5 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 18,0 K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Sylvinitlösung	1,96	1,51	8
2	33,2 MgCl <sub>2</sub> + 16,6 MgSO <sub>4</sub>	4,52	4,04	12
3	20,0 MgCl <sub>2</sub> + 20,0 MgSO <sub>4</sub>	3,57	3,38	5,5
4 <sup>a)</sup>	1,0 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 1,2 K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 0,5 MgCl <sub>2</sub> + 0,5 MgSO <sub>4</sub> Chlormagnesiumlauge	5,01	5,05	0,9
5a	21,45 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 20,45 MgSO <sub>4</sub>	2,07	2,70	30
5b	20,45 MgCl <sub>2</sub> + 20,45 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,4 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,49	2,70	7,5
6a	9,0 K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 27,0 MgSO <sub>4</sub>	3,25	2,68	21
6b	9,0 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 9,0 MgCl <sub>2</sub> + 18,0 MgSO <sub>4</sub>	2,90	2,68	8,5
7a	19,4 K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 5,9 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,20	1,14	5
7b	5,9 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 5,9 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 13,5 K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,15	1,14	1
8a	9,0 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 27,0 MgSO <sub>4</sub>	3,35	3,04	10
8b	9,0 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 18,0 MgSO <sub>4</sub> + 9,0 MgCl <sub>2</sub>	3,08	3,04	1,3
9a <sup>b)</sup>	26,2 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 12,3 K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 12,3 MgCl <sub>2</sub> + 16,5 MgSO <sub>4</sub> Hartsalzlösung	6,92	3,47	100
9b	26,2 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 24,6 MgCl <sub>2</sub> + 12,3 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 4,2 MgSO <sub>4</sub>	4,23	3,47	20
9c	9,7 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 28,8 MgCl <sub>2</sub> + 12,3 K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 16,5 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,38	3,47	2,6
9d	22,0 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 28,8 MgCl <sub>2</sub> + 4,2 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 12,3 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,34	3,47	3,7

<sup>a)</sup> Gemessen von Dr. B. Wandrowsky, nach einer privaten Mitteilung.

In Tabelle 3 sind einige nach der M.-R. berechnete Zähigkeiten von Lösungsgemischen mit den gemessenen Werten verglichen. Die Beispiele 2—4 erfordern keine Umformung des MgSO<sub>4</sub>. Dagegen zeigen die Beispiele 5—9, daß eine hinreichende Übereinstimmung der berechneten Zähigkeiten mit den gemessenen erst dann erreicht wird, wenn die Komponenten in dem System in der oben angegebenen Weise einer doppelten Umsetzung unterworfen werden. Besonders deutlich wird dies am Beispiel 9 der Hartsalzlösung, von der vier mögliche Darstellungen (a, b, c, d) durchgerechnet wurden. Wie man sieht, wird erst dann eine Übereinstimmung der berechneten Zähigkeit mit der gemessenen erreicht, nachdem alles MgSO<sub>4</sub> umgesetzt worden ist (vgl. 9c u. 9d). Hierbei ist es gleichgültig, ob das Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> umgesetzt wird oder nicht.

Mit der Ermittlung der wahren Lage des homogenen Gleichgewichtsreziproker Salzpaares in wäßriger Lösung ist wohl zum erstenmal die Möglichkeit geschaffen, eine Aussage über die Struktur konzentrierter Salzlösungen mit mehreren miteinander reagierenden Komponenten bei beliebigen Temperaturen zu machen. [A. 48.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Physikalische Gesellschaft zu Berlin und Deutsche Gesellschaft für Technische Physik.

Sitzung am 24. Mai 1939 in der T. H. Berlin.

G. Joos, Göttingen: „Elektronenspektren fester Körper“<sup>1)</sup>.

Spektren mit scharfen Linien werden i. allg. nur an Elementen erhalten, bei denen Elektronensprünge durch die Nachbaratome nicht gestört werden können, also besonders bei den seltenen Erden, wo Sprünge in den unaufgefüllten inneren Schalen, abgeschirmt gegen den Außenraum durch ihre äußere Elektronenschale, stattfinden können. In gewisser Weise analoge Verhältnisse liegen auch bei der Eisenreihe vor; hier ist zwar nicht eine unaufgefüllte Schale im Atominnern vorhanden, aber es sind Übergänge innerhalb der äußersten Schale möglich, die nur in einer Änderung der Anordnung der Elektronen in dieser Schale bestehen. Es handelt sich hierbei also um sog. „verbotene“ Übergänge, die erst im metallischen Zustand möglich werden, wenn auch mit kleiner Intensität. Vortr. beschreibt zunächst Einzelheiten der Untersuchungstechnik, die im wesentlichen auf der Messung des Absorptionsspektrums einer dünnen Schicht des zu untersuchenden Körpers beruht; wenn die Herstellung genügend dünner Schichten nicht mehr möglich ist, kann man auch die zu untersuchende Substanz in ein anderes Material einlagern oder in Reflexion untersuchen. Wichtig ist ferner die Verwendung sehr tiefer Temperaturen, wobei in manchen Fällen noch scharfe Linien erhalten werden können, wo bei höheren Temperaturen die entsprechenden Spektren schon kontinuierlich sind. Die erste restlose Aufklärung eines Spektrums gelang beim Neodym, bei dem die Vielheit der Spektrallinien sich als Wiederholung einer bestimmten Liniengruppe identifizieren ließ. Die Abstände dieser Gruppen sind als Überlagerungsschwingungen der Umgebung des betreffenden Atoms zu deuten. Beim Ersatz von Wasser durch schweres Wasser bleiben gewisse Linien unverändert (z. B. die Nitratlinien des untersuchten Neodymsalzes), andere fallen weg (Wasserlinien). Die diesen Abständen entsprechenden Linien müßten im Ultrarot auftreten und konnten dort auch tatsächlich nachgewiesen werden. Die Untersuchung von Chrom ergab

<sup>1)</sup> Vgl. a. Joos, diese Ztschr. 51, 164 [1938].

entsprechend der erheblich größeren Wechselwirkung zwischen den Nachbaratomen schon etwas verwaschene Linien. Vortr. beschäftigt sich dann genauer mit den physikalischen Fragen, die mit diesen Erscheinungen zusammenhängen, also z. B. mit der Frage, welchen Veränderungen der eigentliche Term eines Atoms bei Einlagerung des Atoms in ein Gitter unterliegt, welchen Einfluß Druckänderungen haben, welche Abhängigkeit der Linienintensitäten von Kristallrichtung und -temperatur auftritt, und geht dann auf die hierüber vorliegenden theoretischen Arbeiten ein. Schließlich wird auf den Zusammenhang mit dem magnetischen Verhalten, u. a. den Gang der Curietemperatur mit der Temperatur, hingewiesen. Auf dem vom Vortr. u. Mitarb. beschriebenen Wege scheint eine Aufklärung auch komplizierterer Spektren möglich zu werden.

### Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Colloquium am 16. Mai 1939.

C. Stüber: „Umwandlungen bei langkettigen Paraffinen.“

Beim n-Triakontan (C<sub>31</sub>H<sub>64</sub>) beobachtet man, wie bei vielen anderen langkettigen Paraffinen, eine reversible Umwandlung bei 59,4° (optische und dielektrische Untersuchungen). Die Rückumwandlung beim Abkühlen erfolgt mit einer gewissen Verzögerung.

Die Umwandlung ist mit einer sehr starken Volumenänderung und einem Energiesprung verbunden; sie zeigt eine thermische Hysterese von etwa 0,3°. Für den spezifischen Ausdehnungskoeffizienten und die spezifische Wärme ergeben sich unterhalb des Umwandlungspunktes ein starker Anstieg und oberhalb ein ebensolcher Abfall.

Die Lage des Umwandlungs- und des Schmelzpunktes von n-Triakontan wird nicht irgendwie systematisch beeinflusst durch den Charakter des Lösungsmittels — ob polar oder nicht-polar —, aus dem man die Kristalle isoliert.

Die optischen Untersuchungen stehen im Einklang mit der beim n-Triakontan bei Zimmertemperatur von Th. Schoon<sup>2)</sup>

<sup>2)</sup> Th. Schoon, Z. physik. Chem. Abt. B 89, 385 [1938].