

Form und Volumen von Flüssigkeitsmenisken

CARL DRUCKER

Physikalisch-Chemisches Institut, Uppsala, Schweden

Die Frage, welche Form ein Flüssigkeitsmeniskus in einem cylindrischen Rohr annimmt, gehört zu den alten Problemen der Kapillaritätstheorie. Ihre Lösung wird durch den Umstand erschwert, dass für die Integration der allgemeinen Differentialgleichung (s. unten) eine weitere Relation erforderlich ist, welche nicht aus der Theorie selbst folgt und deshalb auf anderem Wege gewonnen werden muss.

Steigt eine benetzende Flüssigkeit in einem vertikalen Rohr vom Radius R auf, so hängt die Form des gebildeten Meniskus von R und der Kapillaritätskonstanten * a^2 der Flüssigkeit ab. Sein meridionaler Vertikalschnitt ist in Fig. 1 dargestellt, wo CA seine horizontale Tangentebene ist und die Strecke AB — die Randlinienhöhe — in der Rohrwand liegt und mit H bezeichnet werden soll. Der Meniskus tangiert AB vertikal in B und AC im Symmetriecentrum C . Eine Vertikale von einem Punkte P schneidet CA in P' . Wird die Ordinate PP' mit y , die Abscisse CP' mit x und der Winkel zwischen CA und der Tangenten in P mit φ bezeichnet, so gilt

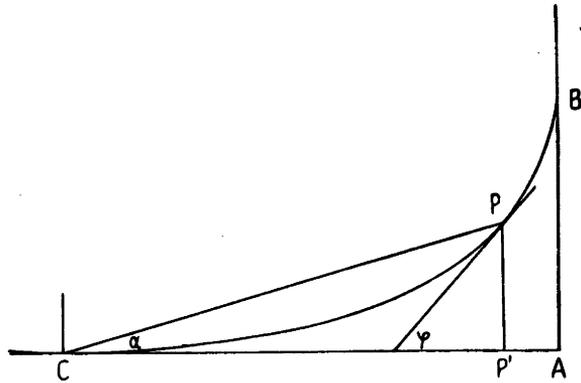
$$\tan \varphi = \frac{dy}{dx} \quad (1)$$

Gemäss den Grundformeln der Kapillaritätstheorie ist dann

$$\frac{2}{a^2} [h + y] = \frac{1}{x} \frac{d}{dx} \cdot \left[\frac{x}{\sqrt{1 + \left(\frac{dx}{dy}\right)^2}} \right] = \frac{1}{x} \frac{d}{dx} [x \cdot \sin \varphi] \quad (2)$$

* Definitionsgemäss ist $a^2 = 2 \cdot \gamma/s$ die korrigierte Steighöhe in einem Rohr vom Radius 1 mm, wenn γ die Oberflächenspannung und s das spezifische Gewicht bedeuten.

Fig. 1. Meridionalschnitt eines Meniskus. CA Berührungsebene, AB Rohrwand.



oder nach Integration

$$x \cdot \sin \varphi = h \cdot \frac{x^2}{a^2} + \frac{u}{\pi a^2} \tag{2a}$$

h ist die Höhe der Flüssigkeitssäule zwischen dem Nullniveau und CA und u dasjenige Volumen

$$u = 2\pi \int_{0,0}^{x=R, y=H} y \cdot x \cdot dx \tag{3}$$

welches entsteht, wenn die Fläche CP'P unter der Meniskuskurve um die Symmetrieaxe rotiert.

Man hat lange nach einer allgemeinen Beziehung zwischen x und y gesucht, welche gestatten würde die Gleichungen (2) und (3) zu integrieren. In Ermangelung einer solchen hat man sich bisher mit Näherungsformeln begnügen müssen, welche zu recht verwickelten Ausdrücken führen.

Es ist daher hier versucht worden, den entgegengesetzten Weg einzuschlagen, d. h. auf Grund der vorliegenden Versuchsergebnisse eine empirische Formel zu gewinnen.

TOTALVOLUMEN UND MITTLERE HÖHE DES MENISKUS

Bezeichnet man das Gesamtvolumen des Meniskus (in mm³), welches experimentell bestimmt werden kann, mit V , so ist die zugehörige »mittlere Höhe«

$$\mu = \frac{V}{\pi \cdot R^2} \tag{4}$$

und es folgt aus der Definition

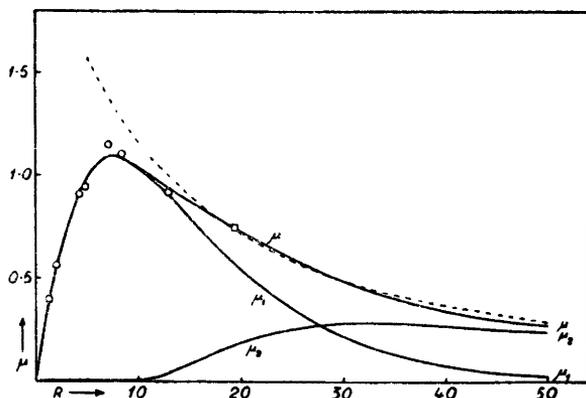


Fig. 2. Mittlere Höhe von Wasser menisken bei 10° für Radien bis zu 50 mm. μ_1 , μ_2 und μ berechnet nach Formel (6^a), die gestrichelte Linie nach Verschaffelt. Kreise nach Winkler, Quadrat nach Th. W. Richards.

$$\frac{a^2}{R} = h + \mu \quad (5)$$

Vor einigen Jahren¹ wurde gezeigt, dass die bisher experimentell gefundenen Werte von μ dem Ausdruck

$$\mu = \frac{R}{3} \cdot e^{\frac{\mu - R}{2a}} \quad (6)$$

folgen, sofern R nicht grösser ist als etwa 10 mm. Übersteigt es diesen Betrag, so gilt die nachstehende Beziehung² (2)

$$\mu = \mu_1 + \mu_2 = \frac{R}{3} \cdot e^{\frac{\mu - R}{2a}} + \frac{a^2}{R} \cdot e^{\frac{a^2}{R} \cdot \frac{3\pi^2}{3\mu - R}} \quad (6a)$$

Als Beispiel für diese beiden Ausdrücke sei hier ein Diagramm angeführt, das sich auf Wasser bei 20° bezieht. Die direkt gefundenen Werte von μ wurden teils von Winkler bestimmt³ (Kreise) teils von Richards⁴ (Quadrat). Im Gebiete bis $R \approx 10$ genügt Formel (6) für μ_1 , während dort μ_2 vernachlässigt werden darf. Bei grösseren Radien fällt μ_1 merklich zu klein aus, wogegen die Summe μ sich dem experimentellen Verlaufe, soweit er bekannt ist, gut anschliesst und schliesslich in die gestrichelte Linie * über-

* Diese wurde berechnet mittels der von Verschaffelt⁶ abgeleiteten Formel für sehr grosse Radien

$$h = \frac{a}{\sqrt{2}} \cdot 0,924 \cdot \sqrt{\frac{2\pi \cdot R \cdot \sqrt{2}}{a}} \cdot e^{-\frac{R\sqrt{2}}{a}}$$

geht, welche gegen den theoretischen Grenzwert $\mu = \frac{a^2}{R} = 0$ verläuft. Der Fehler von μ dürfte etwa 0,02 mm nicht übersteigen. Da die Formel (6a) hiernach als ausreichend bestätigt gelten darf, soll sie den folgenden Berechnungen zu Grunde gelegt werden.

RANDLINIENHÖHE DES MENISKUS

Verschaffelt und van der Noot⁵ haben die Endordinate H (s. Fig. 1) bei etwa 10° für Radien zwischen 1 und 15 mm an vier Flüssigkeiten: Wasser, Benzol, Äther und Schwefelkohlenstoff mikrometrisch bestimmt. Da diese wichtigen Ergebnisse nicht allgemein bekannt zu sein scheinen, werden sie unten ausführlich wiedergegeben.

Sie lassen sich mit guter Näherung darstellen durch

$$H = a \left(1 - e^{-\frac{R}{a} \cdot Q} \right) \tag{7}$$

wo

$$Q = e^{\frac{H}{a} \cdot e^{-\frac{R}{2H}}} \tag{7a}$$

In Tabelle 1 ist der exponentielle Faktor Q mit angeführt worden, um eine Vorstellung seines Verlaufes und seines Einflusses auf H zu geben. Er steigt in allen Fällen von 1 bis zu einem Maximum und fällt danach wieder auf 1. Formel (7) ergibt $H = 0$ für $R = 0$ und $H = a$ für $R = \infty$.

Tabelle 1. Randlinienhöhen der Menisken. H_f gefunden, H_b berechnet nach Formel (7).
a: Wasser, b: Benzol, c: Äther, d: Schwefelkohlenstoff.

R	a			b			c			d		
	H_f	H_b	Q	H_f	H_b	Q	H_f	H_b	Q	H_f	H_b	Q
0,94	0,95	0,95	1,16	0,91	0,92	1,22	0,94	0,93	1,28	0,92	0,91	1,24
1,95	1,86	1,89	1,32	1,62	1,69	1,49	1,54	1,60	1,43	1,56	1,60	1,45
2,89	2,46	2,52	1,42	2,06	2,10	1,47	1,96	1,93	1,51	1,96	1,92	1,52
3,99	3,02	3,04	1,48	2,34	2,34	1,46	2,04	2,07	1,40	2,13	2,05	1,43
5,94	3,64(?)	3,50	1,48	2,41	2,49	1,31	2,15	2,18	1,27	2,20	2,16	1,27
9,56	3,74	3,73	1,31	2,50	2,59	1,15	2,23	2,24	1,11	2,22	2,22	1,12
15,6	3,83	3,84	1,14	2,62	2,62	1,05	2,26	2,26	—	2,22	2,24	—
∞	3,89			2,63			2,26			2,24		

Tabelle 2. Korrespondierende Werte von x und y nach Formel (8). a: Wasser, b: Benzol.

a

R	2,89	5,00	10,0	12,0	15,6					
H	2,46	3,40	3,76	3,80	3,83					
h	4,49	2,03	0,44	0,26	0,07					
y	x	G	x	G	x	G	x	G	x	G
0,05	—	—	—	—	3,19	1,017	3,85	1,029	5,29	1,109
0,15	1,38	1,011	2,20	1,040	4,35	1,037	5,22	1,063	7,45	1,215
0,30	1,71	1,008	2,71	1,035	5,32	1,051	6,48	1,083	9,28	1,264
0,50	2,02	1,007	3,18	1,025	6,27	1,055	7,60	1,088	10,74	1,261
0,70	2,29	1,004	3,53	1,019	6,95	1,051	8,45	1,080	11,72	1,230
1,00	2,49	1,002	3,95	1,010	7,73	1,040	9,35	1,064	12,70	1,179
1,50	2,74	1,000	4,42	1,004	8,60	1,002	10,42	1,034	13,80	1,100
2,00	2,85	1,000	4,71	1,001	9,25	1,001	11,09	1,015	14,52	1,047
2,50	—	—	4,90	1,000	9,65	1,000	11,45	1,004	15,02	1,016
3,00	—	—	—	—	9,89	1,000	11,85	1,001	15,46	1,001

b

R	2,89	7,00	10,0			
H	2,08	2,47	2,50			
h	1,77	0,29	0,07			
y	x	G	x	G	x	G
0,05	—	—	—	—	3,74	1,103
0,15	1,47	1,027	3,64	1,159	5,27	1,182
0,30	1,82	1,019	4,42	1,128	6,53	1,198
0,50	2,14	1,017	5,08	1,084	7,50	1,169
0,70	2,37	1,006	5,55	1,059	8,15	1,127
1,00	2,60	1,002	6,08	1,025	8,80	1,075
1,50	2,82	1,000	6,65	1,002	9,58	1,064
2,00	2,88	1,000	6,95	1,000	9,89	1,000

EIN AUSDRUCK FÜR DEN VERTIKALSCHNITT DES MENISKUS

Totalvolumen und mittlere Höhe des Meniskus, sowie seine Randlinienhöhe, welche hiernach als bekannte Grössen betrachtet werden dürfen, treten in der nachfolgenden neuen Formel für den Zusammenhang zwischen den Koordinaten x und y des Meniskuskurve auf. An Stelle von φ (s. oben) wird der Winkel $\alpha = \widehat{PCP'}$ (s. Fig. 1) eingeführt, dessen Tangens $\tan \alpha = y/x$ ist, und es wird weiter gesetzt

$$\tan \alpha = \frac{y}{x} = \frac{H}{R} \cdot e^{\left(\frac{y}{H} - \frac{R}{x}\right) \cdot G} \tag{8}$$

wo

$$G = e^{\left(\frac{R-x}{x}\right)^2 \cdot \frac{y}{h}} \tag{8a}$$

(Die Grössen R , H und h wurden bereits definiert.)

Der exponentielle Faktor G spielt eine entscheidende Rolle lediglich dann, wenn R gross, somit h relativ klein ist (vgl. Formel (5)).

Tabelle 2 enthält zusammengehörige Werte von x und y , welche der Formel (8) genügen und mittels der oben berechneten Werte für a , H und μ (resp. h) gefunden wurden. Wie oben Q ist hier der Faktor G mit aufgenommen worden, um seinen Verlauf zu zeigen*.

ANWENDUNG DER FORMEL (8) AUF TOTALVOLUMEN UND
MITTLERE HÖHE

Das Totalvolumen ergibt sich durch Integration der Formel (3) als

$$V = 2\pi \cdot \int_{0,0}^{H, R} y \cdot x \cdot dx$$

Zeichnet man die Kurve $y = f(x)$ gemäss Tabelle 2 und bestimmt mittels Planimeter die zugehörige Fläche F — entsprechend CAB in Fig. 1 — sowie in derselben Weise die Abscisse X der diese Fläche halbierenden Ordinate, so wird

$$V = 2\pi \cdot F \cdot X \quad \text{und} \quad \mu = \frac{2 \cdot F \cdot X}{R^2}$$

Die derart gefundene mittlere Höhe ist in Tabelle 3 unter μ_a verzeichnet, während μ_b aus Formel (6a) folgt. Alle Grössen sind in mm resp. mm² ausgedrückt und gelten natürlich für 10°. μ_a und μ_b stimmen gut überein. Der Faktor G kommt bei kleinen Radien nicht zur Geltung und kann für diese

* Für die Berechnung eignet sich die logarithmische Form

$$\ln g + \ln \frac{R}{H} = \ln x + \left(\frac{y}{H} - \frac{R}{x}\right) \cdot G \tag{8b}$$

in welcher, bei willkürlich gewähltem y , x so lange verändert wird, bis beide Seiten übereinstimmen.

Tabelle 3. Mittlere Höhe der Menisken bei 10°, berechnet nach Formel (8) (μ_b) resp. Formel (6^a) (μ_a); a: Wasser, b: Benzol.

	a					b			
κ	2,89	5,00	10,0	12,0	15,6	2,89	4,00	7,00	10,0
F	1,25	2,88	6,05	6,72	8,07	1,02	1,60	2,70	3,38
X	2,43	4,30	8,60	10,50	13,80	2,50	3,43	6,05	8,70
μ_a	0,73	0,99	1,04	0,98	0,92 (0,81)	0,61	0,69	0,67	0,59
μ_b	0,73	0,99	1,06	0,96	0,90	0,63	0,71	0,67	0,61

gleich 1 gesetzt werden; bei grossen Radien dagegen gewinnt er an Bedeutung*.

EINZELNE PUNKTE DER MENISKUSKURVE

Die vorstehende Berechnung bezieht sich auf den Fall, dass in Formel (2^a) $x = R$, $y = H$ und $\sin \varphi = 1$. Ist aber für einen beliebigen anderen Punkt $\sin \varphi$ bekannt, so kann dieselbe Berechnung auch auf diesen angewendet werden. Man erhält nun diesen Winkel einfach durch Differentiation der Gleichung (8) wie folgt**

$$\frac{dy}{dx} = \tan \varphi = \frac{y}{x} \cdot \frac{1 + G \left[\frac{R}{x} - \frac{y^2 \cdot x \cdot 2(R-x)}{H \cdot 3 \cdot h \cdot R^2} + \frac{R \cdot y \cdot 2 \cdot (R-x)}{3 \cdot h \cdot R^2} \right]}{1 - G \left[\frac{y}{H} + \frac{y^2 \cdot (R-x)^2}{H \cdot 3 \cdot h \cdot R^2} - \frac{R \cdot y \cdot (R-x)^2}{x \cdot 3 \cdot R^2} \right]} \quad (9)$$

Wird der hieraus sich ergebende Wert von $\sin \varphi$ in Formel (2^a) eingesetzt, erhält man für den gewählten Punkt (x , y) das seinen Koordinaten entsprechende Teilvolumen des Meniskus

$$\left(\frac{u}{\pi} \right)_1 = a^2 \cdot x \sin \varphi - h \cdot x^2 \quad (10)$$

* Wollte man z. B. bei $R = 15,6$ für Wasser G gleich 1 annehmen, so würde sich μ_a zu 1,06 statt 0,92 ergeben. Andererseits erhält man bei sehr grossen Radien recht unsichere Werte für h , weil dann a^2/R fast gleich μ wird. Es wurde als Beispiel für den Einfluss dieser Unsicherheit in einem Falle (Tabelle 3, Wasser, $R = 15,6$) der wie angegeben berechnete Wert von $h = 0,07$ durch $h = 0,036$ ersetzt, wie er sich nach Verschaffelt⁶ ergibt. Damit wurde $\mu_a = 0,81$ erhalten (vgl. Tabelle 3, eingeklammert). Wegen dieses Umstandes sind die Rechnungen für Benzol nur bis $R = 10$ ausgeführt worden.

** Wird in Formel (8) durchweg $G = 1$ gesetzt, reduciert sich (9) auf

$$\frac{dy}{dx} = \tan \varphi = \frac{x}{y} \cdot \frac{1 + R}{1 - H} \quad (9a)$$

Tabelle 4. Teilvolumina von Menisken für ausgewählte Einzelpunkte, nach Formel (2a) und (10) $(\frac{u}{\pi})_1$, resp. Formel (11) $(\frac{u}{\pi})_2$. $R = 10$. a: Wasser, b: Benzol.

y	x	$\sin \varphi$	$(\frac{u}{\pi})_1$	F_u	X_u	$(\frac{u}{\pi})_2$
a						
1,00	7,73	0,455	27	1,95	6,40	25
2,00	9,25	0,712	62	4,15	7,85	65
b						
1,00	8,80	0,470	24	1,72	7,55	26
2,00	9,89	0,881	50	3,15	8,65	54

Ermittelt man andererseits die zugehörige Fläche F_u sowie die Abscisse X_u , deren Ordinate F_u in zwei gleiche Teile scheidet, mit Hilfe des Planimeters in gleicher Weise wie oben die Grössen F und X , so muss

$$\left(\frac{u}{\pi}\right)_2 = 2 \cdot F_u \cdot X_u \tag{11}$$

eben so gross gefunden werden wie $\left(\frac{u}{\pi}\right)_1$.

Das Ergebnis einer solchen Prüfung der Formeln wird hier in Tabelle 4 für Wasser und Benzol angeführt, wobei in beiden Fällen $R = 10$.

Die beiden Werte stimmen danach innerhalb der Fehlergrenze überein.

ANWENDUNG AUF DIREKT AUSGEMESSENE MENISKUSKURVEN

Wenn für beliebig viele Punkte (x, y) einer Meniskuskurve sowohl x wie y direkt bestimmt worden sind, können die Formeln über den gesamten Verlauf der Kurve geprüft werden.

Brauchbare Messungen dieser Art liegen wohl nur für Quecksilbermenisken vor, die leider, wie bekannt, sehr empfindlich gegen die Zusammensetzung der Atmosphäre sowie das Wandmaterial sind.

Palacios ⁷, der etwa drei Dutzend solche Kurven mittels Mikrometer bei Radien zwischen 5 und 12 mm aufgenommen hat, fand in einem Falle ($R = 5,10$ mm) die unten in Tabelle 5 wiedergegebenen Werte für x und y . Nach seiner Berechnung ergibt sich daraus als Oberflächenspannung des Quecksilbers $\gamma = 264 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$ oder $26,9 \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$, d. h. $a^2 = 3,99 \text{ mm}^2$. Demnach sollte die

Tabelle 5. Koordinaten eines Quecksilbermeniskus. x Abscisse, Ordinaten y (experimentell gefunden), y_1 berechnet nach Formel (8), y_2 berechnet von Palacios.

x	y_1	y	y_2	x	y_1	y	y_2
4,90	1,30	1,301	1,296	4,30	0,76	0,764	0,757
4,80	1,18	1,172	1,175	4,20	0,70	0,703	0,697
4,70	1,08	1,076	1,085	4,10	0,64	0,648	0,655
4,60	0,98	0,980	0,981	4,00	0,58	0,598	0,597
4,50	0,90	0,901	0,903	3,80	0,48	0,506	0,506
4,40	0,83	0,829	0,828	3,60	0,40	0,430	0,414

Randlinienhöhe kleiner sein als $a = 2,00$, während Palacios $H = 2,43$ findet. Trotz dieses Widerspruches * stimmen seine berechneten Werte gut mit den direkt gemessenen. Man darf danach wohl annehmen, dass auch bei anders gewählten Konstanten die Uebereinstimmung bestehen bleibt.

Da der Exponent G (Formel 8) nur unwesentlich von 1 abweicht, falls x nahe gleich R ist, so setzen wir in diesem Falle näherungsweise bei den grössten x -Werten $G = 1$. Dann ergibt sich aus Gl. (8) mit guter Näherung $H = y_x - R$. Es folgt weiter a aus Gl. (7), ferner ein Wert für μ aus Gl. (6a) und endlich ist $h = \frac{a^2}{R} - \mu$. Auf diese Weise wurde gefunden $H = 2,10$, $a = 2,20$,

$\mu = 0,61$ und $h = 0,33$. Setzt man diese Zahlen in Gl. (8) ein, so ergeben sich die in Tabelle 5 stehenden Werte y_1 , während Palacios y fand und y_2 berechnete.

Der Unterschied zwischen y_1 und y erscheint unerheblich, wenn man beachtet, dass kleine Fehler von H und h stark zur Geltung kommen und diese Grössen nicht mit der wünschenswerten Genauigkeit berechnet werden können.

Demnach zeigen alle oben durchgeführten Prüfungen, dass die Formeln (6), (7) und (8) die experimentell gefundenen Verhältnisse befriedigend wiedergeben. Die in diesen Formeln auftretenden Exponenten bedürfen vermutlich in Zukunft gewisser sekundärer Verbesserungen, doch sind Versuche in dieser Richtung wohl so lange zwecklos, bis Volumen und Randlinienhöhe mit wesentlich grösserer Genauigkeit als bisher bestimmt werden können.

Wichtiger als dies erscheint es in principieller Hinsicht, dass das Volumen des Meniskus, seine Randlinienhöhe und der Zusammenhang zwischen Ordinate und Abscisse durch exponentielle, resp. mehrfach-exponentielle Formeln dargestellt werden können. Die Aufmerksamkeit auf diesen Umstand zu richten, ist der Zweck der vorstehenden Mitteilung.

* In einem anderen Falle ($R = 10,11$) findet Palacios $\gamma = 339 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$ oder $a^2 = 5,12$ und $H = 2,50$, also auch hier $H > a$.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden drei Formeln mitgeteilt, deren erste das Volumen eines Flüssigkeitsmeniskus, die zweite die Höhe seiner Randlinie und die dritte den Zusammenhang zwischen Abscisse und Ordinate seines Meridionalschnittes zu berechnen gestattet.

Die Berechnung setzt lediglich die Kenntnis von Rohrradius und Kapillaritätskonstante der Flüssigkeit voraus.

Die Formeln wurden an Versuchsergebnissen der Litteratur bestätigt.

Der Verfasser benutzt gern die Gelegenheit, Herrn Professor Svedberg für die Ermöglichung der Durchführung dieser und der vorstehenden Untersuchung und sein dauerndes Interesse zu danken.

LITTERATUR

1. Drucker, C. *The Svedberg-Festschrift* (1944) S. 94.
2. Drucker, C. Mitteilung auf dem 6. Skandinaviska Kemistmöte i Lund (Aug. 1947).
3. Winkler, L. *Z. angew. Chem.* **16** (1903) 718.
4. Richards, Th. W., und Carver, E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **43** (1921) 827.
5. Verschaffelt, J. E., und van der Noot, L. *Bull. Ac. Belg. (Sciences)* (1911) 831.
6. Verschaffelt, J. E. *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden* Suppl. **42** (1917).
7. Palacios, J. *Trab. Lab. Invest. Fis.* Nr. **62** (1919), **63** (1920). S. auch Scheel, F., und Heuse, W. *Ann. Physik.* **33** (1910) 291.

Eingegangen am 26. Oktober 1948.