

Die Oberflächenspannungscorrection des Capillarviscosimeters. II

CARL DRUCKER

Physikalisch-Chemisches Institut, Uppsala, Schweden

Die Gestalt des oberen Gefässes eines Capillarviscosimeters verursacht bekanntlich, dass bei jeder Höhenlage ein von der Oberflächenspannung der untersuchten Flüssigkeit abhängiger, ständig variirender Zug nach oben tritt, welcher dem Auslaufdrucke entgegenwirkt. Für die dadurch bedingte Correction gab Applebey¹ eine Näherungsformel an. Es wurde dann vor einigen Jahren² versucht, die Correction direct experimentell dadurch zu bestimmen, dass relative — auf die einer Standardflüssigkeit bezogene — Auslaufzeiten sowohl für den Totalauslauf des Instrumentes gemessen wurden (z_i) wie für den Auslauf des rein cylindrisch gestalteten mittleren Teiles (z_m), für welchen sie, wenn die Radien r_o und r_u beider Schenkel gleichgross sind, den Wert Null annimmt. Das Verhältnis $z_m : z_i$ ist dann der Correctionsfactor für die totale relative Auslaufzeit.

Eine nähere Betrachtung ergibt jedoch, dass bei diesem Verfahren noch eine zweite Correction angebracht werden muss, die als »Verdrängungscorrection« bezeichnet werden möge und die selbst im Falle $r_o = r_u$ von Null verschieden ist.

DIE VERDRÄNGUNGSCORRECTION

Wenn in die communicirenden Rohre des Viscosimeters mit den Radien r_o und $r_u > r_o$ ein bestimmtes Volumen v der Standardflüssigkeit (Wasser) von der Capillaritätsconstanten a^2 eingefüllt ist und der untere Meniscusrand im oberen Gefässe bei A, im unteren bei B steht, so ist bekanntlich die wahre Druckhöhe an dieser Stelle nicht gleich dem Abstände H_o zwischen diesen beiden Linien, sondern

$$H = H_o - a^2 \left(\frac{1}{r_o} - \frac{1}{r_u} \right) = H_o \left[1 - \frac{a^2}{H_o} \left(\frac{1}{r_o} - \frac{1}{r_u} \right) \right] = H_o (1 - \lambda_1) \quad (1)$$

Ersetzt man die Flüssigkeit durch eine andere mit der Capillaritätsconstanten $\alpha'^2 < \alpha^2$ und stellt den Meniscus wieder auf A ein, so geht die Druckhöhe über in

$$H' = H_0 - \alpha'^2 \left(\frac{1}{r_o} - \frac{1}{r_u} \right) = H_0 \left[1 - \frac{\alpha'^2}{H_0} \left(\frac{1}{r_o} - \frac{1}{r_u} \right) \right] = H_0 (1 - \lambda'_1) \quad (1a)$$

und die Combination beider Formeln ergibt die Applebeysche Correction.

Zugleich aber haben sich die »mittleren Höhen« — Volumen durch Querschnitt — der Menisken geändert, auf der einen Seite von μ_o in $\mu_o' < \mu_o$, auf der anderen von μ_u in $\mu_u' < \mu_u$, und es ist infolge dessen ein Teil des constanten Volumens v von der einen Seite nach der anderen verdrängt worden. Dadurch hat die Druckhöhe eine weitere Verkleinerung um

$$(\mu_o - \mu_o') - (\mu_u - \mu_u') + (\mu_o - \mu_o') \frac{r_o^2}{r_u^2}$$

erfahren und beträgt nun

$$H' = H_0 - \alpha'^2 \left(\frac{1}{r_o} - \frac{1}{r_u} \right) - \left[(\mu_o - \mu_o') \left(1 + \frac{r_o^2}{r_u^2} \right) - (\mu_u - \mu_u') \right] \quad (1b)$$

Sind beide Gefässe durchweg cylindrisch, d. h. ist sowohl r_o wie r_u constant, so hat man die gemessene relative — auf die der Standardflüssigkeit bezogene — Auslaufzeit mit

$$\frac{H'}{H} = \frac{1 - \frac{\alpha'^2}{H_0} \left(\frac{1}{r_o} - \frac{1}{r_u} \right) - \frac{1}{H_0} \left[(\mu_o - \mu_o') \left(1 + \frac{r_o^2}{r_u^2} \right) - (\mu_u - \mu_u') \right]}{1 - \frac{\alpha^2}{H_0} \left(\frac{1}{r_o} - \frac{1}{r_u} \right)} = \frac{1 - \lambda'_1 - \lambda_2}{1 - \lambda_1}$$

zu multipliciren, wählt man aber, wie früher ² geschehen, $r_o = r_u$, so reducirt sich diese Formel auf

$$\frac{H'}{H} = 1 - \lambda_2 = 1 - \frac{1}{H_0} (\mu_o - \mu_o') \quad (2a)$$

da dann λ_1 und λ'_1 wegfallen und $\mu_o = \mu_u$ wird.

Statt der im cylindrischen Teile eines solchen Instrumentes gefundenen relativen Auslaufzeit z_m ist deshalb $z'_m = z_m (1 - \lambda_2)$ als wahrer Wert anzusetzen, und will man einen Correctionsfactor für die gemessene Relativzeit des Totalauslaufes einführen, so beträgt dieser nicht, wie früher angegeben, $F = z_m : z_i$ sondern $F' = z'_m : z_i$.

Diese Correctionsgrößen können die Größenordnung von einigen Tausendsteln erreichen und müssen also bei Präzisionsmessungen in Betracht gezogen werden, wie aus dem folgenden Zahlenbeispiele hervorgeht.

VERSUCHSERGEBNISSE

In einem Viscosimeter (XI) mit den Radien $r_o = r_u = 5,01$ mm — r_o gilt für den cylindrischen Mittelteil — der mittleren Druckhöhe $H_o = 187$ mm des Mittelteiles und möglichst kurzen conischen Teilen, dessen Wasserzeiten bei $20,3^\circ$ im cylindrischen Teile $t_m = 1929,6$ sec und bei Totalauslauf $t = 2336,5$ sec betragen, wurden ausser Wasser (W, $a^2 = 14,70$) eine Dichloressigsäurelösung (D, $a^2 = 11,66$), *o*-Xylol (X, $a^2 = 6,95$) und Äthylenbromid (Ä, $a^2 = 3,82$) untersucht. Es ergaben sich die relativen Zeiten z_m und z_i . Aus den mittleren Meniscushöhen (Berechnung s. 3) μ_o in mm folgte λ_2 nach Formel (2a) und weiter damit die corrigirte Relativzeit z'_m .

Tabelle 1. Correctionsfactoren F und F' für Viscosimeter XI.

	z_m	z_i	μ_o	λ_2	z'_m	F	F'
W	—	—	0,986	—	—	—	—
D	1,1327	1,1318	0,915	0,00038	1,1322	1,0008	1,0004
X	0,8620	0,8594	0,744	0,00130	0,8609	1,0030	1,0016
Ä	0,8037	0,7994	0,528	0,00246	0,8017	1,0053	1,0029

$F' - 1$ ist also nur etwa halb so gross wie $F - 1$ und bei diesem Instrumente überhaupt sehr klein, was jedenfalls auf die besonders niedrige Form der conischen Teile zurückzuführen ist. Bei solcher Bauart des Apparates wird man selbst für Präzisionsmessungen oft auf Correction der relativen Totalauslaufzeit verzichten dürfen, wenn die relative Steighöhe ($h = a'^2 : a^2$) nicht kleiner ist als etwa 0,95, d. h. wenn es sich um den Vergleich einer verdünnten Lösung eines schwach capillaractiven Stoffes mit ihrem Lösungsmittel handelt (s. auch Drucker²).

In anderen Fällen wird dies nicht zulässig sein, besonders wenn die Radien stark verschieden sind, also die allgemeine Formel (2) angewendet werden muss. Es seien dafür einige Beispiele angeführt.

Ein Viscosimeter (XIV) mit cylindrischen Gefässen, jedoch stark verschiedenen Radien $r_o = 4,01$ und $r_u = 11,4$ mm, der mittleren Druckhöhe $H_0 = 176$ mm des Mittelteiles und einer Totalauslaufzeit des Wassers von etwa 1100 sec bei 25° gab die in Tabelle 2 verzeichneten Werte z_m und z_t . Aus μ_o und μ_u (s. o.) folgten die Correctionsterme λ_1 und λ_2 . Wegen der Verschiedenheit der Radien ist hier λ_1 nicht gleich Null, sondern sehr gross, und λ_2 wird im Gegensatze zu oben negativ. Ferner wird z'_m grösser als z_m statt kleiner, und die wahren Correctionsfactoren F' des Totalauslaufes erhalten viel grössere Werte als im Falle $r_o = r_u$.

Tabelle 2. Correctionsfactoren F und F' für Viscosimeter XIV.

	z_m	z_t	μ_o	μ_u	λ_1	λ_2	z'_m	F	F'
W	—	—	0,898	0,908	0,0134	—	—	—	—
X	0,8988	0,8963	0,715	0,584	0,0063	0,0007	0,9058	1,0029	1,0106
Ä	0,8268	0,8256	0,540	0,411	0,0035	0,0005	0,8355	1,0015	1,0120

Daraus folgt, dass für Präzisionsbestimmungen der Fall $r_o < r_u$ möglichst vermieden werden soll.

Für einige andere Viscosimeter sind in Tabelle 3 die Factoren F' verzeichnet, wie sie sich aus der Totalauslaufzeit und dem an dem Instrumente XI gefundenen Werte z'_m bei $20,3^\circ$ (s. o.) ergaben. XIV ist bereits beschrieben, III hatte im cylindrischen Mittelteile $r_o = r_u = 6,00$ mm; die beiden anderen hatten die gewöhnliche Form mit zwei ungleich grossen Kugeln.

Tabelle 3. Correctionsfactoren der Totalauslaufzeiten von Viscosimetern verschiedener Construction.

	III	XIV	II	I
D	1,0010	—	1,002	1,004
X	1,0030	1,0090	1,005	1,007
Ä	1,0050	1,0136	1,009	1,013

Tabelle 4. Wahre relative Auslaufzeiten z'_m für drei Normalinstrumente.

	X	XI	18	Mittel
D	1,1333	1,1322	1,1329	1,1326
X	0,8615	0,8609	0,8602	0,8609
Ä	0,8017	0,8017	0,8008	0,8015

Das Instrument mit der günstigsten Form (III) zeigt die kleinsten Werte für F' .

Um nun zu prüfen, ob die corrigirten relativen Auslaufzeiten z'_m wirklich die richtigen Werte sind, bestimmt man sie am besten an mehreren Instrumen-

ten ähnlicher Bauart aber ungleicher Dimensionen. Deshalb wurde die oben für das Viscosimeter XI beschriebene Messungsserie noch an einigen anderen durchgeführt; Nr X mit $r_o = r_u = 5,01$ mm und $H_o = 165$ mm und Nr 18 mit $r_o = r_u = 4,20$ mm und $H_o = 158$ mm. In Tabelle 4 sind die Werte z'_m zusammengestellt.

Dä Nr XI etwas genauer arbeitete als die beiden anderen Rohre, so wurde es bei der Bildung des Mittelwertes mit doppeltem Gewichte in Rechnung gesetzt. Die Abweichungen erreichen nicht 1 Promille und werden sich in Zukunft noch vermindern lassen.

Auf diese Weise können also die wahren relativen Auslaufzeiten einer geeignet gewählten Serie von Flüssigkeiten ermittelt werden. Bestimmt man dann an denselben Flüssigkeiten die relativen Totalauslaufzeiten eines beliebigen anderen Instrumentes, so erhält man die für dieses einzuführenden Correctionsfactoren.

DIE VERHÄLTNISSSE IN DEN ÜBERGANGSTEILEN

Die Verschiedenheit der mittleren Meniscushöhen, welche den Formeln (1) und (2) zu Grunde liegt, bildet auch die Hauptursache dafür, dass die relativen Zeiten z_o und z_u der conischen Teile des Viscosimeters von der im cylindrischen Teile gefundenen relativen Zeit z_m (resp. dem corrigirten Werte z'_m) stark abweichen.

Während der Cylinderteil von allen Flüssigkeiten stets das gleiche Volumen v_m aufnimmt, gilt für den oberen Conus v_o bei Wasser, dagegen bei anderen Stoffen $v'_o = v_o + (\mu - \mu') \pi r^2$, worin r den Cylinderradius bedeutet, und für den unteren v_u resp. $v'_u = v_u - (\mu - \mu') \pi r^2$, oder

$$\frac{v'_o}{v_o} = 1 + \frac{(\mu - \mu') \pi r^2}{v_o} = 1 + \xi_o, \quad \frac{v'_u}{v_u} = 1 - \frac{(\mu - \mu') \pi r^2}{v_u} = 1 - \xi_u \quad (3)$$

Fasst man alle constanten Grössen der Viscositätsgleichung in einen Factor A zusammen, so gilt im Cylinderteil für die kinematische Viscosität des Wassers

$$\frac{\eta}{s} \cdot A = \frac{1}{v_m} \cdot H_m \cdot t_m$$

und für eine andere Flüssigkeit

$$\frac{\eta'}{s'} \cdot A = \frac{1}{v_m} H'_m \cdot t'_m$$

wonach

(s. oben)

$$\frac{\eta'}{s'/s} = \frac{H'_m}{H_m} \cdot \frac{t'_m}{t_m} = z'_m$$

Für die beiden conischen Teile ist dagegen zu schreiben

$$\frac{\eta'}{s'/s} = \frac{1}{1 + \xi_o} \cdot \frac{H'_o \cdot t'_o}{H_o \cdot t_o} = \frac{1}{1 - \xi_u} \cdot \frac{H'_u}{H_u} \cdot \frac{t'_u}{t_u}$$

so dass aus der folgenden Doppelbeziehung

$$z'_m = \frac{z_o}{1 + \xi_o} \cdot \frac{H'_o}{H_o} = \frac{z_u}{1 - \xi_u} \cdot \frac{H'_u}{H_u} \quad (4)$$

die dem oben berechneten Factor H'_m/H_m des mittleren Teiles entsprechenden Verhältnisse H'_o/H_o und H'_u/H_u berechnet werden können, welche die Capillaritäts correctionen dieser beiden Teile in der Form eines Druckhöhenverhältnisses darstellen.

Eine solche Berechnung für das Instrument XI (vgl. Tabelle 5) sei hier beigefügt.

Tabelle 5. Volumencorrection der conischen Teile (Instrument XI).

$$v_o = 429 \text{ mm}^3 \quad v_m = 3186 \text{ mm}^3 \quad v_u = 240 \text{ mm}^3$$

	t_o	t_u	z_o	z_u	z_m	μ	$1 + \xi_o$	$1 - \xi_u$	$\frac{H'_o}{H_o}$	$\frac{H'_u}{H_u}$
W	206,2	200,5	—	—	—	0,986	—	—	—	—
D	238,4	220,2	1,156	1,097	1,1322	0,915	1,013	0,977	0,992	1,009
X	187,5	157,0	0,909	0,783	0,8609	0,744	1,044	0,921	0,988	1,012
Ä	181,7	135,7	0,881	0,677	0,8017	0,528	1,084	0,850	0,987	1,006

Die Werte der beiden letzten Columnen liegen erwartungsgemäss sehr nahe bei 1. Man könnte sie auch nach Gl. (2) unabhängig gewinnen, doch wären dazu willkürliche Annahmen über »mittlere Radien« der conischen Teile erforderlich, so dass eine solche Rechnung bedeutungslos wäre.

Mit anderen Instrumenten ergab sich qualitativ dasselbe Resultat.

ZUSAMMENFASSUNG

Das in einer früheren Untersuchung befolgte Verfahren zur Ermittlung wahrer relativer Auslaufzeiten von Capillarviscosimetern wurde durch Ein-

führung einer oft geringfügigen aber theoretisch notwendigen Correction verbessert.

Auf Grund der so an Präcisionsinstrumenten gefundenen Zahlenwerte können die nicht selten beträchtlichen Correcturen bestimmt werden, welche an den Totalauslaufzeiten beliebiger für laufende Arbeit verwendeter Viscosimeter anzubringen sind.

LITTERATUR

1. Applebey, M. P. *J. Chem. Soc.* **97** (1910) 2000.
2. Drucker, C. *Arkiv Kemi, Mineral. Geol. A* **22** (1946) Nr 20.
3. Drucker, C. *The Svedberg* (1945) S. 94.

Eingegangen am 18. Oktober 1948.