

Eine neue Methode zur gleichzeitigen Bestimmung der Kapillaritätskonstante und des Reibungskoeffizienten zäher Flüssigkeiten

Von

Dr. Emma Müller

(Mit 10 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. März 1924)

Bei der Bestimmung der Kapillaritätskonstante zäher Flüssigkeiten ergeben die gewöhnlichen Methoden ungenaue Resultate, weil es schwer zu beurteilen ist, wann die Flüssigkeit ihre Gleichgewichtslage erreicht hat. Dieser Umstand scheint die Ursache eines sehr merkwürdigen Resultates zu sein, das Fr. J. Sklala¹ an Mischungen von Glycerin und Wasser erhielt. Es soll nämlich die Kapillaritätskonstante solcher Mischungen, die mehr als 60% Glycerin enthalten, im Gegensatz zu allen anderen Flüssigkeiten mit steigender Temperatur zunehmen. Auf Herrn G. Jäger's Anregung suchte ich daher eine dynamische Methode auszuarbeiten, die neben der Kapillaritätskonstante gleichzeitig die innere Reibung der Flüssigkeit ergibt, was umso wünschenswerter erschien, als für Wasser-Glycerin-Mischungen auch die von verschiedenen Autoren vorgenommenen Messungen der inneren Reibung untereinander Abweichungen aufweisen.

Das Prinzip der neuen Methode ist folgendes. In einem Kapillarrohr läßt man eine zähe Flüssigkeit, die über ihre Gleichgewichtslage aufgesaugt ist, sinken und beobachtet nun die Geschwindigkeit, mit der dies erfolgt. Die Sinkgeschwindigkeit hängt sowohl von der kapillaren Steighöhe als auch dem Reibungskoeffizienten ab, so daß beide aus der Sinkgeschwindigkeit bestimmt werden können.

Mein Apparat hierzu war folgendermaßen zusammengestellt: Das zylinderförmige Gefäß (*Z*) (Fig. 1) enthält die Untersuchungsflüssigkeit. In das Gefäß ragen die Kapillare (*K*) und 2 Thermometer (T_1 und T_2) hinein. Das eine Thermometer mißt die Temperatur der Untersuchungsflüssigkeit, das andere die des darüber befindlichen Luftraumes. Nur wenn beide dieselbe Temperatur zeigten, wurde mit der Messung begonnen.

Der Gefäßverschluß besitzt außer den nötigen Öffnungen für Kapillare und Thermometer noch eine Öffnung, welche die Verbindung mit der Außenluft herstellt, damit beim Erhitzen kein

¹ Wiener Ber., CXXI, Abt. IIa, p. 1213, 1912.

Überdruck im Gefäße entsteht. Als Verschlusmittel diene Kork, da der sonst bequemere Kautschuk in Glycerin löslich ist. Der Kork wurde mit Glycerin bestrichen, um ein Absplittern desselben zu verhüten. Wurde mit absolutem Glycerin gearbeitet, welches sehr hygroskopisch ist, so mußte sowohl bei der Zirkulationsöffnung des Gefäßverschlusses (*A*), als auch bei der Kapillare (*B*) Chlorcalcium vorgeschaltet werden. Bei den Glycerinmischungen (von 80% Glycerin an abwärts) war diese Vorsichtsmaßregel nicht mehr nötig, da der Partialdruck des Wasserdampfes von ungefähr 80% Glyceringehalt mit dem der Luft von 50% relativen Feuchtigkeitsgehalt im Gleichgewicht steht und eine Lösung von geringerer Konzentration sogar Wasser abgibt.¹

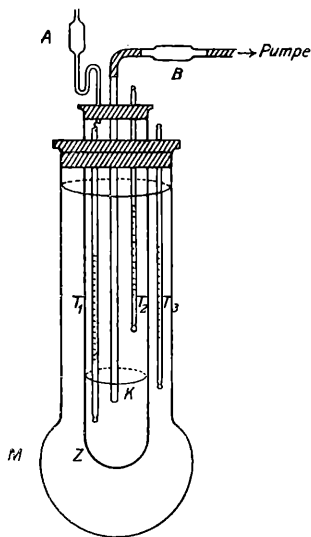


Fig. 1.

Zur Erzielung einer konstanten Temperatur befindet sich der Apparat in einem Wasserbade (*M*), dessen Temperatur am Thermometer (*T₃*) abgelesen werden kann.

Bei Glycerinlösungen mit hohem Wassergehalt besteht starke Kondensationsgefahr, die an Stellen ungleichmäßiger Erwärmung selbst in der Kapillare zur Tropfenbildung führen kann; daher muß der das Mantelgefäß überragende Teil des Apparates mit Watte umhüllt werden.

Da die Beobachtung der Sinkgeschwindigkeit zwischen zwei gleichen Höhendifferenzen, wie aus dem Späteren ersichtlich werden wird, der Messung zugrunde liegt, so muß entweder die Kapillare mit einer äußerst feinen Skala versehen werden oder das Fernrohr, welches zur Beobachtung dient, einen Schraubengang besitzen, wobei

dann die Kapillare nur einige Marken aufzuweisen hat. Diese Marken bilden, je nach der Höhe, in welcher die Messung erfolgt, den Ausgangspunkt der Höhendifferenzen, die dann durch Herabschrauben des Mikroskops gegeben werden, nachdem zuerst das Fadenkreuz desselben mit der bestimmten Marke zur Deckung gebracht wurde. Ich bediente mich dieser letzteren Anordnung. Mit Hilfe des am Schraubengang befindlichen Nonius konnte eine genaue Ablesung auf $\frac{1}{1000}$ mm erfolgen. Anvisiert wurde die Wölbung des Meniskus, dieser sowie das Außenniveau der Untersuchungsflüssigkeit war mittels Glühbirne mit Milchglas scharf beleuchtet. Schutz vor einseitiger Erwärmung durch die Lampe gab ein vor dieselbe gestellter Wasserbehälter, ein Asbestschirm schützte das Mikroskop vor der Heizflamme.

¹ A. Kailan, Fresenius, Zeitschrift f. analyt. Chemie, 51, p. 81, 1912.

Die folgende von Herrn G. Jäger durchgeführte Ableitung ergibt nun sowohl die Kapillaritätskonstante als auch den Reibungskoeffizienten.

Nach dem Poisenille'schen Gesetz beträgt die Ausflußmenge

$$M = \frac{\pi (p_1 - p_2) r^4}{8 \eta l}$$

p_1 bezeichnet den Druck am Anfang, p_2 jenen am Ende, r den Radius und l die Länge des Rohres, η den Reibungskoeffizienten. In einem vertikalen Rohr (Fig. 2) wird die treibende Kraft $p_1 - p_2 = (h - h_0) \rho g$, wobei h die jeweilige, h_0 die Höhe des Gleichgewichtszustandes ist. ρ ist die Dichte der Flüssigkeit, g die Schwerkbeschleunigung. Ferner ersetzen wir l durch $h + a$ und erhalten so

$$\begin{aligned} \frac{\pi (p_1 - p_2) r^2 r^2}{8 \eta l} &= \frac{\pi r^2 (h - h_0) \rho g r^2}{8 \eta (h + a)} = \\ &= \pi r^2 u = -\pi r^2 \frac{dh}{dt}. \end{aligned}$$

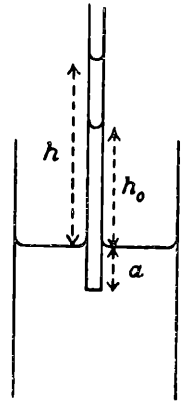


Fig. 2.

Dabei ist $-\frac{dh}{dt}$ die Sinkgeschwindigkeit, die gleich der Ausflußgeschwindigkeit u ist.

Um genau zu sein, muß $(h - h_0)$ in

$$(h - h_0) + \frac{(h - h_0) q}{O} = c(h - h_0)$$

geändert werden, wobei unter q der Querschnitt der Kapillare, unter O die freie Oberfläche außerhalb der Kapillare zu verstehen

ist, während $1 + \frac{q}{O} = c$ gesetzt worden ist. Obenstehende Formel so korrigiert, gibt

$$\frac{c(h - h_0)}{h + a} = -\frac{8 \eta}{\rho g r^2} \frac{dh}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dh}{dt}, \left[\frac{\rho g r^2}{8 \eta} = b \right],$$

oder

$$\frac{h + a}{h - h_0} dh = -b c dt. \tag{1}$$

Setzt man nun $h - h_0 = x$, $h = x + h_0$, $dh = dx$, so ändert sich Formel (1) in

$$\frac{h_0 + a + x}{x} dx = -b c dt.$$

Integriert gibt diese Formel

$$x + (h_0 + a) \ln x = - b c t + C,$$

oder, die alten Bezeichnungen wieder eingeführt,

$$h - h_0 + (h_0 + a) \ln (h - h_0) = - b c t + C. \quad (2)$$

Beobachten wir die zu den Höhen h_1 und h_2 gehörigen Zeiten t_1 bezüglich t_2 , so können wir bilden

$$h_1 - h_0 + (h_0 + a) \ln (h_1 - h_0) = - b c t_1 + C$$

$$h_2 - h_0 + (h_0 + a) \ln (h_2 - h_0) = - b c t_2 + C,$$

die Differenz dieser beiden Gleichungen ist

$$h_1 - h_2 + (h_0 + a) \ln \frac{h_1 - h_0}{h_2 - h_0} = b c (t_2 - t_1). \quad (3)$$

Analog ergibt sich für die Höhen h_2 und h_3 und den zugehörigen Zeiten t_2 und t_3

$$h_2 - h_3 + (h_0 + a) \ln \frac{h_2 - h_0}{h_3 - h_0} = b c (t_3 - t_2). \quad (3a)$$

Die Differenz von (3) und (3a) ergibt

$$h_1 - h_2 + (h_0 + a) \ln \frac{h_1 - h_0}{h_2 - h_0} = \frac{t_2 - t_1}{t_3 - t_2} \left[h_2 - h_3 + (h_0 + a) \ln \frac{h_2 - h_0}{h_3 - h_0} \right]$$

oder

$$(h_0 + a) \left[\ln \frac{h_1 - h_0}{h_2 - h_0} - \frac{t_2 - t_1}{t_3 - t_2} \ln \frac{h_2 - h_0}{h_3 - h_0} \right] = \beta \left(\frac{t_2 - t_1}{t_3 - t_2} - 1 \right), \quad (4)$$

wobei $h_1 - h_2 = h_2 - h_3 = \beta$ gesetzt wurde.

a , β , h_1 , h_2 und h_3 sind gegeben, die Differenzen $t_2 - t_1$ und $t_3 - t_2$ werden gemessen, h_0 angenähert eingesetzt und durch eine Näherungsmethode dann gefunden.

Ist aber h_0 gegeben, so folgt aus $h_0 + \frac{r}{3} = \frac{2\alpha}{r\rho g}$

$$\alpha = \frac{r\rho g}{2} \left(h_0 + \frac{r}{3} \right). \quad (5)$$

Aus (3) ergibt sich

$$b = \frac{h_1 - h_2 + (h_0 + a) \ln \frac{h_1 - h_0}{h_2 - h_0}}{c(t_2 - t_1)} = \frac{\rho g r^2}{8\eta},$$

woraus folgt

$$\eta = \frac{\rho g r^2}{8} \frac{c(t_2 - t_1)}{h_1 - h_2 + (h_0 + a) \ln \frac{h_1 - h_0}{h_2 - h_0}}. \quad (6)$$

Dabei war der Verlauf einer Einzelmessung etwa folgender:

Die Untersuchungsflüssigkeit wurde eine bestimmte Strecke über eine Marke der Kapillare emporgesogen. Dies geschah aus folgenden Gründen:

1. damit bei dem Sinken der Flüssigkeit das Eintreten der Meniskuswölbung in das Fadenkreuz des Mikroskops, welches mit der Marke zur Deckung gebracht war, beobachtet werden konnte;
2. damit der Meniskus seine Endgestalt, welche als Halbkugelform angenommen wird, erlangte;
3. damit die Kapillarwand völlig benetzt war.

Bei Eintritt des Meniskus in das Fadenkreuz wurde eine Stoppuhr in Gang gesetzt, das Mikroskop dann um eine bestimmte Strecke herabgeschraubt und die Uhr bei Wiedereintritt der sinkenden Flüssigkeit in das Fadenkreuz zum Stehen gebracht. Sie gab nun die Zeit des Durchfließens einer bestimmten Höhendifferenz an. In demselben Moment des Stillstandes der einen Uhr aber wurde eine zweite Stoppuhr in Tätigkeit gesetzt, das Mikroskop wieder um dieselbe Höhendifferenz gesenkt und so auf die gleiche Weise die zweite Sinkzeit bestimmt. Das nicht völlig genaue Zurückspringen der Uhren auf den Nullpunkt wurde jedesmal angemerkt und dann in Rechnung gezogen. Eine jede Einzelmessung wurde stets 5 bis 10mal wiederholt und dann das Mittel der Berechnung zugrundegelegt. Wurde bei einer neuen Temperatur gemessen, so mußte wegen der Volumsänderung der Flüssigkeit auch immer die Länge des in die Flüssigkeit ragenden Kapillarrohrstückes neu bestimmt werden.

Der Gang einer ganzen Meßreihe setzt sich nun folgendermaßen zusammen:

Da sich die Untersuchung auf das Temperaturintervall 20 bis 90° erstreckte, war infolge der Erhitzung mit einer Konzentrationsänderung der Glycerin-Wasser-Lösungen zu rechnen, indem das Wasser rascher verdunstet als das Glycerin. Um den dadurch entstehenden Fehler zu eliminieren, nahm ich die Messungen in der Weise vor, daß die Beobachtungen von 10 zu 10° aufsteigend beim Erwärmen bis auf 90° und dann bei dem gleich darauf erfolgenden Abkühlen von 10 zu 10° absteigend erfolgten. Die arithmetischen Mittel der eventuell verschiedenen Werte der Steighöhen gleicher Temperatur ergaben die Steighöhenkurve der mittleren Konzentration.

Die Kaliberbestimmung der Kapillaren war durch Quecksilberauswägung erfolgt. Vor jeder Messung mit neuer Untersuchungsflüssigkeit wurde die Kapillare mittels Chromschwefelsäure, destillierten Wassers und Alkohols gereinigt und mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe unter Vorschaltung von Chlorcalcium getrocknet. Da die Konzentration einer Glycerin-Wasser-Lösung aus ihrer Dichte bestimmt wird, wurde eine solche Dichtenbestimmung mittels Pyknometers vor Beginn und am Schlusse jeder Meßreihe vorgenommen und aus diesem Anfangs- und Endwert die mittlere Konzentration berechnet. Gerlach gibt in seinen Tabellen,¹ welche zur Konzentrationsbestimmung dienen, die Dichte bei $15^{\circ}/15^{\circ}$ an, wobei die Dichte des Wassers bei 15° als Einheit gilt, daher mußte die auf luftleeren Raum und Wasser von 4° reduzierte Dichte auf die der verlangten Temperatur entsprechende Dichte gebracht werden.

Nachdem das im Handel befindliche Glycerin stets verunreinigt und ziemlich wasserhältig ist, wurde durch die Güte des Herrn Prof. Kailan das von mir verwendete Glycerin im chemischen Institute der Vakuumdestillation unterzogen und hatte dadurch völlige Reinheit und eine Konzentration von 99.28% gewonnen. Die Dichtenbestimmung mit dem Pyknometer sowie die Herstellung verschiedenprozentiger Lösungen mußte mit besonderer Sorgfalt vollführt werden, da bei zähen Flüssigkeiten eingeschlossene Luftblasen leicht zu Fehlerquellen werden können.

Die Dichtenbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen erfolgten nach den von Gerlach angegebenen »Volumina des absoluten und verschiedenprozentigen Glycerins bei verschiedenen Temperaturen«. ² Die Höhen der Menisken wurden immer möglichst nahe der Ruhelage bestimmt, da hier die Endgestalt (Halbkugelform) erreicht ist, was in größerer Entfernung wegen der rascheren Bewegung wohl nicht immer zutrifft.

Meine Untersuchung erstreckt sich auf 100, 80, 60, 40, 20 und 0% Glycerin im Temperaturintervall 20 bis 90° . Die Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt. In diesen bedeutet t die Temperatur, r den Radius der Kapillare, h_0 die Steighöhe in derselben, α die Kapillaritätskonstante und η den Reibungskoeffizienten.

Alle Werte, wie Volumen, Dichte, h_0 , α , η und $1/\eta$ beziehen sich in dieser wie auch in allen folgenden Tabellen immer auf die mittlere Konzentration.

Die erste Hälfte der Tabellen (Volumen und Dichte bei den einzelnen Temperaturen) ist die nötige Hilfsbestimmung zur genauen Berechnung von α und η .

¹ Benedikt-Ulzer, »Analyse der Fette und Wachsarten«, III. Aufl., 1897, p. 333.

² Die chemische Industrie, VII, 1884, p. 277, Verlag von Julius Springer, Berlin.

Tabelle 1.
99·19⁰/₀ Glycerin.

Anfangsdichte $s_{17/4} = 1·2615$			Anfangskonzentration 99·28 ⁰ / ₀		
Enddichte $s_{16/4} = 1·2613$			Endkonzentration 99·06 ⁰ / ₀		
			Mittlere Konzentration 99·19 ⁰ / ₀		
t	Volumen bei 0° 10.000	Dichte	t	Volumen bei 0° 10.000	Dichte
15.—	10067·7	1·2622	60.—	10296·3	1·2341
18.—	10081·3	1·2604	70.—	10351·4	1·2276
30.—	10140·6	1·2531	80.—	10411·1	1·2205
40.—	10190·9	1·2470	90.—	10471·0	1·2136
50.—	10241·2	1·2408			
t	$r = 0·0240\text{ cm}$		η	$1/\eta$	$r = 0·0103\text{ cm}$
18.—	4·206	62·47	13·93	0·0718	9·828
30.—	4·204	62·08	5·708	0·1752	9·823
40.—	4·188	61·53	2·675	0·3739	9·785
50.—	4·176	61·05	1·752	0·5708	9·756
60.—	4·149	60·34	1·241	0·8056	9·695
70.—	4·104	59·36	0·533	1·877	9·588
80.—	4·082	58·72	0·328	3·045	9·539
90.—	4·045	57·85	0·179	5·597	9·450

Tabelle 2.
81·98⁰/₀ Glycerin.

Anfangsdichte $s_{13/4} = 1·2163$			Anfangskonzentration 81·63 ⁰ / ₀		
Enddichte $s_{18/4} = 1·2171$			Endkonzentration 82·33 ⁰ / ₀		
			Mittlere Konzentration 81·98 ⁰ / ₀		
t	Volumen bei 0° 10.000	Dichte	t	Volumen bei 0° 10.000	Dichte
17.—	10077·8	1·2178	50.—	10250·2	1·1973
18.—	10082·8	1·2172	60.—	10306·2	1·1908
20.—	10092·6	1·2160	70.—	10364·6	1·1841
30.—	10144·8	1·2098	80.—	10424·8	1·1772
40.—	10198·0	1·2035	90.—	10484·2	1·1705
t	$r = 0·0103\text{ cm}$		η	$1/\eta$	
17.—	10·67	65·41	1·007	0·993	
20.—	10·64	65·26	0·726	1·378	
30.—	10·62	64·66	0·403	2·482	
40.—	10·55	63·93	0·255	3·915	
50.—	10·46	63·05	0·151	6·629	
60.—	10·36	62·11	0·122	8·208	
70.—	10·25	61·11	0·0861	11·61	
80.—	10·13	60·07	0·0568	17·60	
90.—	10·01	59·02	0·0501	19·96	

Tabelle 3.
61·44% Glyzerin.

Anfangsdichte $s_{10/4} = 1·1559$ Enddichte $s_{18/4} = 1·1616$			Anfangskonzentration 60·17% Endkonzentration 62·6% Mittlere Konzentration 61·44%		
t	Volumen bei 0° 10.000	Dichte	t	Volumen bei 0° 10.000	Dichte
15.—	10061·8	1·16	60.—	10296·3	1·1335
20.—	10085·0	1·1573	70.—	10354·3	1·1272
30.—	10134·4	1·1517	80.—	10413·3	1·1208
40.—	10185·5	1·1459	90.—	10474·1	1·1143
50.—	10238·3	1·1399			
t	$\frac{h_0}{r} = 0·0103 \text{ cm}$		η	$1/\eta$	
20.—	11·61	67·64	0·1227	8·15	
30.—	11·50	66·68	0·0857	11·67	
40.—	11·39	65·71	0·0575	17·40	
50.—	11·27	64·67	0·0419	23·88	
60.—	11·14	63·59	0·0323	30·94	
70.—	10·99	62·39	0·0256	39·02	
80.—	10·85	61·21	0·0204	48·96	
90.—	10·68	59·92	0·0169	59·19	

Tabelle 4.
39·31% Glyzerin.

Mittlere Dichte $s_{15/4} = 1·0991$			Mittlere Konzentration 39·31%		
t	Volumen bei 0° 10.000	Dichte	t	Volumen bei 0° 10.000	Dichte
18.—	10059·0	1·0979	60.—	10264·7	1·0759
30.—	10110·9	1·0923	70.—	10323·4	1·0698
40.—	10158·8	1·0871	80.—	10373·6	1·0646
50.—	10209·8	1·0817	90.—	10448·7	1·0569
t	$\frac{h_0}{r} = 0·0103 \text{ cm}$		η	$1/\eta$	
18.—	12·64	69·86	0·03889	25·42	
30.—	12·43	68·42	0·02845	35·16	
40.—	12·27	67·18	0·02113	47·32	
50.—	12·09	65·86	0·01693	59·08	
60.—	11·92	64·55	0·01373	72·85	
70.—	11·71	63·09	0·01159	86·41	
80.—	11·51	61·62	0·01009	99·18	
90.—	11·30	60·13	0·00886	112·85	

Tabelle 5.
20·29⁰/₁₀₀ Glycerin.

Anfangsdichte $s_{17/4} = 1\cdot0478$ Enddichte $s_{13/4} = 1\cdot0494$			Anfangskonzentration 20·27 ⁰ / ₁₀₀ Endkonzentration 20·31 ⁰ / ₁₀₀ Mittlere Konzentration 20·29 ⁰ / ₁₀₀		
t	Volumen bei 0° 10.000	Dichte	t	Volumen bei 0° 10.000	Dichte
15.—	10032·8	1·0486	50.—	10161·0	1·0354
18.—	10040·3	1·0478	60.—	10215·0	1·0299
20.—	10045·4	1·0472	70.—	10271·9	1·0242
30.—	10078·5	1·0438	80.—	10335·9	1·0179
40.—	10117·7	1·0398	90.—	10402·8	1·0113
t	h_0 $r = 0\cdot0103 \text{ cm}$		η	$1/\eta$	
18.—	13·48	71·13	0·02028	49·3	
20.—	13·46	70·93	0·01901	52·6	
30.—	13·22	69·49	0·01586	63·06	
40.—	13·02	68·02	0·01196	83·65	
50.—	12·81	66·79	0·00969	103·2	
60.—	12·58	65·23	0·00865	115·6	
70.—	12·36	63·73	0·00719	139·0	
80.—	12·10	62·01	0·00639	156·4	
90.—	11·88	60·48	0·00554	180·5	

Tabelle 6.
0⁰/₁₀₀ Glycerin.

t	Volumen bei 0° 10.000	Dichte	t	Volumen bei 0° 10.000	Dichte
20.—	10016·0	0·9983	60.—	10167·5	0·9835
30.—	10041·5	0·9958	70.—	10225·5	0·9779
40.—	10075·5	0·9927	80.—	10290·0	0·9717
50.—	10117·5	0·9883	90.—	10358·5	0·9653
t	h_0 $r = 0\cdot0103 \text{ cm}$		η	$1/\eta$	
20.—	14·27	71·68	0·01029	97·1	
30.—	14·02	70·25	0·00817	122·3	
40.—	13·75	68·68	0·00672	148·6	
50.—	13·48	67·05	0·00550	181·8	
60.—	13·23	65·50	0·00455	219·7	
70.—	12·99	63·94	0·00403	248·2	
80.—	12·70	62·16	0·00351	285·2	
90.—	12·45	60·51	0·00317	314·6	

Die Steighöhen sind den Konzentrationen proportional. Ihre Werte können daher für beliebige Konzentrationen und Temperaturen aus den gegebenen Tabellen oder der Zeichnung (Kurventafel I, Fig. 1) bestimmt werden, wodurch dann auch die jeweiligen Größen der Kapillaritätskonstante gegeben sind.

Eine graphische Darstellung der Änderung letzterer mit der Temperatur (Kurventafel I, Fig. 2) zeigt keinen völlig linearen Verlauf der Kurven. Jedoch wird die Krümmung bei höherem Wassergehalt immer schwächer, sodaß die Wasserkurve schon fast eine Gerade darstellt. Auf diese geringe Krümmung weist G. Jäger in der Arbeit »Über die Abhängigkeit der Kapillaritätskonstanten von der Temperatur und deren Bedeutung für die Theorie der Flüssigkeiten«¹ ebenfalls hin. Die Kapillaritätskonstante läßt sich durch eine Gleichung von der Form

$$\alpha = \alpha_0 (1 - \varepsilon_1 t - \varepsilon_2 t^2),$$

worin ε_1 und ε_2 Konstanten sind, darstellen.

Wie aus Nachfolgendem zu ersehen, stehen die so berechneten und die aus der Beobachtung gefundenen Werte in guter Übereinstimmung.

99% Glyzerin $\varepsilon_1 = 0.000862$
 $\varepsilon_2 = 0.00000589$

t	α beobachtet	α berechnet
18°	62.47	62.66
30°	62.08	62.08
40°	61.53	61.51
50°	61.05	60.86
60°	60.34	60.15
70°	59.36	59.35
80°	58.72	58.49
90°	57.85	57.55

83% Glyzerin $\varepsilon_1 = 0.00115$
 $\varepsilon_2 = 0.00000499$

t	α beobachtet	α berechnet
20°	65.26	65.37
30°	64.66	64.66
40°	63.93	63.88
50°	63.05	63.04
60°	62.11	62.13
70°	61.11	61.16
80°	60.07	60.13
90°	59.02	59.03

61% Glyzerin $\varepsilon_1 = 0.00142$
 $\varepsilon_2 = 0.00000441$

t	α beobachtet	α berechnet
20°	67.64	67.60
30°	66.68	66.68
40°	65.71	65.70
50°	64.67	64.67
60°	63.59	63.58
70°	62.39	62.42
80°	61.21	61.21
90°	59.92	59.95

39% Glyzerin $\varepsilon_1 = 0.00179$
 $\varepsilon_2 = 0.00000373$

t	α beobachtet	α berechnet
18°	69.86	69.85
30°	68.42	68.42
40°	67.18	67.17
50°	65.86	65.86
60°	64.55	64.52
70°	63.09	63.11
80°	61.62	61.65
90°	60.13	60.15

¹ Wiener Ber., 100, Abtlg. 2, p. 245 bis 270, 1891.

20% Glyzerin $\varepsilon_1 = 0.00208$
 $\varepsilon_2 = 0.00000300$

0% Glyzerin $\varepsilon_1 = 0.00219$
 $\varepsilon_2 = 0.00000202$

t	α beobachtet	α berechnet
20°	70.92	70.89
30°	69.47	69.47
40°	68.02	68.01
50°	66.79	66.51
60°	65.23	64.97
70°	63.72	63.38
80°	62.01	61.76
90°	60.48	60.49

t	α beobachtet	α berechnet
20°	71.68	71.77
30°	70.25	70.25
40°	68.68	68.69
50°	67.05	67.11
60°	65.50	65.41
70°	63.94	63.87
80°	62.16	62.20
90°	60.51	60.79

Hiebei ist noch zu bemerken, daß beide Temperaturkoeffizienten negativ sind, daß ε_1 bei ansteigendem Wassergehalt wächst, während ε_2 in diesem Falle abnimmt.

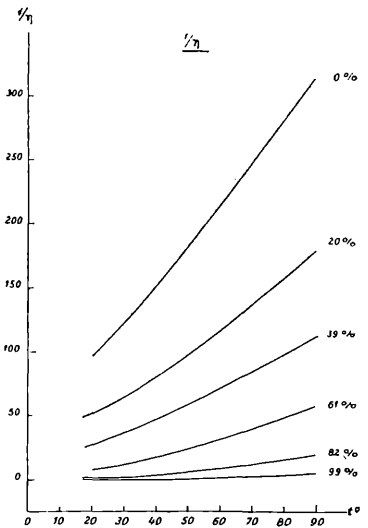
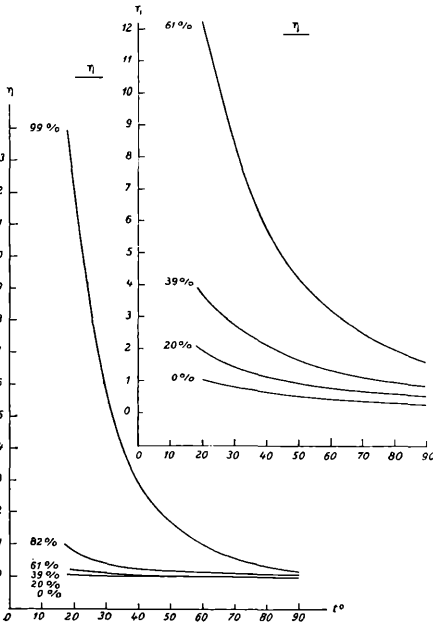
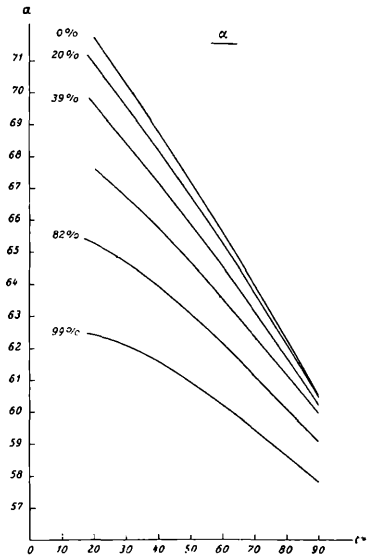
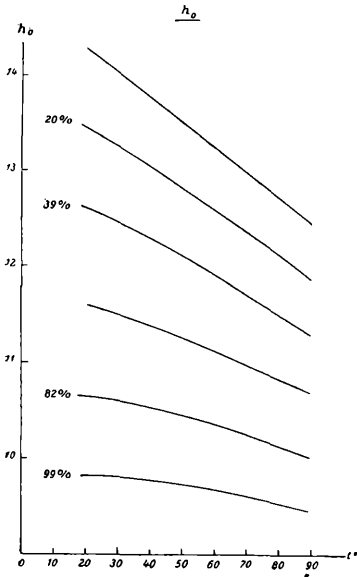
Interessant ist das einfache Verhältnis, welches die Temperaturkoeffizienten mit dem Konzentrationsgehalt der Lösung verknüpft. Es ändern sich nämlich die Temperaturkoeffizienten der reinen Flüssigkeiten in dem Verhältnis, in welchem diese Flüssigkeiten in die betreffende Lösung eingehen und können daher direkt nach diesem Verhältnis berechnet werden.

Nachfolgende Zusammenstellung zeigt den Vergleich der so nach dem Prozentverhältnis berechneten und der mit Hilfe der Kapillaritätskonstanten gefundenen Werte.

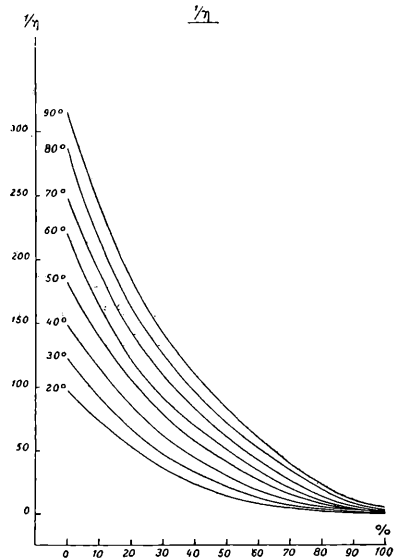
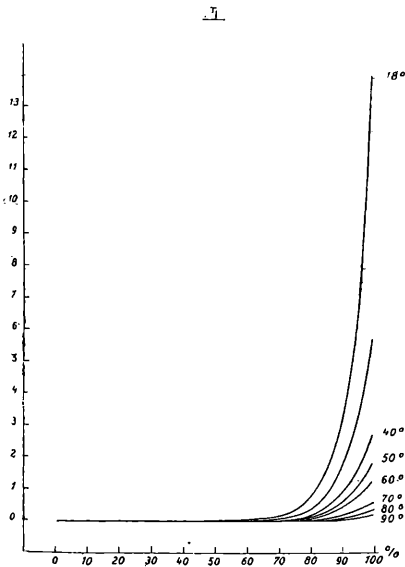
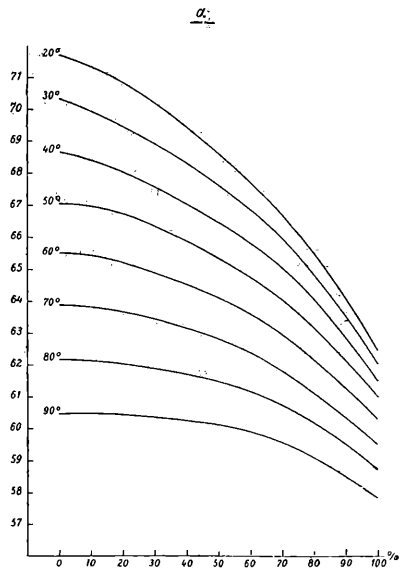
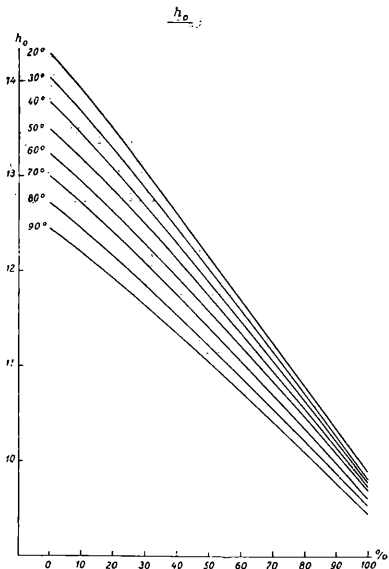
ε_1

	nach dem Prozentverhältnis	mit Hilfe der α
99 $\frac{0}{0}$	0.0009	0.0009
82 $\frac{0}{0}$	0.0011	0.0012
61 $\frac{0}{0}$	0.0014	0.0014
39 $\frac{0}{0}$	0.0017	0.0018
20 $\frac{0}{0}$	0.0019	0.0021
0 $\frac{0}{0}$	0.0022	0.0022

	nach dem Prozentverhältnis	mit Hilfe der α
99 $\frac{0}{0}$	0.0000059	0.0000059
82 $\frac{0}{0}$	0.0000052	0.0000050
61 $\frac{0}{0}$	0.0000044	0.0000044
39 $\frac{0}{0}$	0.0000035	0.0000037
20 $\frac{0}{0}$	0.0000028	0.0000030
0 $\frac{0}{0}$	0.0000020	0.0000020



Kurventafel I, Fig. 1 bis 4.



Kurventafel II, Fig. 5 bis 8.

Darnach ist die Möglichkeit gegeben, aus den Temperaturkoeffizienten der reinen Flüssigkeiten diejenigen aller verschiedenprozentigen Lösungen zu finden, oder aus den Temperaturkoeffizienten zweier Lösungen von gegebenem Prozentgehalt die der absoluten Flüssigkeiten zu berechnen. Andererseits kann man, falls die Temperaturkoeffizienten der absoluten Flüssigkeiten und die einer Lösung derselben von unbekannter Konzentration vorliegen, den Prozentgehalt dieser Lösung rechnerisch bestimmen.

Die eingangs erwähnte Arbeit von J. Skala zeigt keinen prozentuellen Übergang des Temperaturkoeffizienten bei verschiedenen Konzentrationen und gibt bei höher als 60% Glycerin merkwürdigerweise positive Werte, wie aus nachfolgender Zusammenstellung ihrer Resultate zu ersehen ist.

	Temperaturkoeffizient		Temperaturkoeffizient
0% Glycerin	-0.00224	60% Glycerin	0
20%	-0.00207	80%	0.00045
40%	-0.00076	100%	0.0019

Zu bemerken wäre noch, daß die nach meinem Meßergebnis gefundene Kurve der Kapillaritätskonstante bei 80% Glycerin mit jener nach den Angaben Landolt-Börnsteins gezeichneten fast völlig übereinstimmt. Es ist daher anzunehmen, daß die in letzterem Werk genannten Autoren nicht absolutes, sondern etwa 80% Glycerin gemessen haben. Dies erklärt sich auch aus der Hygroskopizität des absoluten Glycerins, welches ohne besondere Vorsichtsmaßregeln seine Konzentration nur äußerst kurze Zeit behält, ungefähr 80prozentiges Glycerin hingegen mit der Luft im Gleichgewicht steht und seine Konzentration nur nach dem Feuchtigkeitsgehalt letzterer in geringer Weise variiert. In meiner Annahme werde ich noch durch die von den einzelnen Autoren ihren Messungen beigegebenen Dichtenangaben des Glycerins bestärkt, denn diese bedingen nach den Gerlach'schen Tabellen immer einen Prozentgehalt von 80 bis 85%, nicht aber absolutes Glycerin.

Fig. 1, 2, 3, 4 beiliegender Kurventafel I zeigen Steighöhe, Kapillaritätskonstante, Reibungskoeffizienten und reziproken Wert desselben bei den einzelnen Konzentrationen, hingegen lassen Fig. 5, 6, 7, 8 (Kurventafel II) diese Größen als Isothermenkurven erscheinen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, durch Beobachtung der Fallgeschwindigkeit einer zähen Flüssigkeit in einem Kapillarrohr gleichzeitig die Kapillaritätskonstante und den Koeffizienten der inneren Reibung zu bestimmen.
2. Die Kapillaritätskonstante wird durch eine Gleichung von der Form

$$\alpha = \alpha_0 (1 - \epsilon_1 t - \epsilon_2 t^2)$$

dargestellt, wobei beide Temperaturkoeffizienten sowohl bei absolutem Glyzerin als auch bei allen Glyzerin-Wasser-Lösungen stets negativ sind.

3. ϵ_1 besitzt seinen geringsten und ϵ_2 seinen größten Wert bei reinem Glyzerin, während bei Wasser das verkehrte Größenverhältnis herrscht. Die Änderung der beiden Temperaturkoeffizienten bei den verschiedenen Mischungen erfolgt nach dem prozentuellen Verhältnis der gelösten Substanzen.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrat Prof. Dr. Gustav Jäger, unter dessen Anleitung die vorliegende Arbeit entstanden ist, für die freundliche Unterstützung, die er mir bei derselben angedeihen ließ, meinen größten Dank auszusprechen.

Dem Herrn Assistenten Dr. Gerhard Kirsch danke ich ebenfalls für sein stets freundliches und hilfsbereites Entgegenkommen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1924

Band/Volume: [133_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Müller Emma

Artikel/Article: [Eine neue Methode zur gleichzeitigen Bestimmung der Kapillaritätskonstante und des Reibungskoeffizienten zäher Flüssigkeiten. 133-147](#)