

## 電解質溶液의 粘度係數의 測定과 濃度關係에 對한 考察

慶北大學校 文理大 化學科

司空烈·黃正儀

(1963. 12. 18 受理)

## A Study of the Viscosity of Some Electrolytic Solutions and Its Concentration Function

by

Yull Sakong and Jung-Euy Hwang

Kyung-Book University, Taegu, Kyung-Book

(Received on Nov. 18, 1963)

## ABSTRACT

The viscosities of strong electrolytic solutions, such as KCl, KI and NaI have been measured over a fairly wide range of concentration variation (from 0.00002 to 3.7M). It was hoped that a study of the data in the light of modern theories on solution might reveal new relation between viscosity and surface tension of electrolytic solution.

To secure more accurate measurements of viscosity and surface tension of the solutions, Ostwald viscometer was made with pyrex glass and modified the timing system for the transit of the meniscus with a new electronics system and with a pulse counter.

As the experimental data obtained were in good agreement with the Jones's values, Jones-Dole equations for the electrolytic solutions were deduced,

$$\eta_{KCl} = 1 + 0.0052\sqrt{c} - 0.01612c + 0.00808c^2 \quad \text{at } 30^\circ\text{C}$$

$$\eta_{KI} = 1 + 0.0220\sqrt{c} - 0.1290c + 0.02988c^2 \quad \text{at } 25^\circ\text{C}$$

$$\eta_{NaI} = 1 + 0.0240\sqrt{c} - 0.0640c + 0.03268c^2 \quad \text{at } 25^\circ\text{C}$$

Grüneisen effect appeared in the dilute solution, whereas anti-Grüneisen effect was found for the extremely dilute solution. No satisfactory interpretation for the variation of the viscosity with concentration can be found at the present.

電解質溶液의 粘度가 濃度の 函數임은 既知의 事實이나 全濃度에 걸쳐 잘 맞는 關係式은 아직 發見되지 沒었다. 表面張力 역시 이러한 關係가 있으나 完全한 式은 沒으며 이들은 모두 溶液內의 이온의 狀態에 基因하므로 表面張力과 粘度間에도 일정한 關係가 있을것으로 생각되는 바이다. 순수한 物質에 대한 關係式은 Silverman<sup>1)</sup>이 Batchinski 式과 MacLeod 式에서  $\eta_s = A/\eta + B$  式을 유도하여 實驗誤差 범위안에서 一致된다고 하였다. 그러나 電解質溶液에 있어서는 尙今 아무런 關係式도 沒으며 本人들은 이의 關係(實驗式)를 求하려고 했으나 아직 Jones<sup>2)</sup>들이 측정한 몇가지 鹽을 除外하고는 거의 모든 鹽溶液의 粘度나 表面張力의 精密한 값은 測定되지 沒았음으로 우선 여기서는 몇가지 鹽溶液의 粘度를 測定하였고 또 粘度係數와 濃度關係를 考察하였다.

## 結 論

粘度와 濃度關係에 대해서는 Poiseuille 을 위시하여 Sprung, Arrhenius, Grüneisen 들에 의해서 研究되어

왔고 Jones 들에 의해서 正確한 關係式이 만들어 졌다. 即 Arrhenius<sup>2)</sup>는  $\eta_r = A^C \dots \dots \textcircled{1}$  ( $\eta_r$ : Relative viscosity coefficient C: concentration of solution) 式으로  $\eta_r$ 가 濃

度增加에 따라 增加한다고 했으며 Gruneisen<sup>3)</sup> 은  $\eta_r = 1 + Aic + B(1-i)c + Cc^2 \dots \dots \dots$  (2) (A, B, C: constant, i: association degree of ions) 式으로 濃度式을 提案하였으나 濃度에 따라 變하는 i을 內包하는 式이라서 歡迎받지 못했다. 그後 G. Jones<sup>4)</sup> 과 그의 共同研究者들은 Debye-Hückel의 Ionic Attraction 說을 導入하여 Jones-Dole 式

$$\eta_r = 1 + A\sqrt{c} + Bc \text{ (in dilute range)} \dots \dots \dots (3)$$

$$\eta_r = 1 + A\sqrt{c} + Bc + Cc^2 \text{ (in wide conc. range)} \dots \dots \dots (4)$$

이란 Virial equation 을 導出했으며 實測值과 매우 一致하는 結果를 얻고 있다. 그러나 Virial equation 의 一般的 短點을 가지고 있으며 즉 A, B, C... 등의 係數를 求하는 것이 (理論的으로도 誘導可能) 難點이다. E. Irany<sup>5)</sup> 은 自己의 特유한 粘度 scale 을 定해서 濃度와 의 直線關係를 圖示했으나 그 scale 의 意義를 찾지 못하였다. 久米, 田中 兩氏<sup>7)</sup> 은 濃度項에 比濃度(濃度/飽和濃度)을 넣어서 比濃度和 粘度關係 사이의 直線關係의 成立함을 說明하려고 하였다. 이와 같이 많은 研究가 계속되어 왔으나 完全한 關係式이 없다는 것은 溶液의 粘度가 많은 因子들에 의해서 이루어져 있기 때문이라고 생각된다. 本報에서는 몇가지 鹽溶液의 粘度 係數를 새로운 計時法에 의한 Ostwald 式 粘度計를 使用하여 測定하고 測定值를 Jones 과 같은 形式의 Virial equation 으로 表示해서 그의 適用됨을 再檢討하였다. 특히 묽은 濃度범위에서는 只今까지 測定值가 報告된 바 없고 濃度曲線의 異狀現象을 發見하였다.

實驗裝置 및 試藥

試藥의 精製 및 溶液의 製法은 따로 報告한 表面張力測定에서와 같다. Ostwald 型 Viscometer 는 Jones 들이 使用한 것과 같은 型 (Fig 1) 을 Pyrex 유리로 만 들어 a, a' 와 b, b' 部에 白金線을 封入하여 計時計 (Chronograph) 에 連結하도록 하였고 e, e' 部分은 三方 cock (D) 를 단 유리판으로 接合(摺合)시켜 溶液의 蒸發을 防止하였다. 測定은 25±0.01°C 或은 30±0.01°C Thermostat 內의 眞鍮固定臺上에서 恒常垂直이 되게하여 測定하였다.

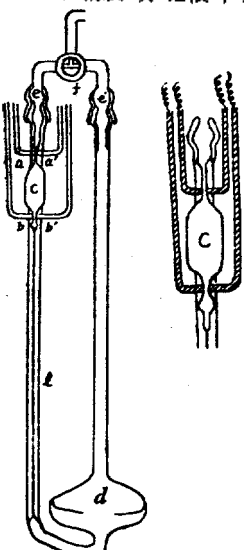


Fig 1. Ostwald viscometer.

a, a' 및 b, b'; 封入한白金線 c; 15ml 용기의 球部  
d; 35ml 용기의 貯液部 e, e'; 유리接合部(Grinding)  
f; 三方 cock l; 毛細管 (半徑 0.029cm, 길이 17cm)

流出時間 測定法

Jones 들<sup>4)</sup> 은 빛의 屈折現象을 利用한 光電池의 電電力을 利用하여 Relay 를 動作시켜서 이것을 spark timer 에 보내어 流出時間을 測定하여  $\frac{1}{100}$  sec. 內의 正確한 時間을 測定하였다. 本法에서는 Fig. 2 와 같이 a, a', b' 部分의 液面의 通過를 眞空管의 Grid 電壓을 變化시켜서 Anode current 의 變化로써 Relay 를 動作하게 하고 이것을 Pulse Counter 에 보내고 counter 의 入力를 500 c/s 의 發振器를 써서  $\frac{1}{500}$  sec 까지 記錄되는 Chronograph 을 使用하였다. 위의 Relay 回路圖를 Fig. 3 에 圖示하였다.

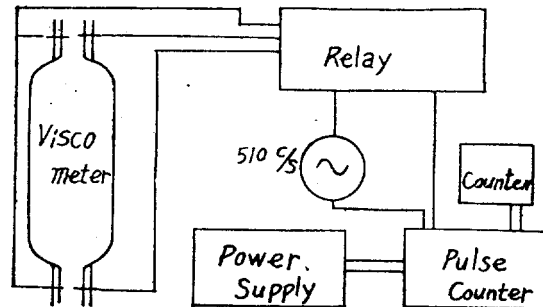


Fig 2. Chronograph circuit.

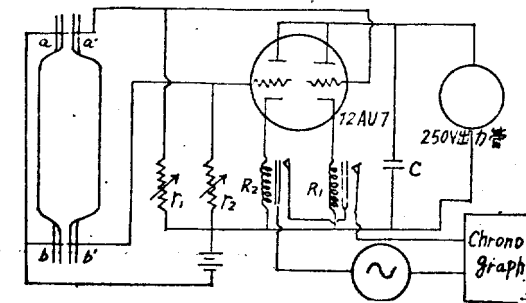


Fig 3. Relay circuit.

測定結果

本報에서는 KCl, KI 및 NaI 鹽의 水溶液에 對한 相對粘度係數(Relative Viscosity Coefficient)을 묽은 濃度 범위에 걸쳐서 測定하였다. Table 1, 2, 3 에 그 結果를 실었으며 KCl 은 30°C (夏期의 室溫關係로) 에서 測定하였고 다른 두 個 鹽은 25°C 에서 測定하였다. Table 4 의 Jones 值와 比較하려 했으나 溫度差異의 困難이 있다. 그러나 濃度關係를 比較하는 데는 도움이 될까 하여 실어 두었다.

Table 1. Relative viscosity coeff. of KCl at 30°C.

concn, <i>c</i> (mole/l)	density, <i>d<sub>c</sub></i> (g/ml)	time, <i>t</i> (sec)	$\eta_r \left( \frac{d_c t_c}{d_0 t_0} \right)$	$\eta_r - 1 / \sqrt{c}$	$\Delta n$ <i>obs. - calc.</i>
0.000014	0.995679	304.26	1.00033	+0.08868	+0.000014
.000028	.995679	304.14	0.99994	-0.00113	-0.000082
.000056	.995682	304.10	0.99979	-0.02807	-0.000240
.000112	.995685	304.05	0.99983	-0.01608	-0.000223
.000224	.995691	304.60	1.00143	+0.10114	+0.000702
.000450	.995701	304.45	1.00073	+0.03440	+0.000627
.000901	.995766	304.28	1.00103	+0.03430	+0.000859
.001804	.995776	304.45	1.00106	+0.02498	+0.000862
.003611	.995843	303.56	0.99819	-0.03014	-0.002068
.007235	.995974	303.29	0.99743	-0.03026	-0.002899
.014497	.996292	303.62	0.99891	-0.00913	-0.001482
.029046	.996965	303.25	0.99831	-0.00993	-0.002118
.058199	.998126	302.46	0.99687	-0.01298	-0.003375
.116610	1.000589	301.76	0.99702	-0.00873	-0.002987
.233645	1.000610	300.81	0.99389	-0.01264	-0.005105
.468143	1.015198	298.69	1.00123	+0.00178	+0.003462
.937994	1.034935	294.16	1.00524	+0.00541	-0.000224
1.879410	1.071352	287.00	1.01531	+0.01116	+0.009933
3.765660	1.142690	288.90	1.09007	+0.04680	+0.026140
0 (H <sub>2</sub> O)	0.995679	304.30	1.00060	—	—

Table 2. Relative viscosity coeff. of KI at 25°C.

concn, <i>c</i> (mole/l)	density, <i>d<sub>c</sub></i> (g/ml)	time, <i>t</i> (sec)	$\eta_r \left( \frac{d_c t_c}{d_0 t_0} \right)$	$\frac{\eta_r - 1}{\sqrt{c}}$	$\Delta n$ <i>obs - calc</i>
0.000028	0.997128	339.39	1.00095	+0.17944	+0.00084
.000056	.997131	339.59	1.00078	+0.10375	+0.00062
.000118	.997143	339.53	1.00133	+0.12269	+0.00130
.000224	.997177	339.71	1.00099	+0.06694	+0.00068
.000449	.997192	339.51	0.99958	-0.02007	-0.00083
.000899	.997223	339.51	1.00094	+0.03138	+0.00039
.001800	.997329	339.56	1.00098	+0.02104	-0.00010
.003610	.997634	339.54	1.00075	+0.01256	+0.00046
.007233	.997725	339.46	1.00114	+0.01338	-0.00019
.014492	.998942	339.46	1.00021	+0.00177	-0.00058
.029037	1.000548	338.73	1.00088	+0.00478	+0.00055
.058180	1.004258	378.40	0.99813	-0.00777	+0.00022
.116574	1.011155	336.23	0.99290	-0.02083	+0.00002
.233574	1.025253	332.19	0.98489	-0.03170	-0.00011
.935845	1.178091	324.98	1.00390	+0.00406	+0.07616
3.74956	1.485869	323.28	0.97901	-0.01084	0.00000
0	0.997074	339.591	1.00000	—	—

Table 3. Relative viscosity coeff of NaI at 25°C.

concn, c (mole/l)	density, $d_r$ (g/ml)	time, t (sec)	$\eta_r \left( \frac{d_r t}{d_0 t_0} \right)$	$\frac{\eta_r - 1}{\sqrt{c}}$	$\Delta n$ obs.-calc.
0.000116	0.997083	339.95	1.00020	+0.01884	-0.00006
.000234	.997112	339.93	1.00018	+0.01109	-0.00019
.000468	.997118	339.97	1.00029	+0.01370	-0.00019
.000936	.997179	339.73	0.99967	-0.10755	-0.00386
.001875	.997233	339.79	0.99990	-0.00233	-0.00102
.003757	.997556	339.92	1.00064	+0.01041	-0.00056
.007528	.997940	339.72	1.00041	+0.00469	-0.00119
.015083	.998882	339.45	1.00054	+0.00439	-0.02313
.030222	1.000712	339.21	1.00165	+0.00950	+0.00192
.060554	1.004252	338.63	1.00319	+0.01297	+0.00104
.242621	1.025221	332.46	1.05789	+0.11754	+0.05892
.972098	1.178433	314.13	1.09233	+0.09365	+0.09000
3.890848	1.433815	315.09	1.33314	+0.16889	+0.06140
0	.997074	339.88	1.00000	—	—

Table 4. Relative viscosity coeff of KCl and sucrose at 25°C.

concn, c (mole/l)	viscosity $\eta_{obs.}$	$\Delta n$ obs.-calc.	concn, c (mole/l)	viscosity $\eta_{obs.}$	$\Delta n$ obs.-calc.
0.002001	1.00019	-0.00002	0.000200	1.00009	+0.00011
.005000	1.00030	+0.00000	.000500	1.00044	+0.00000
.010000	1.00040	+0.00002	.001000	1.00091	+0.00003
.20041	1.00044	-0.00002	.002000	1.00173	-0.00007
.035072	1.00049	+0.00001	.005000	1.00438	-0.00001
.050103	1.00045	-0.00001	.01000	1.00874	-0.00005
.075154	1.00039	+0.00002	.02000	1.01760	+0.00003
.100205	1.00025	+0.00001			
.150309	0.99994	+0.00003			
.200411	0.99951	-0.00001			
.498450	0.99760	—			
.999718	0.99702	—			
2.011510	1.00773	—			
2.962076	1.03211	—			

\* Jones 值<sup>(10)</sup>

Table 中の  $\eta_r$  은  $\left( \frac{d_r t}{d_0 t_0} \right)$  로써 Relative viscosity coefficient 이고  $\eta_r - 1/\sqrt{c}$  項은 Jones 式의 2 項까지의 成立與否를 보기 위한 項으로서 그 變化가 甚하여 2 項만으로 나타낼 수 없음을 表示하며 Jones 式의 A 項에 該當 (Sucrose 와 같이 2 項만으로 表示될 때) 한다.  $\Delta n$  값은 4 項까지 考慮한 式에서 求한 값 (Computed value) 와 實測值 (observed value) 의 差異를 나타낸 것이다. 濃度에 따른 變化를 쉽게 나타내기 위하여 Fig. 4 에  $\eta_r \sim c$  關係圖을 表示하였으며 Fig. 5 은 圖은 部分만을 擴大시켜 그린 것이다.

## 考 察

Table 나 Figure 를 통해서 明示된 바와 같이  $\eta_r$  은 濃度의 函數關係가 있으나 單純한 關係가 아니라 것을 알 수 있고 全體曲線이  $\eta_r = 1$  을 上下하여 振動曲線을 그리고 濃度가 增加함에 따라 그의 振幅이 커지는 것 과 같은 變化를 表示하고 있다. Jones 들은 그의 實驗值을 利用하여 다음과 같은 實驗式을 定하고 式에서 求한 값과 그들의 實測值와 좋은 一致를 가져 온다고 報告<sup>(5)</sup> 하고 있으며

$$\eta_{KCl} = 1 + 0.0052\sqrt{c} - 0.0140c \text{ (dilute range) at } 25^\circ\text{C}$$

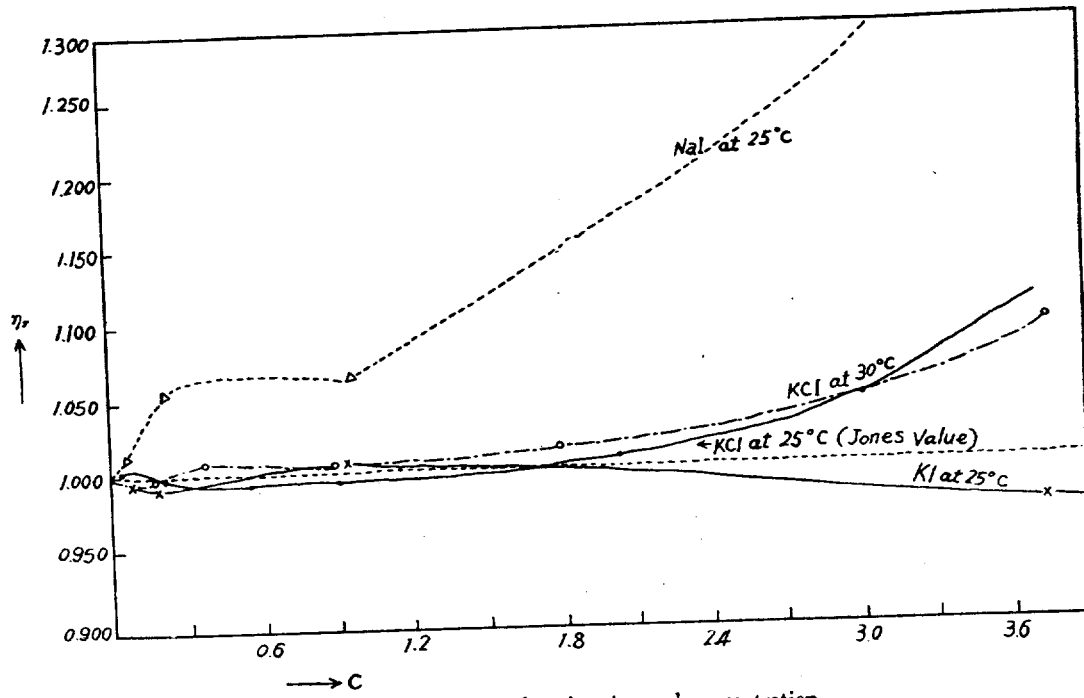


Fig 4. Relation between the viscosity and concentration.

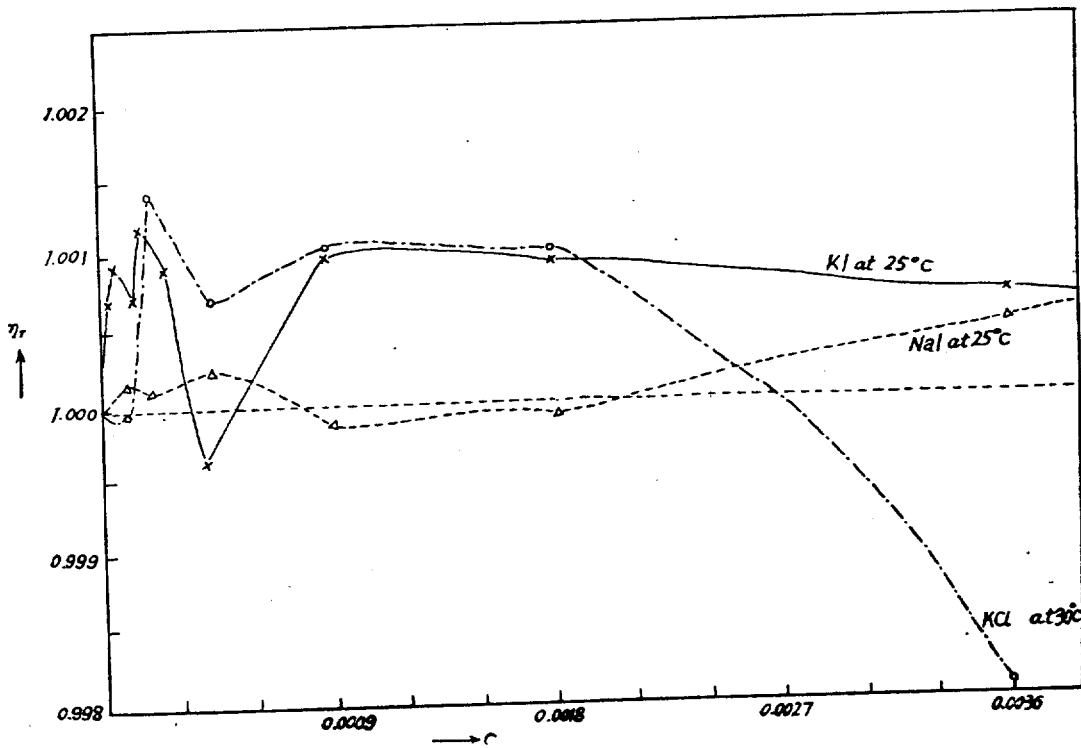


Fig 5. Relation between the viscosity and concentration.

$\eta_{KCl} = 1 + 0.0052\sqrt{c} - 0.01612c + 0.00808c^2$  (wide range) at 25°C

$\eta_{sucrose} = 1 + 0.8786c$  at 25°C

특히 Sucrose 은  $\eta_r - c$  사이에 直線關係가 成立하는 한 例이다 (non-electrolyte).

本實驗值로서 Jones 式과 같은 型의 式을 만들어 보면 그 係數에는 差異가 있으나 (溫度差가 있으나) 式의 值와 實測值 사이에 1% 以內에서 一致하는 式들을 다음과 같이 表示할 수 있다.

$\eta_{KCl} = 1 + 0.0052\sqrt{c} - 0.01612c + 0.00808c^2$  at 30°C

$\eta_{KI} = 1 + 0.0220\sqrt{c} - 0.1290c + 0.02988c^2$  at 25°C

$\eta_{NaI} = 1 + 0.0240\sqrt{c} - 0.0640c + 0.03268c^2$  at 25°C

물은 濃度部分의 Grüneisen effect<sup>12)</sup>은 여기에서도 나타난다. 그러나 아주 묽은 部分에서는 오히려 反 Grüneisen effect 가 나타난다는 것을 發見하였다. 즉 물은 濃度部에서  $\eta_r$ 는 1 보다 작으며 曲線이 濃度增加에 따라 下降하여 極少點을 지나 다시 上昇한다고 하는 Grüneisen effect 가 나타난다. 그러나 아주 묽은 部分에서는 오히려  $\eta_r$ 가 1 보다 크고 曲線은 上昇하였다가 다시 下降하고 있다. 이 現象은 아직 完全히 說明할 수 없으며 다음 機會에 研究하고자 한다. 다만  $\eta_r$ 가 濃度의 冪數의 項으로 表示됨은 混合溶液의 Eyring 의 粘度 式  $\eta = \sum \frac{x_i \beta_i}{\alpha_i} \cdot \frac{\sinh^{-1} \beta_i S}{\beta_i S}$  式의  $\beta_i S$  와 濃度 사이에 어떤

關係가 있음을 意味하는 것이 아닌가 生覺된다.

#### Reference

- 1) D. Silverman and W. E. Roseveare, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 4460 (1962).
- 2) S. Arrhenius, *Z. Physik. Chem.*, **1**, 285 (1887).
- 3) E. Grüneisen, *Wiss. Abhandl. Physik. Tech. Reichsanstalt.* **4**, 151 237 (1905).
- 4) G. Jones and M. Doles, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 2950 (1929).
- 5) G. Jones and S. K. Talley, *ibid.*, **55**, 624 (1933).
- 6) E. P. Irany, *ibid.*, **60**, 2106 (1938); **61**, 1735 (1939); **63**, 2611 (1942).
- 7) 久米, 田中, 日化, **81**, 535 (1960); **82**, 142 (1961).
- 8) G. Jones and H. J. Fornwalt, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1683 (1938).
- 9) G. Jones and H. J. Fornwalt, *ibid.*, **67**, 1343 (1946).
- 10) G. Jones and S. K. Talley, *ibid.*, **55**, 4124 (1933).
- 11) H. Falkenhagen, *physik. Z.*, **32**, 365, 745 (1931).  
H. Falkenhagen and E. L. Vernon, *ibid.*, **33**, 140 (1932); *phil. Mag.*, **14**, 537 (1932).
- 12) K. Schneider, "Dissertation" Rostock 1910; T. R. Merton, *J. Chem. Soc.*, **97**, 2454 (1910).