

Die innere Reibung in der kritischen Zone.

Von

D. E. Tsakalotos¹⁾.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 6. 09.)

Die kritische Zone kann als diejenige Zone betrachtet werden, in welcher die beiden Phasen eines binären Flüssigkeitssystems nicht nebeneinander bestehen können, sondern eine einzige Phase bilden, unter der Bedingung, dass man sich nicht zu weit entfernt von der kritischen Temperatur und der kritischen Konzentration befindet.

Diese Zone ist der direkten Beobachtung leicht zugänglich, wenn sie ungefähr bei gewöhnlicher Temperatur auftritt. Aus diesem Grunde ist das Studium der kritischen Zone vorwiegend an Systemen, für welche diese Bedingung erfüllt ist, vorgenommen worden.

Die kritische Zone wird durch eine Reihe besonders bemerkenswerter physikalisch-chemischer Eigenschaften charakterisiert. Guthrie²⁾ und Rothmund³⁾ haben die Erscheinung der kritischen Trübung beobachtet, d. h. der bläulichen Opaleszenz, die sich in einem Teil dieser Zone zeigt.

Konowalow⁴⁾ hat in seinen Untersuchungen über die Dampfdrucke gezeigt, dass für eine grosse Anzahl kritischer Lösungen die Dampfspannung in der kritischen Zone von der Konzentration unabhängig ist. Ebenso ist von Antonow⁵⁾ gezeigt worden, dass auch die Oberflächenspannungen von der Konzentration unabhängig sind, d. h. die zur Konzentrationsänderung erforderliche Arbeit ist gleich Null.

Das Studium des Koeffizienten der innern Reibung in Abhängigkeit von der Temperatur⁶⁾ lehrt, dass diese Änderung in der kritischen Zone anomal ist und durch ein Maximum geht.

¹⁾ Aus dem Französischen übersetzt von W. Neumann.

²⁾ Phil. Mag. [5] 18, 504 (1884).

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 26, 446 (1898); 63, 54 (1908).

⁴⁾ Journ. d. Russ. chem. Ges. 34, 738; Drud. Ann. 10, 360 (1903).

⁵⁾ Journ. Chim. phys. 5, 364 (1907).

⁶⁾ Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie, Leipzig 1907, II, 2, 683. — Rothmund, Zeitschr. f. physik. Chemie 63, 54 (1908). — Friedländer, Zeitschr. f. physik. Chemie 38, 385 (1901).

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist das Studium des Verlaufs der Kurven der innern Reibung in der kritischen Zone, um den Einfluss der Existenz dieser Zone auf das Verhalten dieser Kurven zu bestimmen.

Die kritischen Lösungen können in drei Klassen eingeteilt werden:

1. kritische Lösungen, die einen obern kritischen Punkt aufweisen;
2. kritische Lösungen, die einen untern kritischen Punkt besitzen;
3. kritische Lösungen, die sowohl einen obern, als auch einen untern kritischen Punkt zeigen, d. h. die Kurve der gegenseitigen Löslichkeiten ist eine geschlossene Kurve.

Nach der von Rothmund¹⁾ und Timmermans²⁾ entwickelten Theorie bilden die Lösungen der ersten und der zweiten Klasse nur einen Spezialfall der dritten Klasse; die genannten Autoren nehmen an, dass im Falle der Lösungen der beiden ersten Klassen nur ein Teil der Kurve der gegenseitigen Löslichkeit der Beobachtung zugänglich ist.

Die hier untersuchten binären Systeme gehören den drei Klassen an; aber im Falle einer geschlossenen Löslichkeitskurve können die Messungen nur in der untern kritischen Zone angeführt werden, woraus folgt, dass die Systeme der dritten Kategorie mit denjenigen der zweiten vereinigt werden können.

I. Die innere Reibung in der obern kritischen Zone.

Isobuttersäure und Wasser.

Die Isobuttersäure war von Kahlbaum bezogen und durch fraktionierte Destillation gereinigt worden. Die kritische Temperatur t_k des benutzten Präparates betrug, wie sich aus den folgenden Messungen ergibt, 23.5° .

% Isobuttersäure	Temperatur, bei welcher die Trübung auftritt
23.3	21.9
30.5	23.5
32.7	23.5
34.6	23.4
48.3	21.7

Diese Temperatur ist fast dieselbe, wie die von Smirnow³⁾ bestimmte, $t_k = 23.85^\circ$, aber sie weicht von den von Rothmund bestimmten, $t_k = 24.5^\circ$ ⁴⁾ und $t_k = 25.22^\circ$ ⁵⁾, ab.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 465 (1898).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 145 (1907).

³⁾ Antonow, Journ. Chim. phys. **5**, 368 (1907).

⁴⁾ Rothmund, Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 455 (1898).

⁵⁾ Rothmund, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 57 (1908).

Wir haben zwei Messungsreihen ausgeführt, die eine bei 26°, d. h. bei einer Temperatur, bei welcher die Lösungen aller Konzentrationen homogen sind, und die andere bei 22° zwischen den Konzentrationen 0 bis 23.3% und 48.3 bis 100% in bezug auf Isobuttersäure.

Tabelle 1.

Innere Reibung des Systems Isobuttersäure und Wasser bei 26°.

$$K = 0.0002493^1).$$

Isobuttersäure auf 100 Gewichtsteile	t_{26} (in Sekunden)	$d \frac{26}{4}$	$\frac{\text{dyn}}{\eta_{26} \text{ qcm}}$
0	35.0	0.9970	0.00870
23.3	64.6	0.9984	0.01608
32.7	83.2	0.9965	0.02067
48.3	106.4	0.9936	0.02636
66.0	113.2	0.9822	0.02772
78.7	107.0	0.9714	0.02591
100	49.6	0.9441	0.01167

Tabelle 2.

Innere Reibung des Systems Isobuttersäure und Wasser bei 22°.

$$K = 0.0002500.$$

Isobuttersäure auf 100 Gewichtsteile	t_{22} (in Sekunden)	$d \frac{22}{4}$	η_{22}
0	38.4	0.9979	0.009580
23.3	72.0	1.0016	0.01803
48.3	122.2	0.9942	0.03037
66.0	128.4	0.9848	0.03161
78.7	121.4	0.9746	0.02958
100	54.0	0.9481	0.01280

Die Reibung dieses Systems ist wesentlich höher als die nach der Mischungsregel berechnete (positive Kurve, Fig. 1).

Das Maximum befindet sich ungefähr bei der Konzentration von 65% in bezug auf Isobuttersäure.

Wenn man die Reibungskurve dieses Systems mit derjenigen für normale Buttersäure vergleicht, so sieht man, dass die beiden Kurven fast den gleichen Verlauf haben, dagegen ist bei denjenigen von Essigsäure und von Propionsäure das Maximum stärker ausgeprägt²⁾.

Amylen und Anilin.

Das Amylen (Trimethyläthylen) war von Kahlbaum bezogen. Es wurde mit Wasser gewaschen, über Natrium getrocknet und fraktioniert. Wir haben die zwischen 37 und 37.4° (760 mm) übergehende Fraktion verwendet.

¹⁾ K — Konstante des Viskosimeters (Ostwald).

²⁾ Tsakalotos, Compt. rend. 146, 1146 (1908).

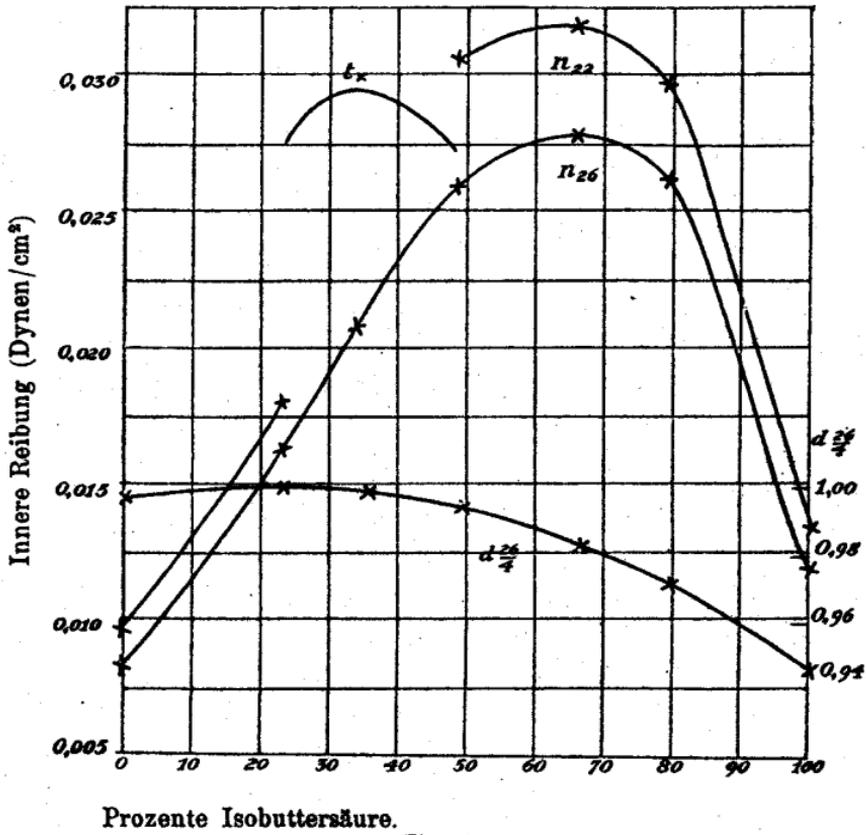


Fig. 1.

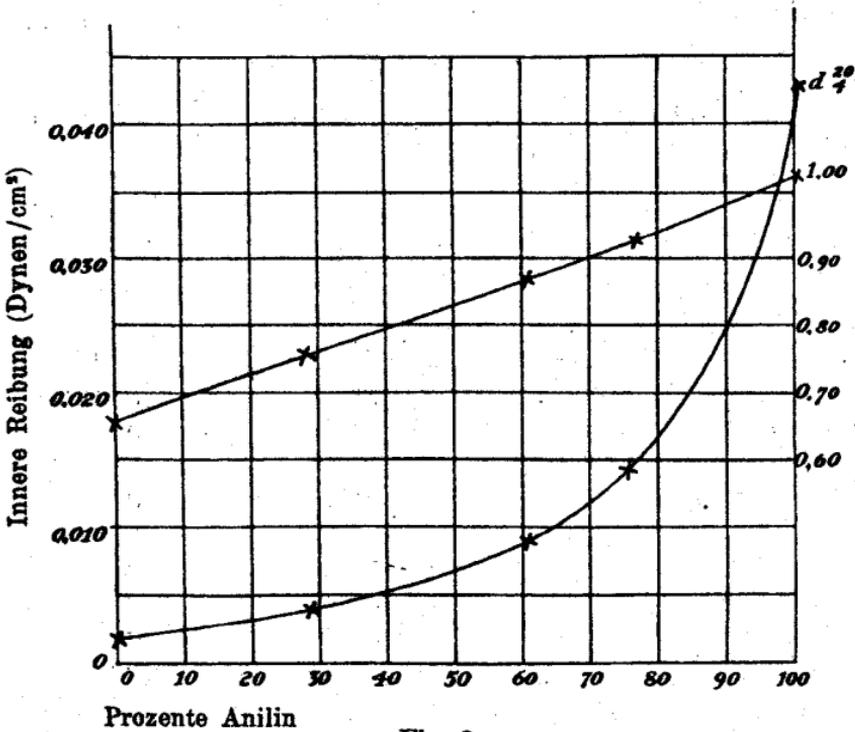


Fig. 2.

Die kritische Temperatur t_k des Systems Amylen + Anilin bei der von Konowalow¹⁾ angegebenen kritischen Konzentration $c_k = 45.5$ war 14.4° .

Wir haben die innere Reibung des Systems bei 20° untersucht, bei welcher Temperatur alle Lösungen homogen sind.

Tabelle 3.

Innere Reibung des Systems Amylen + Anilin bei 20° .

$$K = 0.00025035.$$

Anilin in 100 Gewichtsteilen	t_{20} (in Sekunden)	$d \frac{20}{4}$	η_{20}
0	14.2	0.6576	0.002388
27.8	20.0	0.7432	0.003721
61.1	40.6	0.8566	0.007941
76.0	60.4	0.9134	0.01381
100	171.2	1.0218	0.04380

Der Verlauf der Kurve des Reibungskoeffizienten ist durchaus verschieden von demjenigen des vorhergehenden Systems. Es ist eine hyperbolische (normale) Kurve, und die Werte des Reibungskoeffizienten sind niedriger, als die nach der Mischungsregel berechneten.

Es sei bemerkt, dass die Kurve für die Dichten dieses Systems eine Gerade ist, während diejenige des vorhergehenden Systems parabolisch verläuft und durch ein Maximum geht.

II. Innere Reibung in der untern kritischen Zone.

Triäthylamin und Wasser.

Das Triäthylamin (von Kahlbaum) wurde über *KOH* getrocknet und durch fraktionierte Kristallisation gereinigt. Die untere kritische Temperatur war die von Rothmund²⁾ angegebene, $t_k = 18.7^\circ$.

Tabelle 4.

Innere Reibung des Systems Triäthylamin und Wasser bei 15° .

Triäthylamin in 100 Gewichtsteilen	t in Sekunden	$d \frac{15}{4}$	η_{15}
0	45.5	0.9991	0.01134
15.4	140.5	0.9723	0.02563
26.6	167	0.9459	0.03984
41.6	204	0.9053	0.04658
51.2	210	0.8830	0.04677
59.7	192	0.8623	0.04176
73.9	122	0.8211	0.02563
100	21.5	0.7323	0.003971

¹⁾ Journ. Chim. Phys. 5, 10 (1907).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 26, 461 (1898).

Die Koeffizienten der innern Reibung gehen ungefähr bei einer Konzentration von 48 Gewichtsprozenten Triäthylamin durch ein Maximum (positive Kurve). Der Wert des Koeffizienten η_{15} ist dann ungefähr fünfzehnmal so gross wie für reines Triäthylamin. Die Dichte dieses Systems ist ebenfalls höher, als die nach der Mischungsregel berechnete.

Nikotin und Wasser.

Das umfassende Studium dieses Systems ist der Gegenstand einer bereits veröffentlichten Notiz¹⁾ gewesen.

Tabelle 5.

Innere Reibung des Systems Nikotin und Wasser bei 20°.

$$K = 0.00018188.$$

Gewichts- prozente Nikotin	t in Sekunden	$d \frac{20}{4}$	η_{20}
0	55.2	0.9983	0.01002
33.4	249.2	1.0233	0.04637
49.6	583	1.0342	0.1096
66.7	1355	1.0402	0.2563
71.7	1727.5	1.0417	0.3272
73.9	1821	1.0414	0.3448
79.2	1866	1.0390	0.3527
86.1	1511	1.0363	0.2847
100	247.2	1.0091	0.04536

Die Kurve der Koeffizienten der innern Reibung zeigt ein gut definiertes Maximum, das einer Konzentration von 70% Nikotin entspricht. Der Wert η_{20} dieses Systems ist achtmal so gross wie derjenige des reinen Nikotins und 35mal so gross wie derjenige des Wassers. Auch die Kurve der Dichten weist ein Maximum auf bei der Konzentration von 72% Nikotin. Die Kurve der spezifischen Drehung, die von mehreren Autoren untersucht worden ist, zeigt ebenfalls einen Wendepunkt, der dem Dichte- und dem Viskositätsmaximum ungefähr entspricht.

Schlussfolgerungen.

Die erste Folgerung, die aus diesen Versuchen gezogen werden kann, ist, dass der allgemeine Verlauf der Kurven der innern Reibung von der Existenz der kritischen Zone unabhängig ist; man findet hier ebensowohl die ausgesprochen positive Form der Kurven (Fig. 1) wie auch die normale (Fig. 2).

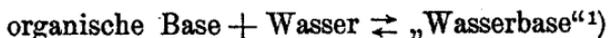
Die Systeme, die einen untern kritischen Punkt darbieten, sind sehr selten; die folgenden: 1. Triäthylamin und Wasser, 2. Nikotin und Wasser, 3. Homologe des Piperidins und Wasser. Die beiden ersten

¹⁾ Tsakalotos, Bull. Soc. chim. 5, 397 (1909).

Systeme besitzen eine positive Kurve der innern Reibung. Eine ähnliche Kurve werden sehr wahrscheinlich die Systeme Homologe des Piperidins und Wasser aufweisen, denn das Studium des Systems Piperidin und Wasser ergibt eine ausgesprochen positive Kurve:

		η_{20}
Piperidin	100%	0.01486
„	62.6%	0.06708

Es ist hervorzuheben, dass in allen diesen Systemen die eine Komponente Wasser, die andere eine organische Base ist. Infolgedessen gewinnt die Annahme an Wahrscheinlichkeit, dass der oben erwähnte Verlauf der Löslichkeitskurven der organischen Basen auf die Existenz teilweise dissociierter Verbindungen zwischen der Base und dem Wasser:



zurückzuführen ist.

In diesem Falle sind die Systeme, die einen untern kritischen Punkt aufweisen, ternäre Systeme; folglich wäre die von Rothmund und Timmermans vorausgesehene geschlossene Kurve der gegenseitigen Löslichkeit eines binären Gemisches in der Praxis noch nicht realisiert.

¹⁾ Vgl. Tsakalotos, *Compt. rend.* 148, 1324 (1909). Besonders bemerkenswert sind die Versuche über die binären Systeme: Nikotin und Wasser (vgl. Tsakalotos, *Bull. Soc. chim.* 5, 397 (1909) und Pyridin und Wasser. Dieses letztere System ist von verschiedenen Autoren untersucht worden. Goldschmidt und Constam (*Ber. d. d. chem. Ges.* 16, 2976 [1883]) haben beim Ausführen der Fraktionierung von Pyridinlösungen zuerst auf die Existenz eines bei 92 bis 93° siedenden Pyridinhydrates geschlossen. Die von Drude (*Zeitschr. f. physik. Chemie* 23, 266 [1897]) beobachtete starke Absorption der elektrischen Wellen wie auch die von Gouy (*Ann. Chim. Phys.* [8] 9, 75 [1906]) bestimmten elektrokapillaren Maxima haben die Existenz dieser Verbindung sehr wahrscheinlich gemacht.

Dunstan, Thole und Hunst (*Journ. Chem. Soc.* 91, 1728 [1907]) haben gezeigt, dass das Studium der innern Reibung und der Dichte von Pyridinlösungen zur Annahme dieser Verbindung führt.

Ebenso verhält es sich mit der Kurve der Gefriertemperaturen und mit den Ergebnissen der ganz kürzlich von E. Baud (*Compt. rend.* 148, 96 [1909]) angestellten Untersuchung der thermischen Wirkungen.

Athen, Chemisches Laboratorium der Universität.