

Die Capillaritätscorrection von Routine-Viscosimetern

CARL DRUCKER

Physikalisch-chemisches Institut der Universität, Uppsala, Schweden

Durch Beobachtung im rein cylindrischen Teile eines Normalviscosimeters mit gleich weiten Gefässen können die für Capillareffekte corrigierten relativen Auslaufzeiten auf vorläufig 0,05 % genau bestimmt werden. Aus solchen Messungen ergeben sich die Factoren, mittels deren die bei beliebig geformten Routineinstrumenten gefundenen relativen Totalauslaufzeiten zu corrigieren sind. Diese Correctionen können recht wohl 0,5 bis 1 % betragen und dürfen deshalb nicht vernachlässigt werden. Da sie bei beiderseits cylindrischen, gleichweiten Gefässen — mit kurzen conischen Endteilen — wesentlich geringer sind als bei allen anderen Formen, so sollen ungleich weite cylindrische sowie kugelähnliche und doppelconische Gefässe auch bei gewöhnlichen Routineinstrumenten nach Möglichkeit vermieden werden.

Wenn die Auslaufzeit t einer Flüssigkeit in einem Ostwaldschen Capillarviscosimeter mit der einer Standardsubstanz verglichen wird, so ist die relative Auslaufzeit ($t/t_0 = z$) mit einem Fehler behaftet, der von den Gefässdimensionen und den beiden Capillaritätsconstanten a^2 und a_0^2 abhängt. Um diesen sowohl klein zu halten wie experimentell bestimmen zu können, verfährt man am besten so, dass man bei beiden Gefässen des Instrumentes cylindrische Form mit gleich grossen Radien gibt.

NORMALVISCOSIMETER

Die Radien der beiden cylindrischen Rohre, deren conische Übergangsteile möglichst niedrig gehalten sind (s. Fig. 1) seien $r_0 = r_u$; ausser den üblichen Marken a und b seien auf dem oberen Gefässe noch zwei feine Ringmarken A und B so angebracht, dass der Meniscus bei A resp. bei B sich völlig im cylindrischen Teile befindet.

Beträgt die mittlere Meniscushöhe einer Standardflüssigkeit — bei den folgenden Versuchen stets Wasser — m_0 , so gilt für den Auslauf von A bis B eine mittlere Druckhöhe

$$H_0 = \frac{1}{2} \left\{ [(A + m_0) - (A' + m_0)] + [(B + m_0) - (B' + m_0)] \right\} = \frac{1}{2} [(A - A') + (B - B')]$$

also derselbe Wert, wie wenn gar kein Meniscus vorhanden wäre. Bei Füllung des Instrumentes mit genau demselben Volumen einer anderen Flüssigkeit gilt eine Meniscushöhe m , und stellt man auch hier den oberen Meniscus auf A ein, so steht der untere bei $A' + 2(m_0 - m)$ und H_0 geht über in

$$H = \frac{1}{2} \left\{ (A + m) - [(A' + m) + 2(m_0 + m)] + (B + m) - [(B' + m) + 2(m_0 - m)] \right\}$$

$$= H_0 \left[1 - \frac{2(m_0 - m)}{H_0} \right] = H_0 (1 - \lambda_2).$$

Ist $m_0 - m$, so zeigt diese Flüssigkeit eine Auslaufzeit T , welche im Vergleich zu der der Standardsubstanz, T_0 , zu gross ist, und ihre wahre relative Auslaufzeit beträgt nicht $Z_m = T/T_0$ sondern $Z'_m = Z_m (1 - \lambda_2)$. (Dieser Effect wurde früher³ als Verdrängungscorrection bezeichnet.) Bestimmt man auch die relative Zeit Z_i des Totalauslaufes zwischen a und b, so ist diese mit dem Factor $F' = Z'_m/Z_i$ zu corrigieren.

Diese vom Einflusse der Capillaritätseffecte befreiten wahren relativen Auslaufzeiten Z'_m müssen mit jedem Normalinstrumente gleich gross gefunden werden, falls die Versuchsbedingungen dieselben sind. Ungleiche Verticalorientierung der Instrumente oder ungenaue Füllung kann Abweichungen verursachen.

Versuche. In einem so gebauten Rohr (Nr 18) mit den Radien $r_0 = r_u = 4,20$ mm und der Druckhöhe $H_0 = 158$ mm wurde, mit Wasser als Bezugs-substanz, Folgendes gefunden (Tabelle 1).

Tabelle 1.

	a_2	m	T	t	λ_2	Z_m	Z'_m	Z_i	F'
Wasser	14,68	0,91	1670,8	2171,0	—	—	—	—	—
Dichloressigsäure ..									
6,7 %	11,72	0,86	1870,2	2466,7	0,0006	1,1193	1,1186	1,1179	1,0006
<i>o</i> -Xylol	6,80	0,71	1622,9	2101,4	0,0025	0,9713	0,9689	0,9678	1,0013
Aethylenbromid ..	3,61	0,53	1396,5	1801,7	0,0048	0,8358	0,8318	0,8299	1,0023

Die Meniscushöhen m sind in bekannter Weise berechnet^{1,2}; aus ihnen ergaben sich die jeweiligen Werte von λ_2 .

Ein anderes Normalinstrument (Nr X) von etwas abweichenden Dimensionen ($r_0 = r_u = 5,06$ mm, $H_0 = 168$ mm) ergab für F' die Zahlen 1,0002, 1,0012, 1,0020, also fast identisch mit Nr. 18. Die Unsicherheit dieses Factors dürfte 0,0005 nicht erreichen.

F' weicht hier nur wenig von 1 ab, steigt jedoch bei beiden Rohren ein wenig an, antibat zur Capillaritätsconstanten. Dieser Gang braucht nicht in allen Fällen vorzuliegen, da er von Form und Grösse der beiden conischen Endteile mitbestimmt wird. Dies ging bereits aus den früher mitgetheilten

Untersuchungen hervor und kann auch aus der Tabelle 2 entnommen werden. Diese gilt, bei denselben Flüssigkeiten wie oben, für den Totalauslauf in einem Rohr (Nr VI) mit ebenfalls beiderseits gleichen Radien $r_0 = r_u = 7,50$ mm.

Tabelle 2.

	t	Z_t	$F = Z'_m/Z_t$
Wasser	1015,4	—	—
Dichloressigsäure 6,7 % ..	1132,8	1,1167	1,0026
<i>o</i> -Xylol	981,6	0,9668	1,0024
Aethylenbromid	843,8	0,8311	1,0010

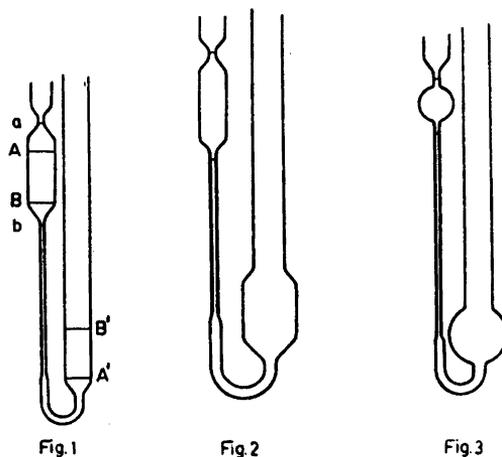
Die wahren relativen Zeiten Z'_m sind aus Tabelle 1 entnommen, und die in diesem Falle merklich verschiedene Grösse der beiden conischen Teile macht sich in dem umgekehrten Gange von F bemerklich.

Trotzdem kann auch dieses Instrument als »secundäres» Normalinstrument verwendet werden, nachdem seine eigenen Correctionsfactoren ermittelt sind. Es bietet den Vorteil, dass seine Totalauslaufzeit viel kürzer ist als die des primären Instrumentes Nr 18.

ROUTINEVISCOSIMETER

Bei laufenden Messungen verwendet man fast immer anders gebaute Instrumente. Ihre Gefässe sind ungleich weit (Fig. 2, 3) und, wenigstens die oberen, kugelhähnlich (Fig. 3) oder doppelconisch. Infolge dessen ist die Differenz der Meniscushöhen, $m_0 - m$, nicht constant, sondern ändert sich während des Auslaufes beständig und zwar in unberechenbarer Weise.

Die Correctionsfactoren müssen also in diesen Fällen mit Hilfe der in den Normalinstrumenten gewonnenen Resultate ermittelt werden. Über die Grösse, welche sie annehmen können, mögen einige Beispiele Auskunft geben.



Ein Viscosimeter (Nr XIV) mit beiderseits cylindrischen Röhren, aber verschieden grossen Radien $r_0 = 4,01$ und $r_u = 11,4$ mm (vgl. Fig. 2), zeigte folgende Totalauslaufzeiten z_t resp. z (s. Tab. 3), aus welchen sich mittels der am Normalinstrumente Nr 18 gewonnenen Zahlen (vgl. Tab. 1) die Correctionsfactoren $F' = Z'_m/z_t$ ergeben. Wie man sieht, sind diese weit grösser als F' bei Nr 18.

Tabelle 3.

	t	z_t	Z'_m	$F' = Z'_m/z_t$
Wasser	1061,0	—	—	—
Dichloressigsäure 6,7 % ..	1180,9	1,1130	1,1186	1,0051
<i>o</i> -Xylol	1020,0	0,9613	0,9689	1,0079
Aethylenbromid	874,7	0,8244	0,8318	1,0091

Ein anderes Instrument (Nr II) mit nahezu kugelförmigen Gefässen, deren unteres etwa doppelt so viel Flüssigkeit fasste wie das obere (vgl. Fig. 3), wurde mit zwei verschiedenen Füllungen v_1 und $v_2 = 2 v_1$ untersucht. Aus Tab. 4 geht hervor, dass das Verhältnis t_1/t_2 deutlich von der Füllhöhe abhängt, weil die Druckhöhen sich mit den Gefässradien ändern, und zwar, wegen der Verschiedenheit der Capillaritätsconstanten, in ungleicher Weise. Die ebenfalls auf Nr 18 bezogenen Correctionsfactoren F_1 und F_2 weichen wiederum stark von 1 ab und sind sogar unter einander verschieden.

Tabelle 4.

	t_1	t_2	t_2/t_1	Z'_m	z_1	z_2	$\frac{F_1 = Z'_m}{z_1}$	$\frac{F_2 = Z'_m}{z_2}$
Wasser	672,2	708,7	1,0536	—	—	—	—	—
Dichloressigsäure 6,7 %	747,9	789,7	1,0558	1,1186	1,1125	1,1142	1,0055	1,0040
<i>o</i> -Xylol	648,7	685,3	1,0563	0,9689	0,9650	0,9670	1,0050	1,0020
Aethylenbromid ..	556,0	587,8	1,0571	0,8318	0,8270	0,8293	1,0059	1,0031

In dieser Weise lassen sich also die durch die Capillaritätseffecte bedingten Correctionsfactoren des Totalauslaufes von Routineviscosimetern ermitteln. Sollten etwa bei solchen Aichungen andere Vergleichsflüssigkeiten als hier verwendet werden, so braucht man nur die erforderlichen Werte von F' durch Interpolation nach Massgabe der Capillaritätsconstanten zu bestimmen*.

Da übrigens diese Factoren nur wenig temperaturempfindlich sind, wird man die etwa wie hier bei 25° gefundenen Werte auch bei 20° oder 30° anwenden dürfen.

* Wäre etwa bei Tabelle 1 eine Substanz mit $a^2 = 9,00$ mit Wasser verglichen worden, so hätte sich für diese $F' = 1,0010$ ergeben.

Routineviscosimeter mit ungleich weiten, nicht cylindrischen Röhren können also Correctionen der relativen Auslaufzeiten um $\frac{1}{2}$ % oder mehr verlangen. Diese dürfen vielleicht bisweilen vernachlässigt werden, doch nicht immer, z.B. nicht, wenn es sich um die Eigenviscosität einer stark capillaractiven Substanz in verdünnter Lösung handelt. Ein solcher Fall sei hier angeführt.

Es wurde in den Viscosimetern (II) und (18) die stark capillaractive Hendekafluorhexylsäure, $C_5F_{11}COOH$, in verdünnter wässriger Lösung gemessen (0,266 %, $a^2 = 11,7$.) In Nr II betrug die Auslaufzeit für Wasser 672,0 sec., für die Lösung 673,3 sec., somit $z_i = 1,0019$. Im cylindrischen Teile von Nr 18 wurde gefunden 1670,0 resp. 1683,4, also $Z_m = 1,0074$. Da λ_2 sich hier zu 0,0006 berechnet, wird $Z'_m = 1,0068$. Die Eigenviscosität, wie sie aus Z'_m folgt, ist demnach im Verhältnis $0,0068/0,0019 = 3,5$ grösser als nach dem uncorrigierten Werte z_i , dessen Fehlerhaftigkeit hier besonders deutlich zu Tage tritt.

Je näher also die relative Viscosität η/η_0 einer Lösung an 1 liegt, d.h. je verdünnter diese ist, um so falscher ergibt sich die Eigenviscosität, wenn man sie aus dem uncorrigierten Resultate des Routineinstrumentes berechnet, statt dem richtigen Werte des Normalviscosimeters.

LITTERATUR

1. Drucker, C. *Svedberg-Festschrift* 1944, S. 94.
2. Drucker, C. *Acta Chem. Scand.* 2 (1948) 890.
3. Drucker, C. *Acta Chem. Scand.* 2 (1948) 883.

Eingegangen am 3. Juli 1956.