

1 Theorie der Messverfahren

1.1 Grundlagen und Modelle

Die zwischen den Molekülen einer Flüssigkeit wirkenden Kohäsionskräfte (Anziehungskräfte) heben sich im Inneren der Flüssigkeit auf, da jedes Molekül allseitig von gleichartigen Molekülen umgeben ist (siehe Abb. 6.1). An der Oberfläche fehlen die nach außen gerichteten Kräfte, weshalb eine resultierende Kraft ins Innere der Flüssigkeit entsteht. Um Moleküle gegen diese Kraft an die Oberfläche zu bringen muß, eine Arbeit geleistet werden. Diese Arbeit ist proportional zur Oberflächenspannung.

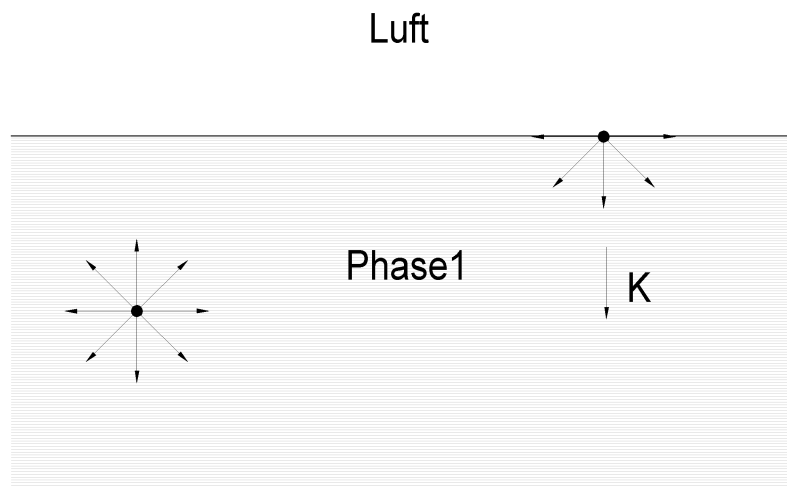


Abb. 5.1: Kohäsionskräfte in Flüssigkeiten

1.2 Erläuterungen zur Ringmethode

Die Ringmethode wurde durch Lecomte Du Noüy im Jahre 1919 beschrieben. Sie besteht aus einem horizontal aufgehängten Platinring, der in eine Flüssigkeit eingetaucht und anschließend wieder angehoben wird. Beim Überwinden der zu untersuchenden Grenzfläche wird das Kräfte maximum gemessen, das als Oberflächenspannung definiert wird (siehe Abb. 5.2). Die charakteristische Größe des Platinrings ist seine benetzte Länge. Sie bestimmt sich aus dem Innen- und Außenradius des von der Flüssigkeit benetzten Messkörpers. Die Ringmethode eignet sich neben der Bestimmung von Oberflächenspannungen sehr gut zur Untersuchung von Grenzflächenspannungen.

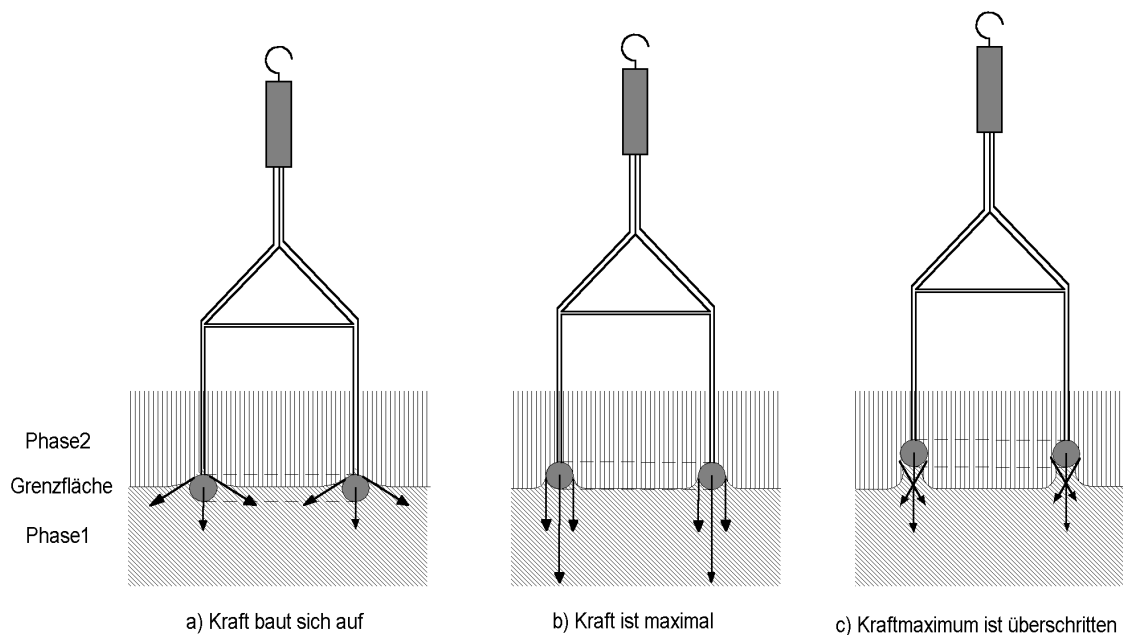


Abb. 6.2: Ablauf der Ringmessung

Gemessen wird die maximale Kraft, die erforderlich ist, um den Ring durch die Grenzfläche zu ziehen.

Bei der Ringmethode handelt es sich um eine dynamische Messung, was maßgebliche Auswirkungen für die Untersuchung tensidhaltiger Lösungen hat. Wird während einer Messung der Oberflächenspannung eine neue Oberfläche gebildet, wie z.B. beim Hochziehen des Rings, ist das Alter der Oberfläche, die sich aus den "alten" Randbereichen und den "jungen" Kragenbereichen direkt unter dem Ring zusammensetzt, nicht mehr genau definiert und der Messwert driftet.

Die Grenzflächenspannung bestimmt sich mit Hilfe folgender Formel:

$$\sigma = \sigma^* \cdot F = \frac{K}{l_b} \cdot F \quad (5.1)$$

σ = wahre Grenzflächenspannung

σ^* = gemessene Grenzflächenspannung

F = Korrekturfaktor

K = gemessene maximale Kraft

l_b = benetzte Länge (Summe aus äußerem
und innerem Umfang des Messrings)

1.3 Der Korrekturterm

Ein Korrekturfaktor F wird eingeführt, da neben der Kraft, die durch die Oberflächenspannung resultiert, auch noch eine weitere verfälschende Kraft am Ring angreift. Der Ursprung dieser Kraft liegt im angehobenen Gewicht der Flüssigkeitslamelle direkt unterhalb des Messrings (siehe Abb. 5.3). Der Korrekturfaktor F berücksichtigt diesen Effekt und ermöglicht ein Umrechnen vom gemessenen Wert zum realen Oberflächenspannungswert.

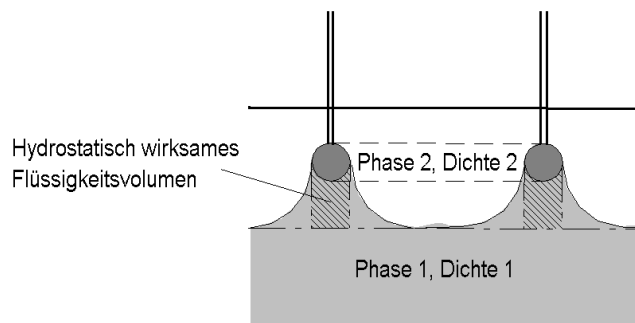


Abb. 5.3: Ring mit dem hydrostatisch wirksamen Flüssigkeitsvolumen.

Der Korrekturterm F wurde experimentell von Harkins und Jordan ermittelt und hängt auf nichtlineare Weise von verschiedenen Parametern ab. Wichtigste Größen, die in den Korrekturfaktor eingehen, sind das Volumen des hydrostatisch wirksamen Flüssigkeitsanteils sowie die Dichtedifferenz der beiden Phasen.

Da zur Auswertung der Messwerte ausschließlich mit Tabellenwerken gearbeitet wird, verzichten wir auf eine genaue Erläuterung der Zusammensetzung des Korrekturfaktors und verweisen den interessierten Anwender auf die zitierte Literatur.

Die Werte für den Korrekturfaktor F wurden für verschiedene Dichtedifferenzen von Harkins und Jordan in einem umfangreichen Tabellenwerk veröffentlicht.

In der am Ende dieses Abschnitts beigefügten Tabelle 5.1 wurde dieser Faktor bereits berücksichtigt, so daß Sie lediglich den erhaltenen Meßwert mit dem Korrekturfaktor aus Tabelle 5.1 zu multiplizieren brauchen, um das wahre Meßergebnis zu erhalten.

Beispiele:

1) Sie haben mit dem Tensiometer K9 für eine wässrige Lösung mit $\Delta\rho = 1\text{g/cm}^3$ einen Meßwert von 38mN/m erhalten, den Sie jetzt korrigieren wollen.

Der Tabelle (5.1) entnehmen Sie für den Korrekturfaktor einen Wert von:

$$F = 0,951$$

multipliziert mit dem Meßwert ergibt sich:

$$\underline{\sigma = 38\text{mN/m} \cdot 0,951 = 36,1\text{mN/m}}$$

2) Sie haben bei einer Grenzflächenspannungsmessung Wasser gegen ein Öl einen Meßwert von 22,3 mN/m erhalten. Die Dichtedifferenz beträgt $\Delta\rho = 0,158\text{g/cm}^3$.

Unter Berücksichtigung der Krüss-Korrektur ergibt sich ein wahrer Meßwert

$$\sigma^* = 22,3\text{mN/m} \cdot 1,07 = 23,9\text{mN/m} .$$

Eingesetzt in Gleichung (5.2) ergibt sich ein Korrekturfaktor:

$$F = 0,997$$

Das korrigierte Meßergebnis ist:

$$\underline{\sigma = 23,9\text{mN/m} \cdot 0,997 = 23,8\text{mN/m}}$$

$\Delta\rho$	0,65	0,8	1,0	1,2	1,4
σ [mN/m]	F	F	F	F	F
100	1,070	1,049	1,026	1,011	0,998
97	1,065	1,043	1,023	1,008	0,995
94	1,063	1,040	1,020	1,005	0,993
91	1,058	1,037	1,018	1,003	0,991
88	1,054	1,034	1,014	1	0,988
85	1,052	1,031	1,012	0,998	0,986
82	1,049	1,029	1,009	0,995	0,984
79	1,043	1,024	1,006	0,991	0,980
76	1,040	1,023	1,003	0,988	0,977
73	1,037	1,018	1	0,986	0,974
70	1,033	1,014	0,996	0,982	0,972
67	1,028	1,011	0,993	0,979	0,968
64	1,023	1,006	0,99	0,976	0,964
61	1,019	1,003	0,985	0,973	0,960
58	1,015	0,999	0,982	0,969	0,956
55	1,012	0,996	0,978	0,964	0,953
52	1,007	0,990	0,974	0,959	0,950
50	1,004	0,988	0,972	0,957	0,945
48	1,001	0,985	0,967	0,954	0,943
46	0,998	0,980	0,964	0,951	0,941
44	0,994	0,978	0,960	0,948	0,938
42	0,990	0,975	0,957	0,944	0,935
40	0,987	0,972	0,954	0,941	0,931
38	0,981	0,968	0,951	0,938	0,929
36	0,979	0,963	0,946	0,935	0,923
34	0,975	0,958	0,942	0,931	0,919
32	0,970	0,954	0,940	0,926	0,915
30	0,964	0,950	0,935	0,921	0,911
28	0,959	0,944	0,930	0,916	0,906
26	0,954	0,940	0,924	0,911	0,904
24	0,949	0,935			
22	0,942	0,929			
20	0,937	0,921			
19	0,933	0,918			
18	0,930	0,914			
17	0,924	0,911			
16	0,920	0,906			
15	0,915	0,902			

Tabelle (5.1): Korrekturfaktortabelle für Grenzflächenspannungsmessungen nach der Ringmethode nach Harkins und Jordan für verschiedene Dichtedifferenzen bei 20°C und

Ringabmessung: $R = 9,545\text{mm}$ $R/r = 51,6$

Für gemessene Werte $\sigma^* < 25\text{mN/m}$ und Dichtedifferenzen $\Delta\rho > 0,1\text{g/cm}^3$ können die Werte für den Korrekturfaktor F auch nach Gleichung (5.2) berechnet werden.

$$F = 0,725 + \sqrt{\frac{0,01452 \cdot \sigma^*}{\frac{1}{4}b^2 \cdot \Delta\rho} + 0,04534 - \frac{1,679}{R/r}} \quad (5.2)$$

mit:

$R = \text{mittlerer Ringradius} = 9,545\text{mm}$

r = Radius des Drahtquerschnitts = 0,185 mm

$\Delta\rho$ = Dichtedifferenz der Phasen

Gleichung (5.2) wurde von Zuidema und Waters veröffentlicht. Aufbauend auf den Tabellen von Harkins und Jordan haben diese beiden Wissenschaftler eine Gleichung interpoliert, die den Korrekturfaktor direkt berechnet. Diese Gleichung kommt oft auch oberhalb Ihres eigentlichen Gültigkeitsbereiches zum Einsatz.

Anzuwenden sind die oben angeführten Korrekturfaktoren bei Messwerten, die mittels Kraftmesssystemen ermittelt wurden, die keine weitere Korrektur besitzen.

Dies gilt für das K9, wenn die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten im Modus *RING* ermittelt wurde.

Das Tensiometer K9 hat jedoch auch einen Modus, in dem es linear kompensiert ist, d.h. es ist soweit kalibriert, daß der Korrekturfaktor F für die Messung von Wasser bei 20°C gleich 1 ist, somit der gemessene Wert dem wahren Wert entspricht. Dies ist der Modus *RING c.*

Unter dem wahren Wert versteht man den Literaturwert für Wasser von 72,8 mN/m. Für andere Temperaturen, andere Flüssigkeiten und andere Dichtedifferenzen ist der Korrekturfaktor ungleich 1.

In solchen Fällen empfiehlt sich die Gleichung (5.2) zur Korrektur der Messwerte.

1.4 Erläuterungen zur Plattenmethode

Die auch nach ihrem Erfinder Wilhelmy benannte Methode basiert wie die Ringmethode auf einer Kraftmessung. Als Messkörper dient eine senkrecht aufgehängte Platinplatte bekannter Geometrie, deren Oberfläche zur besseren Benetzung aufgeraut ist.

Die Plattenunterkante wird mit der zu untersuchenden Flüssigkeit in Kontakt gebracht. Man sagt, die Flüssigkeit springt an und zieht die Platte ein Stück in die Flüssigkeit hinein. Die aus dieser Benetzung resultierende Wilhelmy-Kraft wird gemessen, indem die Platte wieder auf das Niveau der Oberfläche zurückgehoben wird. Man spricht von einem Kompensationverfahren (siehe Abb. 5.4).

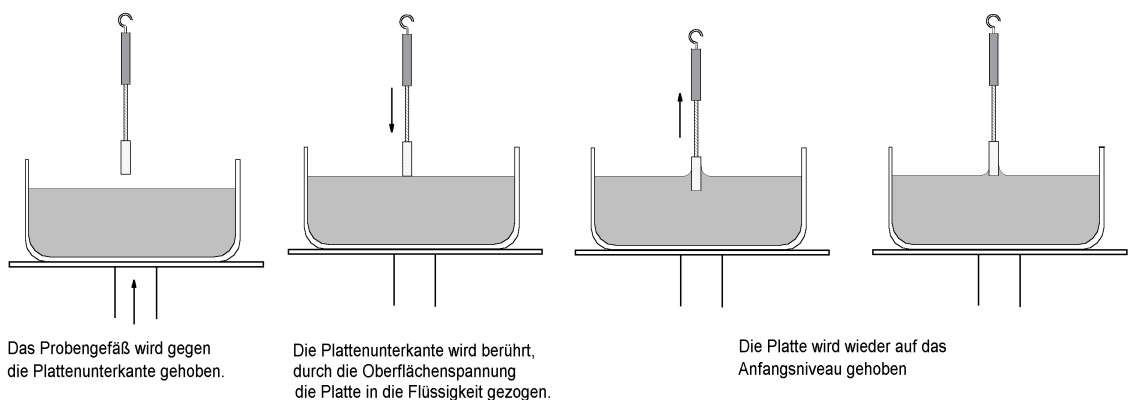


Abb. 5.4: Ablaufdiagramm der Plattenmessung

Das Messverfahren ist statisch, d.h. die Platte kann beliebig lange auf dem Nullniveau gehalten werden. So wird eine kontinuierliche Messung der Oberflächenspannung möglich, ohne dass ständig eine neue Oberfläche gebildet werden muss, wie es bei der Ringmethode der Fall ist.

Für die Oberflächenspannung gilt folgende Gleichung:

$$\sigma = \frac{K}{l_b \cdot \cos \theta} \quad (5.3)$$

mit:

$\cos \theta$ = Benetzungswinkel

Die gemessenen Werte brauchen nicht mehr hydrostatisch korrigiert zu werden, verlangen jedoch die Berücksichtigung des Benetzungswinkels θ . Für wässrige Lösungen mit filmfreien Oberflächen kann davon ausgegangen werden, dass der Benetzungswinkel $\theta = 0^\circ$ ist, man spricht von vollständiger Benetzung. Der Faktor $\cos \theta$ ist dann = 1.

Die beschreibende Gleichung reduziert sich somit auf die Form:

$$\sigma = \frac{K}{l_b} \quad (5.4)$$

Umgekehrt ist es möglich, bei einer bekannten Oberflächenspannung den Benetzungswinkel gegen eine Testplatte zu bestimmen, die anstelle der Platinplatte an das Kraftmesssystem gehängt wird.

$$\cos \theta = \frac{K}{l_b \cdot \sigma} \quad (5.5)$$
