

Die Hagenbach—Couette-Korrektur in der Kapillarviskosimetrie

(Gerade und gekrümmte Kapillaren)

Von

J. Schurz und M. Tomiska

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 28. März 1966)

An Hand von Messungen mit Mehrkugel-Ubbelohde-Viskosimetern wird gezeigt, daß die *Hagenbach—Couette*-Korrektur nicht durch einen konstanten Faktor beschrieben werden kann; dieser sinkt vielmehr bei kleinen *Reynolds*-schen Zahlen sehr rasch ab. Gekrümmte Kapillaren liefern einen zusätzlichen Fließwiderstand, und ebenso eine zusätzliche *Hagenbach*-Korrektur. Es werden Formeln angegeben, mit denen dieses Verhalten beschrieben werden kann.

1. Einleitung

Wir konnten vor einiger Zeit zeigen¹, daß die übliche Berücksichtigung der *Hagenbach—Couette*-Korrektur bei großen Ausflußzeiten zu Fehlern Anlaß gibt. In der Gleichung

$$v = \frac{\pi r^4 \bar{h} t}{8 V l} - \frac{m V}{8 \pi l t} \quad (1)$$

ist nämlich m nur bei relativ kurzen Ausflußzeiten konstant, nimmt dann ab, und wird schließlich Null. Wir haben vorgeschlagen, das Umbiegen der Geraden nach Gl. (1) in eine Waagrechte durch eine geknickte Linie zu beschreiben:

$$v = A \cdot t - \frac{B'}{t} + \frac{B'}{t_g} \quad (2)$$

¹ J. Schurz, *Rheolog. Acta* **3**, 43 (1963); J. Schurz und H. Pippan, *Mh. Chem.* **94**, 859 (1963).

wobei hier nur im Gebiet des Knickes — der in Wahrheit eine gekrümmte Kurve darstellt — Fehler auftreten werden.

Ferner wurde wiederholt darauf hingewiesen, daß die Verwendung von gekrümmten Kapillaren eine weitere Modifikation des *Hagen—Poiseuille*-schen Gesetzes erfordert. Da wir für unsere Viskositätsmessungen an verdünnten Lösungen häufig gekrümmte Kapillaren verwenden, um zu geringen Werten des Schergefälles vorzudringen, erschien eine Überprüfung notwendig.

Literaturübersicht

Die Beobachtung, daß die Korrektur-Konstante m aus Gl. (1) nicht konstant ist, wurde bereits von *Dorsey*² beschrieben, der fand, daß sie bei einer *Reynoldschen* Zahl unter 10 Null wird. Weitere Beiträge stammen von *Peter* und *Wagner*³, von *Cannon*, *Manning* und *Bell*⁴, von *Caw* und *Wylie*⁵, und von *Weber* und *Fritz*⁶, um nur einige zu nennen. In den Arbeiten von *Cannon* et al. und *Caw* et al. werden zugleich neue Viskosimeter beschrieben; überdies wird vorgeschlagen, die Korrektur nicht mehr als B'/t , sondern als B'/t^n zu schreiben; für manche Fälle ist $n = 2$. Auf die wichtige Rolle des Überganges Ausflußgefäß—Kapillare wird ebenso hingewiesen wie in der Arbeit von *Weber*. Die Zunahme des Strömungswiderstandes infolge Kapillarenkrümmung wurde von verschiedenen Autoren⁷, besonders von *White*⁸ behandelt; auch in der Monographie von *Barr*⁹ wird darauf eingegangen. Kürzlich hat *Menčík*¹⁰ wieder gezeigt, daß die Krümmung berücksichtigt werden muß. *Giesekus*¹¹ hat durch Rechnung und Experiment darauf hingewiesen, daß gekrümmte Kapillaren zu Sekundärströmungen Anlaß geben.

2. Experimentelles

Für unsere Messungen wurden Mehrkugelviskosimeter verwendet¹², und zwar die im folgenden als Viskosimeter 1—3 bezeichneten Instrumente mit 3 Kugeln (Visk. 3 hatte eine gewendelte 59,8 cm lange Kapillare), sowie die 4-Kugel-Viskosimeter 4 und 7 (Visk. 7 mit einer gebogenen Kapillare von 34,84 cm Länge). Die Messungen erfolgten mit verschiedenen Flüssigkeiten im Bereich 0,4 bis 6,5 cSt für die kinematische Viskosität ν . Die absoluten Viskositätswerte wurden hierbei in einem Höppler-Kugelfallviskosimeter ermittelt, das mit Eichhölen des MPA kalibriert worden war; Meßtemperatur war $20^\circ \text{C} \pm 0,05$. Die Eichkonstanten A und B' der Gl. (1) bzw. (2) wurden

² *N. W. Dorsey*, *Physic. Rev.* **28**, 833 (1926).

³ *S. Peter* und *E. Wagner*, *Z. Physikal. Chem.* [NF] **17**, 184 (1958).

⁴ *M. R. Cannon*, *R. E. Manning* und *J. D. Bell*, *Analyt. Chem.* **32**, 355 (1960).

⁵ *W. A. Caw* und *R. G. Wylie*, *Brit. J. Appl. Phys.* **12**, 94 (1961).

⁶ *W. Weber* und *W. Fritz*, *Rheolog. Acta* **3**, 34 (1963).

⁷ *J. Haffner*, *Physic. Z.* **2**, 739 (1901); *F. Dean*, *Phil. Mag.* **4**, 208 (1927).

⁸ *C. M. White*, *Proc. Roy. Soc. A* **123**, 645 (1929).

⁹ *G. Barr*, *A Monography of Viscometry*, Oxford 1931.

¹⁰ *Z. Menčík*, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **26**, 147 (1961).

¹¹ *H. Giesekus*, *Rheolog. Acta* **4**, 85 (1965).

¹² *J. Schurz* und *E. H. Immergut*, *J. Polym. Sci.* **9**, 279 (1952).

sowohl durch Eichmessungen als auch theoretisch aus den genau ermittelten Viskosimeterdimensionen bestimmt. Die Konstante A ist bekanntlich durch $A = r^4 \cdot g \cdot h \cdot \pi / 8 \cdot l \cdot V$ gegeben. Der Radius r , das Ausflußvolumen V und die Länge l lassen sich unschwer mit genügender Genauigkeit ermitteln. Schwieriger ist es, zur treibenden Höhe h zu gelangen (vgl. ¹³). Wir haben h experimentell aus dem Flüssigkeitsniveau nach der halben Ausflußzeit — visuell sowie photographisch — bestimmt. Diese Verfahren sind sehr mühsam, und die Streuung ist ziemlich groß. Wir haben daher der Methode den Vorzug gegeben, das h aus den experimentell bestimmten A -Werten zu errechnen, wobei A mit Hilfe von Flüssigkeiten gewonnen wurde, die viskos genug waren, um der Gleichung $v = A \cdot t$ zu genügen, also keine Korrektur mehr erforderten.

In Abb. 1 sind einige unserer Mehrkugelviskosimeter dargestellt. Es sei noch erwähnt, daß der Übergang vom Ausflußgefäß zur Kapillare sehr sanft verlief.

3. Die Hagenbach—Couette-Korrektur

3.1. Allgemeines

Die Hagenbach-Korrektur $B' = m \cdot V / 8 \cdot \pi \cdot l$ kann wegen der erwähnten Inkonstanz von m nicht aus den Viskosimeterdimensionen errechnet werden. Bei Verwendung der Gl. (1) kann man sowohl A als auch B' aus Eichmessungen mit zwei Flüssigkeiten ermitteln — allerdings wird das A dann fehlerhaft sein. Verwendet man die genauere Gl. (2), so kann man grundsätzlich die drei Unbekannten A , B' und t_g durch Eichmessungen mit drei Flüssigkeiten erhalten. Wir haben solche Rechnungen versuchsweise durchgeführt. Es zeigte sich jedoch, daß offenbar die Meßfehler so groß sind, daß die Voraussetzung dieser Rechnung — nämlich daß die drei Meßpunkte eine Gerade bilden — nicht erfüllt ist; man müßte die Gerade zunächst ausgleichen. Tut man dies nicht, so ist eine genaue Errechnung von B' nicht möglich. Einfacher ist die bereits früher vorgeschlagene Methode, zunächst A aus Messungen mit einer Flüssigkeit mit $t \gg t_g$ zu bestimmen; dann kann man leicht B' aus Messungen mit zwei weiteren Flüssigkeiten mit $t \ll t_g$ errechnen nach:

$$B' = A \cdot t_1 \cdot t_2 \frac{v_1 t_2 - v_2 t_1}{v_1 t_1 - v_2 t_2}$$

¹³ R. H. Ottewill und J. Th. G. Overbeek, Proc. Koninkl. Nederl. Akad. Wet. B 62, 236 (1959).

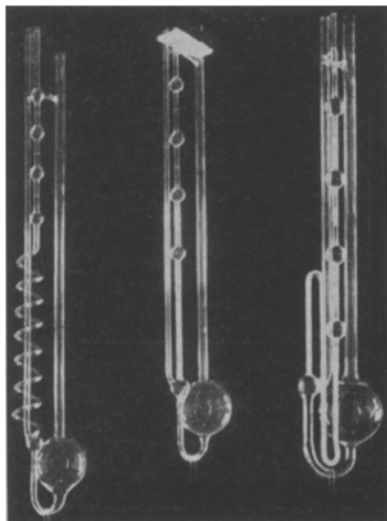


Abb. 1. Mehrkugelviskosimeter mit geraden und gekrümmten Kapillaren

Man muß nur beachten, daß man das Gebiet des Knickes, den die Gl. (2) nicht richtig erfaßt, vermeidet.

Alles in allem erscheint es für genaue Messungen besser, die *Hagenbach*-Korrektur durch ausführliche Eichmessungen zu bestimmen, wie im folgenden beschrieben. Aus dem linearen Teil dieser Eichkurven kann dann auch das B' sehr genau bestimmt werden. Für alle unsere Viskosimeter sind wir in dieser Weise vorgegangen.

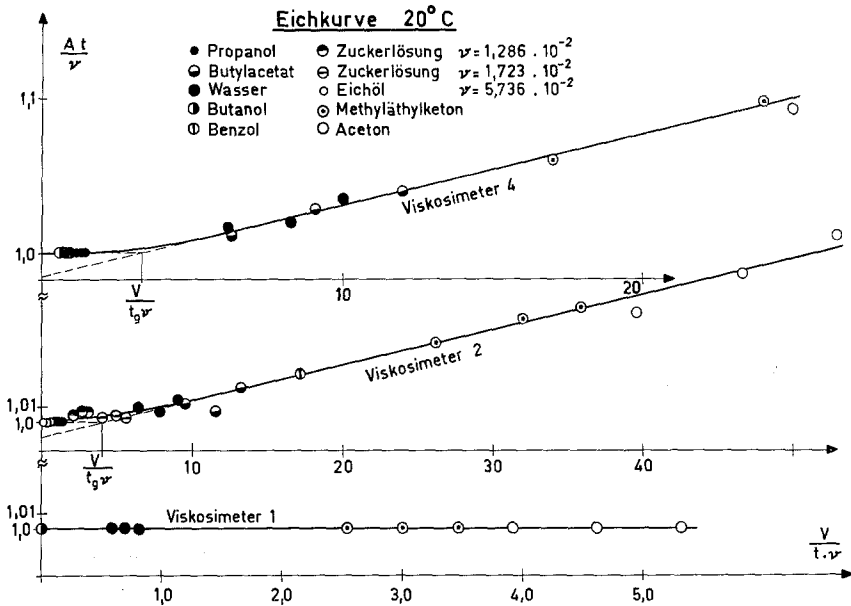


Abb. 2. Eichkurven für Mehrkugelsondrometer mit geraden Kapillaren

3.2. Viskosimeter mit geraden Kapillaren

Zur genauen Bestimmung der *Hagenbach*-Korrektur wurden die Messungen mit den verschiedenen Eichflüssigkeiten in der normierten Darstellung¹: $A \cdot t/\nu$ vs. $V/t \cdot \nu$ aufgetragen. Wie aus der Abb. 2 ersichtlich ist, hat das Viskosimeter 1 keine Korrektur. Für die Viskosimeter 2 und 4 dagegen wird die Korrektur mit variablem m erhalten, in der gleichen Art wie in früheren Messungen¹. Die Kurve kann wiederum brauchbar mit einer geknickten Geraden angenähert werden. Für Viskosimeter 2 haben wir den gekrümmten Teil der Kurve durch Vermessen zusätzlicher Eichflüssigkeiten besonders genau bestimmt, um die Möglichkeit der formelmäßigen Beschreibung dieses Teils zu prüfen. Es zeigte sich, daß der Fehler, der durch das Ersetzen der gekrümmten Kurve durch eine geknickte Gerade entsteht, bei dem von uns verwendeten Viskosimeter etwa 0,5% beträgt und somit unter den Meßfehlern liegt. Überdies kann man

aus den Kurven der Abb. 2 entnehmen, daß die Verwendung eines konstanten m — also die strichlierte Verlängerung der Geraden — eine Abweichung auf der Ordinate von etwa 1—2% ergibt. Das ist allerdings für genaue Messungen zu viel, und somit ist erwiesen, daß die Gl. (1) für Präzisionsmessungen nicht verwendet werden darf. Aus der Neigung des linearen Teils der Eichkurven in Abb. 2 kann man dann das B' bestimmen (bei den Mehrkugelviskosimetern für jede Kugel). In unseren Viskosimetern lag es in der Größenordnung von $5\text{--}12 \cdot 10^{-3}$.

3.3. Viskosimeter mit gekrümmter Kapillare

*Barr*⁹ warnt in seiner „Monography of Viscometry“ vor der Verwendung gekrümmter Kapillaren, indem er u. a. auf Beobachtungen von *Grüneisen*¹⁴, der den Einfluß von schraubenförmig gewundenen Kapillaren erforschte, zurückgreift. *Grüneisen* verwendete eine 1 m lange gewundene Kapillare und fand, daß in großen Bereichen keine Proportionalität zwischen Ausflußzeit und kinematischer Viskosität bestand. Zum Beispiel fand er für eine Schraube vom Durchmesser 2 cm, daß sich die Durchflußzeit zweier wäßriger Lösungen um 12,4% von dem auf Grund der kinematischen Viskositäten geforderten Betrag unterschieden. Er schloß daraus, daß durch die Radialbeschleunigung in der Helix die parabolische Geschwindigkeitsverteilung gestört wird, und dadurch der Widerstand erhöht wird. Dieser zusätzliche Widerstand sei eine Funktion sowohl der *Reynoldschen* Zahl als auch von v^2/D (v = Durchflußgeschwindigkeit, D = Durchmesser der Helix).

Unser Viskosimeter 3 besitzt ebenfalls eine schraubenförmig gewundene Kapillare. Aus den Eichmessungen ist zu entnehmen, daß keine kinetische Korrektur im Sinne der *Hagenbach-Korrektur* vorhanden ist (Abb. 3). Jedoch herrscht zwischen den A -Werten, die theoretisch aus den Viskosimeterabmessungen errechnet werden, und den experimentell gefundenen, ein großer Unterschied, der nicht allein durch die Ungenauigkeit der theoretischen Bestimmung von \bar{h} erklärt werden kann. Deutlicher wird der Unterschied zwischen Theorie und Experiment, wenn statt der A -Werte die Durchflußzeiten der Eichflüssigkeiten betrachtet werden. Die gefundenen Ausflußzeiten sind durchschnittlich 30% größer als die theoretisch auf Grund der kinematischen Viskositäten geforderten, d. h. die gebogene Kapillare bedingt einen wesentlich größeren Strömungswiderstand als eine gleichartige gerade. Es herrscht aber — jedenfalls in dem von uns betrachteten Bereich ($\nu = 0,4\text{--}5,7$ cSt) — Proportionalität zwischen Durchflußzeit und kinematischer Viskosität. Der zusätzliche Widerstand, der durch das Winden der Kapillare entstand, bewirkte nur eine

¹⁴ *E. Grüneisen*, Wiss. Abhandlg. P. T. R. 4, 151 (1905).

Änderung der Apparatekonstanten A . Dies wird auch durch die Tatsache bestätigt, daß in Viskosimeter 1 (gerade Kapillare) und Viskosimeter 3 bestimmte kinematische Viskositäten identisch sind, sofern man für Viskosimeter 3 den geeigneten (experimentell bestimmten) A -Wert wählt.

Viskosimeter 7 weist eine U-förmig gebogene Kapillare auf. Hier ist der auffallende Unterschied zwischen den theoretisch und experi-

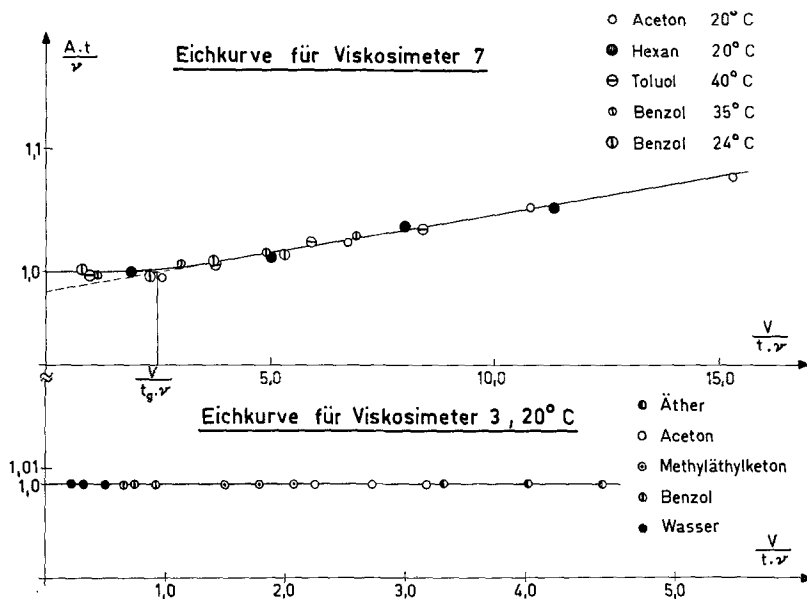


Abb. 3. Eichkurven für Viskosimeter mit gekrümmten Kapillaren

mentell gefundenen A -Werten, wie er bei Viskosimeter 3 sich zeigte, nicht vorhanden. Die Eichmessungen ergeben eine Kurve (Abb. 3), die den Kurven der Viskosimeter 2 und 4 (gerade Kapillaren) ähnlich ist. Die B' -Werte der einzelnen Kugeln sind jedoch außerordentlich groß — etwa viermal so groß wie theoretisch berechnet.

Um diese Zunahme der *Hagenbach*-Korrektur, die vermutlich durch die Biegungen der Kapillare entstand, genauer untersuchen zu können, ließen wir die Viskosimeter 8—11 (Abb. 4) anfertigen. Diese vier Instrumente besitzen eine gleich lange Kapillare mit gleichem Durchmesser, nahezu gleiches Volumen der Kugeln und gleiche treibende Höhen. Sie unterscheiden sich nur in der Anzahl der Biegungen (0—3) der Kapillaren (auch der Durchmesser der Kapillarenkrümmungen wurde gleich gehalten).

Die A -Werte (Tab. 1) unterscheiden sich, wie erwartet, kaum. Die geringfügigen Differenzen, die auftreten, sind auf die etwas unterschiedlichen Ausflußvolumina und treibenden Höhen zurückzuführen.

Anders liegen die Verhältnisse bei den B' -Werten, wie aus Abb. 5 deutlich zu erkennen ist. Die Eichkurven der 4 Viskosimeter bilden ein Geradenbündel, dessen Scheitel t_g darstellt. Die Winkel zwischen den Eichgeraden von Viskosimeter 8—9, 9—10, 10—11, sind gleich groß, während der Winkel zwischen der Horizontalen und der Geraden des Viskosimeters 8 wesentlich kleiner ist. Letzterer stellt die kinetische Korrektur des Viskosimeters mit gerader Kapillare dar. Abb. 5 läßt also deutlich erkennen, daß jeder Biegung der Kapillare um 180° ein gewisser Betrag an kinetischer Energie zukommt; d. h. die Gesamtkorrektur \bar{B}' besteht aus der Korrektur für die gerade Kapillare B' und der Korrektur für die Biegungen B'_K . Die kinetische Korrektur der Biegungen B'_K schreiben wir

$$B'_K = \frac{n \cdot m' \cdot V}{8 \cdot l \cdot \pi}$$

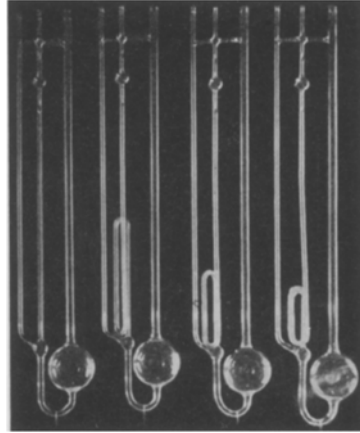


Abb. 4. Die Mehrkugelviskosimeter zur Untersuchung der Kapillarenkrümmung

wobei n die Zahl der Biegungen angibt und m' einen experimentellen Faktor — in unserem Falle 2,05 — darstellt. Gl. (2) muß demnach für Viskosimeter mit derart gebogenen Kapillaren zu Gleichung

$$v = A \cdot t + \frac{\bar{B}'}{t_g} - \frac{\bar{B}'}{t} \tag{3}$$

$$\text{bzw. } v = A \cdot t + (m + n \cdot m') \frac{V}{8 \cdot l \cdot \pi \cdot t_g} - (m + n \cdot m') \frac{V}{8 \cdot l \cdot \pi \cdot t} \tag{3a}$$

erweitert werden.

Tabelle 1

	Visk. 8	Visk. 9	Visk. 10	Visk. 11
r (cm)			0,0279	
l (cm)			29,9	
V (ml)	2,622	2,558	2,610	2,654
A -Werte	$1,0299 \cdot 10^{-4}$	$1,115 \cdot 10^{-4}$	$1,054 \cdot 10^{-3}$	$1,048 \cdot 10^{-4}$
$m/8 l \pi$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$
Differenz	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	

Auch die Eichkurve des Viskosimeters 7 läßt sich durch Gl. (3) beschreiben. Berechnet man den theoretischen Wert von $m/8 \cdot l \cdot \pi$ und zieht in Betracht, daß die Kapillare zwei Biegungen besitzt, so erhält man für m' den Wert 1,94. Ob m' ein konstanter Faktor — ähnlich wie m im Bereich $t < t_g$ — für beliebige Biegungen um 180° ist, oder ob m' vom Krümmungsradius abhängt, bedarf noch weiterer Untersuchungen.

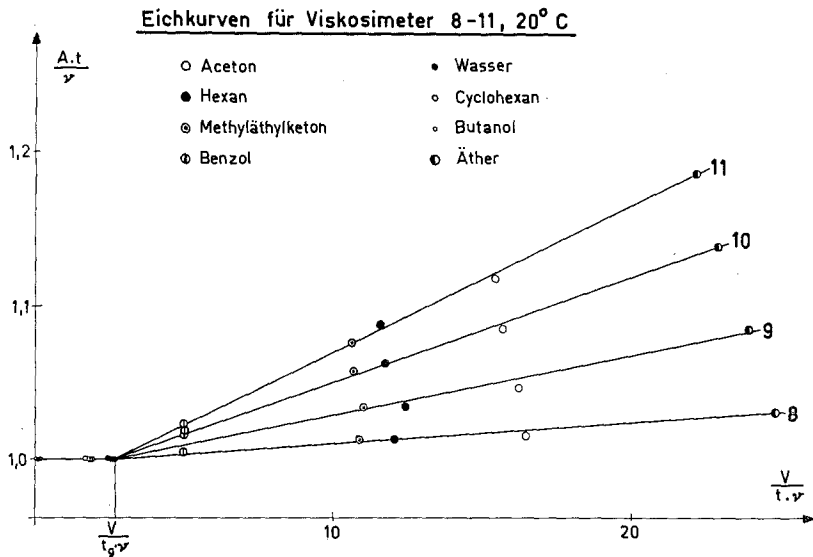


Abb. 5. Eichkurven für die in Abb. 4 gezeigten Mehrkugelviskosimeter

*Menčík*¹⁰ untersuchte den Einfluß der Krümmung einer Kapillare auf die Fließeigenschaften, indem er in einem Viskosimeter des *Bingham*-Typs zunächst Messungen mit gerader Kapillare durchführte und sodann die Kapillare zu einer Schleife bog. Er bestimmte so die Abweichung des Verhältnisses $(\bar{h} \cdot t/v) : \bar{h}'$ von der Linearität. Mit Hilfe einer von *White*⁸ bereits 1929 angegebenen Funktion, die die Widerstandserhöhung durch Krümmen einer Kapillare angeben soll, gelangt *Menčík* zu der Beziehung

$$\frac{t \cdot \bar{h}}{V} = \frac{8 \cdot l \cdot v}{\pi \cdot r^4 \cdot g} + \frac{\bar{h} \cdot m}{8 \cdot \pi \cdot l \cdot v} + \frac{8 \cdot l \cdot v}{\pi \cdot r^4 \cdot g} (C - 1) \frac{l_0}{l}$$

bzw. mit v explizit

$$v = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \bar{h} \cdot g \cdot t}{8 \cdot l \cdot V} \cdot \frac{l}{l + l_0 (C - 1)} - \frac{m \cdot V}{8 \cdot l \cdot t \cdot \pi} \cdot \frac{l}{l + l_0 (C - 1)}$$

in der l_0 die Länge des gekrümmten Kapillarenteiles und C die *Whitesche* Funktion

$$C^{-1} = 1 - [1 - (11,6/k)^{0,45}]^{0,45}$$

darstellt, worin $k = Re(d'/D)^{0,5}$, d' der Durchmesser der Kapillare, D der Krümmungsdurchmesser der Kapillare ist. Nach *White* ist $C = 1$ für $k = 11,6$.

Wir versuchten, obige Funktion auf unsere Viskosimeter anzuwenden. Der k -Wert für das Eichöl in Viskosimeter 3 beträgt 0,07, d. h. nach *White* müßte sich Viskosimeter 3 wie ein Instrument mit gerader Kapillare verhalten; wir fanden jedoch eine Widerstandszunahme um 30%.

Die obige Gleichung gibt sowohl eine Verkleinerung des A -Wertes — da der Faktor $l/l + l_0(C - 1)$ immer kleiner als 1 ist — als auch eine Abnahme des B' -Wertes an. Die experimentellen Daten der Viskosimeter 7 und 9—11 zeigen aber eine deutliche Vergrößerung der kinetischen Korrektur; d. h., die von *Menčík* angegebene Funktion kann die von uns festgestellten Auswirkungen der Krümmungen von Kapillaren auf die Fließeigenschaften nicht beschreiben.

3.4. Einfluß der Hagenbach-Korrektur auf die relative bzw. spezifische Viskosität

Vor Jahren wurde bereits die *Hagenbach*-Korrektur für die spezifische Viskosität ausgehend von Gleichung (1) berechnet¹⁵. In Analogie zu dieser Arbeit sei nun, basierend auf Gleichung (2), die spezifische kinematische Viskosität errechnet. Man erhält nach der Substitution von $B' = A \cdot B$:

$$\nu_{\text{sp}} = \frac{t - t_0}{t_0} \cdot \frac{t t_0^2 + B t_0}{t t_0^2 + B t_0 / t_g - B t} \quad (4)$$

Da aber $t - t_0/t_0$ die gemessene, unkorrigierte spezifische Viskosität ist erhält man

$$\nu_{\text{sp}} = \nu_{\text{sp, gem}} \cdot \frac{t t_0^2 + B t_0}{t t_0^2 + B t_0 / t_g - B t} \quad (4a)$$

Man kann noch für verdünnte Lösungen die Näherung $t = t_0$ einführen und man erhält

$$\nu_{\text{sp}} = \nu_{\text{sp, gem}} \cdot \frac{t_0^2 + B}{t_0^2 + B t_0 / t_g - B} = \nu_{\text{sp, gem}} \left\{ 1 + \frac{2B - B t_0 / t_g}{t_0^2 + B t_0 / t_g - B} \right\}$$

Für den Bereich $t_0 = t_g$:

$$\nu_{\text{sp}} = \nu_{\text{sp, gem}} \left\{ 1 + \frac{B}{t_0^2} \right\}$$

¹⁵ *J. Schurz*, Koll. Z. **137**, 103 (1954).

Im Bereich $t_0 \ll t_g$ erhält man wegen $B t_0/t_g \rightarrow 0$:

$$\nu_{\text{sp}} = \nu_{\text{sp, gem}} \left\{ 1 + \frac{2B}{t_0^2 - B} \right\}.$$

Zieht man in Betracht, daß B gegenüber t_0^2 vernachlässigt werden kann, so gelangt man zu der bereits von *Schulz*¹⁶ angegebenen Gleichung

$$\nu_{\text{sp}} = \nu_{\text{sp, gem}} \left\{ 1 + \frac{2B}{t_0^2} \right\}$$

Diese Beziehungen gelten allerdings nur dann uneingeschränkt, wenn sowohl Lösungsmittel als auch Lösungsausflußzeit kleiner als t_g sind. Es muß daher stets vor der Berechnung der spezifischen Viskosität geprüft werden, in welchen Eichkurvenbereich die Ausflußzeiten fallen. Meist liegen die Durchflußzeiten der Lösungen im Bereich wo die kinetische Korrektur bereits vernachlässigt werden kann, so daß nur die Lösungsmittelviskosität korrigiert werden muß.

4. Diskussion der Resultate

Durch die Inkonstanz der Größe m in der *Hagenbach*-Korrektur wird in der Gl. (1) das A beeinträchtigt. Berücksichtigt man dies nicht, so erhält man falsche Werte für die Absolutviskosität. Für die relative und spezif. Viskosität kann man mit den in Abschnitt 3. 4 gegebenen Formeln und somit mit B auskommen, wenn man das B richtig — also mittels Gl. (2) — bestimmt hat. Da bei derartigen Messungen die Korrektur häufig nur für das reine Lösungsmittel wesentlich ist, scheint es uns der beste Weg, für jedes Viskosimeter eine Eichkurve aufzunehmen, in der die wahre (d. h. theoretisch auf Grund der Viskosität zu erwartende) Durchlaufzeit graphisch als Funktion der praktisch gemessenen aufgetragen ist. Mit einigen Eichflüssigkeiten kann eine solche Kurve rasch aufgestellt werden; sie erlaubt dann, zu jeder gemessenen Durchlaufzeit sofort die wahre abzulesen, mit der man dann weiter arbeitet. Dies halten wir für die rascheste und genaueste Methode für die Berücksichtigung der *Hagenbach*- und der *Couette*-Korrektur. Die Viskosimeterhersteller sollten solche Eichkurven am besten bereits mitliefern.

Bei Erörterungen über die Korrekturen von *Hagenbach* (kinetische Energie) und *Couette* (Anlaufstrecke) folgt man heute meist der Darstellung von *Erk*¹⁷, vgl. *Meskat*¹⁸. Demzufolge setzt sich der Druckabfall aus dem viskosen Beitrag, dem Aufwand für die kinetische Energie, $\rho \bar{v}^2$, und dem

¹⁶ G. V. Schulz, Z. Elektrochem. **43**, 478 (1937).

¹⁷ S. Erk, Z. Techn. Phys. **10**, 452 (1929).

¹⁸ W. Meskat, Viskosimetrie, in: Messen und Regeln in der chemischen Technik, Springer 1964, S. 856.

Druckaufwand in der Anlaufstrecke λ zusammen:

$$\Delta p = \frac{8 \cdot \eta \cdot V \cdot l}{\pi \cdot r^4 \cdot t} + \rho \bar{v}^2 + \lambda \quad (5)$$

\bar{v} : mittlere Strömungsgeschwindigkeit = $V/r^2 \pi t$

ρ : Dichte.

Erk faßt nun weiterhin λ und $\rho \bar{v}^2$ zusammen, indem er schreibt: $\rho \bar{v}^2 + \lambda = m \cdot \rho \cdot \bar{v}^2$, unter der Annahme, daß das λ dem $\rho \bar{v}^2$ proportional sei. Faßt man die Anlaufstrecke als Bruchteil des Radius auf und schreibt sie $n \cdot r$, so ergibt sich der Anlaufdruck λ zu $\lambda = (8\eta V n r)/(\pi r^4 t)$, und man erhält die bekannte Gleichung:

$$\eta = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p \cdot t}{8 \cdot V \cdot (l + n \cdot r)} - \frac{m \rho V}{8 \cdot \pi \cdot t (l + n \cdot r)} \quad (6)$$

*Weber*⁶ weist darauf hin, daß das Absinken von m mit dem Übergang Kapillare—hängendes Niveau zusammenhängt. Er führt aus, daß eine Kante eine um so größere Wirkung hat, je größer die Strömungsgeschwindigkeit ist. Man könnte nun in ähnlicher Weise folgern, daß zwar der Anlaufdruck dem $\rho \bar{v}^2$ proportional sei, aber erst ab einer bestimmten Mindestgeschwindigkeit \bar{v}_0 . Unterhalb \bar{v}_0 ist die Strömung so langsam, daß sich praktisch sofort das parabolische Profil ausbilden kann, und die Anlaufstrecke Null wird. Dies kann man durch den Ansatz $\lambda = k \rho \cdot (\bar{v}^2 - \bar{v}_0^2)$ erfassen. Somit kann man dann Gl. (5) schreiben (mit $Q = v/t$):

$$\Delta p = \frac{8 \cdot p \cdot Q \cdot l}{\pi \cdot r^4} + (1 + k) \rho \bar{v}^2 - k \rho \bar{v}_0^2$$

Setzt man $1 + k = m$, weiters $Q = k' \cdot Q_0$ (wobei Q_0 dem \bar{v}_0 entspricht), und für die Konstanten $k/k' = K$, so erhält man:

$$\eta = \frac{\pi \cdot v^4 \cdot \Delta p}{8 \cdot Q \cdot l} - \frac{m \cdot \rho \cdot Q}{8 \cdot \pi \cdot l} + \frac{K \cdot \rho \cdot Q_0}{8 \cdot \pi \cdot l}$$

Da $Q_0 = V/t_0$, ergibt sich, wenn man nun wieder die Konstanten zu A und B' zusammenfaßt:

$$\eta = A \cdot t - \frac{B'}{t} + \frac{\bar{B}}{t_0} \quad (7)$$

mit $B' = m \cdot \rho \cdot V/8 \cdot \pi \cdot l$ und $\bar{B} = K \cdot \rho \cdot V/8 \cdot \pi \cdot l$. Diese Gleichung entspricht aber genau unserer empirischen Gleichung (2). Natürlich wird in Wirklichkeit der Anlaufdruck nicht momentan bei \bar{v}_0 einsetzen, sondern mit einer langsam steigenden Funktion, was wiederum nichts anderes bedeutet, als daß der Knick in Gl. (2) bzw. Gl. (7) nur eine Näherung für die Krümmung darstellt, die jener Funktion entspricht.

Bei den gebogenen Kapillaren können wir zunächst *Barr*⁹ folgen, der vermutet, daß die Radikalbeschleunigung das parabolische Geschwindigkeitsprofil stört und somit einen zusätzlichen Strömungswiderstand produziert, der eine Funktion der *Reynoldschen* Zahl und des Quotienten \bar{v}^2/D (D = Durchmesser der Kapillarenkrümmung) sein sollte. Wie unsere Messungen zeigen, wird aber auch die *Hagenbach*-Korrektur betroffen. Man könnte nun ganz einfach annehmen, daß eine Krümmung um 180° eine Geschwindigkeitsänderung von \bar{v} auf $-\bar{v}$ bedeutet. Da der Druckaufwand, der erforderlich ist, um die Flüssigkeit vom Zustand der Ruhe in den der stationären *Poiseuilleschen* Strömung mit \bar{v} zu bringen, $\rho \bar{v}^2$ beträgt, müßte für den Übergang von \bar{v} zu $-\bar{v}$ der doppelte Betrag notwendig sein. Es sollte daher für jede 180° -Biegung zusätzlich ein Term nötig sein, der der Korrektur für die kinetische Energie $m \cdot \rho \cdot V/8 \cdot \pi \cdot l$ entspricht, wobei hier aber das m etwa 2 ist. In der Tat ergeben unsere Messungen für das m' in Gl. (3 a) die Zahlen 2,05 und 1,94 für die beiden untersuchten Viskosimeter. Freilich kann diese Überlegung nur als eine qualitative Abschätzung betrachtet werden, die möglichst bald durch eine genaue Durchrechnung ersetzt werden soll.

Alle in dieser Arbeit verwendeten Mehrkugelviskosimeter wurden von Herrn *A. Haack* (Firma *P. Haack*, A-1090, Wien, Garnisongasse 3) hergestellt.