

Über die Viskosität und die Selbstdiffusion von Flüssigkeiten

Von S. PETER

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Z. Naturforschg. 9a, 98–104 [1954]; eingegangen am 14. September 1953)

An Hand eines einfachen Flüssigkeitsmodells wurde eine Beziehung zwischen Schallgeschwindigkeit, Dichte, Aktivierungsenergie des Platzwechsels und Viskosität abgeleitet, die eine Absolutberechnung der Viskosität Newtonscher Flüssigkeiten erlaubt. Die erhaltene Beziehung wurde an Hand der Erfahrung geprüft und lieferte für nicht-assoziierte, niedermolekulare, organische Flüssigkeiten und einatomige Metalle eine befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment. Dabei konnte gezeigt werden, daß die Viskosität normaler, d. h. das Newtonsche Viskositätsgesetz befolgender Flüssigkeiten ausschließlich auf thermische Platzwechselvorgänge zurückzuführen ist, während die Berücksichtigung der durch die Schubspannung erzwungenen Platzwechsel zu einer Beziehung führt, die qualitativ das Verhalten strukturviskoser Systeme wiedergibt. Die Selbstdiffusionskoeffizienten einiger Flüssigkeiten wurden abgeschätzt und mit experimentellen Diffusionskonstanten verglichen.

Eines der charakteristischsten Merkmale für den flüssigen Zustand gegenüber dem festen Aggregatzustand ist das Fehlen von Formelastizität. Der Widerstand gegen eine bleibende Formänderung ist um viele Größenordnungen kleiner als bei Festkörpern. Als quantitatives Maß für den Widerstand gegen eine bleibende Verformung kann dabei der durch das Newtonsche Fließgesetz definierte Viskositätskoeffizient, im folgenden kurz Viskosität genannt, verwendet werden:

$$-S = \eta q, \quad (1)$$

wobei S die Schubspannung, η die Viskosität und q das Geschwindigkeitsgefälle bedeuten.

Die Deutung des Fließvorganges in Flüssigkeiten wurde zunächst in Analogie zu den Vorstellungen versucht, die man der Behandlung der inneren Reibung der Gase mit Erfolg zugrunde gelegt hatte. Diese Versuche führten jedoch zu keinem befriedigenden Ergebnis¹. Später versuchte Andrade², der darauf hinwies, daß die Flüssigkeit in ihren physikalischen Eigenschaften dem Festkörper viel näher steht als dem Gaszustand, eine Deutung des Fließprozesses unter Verwendung eines Flüssigkeitsmodelles, welches dem eines Festkörpers sehr ähnlich ist. Im Anschluß an Andrade gehen alle späteren Versuche einer theoretischen Behandlung des Fließprozesses von Modellvorstellungen aus, die sich eher an die Festkörpertheorie anschließen.

Ein bemerkenswerter Ansatz, die Viskosität der Flüssigkeiten zu erklären, wurde von Eyring³ gemacht, der die Viskosität auf die Änderung der Platzwechselzahl durch die angelegte Schubspannung zurückführt. Die von Eyring erhaltene Beziehung für die Viskosität ist jedoch nicht zu absoluten Berechnungen geeignet, weil einige der Messung nicht unmittelbar zugängliche Konstanten in ihr enthalten sind. Wie später ausgeführt wird, ist die Eyringsche Vorstellung nur zur Deutung der Strukturviskosität geeignet.

Später gelang es Schäfer⁴, von der Vorstellung ausgehend, daß sich die Flüssigkeit durch das Vorhandensein einer größeren Zahl von unbesetzten Gitterplätzen, sog. Löchern, vom Festkörper unterscheidet, eine Beziehung abzuleiten, mit der die Absolutberechnung der Viskosität einatomiger Metalle in der Nähe des Schmelzpunktes gelingt. Dabei sollen die in der Flüssigkeit befindlichen Löcher die gegenüber dem Festkörper sehr hohe Platzwechselzahl bewirken. Bei Flüssigkeiten, deren Moleküle komplizierter zusammengesetzt sind, ist jedoch die Übereinstimmung mit den beobachteten Werten der Viskosität weniger gut.

In dieser Arbeit soll nun versucht werden, von weniger speziellen Annahmen ausgehend eine Deutung des Fließvorganges zu geben. Dabei sollen zunächst nur solche Fälle in den Kreis der Betrachtung gezogen werden, bei denen die Zahl der Platz-

¹ Vgl. z. B. A. Batschinski, Z. physik. Chem., Abt. A 84, 643 [1913].

² E. N. da C. Andrade, Philos. Mag. (VII) 17, 497 [1934].

³ H. Eyring, J. chem. Physics 4, 283 [1936].

⁴ K. Schäfer, Kolloid-Z. 100, 313 [1942].

wechsel, die durch die angelegte Schubspannung erzwungen werden, vernachlässigbar klein gegenüber der Zahl der thermischen Platzwechsel ist. Außerdem sollen merkliche Mengen von Assoziaten nicht vorhanden sein.

Die Viskosität Newtonscher Flüssigkeiten

Die Flüssigkeit sei als eine in sich homogene Aggregation von n Teilchen aufgefaßt, die wir uns in erster Näherung als Kugeln vorstellen wollen. Die einzelnen Flüssigkeitsteilchen seien zueinander nach Art einer dichtesten Kugelpackung mit 12 nächsten Nachbarn angeordnet, wobei die Bindungskräfte zu allen Nachbarmolekülen gleichartig zu denken sind. Wir fragen nun nach der Wahrscheinlichkeit W dafür, daß ein Teilchen eine Energie besitzt, die den Betrag ε überschreitet, wobei ε den Energiebetrag bedeuten soll, der für einen Platzwechsel des Teilchens erforderlich ist. Bei genügend großer Teilchenzahl gilt dafür die Boltzmannsche Verteilungsfunktion

$$W = \text{const} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \tag{2}$$

Nach Überlegungen von Polanyi und Wigner⁵ kommen nun die Energieschwankungen innerhalb eines Systems von Atomen, das durch feste Bindungen zusammengehalten wird, durch Interferenz der Eigenschwingungen zustande. Man erhält für das Zeitintervall τ , innerhalb dessen es im Mittel einmal vorkommt, daß an einer hervorgehobenen Stelle der Energiebetrag ε vorhanden ist, die Beziehung:

$$\tau \approx \frac{1}{\nu} e^{\frac{\varepsilon}{kT}}, \tag{3a}$$

wobei ν die Frequenz der Schwingungen bedeutet.

Das Ergebnis gilt der Voraussetzung gemäß nur für die Energiehäufung für eine Schwingung in einer einzigen Koordinatenrichtung. Die Zeit, in der eine entsprechende Energiehäufung eintritt, ist für eine Schwingung in zwei Koordinatenrichtungen durch die Beziehung

$$\tau \approx \frac{1}{2\nu} \left(\frac{kT}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{\varepsilon}{kT}}$$

gegeben. Für eine dreidimensionale Schwingung gilt entsprechend

$$\tau \approx \frac{1}{2\nu} \left(\frac{kT}{\varepsilon}\right) e^{\frac{\varepsilon}{kT}}.$$

⁵ M. Polanyi u. E. Wigner, Z. physik. Chem. **139**, 439 [1928].

In unserem Flüssigkeitsmodell ist nun jedes Molekül Kreuzungspunkt von sechs linear angeordneten Molekelketten. Die Schwingungsenergie in Richtung einer Molekelkette wird man in erster Näherung von derjenigen in Richtung der anderen Molekelketten unabhängig betrachten dürfen, wenn man voraussetzt, daß die Nachbarmoleküle unabhängig voneinander frei zu schwingen vermögen. Es muß so mit sechs Realisierungsmöglichkeiten für das Auftreten einer Schwingungsenergie ε gerechnet werden. Für das Zeitintervall τ , in dem es im Mittel einmal vorkommt, daß an einer Stelle der Energiebetrag ε vorhanden ist, wird damit folgende Beziehung erhalten:

$$\tau \approx \frac{1}{\sqrt{\pi} \nu} \left(\frac{kT}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{\varepsilon}{kT}} \tag{3}$$

Wenn im Zeitintervall τ alle Moleküle im Mittel einen Platzwechsel vornehmen, dann ist die Anzahl der in der Zeiteinheit ihren Platz verlassenden Molekeln

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{1}{\tau} n.$$

Bei festgehaltener Formänderung wird die Schubspannung S' , die unsere Modellflüssigkeit auf ihre Umgebung ausübt, mit der Zeit im selben Maße abnehmen, wie die Zahl derjenigen Moleküle, die, vom Zeitpunkt der Verformung ab gerechnet, noch auf ihrem alten Platz verblieben sind. Für die Abnahme der Schubspannung mit der Zeit gilt daher entsprechend

$$-\frac{dS'}{dt} = \frac{1}{\tau} S' \tag{4}$$

Die betrachtete Flüssigkeit fließe nun mit laminarer Strömung parallel zu einer festgehaltenen Ebene. Nach einer Überlegung von Maxwell⁶ werden sich im stationären Zustande dabei zwei Vorgänge kompensieren: Einmal Abnahme der mechanischen Spannung durch Relaxation infolge der thermischen Platzwechsel sowie andererseits Vergrößerung der mechanischen Spannung durch die weiterschreitende Verformung. Wir greifen nun zwei Flüssigkeitsschichten heraus, die im Abstand dx parallel mit der Relativgeschwindigkeit dv aneinander vorbeigleiten. In der Zeiteinheit wird durch die Strömung eine Verschiebung dv/dx erzeugt. Die dieser Verschiebung entsprechende in der Flüssigkeit pro

⁶ J. Cl. Maxwell, Philos. Mag. (IV) **35**, 134 [1867]. Vgl. auch W. Kuhn, Z. physik. Chem., Abt. B **42**, 1 [1939].

Zeiteinheit erzeugte Schubspannung ist nach dem Hookeschen Gesetz

$$\frac{dS'}{dt} = \gamma \frac{dv}{dx} = \gamma q. \quad (5)$$

Im stationären Zustand sind (4) und (5) einander gleich. Wir erhalten so

$$S = -\gamma \tau q,$$

wobei S die von außen zur Aufrechterhaltung des Fließprozesses angelegte Schubspannung bedeutet, die entgegengesetzt gleich der von der Flüssigkeit auf die Umgebung ausgeübten Schubspannung ist.

Vergleich dieses Ausdrucks mit dem Newtonschen Fließgesetz (1) ergibt unter Berücksichtigung von (3) für die Viskosität die Beziehung

$$\eta = \gamma \tau = \gamma \frac{1}{\sqrt{\pi} \nu} \left(\frac{kT}{\varepsilon} \right)^{5/2} e^{\varepsilon/kT}. \quad (6)$$

Die mittlere Frequenz eines Flüssigkeitsteilchens wird ein wenig kleiner als die Debyesche Grenzfrequenz anzusetzen sein, weil auch den Schwingungen von größerer Wellenlänge Rechnung getragen werden muß. Den gesuchten mittleren Wert erhält man mit guter Näherung, wenn man $\nu = 0,9 \nu_g$ setzt⁷, wobei ν_g die Debyesche Grenzfrequenz bedeuten soll. Die genauere rechnerische Behandlung des Problems unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Amplituden benachbarter Atome nicht völlig voneinander unabhängig sind, ergibt 1,15 ν an Stelle von ν in Gl. (3a)⁸. Die Faktoren 0,9 und 1,15 kompensieren sich etwa so, daß wir $\nu = \nu_g$ setzen können. Schließlich beachten wir noch, daß die Grenzfrequenz nach Debye⁹ mit Hilfe der Beziehung

$$\nu_g = U \sqrt[3]{\frac{3N_L}{4\pi V}}, \quad (7)$$

wobei U die Schallgeschwindigkeit, V das Molvolumen und N_L die Loschmidtsche Zahl bedeuten, ermittelt werden kann.

An Stelle des Scherungsmoduls der Flüssigkeit können wir mit Hilfe der Beziehung

⁷ S. auch K. Schäfer, l. c. 4.

⁸ M. Polanyi u. E. Wigner, l. c. 5.

⁹ P. Debye, Ann. Physik **39**, 789 [1912].

¹⁰ Es wurde dabei vorausgesetzt, daß der Faktor vor dem exponentiellen Glied in Gl. (9) praktisch von der Temperatur unabhängig ist. Diese Annahme scheint gerechtfertigt, weil Dichte und Schallgeschwindigkeit mit der Temperatur abnehmen. So beträgt z. B. beim Diäthyläther die Schallgeschwindigkeit 1006 ms⁻¹ und die Abnahme derselben pro Grad 5,7 ms⁻¹. Bei einer Temperaturänderung von

$$\gamma = \frac{3}{5} \chi$$

den Kompressibilitätskoeffizienten χ einführen, weil die dieser Gleichung zugrunde liegenden Voraussetzungen, nämlich: Isotropie und Gültigkeit der Cauchyschen Beziehung, bei Flüssigkeiten annähernd erfüllt sein werden. Die Beanspruchung der elastischen Eigenschaften der Flüssigkeit im Einzelprozeß ist von sehr geringer Dauer (etwa 10⁻¹² sec), so daß wir die Beziehung $\chi = 1/(\rho U^2)$ für den adiabatischen Kompressibilitätskoeffizienten mit U = Schallgeschwindigkeit und ρ = Dichte verwenden können. Wir erhalten so:

$$\gamma = \frac{3}{5} \rho U^2. \quad (8)$$

Aus (6) erhält man unter Berücksichtigung von (7) und (8) für die Viskosität den Ausdruck

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{3}{5} \rho U^2 \frac{1}{\sqrt{\pi} U} \sqrt[3]{\frac{4\pi V}{3N_L}} \left(\frac{kT}{\varepsilon} \right)^{5/2} e^{\varepsilon/kT} \\ &= 6,46 \cdot 10^{-9} M^{1/3} \rho^{2/3} U \left(\frac{RT}{E} \right)^{5/2} e^{E/RT} \end{aligned} \quad (9)$$

mit $E = N_L \varepsilon$, M = Molekulargewicht.

Die in der gewonnenen Beziehung vorkommenden Größen sind der direkten Messung zugänglich. Infolgedessen kann ihre Gültigkeit durch Vergleich mit den Meßresultaten geprüft werden. Die erhaltenen Ergebnisse für die Relaxationszeit, den Scherungsmodul sowie die Viskosität sind in Tab. 1 aufgeführt und die experimentell gefundenen Viskositätswerte den berechneten gegenübergestellt*. Die zur Rechnung benutzte Aktivierungsenergie wurde aus der Temperaturabhängigkeit der Viskosität ermittelt¹⁰. Die Viskositäten für die Metalle Pb, Cd und Sn wurden für ihre Schmelztemperatur berechnet, während sich alle anderen Werte auf die Temperatur von 20°C beziehen. Die nach Gl. (9) berechneten Werte zeigen mit den experimentell ermittelten Viskositäten befriedigende Übereinstimmung, obwohl sehr verschiedenartige Stoffe zum Vergleich herangezogen wurden und die Aktivierungsenergien sich wie 1:3 verhalten. Abweichungen, die mehr als den Faktor 2 ausmachen, kommen mit Ausnahme von dem stark assoziierten Wasser nicht vor. Im letzteren Fall konnte auch von vornherein keine gute Übereinstimmung erwartet werden.

273 auf 313°K nimmt danach die Schallgeschwindigkeit um ca. 20% ab, während die absolute Temperatur um etwa 15% zunimmt. Gleichzeitig ist mit der Erwärmung noch eine Dichteabnahme von 9% verbunden, so daß das Glied mit $T^{5/2}$ weitgehend kompensiert wird.

* Die verwendeten Daten wurden dem Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tab., bzw. dem Taschenbuch für Chemiker und Physiker von J. d'Ans und E. Lax, Berlin 1943, entnommen.

| Flüssigkeit | Molekulargewicht | Schallgeschwindigkeit in m sec ⁻¹ 20° C | Dichte bei 20° C | Aktivierungsenergie in cal | Scherungsmodul in dyn cm ⁻² · 10 ⁻¹⁰ | Relaxationszeit in sec · 10 ¹² | η _{ber.} in cPoise | η _{gem.} in cPoise |
|-----------------------|------------------|----------------------------------------------------|------------------|----------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Wasser | 18,01 | 1470 | 0,9972 | 4590 | 1,30 | 2,93 | 3,81 | 1,00 |
| Benzol | 78,05 | 1324 | 0,8787 | 2680 | 0,925 | 0,79 | 0,73 | 0,65 |
| Tetrachlorkohlenstoff | 153,83 | 935 | 1,5935 | 2580 | 0,832 | 1,09 | 0,90 | 0,97 |
| Tetrachloräthan | 167,85 | 1155 (28° C) | 1,6013 (17° C) | 3000 | 1,285 | 1,26 | 1,62 | 1,75 |
| Dioxan | 88,06 | 1378 (24° C) | 1,0335 | 3040 | 1,18 | 1,03 | 1,22 | 1,26 |
| Bromoform | 252,77 | 928 | 2,8899 | 2430 | 1,49 | 0,94 | 1,40 | 2,01 |
| Oktan | 114,14 | 1192 | 0,7022 | 2100 | 0,618 | 0,73 | 0,45 | 0,54 |
| Diäthyläther | 74,08 | 1006 | 0,7135 | 1570 | 0,433 | 0,62 | 0,27 | 0,24 |
| Toluol | 92,06 | 1327,5 | 0,8659 | 2080 | 0,915 | 0,92 | 0,84 | 0,59 |
| CS ₂ | 76,14 | 1158 | 1,2632 | 1270 | 1,01 | 0,45 | 0,45 | 0,37 |
| Hexan | 86,11 | 1112 | 0,6590 | 1720 | 0,491 | 0,62 | 0,31 | 0,32 |
| Aceton | 58,05 | 1190 | 0,7920 | 1650 | 0,672 | 0,48 | 0,32 | 0,32 |
| Methanol | 32,03 | 1121 | 0,7915 | 2660 | 0,600 | 0,71 | 0,43 | 0,58 |
| Äthanol | 46,05 | 1168 | 0,7894 | 3210 | 0,642 | 1,24 | 0,80 | 1,19 |
| Chloroform | 119,39 | 1002,5 | 1,4889 | 2260 | 0,900 | 0,75 | 0,68 | 0,57 |
| Hg | 200,61 | 1451 | 13,546 | 1200 | 17,1 | 0,185 | 3,18 | 1,55 |
| Pb | 207,22 | 700 (327° C) | 10,686 (327° C) | 3100 | 3,27 | 0,51 | 1,68 | 2,70 |
| Cd | 112,41 | 1313 (321° C) | 7,975 (321° C) | 2500 | 8,27 | 0,24 | 2,05 | 1,49 |
| Sn | 118,70 | 1295 (232° C) | 6,988 (232° C) | 2600 | 7,01 | 0,28 | 1,96 | 1,95 |

Tab. 1. Relaxationszeit, Scherungsmodul und Viskosität einiger Flüssigkeiten.

Abschätzung des Selbstdiffusionskoeffizienten aus der Platzwechselgeschwindigkeit

Aus der bekannten Gleichung

$$D = \frac{\xi^2}{2t}, \quad (10)$$

in der D den Diffusionskoeffizienten und ξ^2 das mittlere Verschiebungsquadrat, das ein Teilchen in der Zeit t erfährt, bedeuten, kann der Selbstdiffusionskoeffizient ermittelt werden, sofern man eine Kenntnis von dem bei einem Platzwechsel im Mittel zurückgelegten Weg hat. Letzterer kann nun in folgender Weise abgeschätzt werden. In erster Näherung soll dazu der auf jedes Flüssigkeitsteilchen entfallende Volumenanteil V_{fl}/N_L kugelförmig aufgefaßt werden. Der Radius des auf ein Teilchen entfallenden Volumens ist dann

$$r_{fl} = \left(\frac{3}{4\pi N_L} \right)^{1/3} V_{fl}^{1/3}$$

Das von einem Teilchen benötigte Volumen kann man schätzungsweise dem Volumen des Teilchens gleichsetzen, welches es im kristallisierten Zustand einnimmt, sofern die Substanz in dichtester Packung kristallisiert. Der Radius r_0 dieses ebenfalls als kugelförmig angesehenen Volumens beträgt

$$r_0 = \left(\frac{3}{4\pi N_L} \right)^{1/3} V_f^{1/3}$$

Bei einem Platzwechsel wird nun ein Teilchen im Mittel das freie Volumen, das ihm zur Verfügung steht, durchqueren. Der Schwerpunkt des betrachteten Teilchens wird dabei den Weg $2(r_{fl} - r_0)$ zurücklegen. Der in der Zeit τ , in der ein Teilchen im Mittel einen Platzwechsel vornimmt, von dem betreffenden Molekül zurückgelegte mittlere Weg $\sqrt{\xi^2}$ beträgt somit:

$$\sqrt{\xi^2} = 2(r_{fl} - r_0) = 2 \left(\frac{3}{4\pi N_L} \right)^{1/3} \cdot (V_{fl}^{1/3} - V_f^{1/3})$$

In Wirklichkeit wird natürlich das in der Flüssigkeit vorhandene freie Volumen nicht gleichmäßig auf alle Teilchen verteilt sein, sondern, einer Boltzmann-Verteilung entsprechend, werden größere und kleinere Volumina vorkommen. Einige Platzwechsel werden daher über größere Entfernungen erfolgen, wohingegen andere Teilchen praktisch keine Ortsveränderung erfahren. Da die relative Volumendifferenz $(V_{fl} - V_f)/V_f = \Delta V/V_f$ klein gegen 1 ist, kann man auch folgendermaßen schreiben:

$$\sqrt{\xi^2} \approx \frac{2}{3} \left(\frac{3}{4\pi N_L} \right)^{1/3} \Delta V. \quad (11)$$

Aus Gl. (10) erhalten wir unter Berücksichtigung von (3) und (11)

$$D \approx 5,17 \cdot 10^{-16} \nu (\Delta V)^2 \left(\frac{E}{RT} \right)^{5/2} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}. \quad (12)$$

ΔV ist nach den vorstehenden Ausführungen etwa der Volumendifferenz beim Schmelzen gleich. Einige Selbstdiffusionskoeffizienten, die nach Gl. (12) abgeschätzt wurden, sind in Tab. 2 experimentell gefundenen Diffusionskoeffizienten von in den betreffenden Flüssigkeiten gelösten Stoffen gleicher Molekülgröße gegenübergestellt.

| Diffusionsmittel | $\Delta V_e \text{ cm}^3$ | $\sqrt{\frac{E}{RT}} \cdot 10^9$ in cm | $\tau \cdot 10^{12}$ sec | $D \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$ ber. | $D \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$ ber. | $D \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$ beob. |
|------------------|---------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Hg | 0,52 | 2,55 | 0,164 | 1,71 (b. 20 ⁰ C) | | 1,48** (Hg in Hg) b. 20 ⁰ C |
| Pb | 0,66 | 3,23 | 0,456 | 0,99 (b. 321 ⁰ C) | 1,9* (b. 500 ⁰ C) | 3,2 (Au in Pb) b. 500 ⁰ C |
| Sn | 0,46 | 2,25 | 0,248 | 0,88 (b. 232 ⁰ C) | 2,4 (b. 500 ⁰ C) | 3,18 (Pb in Sn) b. 500 ⁰ C |
| Benzol | 0,72 | 3,53 | 0,701 | 0,78 (b. 20 ⁰ C) | | 1,22 (Brombenzol in Benzol b. 7,3 ⁰ C) |

* Die für den Schmelzpunkt ermittelten Selbstdiffusionskoeffizienten wurden nach der Gl. $D = D_0 \exp \{-A/(RT)\}$ auf 500⁰C umgerechnet, wobei die aus dem Temperaturverlauf der Viskosität ermittelte Aktivierungswärme verwendet wurde.

** R. E. Hoffmann, J. chem. Physics 20, 1567 [1952].

Tab. 2. Selbstdiffusionskoeffizienten einiger Flüssigkeiten.

Wie man sieht, stimmen die durch Rechnung ermittelten Selbstdiffusionskoeffizienten mit den beobachteten Diffusionskonstanten in der Größenordnung überein.

Der Einfluß erzwungener Platzwechsel auf die Viskosität der Flüssigkeiten.

Strukturviskosität

Im Fall der Newtonschen Flüssigkeit muß die erzwungene Platzwechselzahl vernachlässigbar klein gegenüber der thermischen Platzwechselzahl angenommen werden, wie schon Prandtl¹¹ auseinandergesetzt hat. Dagegen scheint es möglich, daß bei Stoffen, die eine höhere Viskosität und größere Molekulargewichte besitzen, unter der Wirkung einer Schubspannung die Zahl der Platzwechselvorgänge merklich verändert wird. In erster Näherung kann man den Betrag, um den sich die Aktivierungsschwelle für einen Platzwechsel erniedrigt, der im Sinne der von der angelegten Schubspan-

nung bewirkten Verschiebung der Flüssigkeitsschichten abläuft, gleich

$$\Delta \varepsilon = \frac{\sqrt{\xi^2}}{2} S a^2$$

setzen¹², wobei $\sqrt{\xi^2}$ der von einem Flüssigkeitsteilchen bei einem Platzwechsel im Mittel zurückgelegte Weg und $S a^2$ die auf ein Flüssigkeitsteilchen, das in der Strömungsschicht eine Oberfläche der Größe a^2 einnimmt, vom entsprechenden Halb-

raum her wirkende Kraft ist. Für die in umgekehrtem Sinne verlaufenden Platzwechsel wird die Aktivierungsschwelle um den entsprechenden Betrag erhöht werden. Mit Rücksicht auf Gl. (3) ist somit die Platzwechselzahl in der zur Strömungsrichtung parallelen Raumrichtung folgendermaßen anzusetzen:

$$\vec{Z} = \frac{1}{6} \sqrt{\pi} \nu \left(\frac{\varepsilon - \Delta \varepsilon}{kT} \right)^{5/2} e^{-\frac{\varepsilon - \Delta \varepsilon}{kT}};$$

$$\leftarrow Z = \frac{1}{6} \sqrt{\pi} \nu \left(\frac{\varepsilon + \Delta \varepsilon}{kT} \right)^{5/2} e^{-\frac{\varepsilon + \Delta \varepsilon}{kT}}.$$

Für die Zahl aller Platzwechsel erhält man auf diese Weise:

$$Z = \frac{\sqrt{\pi}}{3} \nu \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^{5/2} e^{-\varepsilon/kT} \left\{ 2 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi a^2 S}{2\varepsilon} \right)^{5/2} e^{\frac{\xi a^2 S}{2kT}} + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi a^2 S}{2\varepsilon} \right)^{5/2} e^{-\frac{\xi a^2 S}{2kT}} \right\}.$$

Für die Viskosität erhält man damit nach Gl. (6) unter Berücksichtigung, daß $\tau = 1/Z$ ist, die Beziehung:

Weges, nämlich bis zur Erreichung der Potentialschwelle, an dem Flüssigkeitsteilchen Arbeit geleistet wird.

¹¹ L. Prandtl, Physik. Bl. 5, 161 [1949].

¹² Der Faktor 1/2 soll berücksichtigen, daß nur auf einem Teil des beim Platzwechsel zurückgelegten

$$\eta = \frac{\gamma \frac{3}{\sqrt{\pi}} \nu \left(\frac{kT}{\varepsilon} \right)^{5/2} e^{\frac{\varepsilon}{kT}}}{2 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi a^2 S}{2\varepsilon} \right)^{5/2} \exp \{ (\xi a^2 S) / (2kT) \} + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi a^2 S}{2\varepsilon} \right)^{5/2} \exp \{ - (\xi a^2 S) / (2kT) \}} \quad (14)$$

Bemerkenswert an der Gl. (14) ist, daß der Ausdruck unter dem Bruchstrich bei $S = 0$ einen minimalen Wert besitzt — wir erhalten dann die für Newtonsche Flüssigkeiten gültige Gl. (6) —, dann zunimmt und ein Maximum durchläuft, das zwischen $S = 0$ und $S = 2\varepsilon/(\xi a^2)$ liegt. Man erhält auf diese Weise eine zwanglose Erklärung für die als Struktur turbulenz bezeichnete Erscheinung, unter der das Wiederansteigen der Viskosität strukturviskoser Stoffe bei höheren Schubspannungen verstanden wird.

verläuft die Kurve gradlinig nach Art einer Bingham-Fließkurve mit der Bingham-Fließgrenze a . Schließlich nimmt bei hohen Schergeschwindigkeiten die Viskosität wieder zu, wir haben „Struktur turbulenz“.

Für Werte von $\xi a^2 S / (2\varepsilon)$, die klein gegen 1 sind, wird

$$\left(1 - \frac{\xi a^2 S}{2\varepsilon} \right)^{5/2} \approx 1 - 5/2 \frac{\xi a^2 S}{2\varepsilon},$$

bzw.

$$\left(1 + \frac{\xi a^2 S}{2\varepsilon} \right)^{5/2} \approx 1 + 5/2 \frac{\xi a^2 S}{2\varepsilon}.$$

Man erhält dann die Beziehung:

$$\eta = \frac{\frac{3}{\sqrt{\pi}} \gamma \nu \left(\frac{kT}{\varepsilon} \right)^{5/2} e^{\frac{\varepsilon}{kT}}}{2 + \cosh \frac{\xi a^2 S}{2kT} - \frac{5}{4} \frac{\xi a^2 S}{\varepsilon} \sinh \frac{\xi a^2 S}{2kT}} \quad (15)$$

Vergleich von Gl. (15) mit (1) und (6) ergibt unter Vernachlässigung des dritten Termes unter dem Bruchstrich für $(\xi a^2 S) / \varepsilon \ll 1$ das Fließgesetz

$$- S \left(\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \cosh \frac{\xi a^2 S}{2kT} \right) = \eta_0 q. \quad (16)$$

Schließlich sei noch der Fall betrachtet, daß die Zahl der thermischen Platzwechsel vernachlässigbar klein gegenüber der Zahl der durch die Schubspannung ermöglichten Platzwechsel sei. Unter den genannten Bedingungen wird für die Zahl der Platzwechsel in der Zeiteinheit der Ausdruck

$$Z = \frac{1}{3} \nu \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^{5/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \left(1 - \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} \right)^{5/2} e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}$$

erhalten. Die Viskosität ergibt sich damit zu:

$$\eta = 6\eta_0 \frac{\exp \left\{ - \frac{\xi a^2 S}{2kT} \right\}}{\left(1 - \frac{\xi a^2 S}{2\varepsilon} \right)^{5/2}}.$$

Das Fließgesetz lautet dann, wenn noch berücksichtigt wird, daß in solchen Fällen die Platzwechselenergie ε sehr groß und damit

$$(\xi a^2 S) / 2\varepsilon \ll 1 \text{ wird:}$$

$$S \cdot \exp \left(\frac{\xi a^2 S}{2kT} \right) = 6\eta_0 q. \quad (17)$$

Eine große Anzahl Nicht-Newtonscher Systeme erleidet nun außer der Änderung der Platzwechselzahl noch eine Änderung der inneren Struktur in

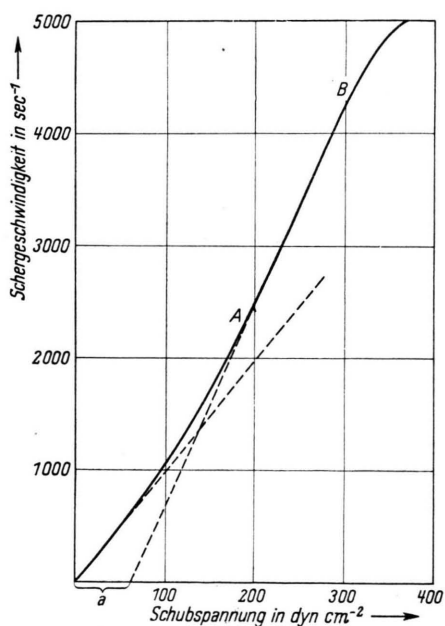


Abb. 1. Die Fließkurve einer strukturviskosen Substanz nach Gl. (14) mit den im Text angegebenen Werten für die Konstanten.

In Abb. 1 ist eine Fließkurve wiedergegeben, wie sie erhalten wird, wenn man den Ausdruck (14) für die Viskosität in Gl. (1) einsetzt. Dabei wurden $T = 293^\circ \text{K}$, $\sqrt{\frac{\varepsilon}{2\varepsilon}} \sim 5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$, $a^2 \sim 2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2$, $N_{LE} \sim 4700 \text{ cal}$ und $\eta_0 \sim 10^{-1} \text{ Poise}$ gesetzt. Wie aus der Abbildung ersichtlich, wird der Verlauf der experimentell gefundenen Fließkurve von strukturviskosen Systemen qualitativ gut wiedergegeben. Bei kleinen Schubspannungen haben wir zunächst Newtonsches Fließverhalten, dann nimmt mit zunehmender Schubspannung die Viskosität ab. In einem mittleren Gebiet von A bis B

dem Sinne, daß die vorher isotrope Flüssigkeit anisotrop wird. Das kann man sich in der Weise vorstellen, daß anisotrope Mikrogebiete (Nahordnung), die nun nicht mehr als kugelförmig angesehen werden können, durch die Strömung eine Orientierung erfahren. Die anisotropen Gebiete werden im allgemeinen auch der Scherung in den verschiedenen Raumrichtungen verschiedenen Widerstand entgegenzusetzen, entsprechend ihrem verschiedenen Elastizitätsmodul. So ist auch ohne Veränderung der Platzwechselzahl eine mit der Schergeschwindigkeit variierende Viskosität möglich.

Grundsätzlich können bei der durch Orientierung verursachten Viskositätsänderung zwei verschie-

dene Effekte unterschieden werden: a) Die Orientierung der Mikrobereiche erfolgt so, daß die Richtung mit dem kleinsten Elastizitätsmodul mit der Strömungsrichtung zusammenfällt. Es tritt dann Strukturviskosität auf. b) Die Orientierung der Mikrobereiche erfolgt in der Weise, daß die Richtung mit dem größten Elastizitätsmodul in die Strömungsrichtung fällt. In diesem Fall wird Fließverfestigung (Rheopexie) beobachtet. Eine Gruppe von Flüssigkeiten, die sich nach Fall a verhalten, scheint z. B. die Mehrzahl der kristallinen Flüssigkeiten zu sein.

Herrn Prof. Braune bin ich für anregende Diskussionen und wertvolle Hinweise zu besonderem Dank verpflichtet.

Bestimmung der Zerfallsenergie einiger leichter Elemente mit Zählrohr-Absorptionsmethoden

Von L. KOESTER

Aus dem Institut für Physik im Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg

(Z. Naturforsch. 9a, 104–114 [1954]; eingegangen am 21. Oktober 1953)

Mit methandurchströmten Proportionalzählrohren werden die Absorptionskurven von β -Spektren einiger leichter Elemente in Aluminium untersucht. Es ergibt sich ein Fortschritt in der erreichbaren Meßgenauigkeit zur Bestimmung der β -Grenzenergie. Bei Vorhandensein von γ -Strahlung wird aus dem Untergrund der Absorptionskurve die mittlere γ -Energie pro β -Zerfall erhalten. Mit dieser Methode wurde eine Anzahl leichter Isotope untersucht. Die Meßergebnisse zeigt die folgende Tabelle. Die Zerfallsenergien ergeben neue Gesichtspunkte für die Kernsystematik.

| Isotop | Halbwertszeit min | β -Energie MeV | γ -Energie pro β -Zerfall MeV | Zerfallsenergie Q MeV |
|------------------|----------------------|-------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------|
| F ¹⁷ | 66 (sec) | 1,76 | < 0,1 | 1,76 |
| Mg ²⁷ | 9,51 | zusammengesetzt | 0,88 | 2,68 |
| P ³⁰ | 2,55 | | < 0,1 | 3,23 |
| Sc ⁴⁹ | 57 | 2,0 | < 0,05 | 2,0 |
| V ⁴⁷ | 31,1 | 1,90 | < 0,06 | 1,90 |
| V ⁵² | 3,77 | 2,47 | 1,52 | 3,92 |
| Mn ⁵¹ | 45,2 | 2,16 | < 0,1 | 2,16 |
| Cu ⁶⁶ | 5,20 | 2,60 | 0,10 | 2,60 |
| Ga ⁶⁵ | 15 | 2,1 | < 0,3 | 2,1 |
| Ga ⁶⁸ | 68 | 1,90 | < 0,1 | 1,90 |

1. Ziel der Untersuchung

Die Zerfallsenergien radioaktiver Isotope sind wichtige experimentelle Daten zur Prüfung der Theorien des Aufbaus der Atomkerne. Außer den spektrometrischen Methoden, die sich mit der Aufklärung des Zerfallschemas radioaktiver Isotope be-

schäftigen, hat die Untersuchung mit Absorptionsmethoden in manchen Fällen Vorteile. Wegen ihrer Einfachheit kann sie auch bei kurzen Halbwertszeiten Anwendung finden. Sie verlangt nur geringe Präparatstärken und ist schließlich, wie in dieser Arbeit gezeigt wird, geeignet, die mittlere γ -Energie pro β -Zerfallsakt anzugeben. In einer früheren Ar-