

nitrat (1 Mol.) zur Reaktion gebracht wurde. Es resultierte eine dunkelbraune, undurchsichtige Lösung, aus der sich allmählich ein violetter Niederschlag abschied. Nach 12 Stdn. wurde die tiefbraune Flüssigkeit abfiltriert und das Reaktionsprodukt gründlich mit flüssigem Ammoniak ausgewaschen. Ausbeute 1.7 g = 88% d. Th. Die Substanz bildete eine schmutzig grünbraune, krystalline Masse, die, fein zerrieben, die gleiche Farbe wie die nach den anderen Methoden dargestellte Kupferverbindung besaß. Auch in chemischer Hinsicht konnten keine Unterschiede festgestellt werden (siehe Tabelle, S. 582). In analysenreinem Zustand wurde die Verbindung nach dieser Methode nicht erhalten.

—————

**94. Edward Masters und Archibald Edwin Goddard:
Apparat zur Bestimmung der Viscosität unter verschiedenen Bedingungen und Diskussion der Fehler, die durch Geschwindigkeitsänderungen der bewegten Flüssigkeit, durch die Oberflächenspannung und den durch die Luft bedingten Auftrieb entstehen.**

(Eingegangen am 10. Februar 1928.)

Im Verlauf von Arbeiten, die eine Bestimmung der Viscosität unter verschiedenen Bedingungen nötig machten, wurde der in Figur 1 abgebildete Apparat konstruiert und für vergleichende und absolute Messungen als zweckmäßig befunden.

Der Apparat (Fig. 1).

Eine vertikale Capillare von 0.02—0.03 cm Durchmesser und 20 cm Länge besitzt an ihrem unteren Ende eine Millimeter-Skala. Am oberen Ende ist eine Kugel A eingeschliffen, deren Volumen a und b genau bekannt ist. Die Kugel ist birnenförmig, um eine vollständige Entleerung zu erleichtern; ihre Größe hängt von der Menge der zur Bestimmung benutzten Flüssigkeit ab. In dieser Arbeit wurde eine kleine Kugel verwendet (von 3 ccm Inhalt), um zu zeigen, daß schon mit geringen Flüssigkeitsmengen gute Resultate erzielt werden können.

Für Flüssigkeiten von höherer Viscosität, wie z. B. Glycerin, Öle und Cellulose-Lösungen, kann auch eine größere Capillare verwendet werden. Die Einschnürungen bei a und b sind nötig, um ein zu rasches Ausfließen der Flüssigkeit zu verhindern.

Der Zweck der Einteilungen am unteren Ende der Capillare ist eine Bestimmung des Volumens der Flüssigkeit in der Kugel und in der Capillare.

Hierzu wird das Gefäß B so gewählt, daß die zur Verwendung gelangende Flüssigkeit nicht weiter als bis e reicht, so daß beim Füllen der Kugel das Volumen zwischen c und d abgelesen werden kann. Das untere Ende der Capillare darf nicht zu nahe an den Boden von B heranreichen, da sonst das Ausfließen der Flüssigkeit beeinträchtigt wird.

Sowohl das obere Ende der Kugel als auch das Gefäß B werden, wie aus der Figur ersichtlich, mit der Flasche P (Fig. 2) verbunden. C₂ und C₃ sind Dreiweghähne.

Die Druckflasche P soll einige tausend Mal das Volumen der Kugel A besitzen, so daß kein merklicher Unterschied im Druck während einiger aufeinander folgender Bestimmungen auftreten kann. Der Druck wird an dem

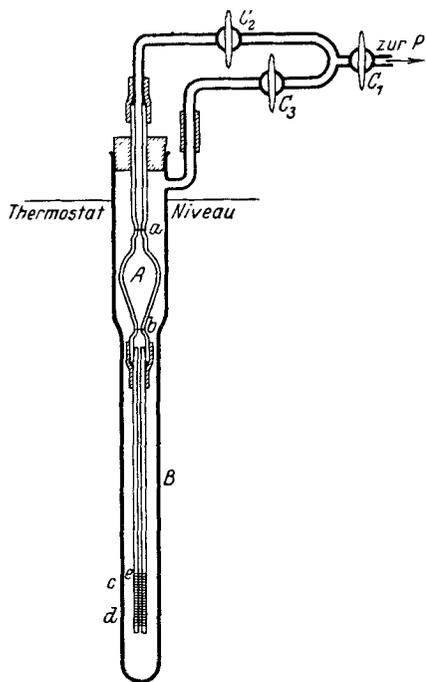


Fig. 1.

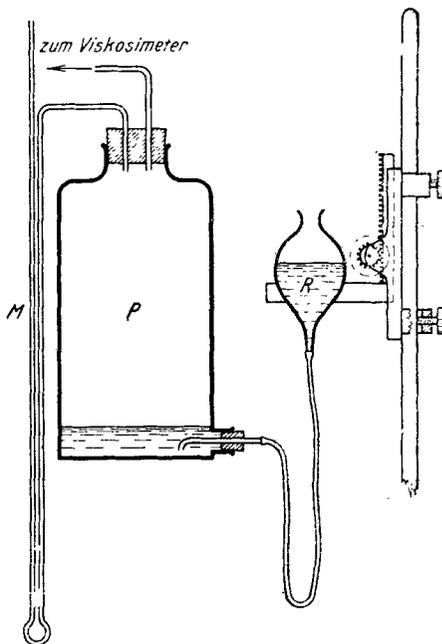


Fig. 2.

mit destilliertem Wasser gefüllten Manometer M abgelesen. Er kann mittels des Gefäßes R reguliert werden. Verwendet man bei der Regulierung ein Zahnrad, so läßt sich ein bestimmter Druck beliebig wiederholen.

Es müssen bestimmt werden:

1. Das Volumen der Kugel zwischen a und b,
2. der innere Radius der Capillare,
3. die Länge der Capillare,
4. die Länge von a bis e,
5. die Länge von b bis e,
6. die Skala, auf welche die Capillare geeicht werden muß.

Der Apparat kann nach folgenden Methoden verwendet werden:

	C ₁	C ₂	C ₃	Zeit-Ablesungen der Fall- und Steigezeiten
α	geschlossen	offen zur Luft	offen zur Luft	Zeit des Fallens unter g
β	offen	offen zu P	offen zur Luft	Zeit des Fallens unter g + Druck
γ	offen	offen zur Luft	offen zu P	Zeit des Steigens gegen g unter Druck
δ	offen	offen zu P	offen zu P	Zeit des Fallens unter g; der Druck hat die Tendenz, die Flüssigkeit zu komprimieren

In allen Fällen α und β kann die Zeit des Ein- und Ausfließens durch Änderung des Druckes in P nach Belieben vergrößert oder verkleinert werden. Hierbei kann man den Einfluß der Schwerkraft vergrößern oder vernichten. Da die andern Faktoren gleich bleiben, bewirkt eine Verlängerung der Fallzeit eine Verminderung des Fehlers bei der Zeitbestimmung. Auch kann, wenn größere Drucke erwünscht sind, das Manometer mit Quecksilber gefüllt und eine Druck-Luftpumpe verwendet werden. Die Pumpe wird mit der Flasche mittels eines Dreiweghahnes verbunden.

Zum Vergleich mit einer Flüssigkeit von bekannter Viscosität sind keine der obigen Konstanten 1—6 notwendig; die Vorzüge des Instrumentes liegen in diesem Falle darin, daß man die Zeit des Fließens durch Regulierung des Druckes nach Belieben verändern kann. Dies ist von großem Vorteil, wenn nur kleine Flüssigkeitsmengen (2—3 ccm) zur Verfügung stehen. Mit kleineren Capillaren könnte man zwar den gleichen Effekt erreichen, aber es ist oft sehr schwer, sie rein und staubfrei zu halten.

Für absolute Bestimmungen sind alle Konstanten von 1—6 notwendig, auch muß die Dichte der Flüssigkeit bei der Temperatur des Thermostaten bekannt sein.

Der Apparat wurde jedoch in erster Linie für absolute Bestimmungen nach der Methode von Scarpa¹⁾ gebaut, bei welcher die Zeit des Fallens der Flüssigkeit von a bis b mit der Zeit des Steigens zwischen den gleichen Punkten kombiniert wird. In diesem Falle sind die Konstanten 4, 5 und 6, welche das Volumen der Flüssigkeit angeben, nicht nötig, ebensowenig, wie die Dichte. Dies bedeutet eine Zeitersparnis, wenn viele Viscositäts-Bestimmungen der gleichen Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen auszuführen sind. In diesem Falle muß das Gefäß nur einmal gefüllt werden. Die Angaben in Tabelle II wurden nach dieser Methode erhalten.

Wenn t_1 die Zeit des Steigens gegen die Schwerkraft g unter dem Druck p_1 ist, dann ist nach der gewöhnlichen Formel:

$$\eta = \frac{\pi r^4 (p_1 - h\rho) g t_1}{8 \nu l} \dots \dots \dots (I)$$

wobei $(p_1 - h\rho)$ die Kraft ist, welche die Flüssigkeit in der Capillare bewegt.

Bedeutet dagegen t_2 die Zeit des Fallens unter g und dem Druck p_2 , so ist:

$$\eta = \frac{\pi r^4 (h\rho + p_2) g t_2}{8 \nu l} \dots \dots \dots (II)$$

p_2 kann positiv oder negativ sein, je nachdem es g fördert oder hindert. Gewöhnlich wird es negativ sein, da sonst die Flüssigkeit zu rasch durch die Capillare fließen und die Zeitbestimmung eine Veränderung erleiden würde.

Vernachlässigt man das Volumen der Flüssigkeitssäule $h\rho$ in diesen beiden Formeln, so erhält man den Ausdruck:

$$\eta = \frac{\pi r^4 (p_1 + p_2) g}{8 \nu l} \times \frac{t_1 t_2}{t_1 + t_2} \dots \dots \dots (III)$$

aus welchem die Resultate der Tabelle II berechnet wurden.

¹⁾ Scarpa, Gazz. chim. Ital. 40, 271 [1910].

Tabelle II.

Konstanten (Volumen der Kugel (V) = 3.2956 ccm, Radius der Capillare (r) = 0.0326 cm, Länge der Capillare (l) = 20.130 cm, $\pi = 3.1416$, $g = 981.26$.)

Nr.	Zeit des Steigens in Sek.	Zeit des Fallens in Sek.	Druck in Dynen pro qcm b. Steigen ²⁾	Druck in Dynen pro qcm b. Fallen ²⁾	Temp. (°)	in Dynen pro qcm
I	346	92	26180	0	11.4	0.01271
2	224.9	81.7	30154	0	14.2	0.01134
3	209.8	123.6	27940	10884	25.1	0.00892
4	193.7	60.4	28284	0	26.1	0.00871
5	197.5	57.1	26826	0	29.8	0.00799
6	236.7	53.6	25923	0	31.55	0.00774
7	214.5	50.1	26623	0	34.9	0.00723
8	214.5	102.6	26623	10857	34.1	0.00732
9	159.3	104	27945	11674	38	0.00684
10	150.7	77.5	27173	10097	46.5	0.00584
11	139	80.6	27695	10538	46.8	0.00582

Der Einfluß des Luft-Auftriebes auf Viscositäts-Bestimmungen.

Wie zu erwarten war, hat die verdrängte Luft nur wenig Einfluß auf die Flüssigkeit. Dies sei durch die folgenden Angaben über ein typisches Experiment erläutert, bei dem die Flüssigkeit (Wasser) unter ihrem eigenen Gewicht fallen gelassen wurde.

Volumen der Kugel = 3.2732 ccm, Radius der Capillare = 0.0324 cm, Länge der Capillare = 20.2 cm, Temperatur des Thermostaten = 13.3°, Dichte des Wassers bei 13.3° = 0.99937, durchschnittliche Zeit des Fließens = 85.8 Sek., durchschnittliche Höhe der Wassersäule im Viscosimeter = 21.725 cm.

Diese Zahlen geben $\eta = 0.01196$ unter Anwendung der Formel II bei $p_2 = 0$ und unter Vernachlässigung des Einflusses der verdrängten Luft. Wird jedoch die Dichte des Wassers auf diejenige der Luft (0.0123 bei 13.3°) reduziert, so erhält man $\eta = 0.01195$. Die Differenz von 0.00001 ist viel zu klein, um berücksichtigt werden zu müssen.

Wird jedoch die Methode von Scarpa angewendet, so wird die Höhe der Flüssigkeitssäule vernachlässigt und somit auch der Luft-Auftrieb.

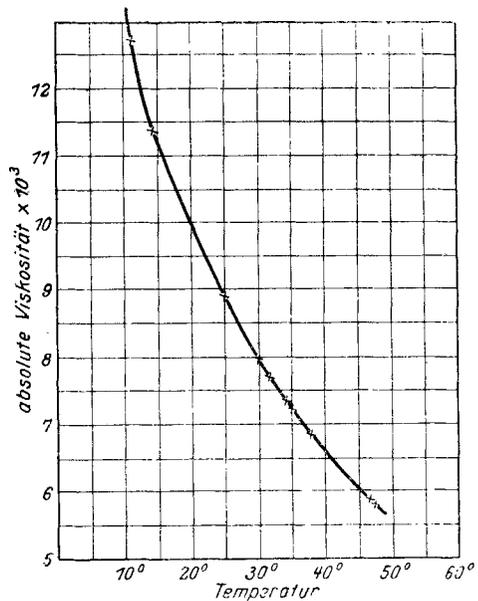


Fig. 3.

Viscosität-Temperatur-Kurve für Wasser.

²⁾ Korrigiert für die Temperatur des Wassers im Manometer. Die Resultate sind durch die obige Kurve (Fig. 3) veranschaulicht und in Bezug auf die kinetische Energie aus später angeführten Gründen nicht korrigiert.

Der Einfluß der Oberflächenspannung.

Die Adhäsion der Flüssigkeit am Glas in den Gefäßen A und B kann das Volumen der Flüssigkeit im Viscosimeter vergrößern, verkleinern oder gar nicht verändern, je nachdem der Durchmesser von A kleiner, größer oder gleich groß ist, wie derjenige von B.

Um einige Angaben über die Größe des Fehlers der hier beschriebenen Apparatur machen zu können, wurden die Durchmesser der Gefäße A und B gemessen und zu 0.723 bzw. 1.021 cm gefunden.

Aus $H = 2\gamma \div pr$ und γ bei $13.3^0 = 73.51$ erhalten wir als Veränderung der Flüssigkeitshöhe durch die Oberflächenspannung in A 0.207 cm und in B 0.147 cm. Da diese in Bezug auf die Bewegung des Wassers eine Wirkung in verschiedenen Richtungen ausüben, ist der totale Unterschied 0.06 cm (fast 1 mm Wasser). Werden die Resultate im letzten Abschnitt hiermit korrigiert, so erhält man für $\eta = 0.01193$ anstatt 0.01196. Bei diesem Experiment beträgt die Korrektur für die Oberflächenspannung 0.00008, also fast die Hälfte der Korrektur für die kinetische Energie, welche 0.00003 ist. Es ist nun klar, daß, wenn man mit einer kleineren Flüssigkeitsmenge arbeitet und der Apparat entsprechend kleiner gewählt wird, die Möglichkeit vorhanden ist, daß der Einfluß der Oberflächenspannung vergrößert wird.

Bei den Methoden zur Bestimmung von η , bei welchen die Flüssigkeit frei nach außen fallen gelassen wird, muß der Einfluß der Oberflächenspannung des hängenden Tropfens groß, aber schwer zu bestimmen sein.

Hieraus ist ersichtlich, daß die Fehler der Oberflächenspannung nicht immer vernachlässigt werden können, was schon Appelbey²⁾ erwähnte.

Wie im Falle des durch den Luft-Auftrieb bedingten Fehlers, werden auch die Wirkungen der Oberflächenspannung automatisch eliminiert, wenn man Scarpas Methode anwendet. Ist nun x die durchschnittliche Größe, welche die Wassersäule beim Steigen durch die Capillare beeinflusst, so wird beim Fallen dieser Wert vertauscht, so daß Formel I und II wie folgt auszudrücken sind:

$$\eta = \frac{\pi r^4 (p_1 - h_0 + x) g t_1}{8 \nu l} \dots\dots\dots (IV)$$

und

$$\eta = \frac{\pi r^4 (h_0 + p_2 - x) g t_2}{8 \nu l} \dots\dots\dots (V)$$

Eliminiert man wiederum h_0 , so verschwindet auch x , so daß man wieder Formel III erhält.

Über die Notwendigkeit einer Korrektur infolge einer Geschwindigkeits-Änderung der sich bewegenden Flüssigkeit.

Die gewöhnliche Formel, welche die Geschwindigkeits-Änderungen in einer Flüssigkeit berücksichtigt, kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$\eta = \frac{\pi r^4 (h_0 + p) g t}{8 \nu l} - C \dots\dots\dots (VI)$$

wobei p jeden äußeren Druck auf die Flüssigkeit und C (die Korrektur inbegriffen), bedeutet:

$$C = \frac{\rho V}{4 \pi l t}$$

³⁾ Appelbey, Journ. chem. Soc. London 98, 2013 [1910].

Bei der Ausarbeitung dieser Formel wird angenommen, daß die Geschwindigkeit der Flüssigkeit gleich 0 ist. Dies kann der Fall sein, wenn das Gefäß A ziemlich groß ist, aber nicht bei dem hier besprochenen Apparat. Ferner wird angenommen, daß die Flüssigkeit in die Luft (ohne Berücksichtigung des sich bildenden Tropfens) und nicht in die Flüssigkeit, welche immer die Capillare umgibt, fließt.

Berücksichtigen wir nun alle Geschwindigkeiten der Flüssigkeit, die sowohl vom Querschnitt des oberen und unteren Gefäßes als auch der Capillare abhängig sind, so kann mittels des Fließgesetzes einer Flüssigkeit durch einen Weg von wechselndem Durchmesser gezeigt werden, daß die Formel IV wie folgt lauten muß:

$$\eta = \frac{\pi r^4 (h_0 + p) g t}{8 V l} C \frac{r^4 (R_a^4 - R_b^4)}{R_a^4 R_b^4} \dots\dots\dots (VII)$$

wobei R_a den durchschnittlichen Radius des oberen Gefäßes A und R_b den durchschnittlichen Radius des unteren Gefäßes B darstellt. Ist $R_a = R_b$, so wird die Formel

$$\frac{r^4 (R_a^4 - R_b^4)}{R_a^4 R_b^4} = 0$$

lauten; ist $R_a < R_b$, wird der Wert positiv, ist $R_a > R_b$, dagegen negativ.

Bei dem hier beschriebenen Apparat sind die Durchmesser von A, B und der Capillare so gewählt, daß die Größe der Korrektur vom Grade $10^{-9} \times 5$ wird, eine Größe, welche die Grenze der Genauigkeit bei jeder Viscositätsberechnung übersteigt und deshalb vernachlässigt werden kann, wie in den Formeln I, II und III (sowie in den Angaben der Tabelle II) gezeigt ist.

Fließt die Flüssigkeit in die Luft, so ergibt eine ähnliche Berechnung der Korrektur:

$$- C \frac{(R_a^4 - r^4)}{R_a^4}$$

Nehmen wir, wie gewöhnlich, an, daß R_a so groß ist, daß die Geschwindigkeit des Fallens der freien Oberfläche gleich 0 ist, oder daß r so klein ist, daß es im Vergleich zu R_a vernachlässigt werden kann (was das Gleiche ist, da $\frac{R_a^4 - r^4}{R_a^4}$ praktisch eine Einheit ist), so wird der obige Ausdruck zur gewöhnlichen Korrektur $- C$.

Zusammenfassung.

Ein Apparat zur Bestimmung von vergleichenden und absoluten Viscositäten wird beschrieben, und es wird gezeigt, daß er sich am besten für die Methode von Scarpa eignet, wobei der durch den Luft-Auftrieb und die Oberflächenspannung hervorgerufene Fehler, wie auch die Notwendigkeit einer Bestimmung der Dichte und durchschnittlichen Höhe der Flüssigkeitssäule eliminiert werden.

Der Apparat hat im besonderen die folgenden Vorteile: a) Die Capillare und die Kugeln sind auseinandernehmbar und folglich leicht zu reinigen; b) Die Länge der Capillare kann mit großer Genauigkeit bestimmt werden; c) Infolge der Verwendung kleiner Gefäße können auch kleinere Flüssigkeitsmengen benutzt werden, da die Zeit des Fließens durch Veränderung des Druckes beliebig verlängert werden kann; d) Eine Korrektur für die kinetische Energie ist nicht notwendig.

Laboratorium der „Alderman Newton’s School“, Leicester (England).