

MESSUNG DER OBERFLÄCHENSPIGUNG MIT HILFE EINER MIKROPIPETTE

Von

E. KOCSIS

Atomreaktor der Technischen Universität Budapest

Eingegangen am 23. Oktober 1981

Vorgelegt von Dir. Dr. Gy. CSOM

Einleitung

Es gibt mehrere Methoden zur Messung der Oberflächenspannung [1—3] unter welchen die stalagmometrische und die Blasendruckmethode am verbreitetsten sind. Beide Methoden erfordern verhältnismäßig größere Mengen der Prüfsubstanz. Oft, besonders in der synthetischen Chemie, stehen jedoch nur sehr geringe Substanzmengen zur Bestimmung ihrer physikalischen Konstante zur Verfügung. Wir standen z.B. vor der Aufgabe, Dichte und Oberflächenspannung aus 0,5—1 ml einer neu synthetisierten Verbindung zu bestimmen.

Es wurde gefunden, daß hierzu beliebige Mikropipetten mit gewissen Ergänzungen geeignet waren. Diese neue Methode wurde inzwischen auch in solcher Betriebspraxis, wo man über keinen Stalagmometer verfügte zur Messung der Oberflächenspannung erfolgreich angewandt.

Prinzip der Messung: An benetzenden Flächen bleiben Flüssigkeitstropfen solange hängen, bis ihre Größe eine kritische Grenze erreicht. Bei gegebener Grenzlinie und gegebenem Tropfen ist die kritische Tropfengröße direkt der Oberflächenspannung proportional. Die Messung mit Hilfe des Stalagmometers bietet folglich eine rasche und bequeme Methode zum Vergleichen der Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten. Prinzipiell ähnlich dem Traubeschen Stalagmometer funktioniert die Mikropipette mit dem Unterschied, daß während aus dem Stalagmometer die Flüssigkeit auf Einwirkung der Gravitation ausfließt, bei der Mikropipette ein durch eine Mikrometerschraube betriebener Kolben die einzelnen Flüssigkeitstropfen herauspreßt. Da die Mikropipette auf Volumen geeicht ist, kann aus der Ausgangs- und Endstellung der Mikrometerschraube das zur beobachteten Tropfenzahl gehörende Volumen unmittelbar bestimmt werden. Unternimmt man die Messung auch mit destilliertem Wasser, oder einer anderen Flüssigkeit von bekannter Oberflächenspannung, so ergibt sich die auf Wasser bzw. Vergleichsflüssigkeit bezogene Oberflächenspannung der zu untersuchenden Flüssigkeit mit Hilfe der bekannten Gleichung

$$\gamma = \gamma_w \frac{S \cdot n_w}{S_w \cdot n} \quad (1)$$

mit ungefähr $\pm 1\%$ Genauigkeit, wo

- γ bzw. γ_w die Oberflächenspannung der Flüssigkeit bzw. des Wassers (mN/m);
 S bzw. S_w die Dichte der Flüssigkeit bzw. des Wassers;
 n bzw. n_w die zu gleichen Volumina der Mikropipette gehörende Flüssigkeits- bzw. Wassertropfenzahl bedeuten.

(Die Oberflächenspannung des Wassers läßt sich bei von 18 °C abweichenden Temperaturen mit Hilfe der folgenden Gleichung errechnen

$$\gamma_w = 72,9 - 0,155 (t-18) \text{ mN/m} \quad (2)$$

Natürlich ist jede Messung auf gleiches Volumen zu umrechnen. Die Dichte wird durch Wägen bekannter Volumina der Flüssigkeit bestimmt. Mit Hilfe von bei zwei verschiedenen Temperaturen gemessenen Oberflächenspannungen bzw. Dichtewerten kann unter Anwendung der *Eötvösschen* Konstante für nicht assoziierende Flüssigkeiten ($k = 2,12$) das Molekulargewicht eines unbekanntes flüssigen Stoffes durch folgende Gleichung bestimmt werden [1]:

$$M = \left\{ \frac{k(t_2 - t_1)}{\frac{\gamma_1}{S_1^{2/3}} - \frac{\gamma_2}{S_2^{2/3}}} \right\}^{3/2} \quad (3)$$

- wo $k = 2,12 [10^{-7} \text{ Nm/Mol}^{2/3} \cdot \text{Grad}]$
 $\gamma_{1,2} = \text{Oberflächenspannung [mN/m]}$
 $S_{1,2} = \text{Dichte [Kg/dm}^3]$

Versuchsgerät

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung und der Dichte nach folgendem Prinzip ist eine beliebige Mikropipette geeignet. Man kann auch häuslich eine geeignete Mikropipette konstruieren (Abb. 1) wozu folgende Bestandteile nötig sind: 1 Mikrometer mit 0,01 mm Skaleneinteilung;

- 1 »Tuberkulin« medizinische Spritze von 2—5 ml;
- 1 Gestell;
- 3 Spannzeuge;
- 3 Einfangnüße

weiterhin einige kugelförmige Pipettenvorlagen aus Glas von ungefähr 0,5 ml Volumen und von max. 0,8 mm äusserem Durchmesser mit Spitzendung (Abb. 2) und Gummistückchen zur Verbindung der Vorlage mit der Spritze. Die Vorlage dient zur Vermeidung der Verunreinigung der Mikropipette.

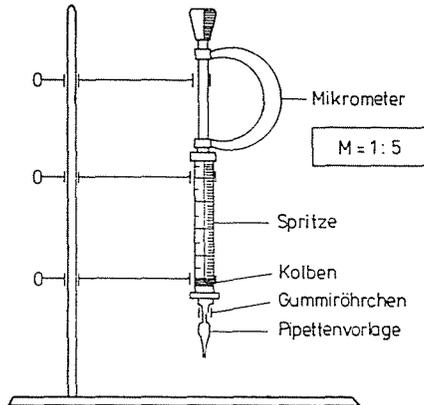


Abb. 1. Häuslich zusammengestellte Mikropipette

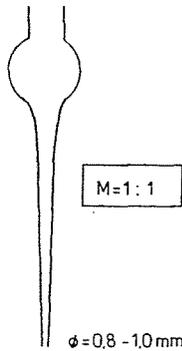


Abb. 2. Pipettenvorlage

Mikrometerschraube und Spritzenkolben sind miteinander stabil zu verbinden. Bedingung der genauen Messung ist, daß der Spritzenkolben auch gut schließt, weshalb nur unverschlissene Spritzen zur Mikropipettenbereitung verwendet werden dürfen. Auch bei solchen ist der Kolben mit Silikonfett zu behandeln. Die mit der Mikrometerschraube verbundene Spritze ist *schwingungsfrei* in das Gestell einzufangen und schon ist die Einrichtung meßbereit. Die Kugelform der Pipettenvorlage ermöglicht das Aufsaugen einer genügenden Menge ($0,1 - 0,5 \text{ cm}^3$) der Flüssigkeit, wodurch niemals die zu bestimmende Flüssigkeit in den Spritzenkolben gelangt.

Zur Messung der Tropfenmasse dient ein Meßgefäßchen, oben mit einer Tropfenöffnung, die mit einem Pfropfen verschließbar ist (Abb. 3).



Abb. 3. Meßgefäßchen mit Pfropfen

Experimenteller Teil

Aus der Bewegung der Mikrometerschraube und der dazu gehörenden Masse läßt sich das dem völligen Umdrehen oder einer Skaleneinteilung entsprechende Volumen oder umgekehrt die dem (gewünschten) Volumen entsprechende Umdrehungsgröße bestimmen. Hierzu muß die Mikropipette kalibriert werden, das mit zweimal destilliertem Wasser an einer Halbmikrowaage unter Temperaturmessung im Meßgefäßchen erfolgt.

Mit der durch Massenwägung ausgeführten Bestimmung des Volumens der Mikropipette läßt sich gleichzeitig auch ihre Tropfenzahl bestimmen, die auf Einwirkung von Ausdrücken erfolgt. Beliebiges Volumen kann hierzu als Bezugsbasis dienlich sein, d. h., man mißt z. B. nur Mengen von ungefähr $0,2 \text{ cm}^3$, wonach man die erzielten Ergebnisse auf das für Grundbasis dienende Volumen umrechnet.

Während der Messung ist darauf zu achten, daß das Meßgerät vollständig fest und schwingungslos in das Gestell eingefangen sei, damit die Tropfen an der Kapillarendung nicht »tanzen«, weiterhin, daß die einzelnen Tropfen langsam aus der Kapillare hinausgedrückt werden. Die Gleichmäßigkeit des Tropfens soll durch Zeitmessung gesichert werden.

Um den Fehler des Tropfens bzw. der Massenbestimmung bei gegebenem Meßsystem zu ermitteln, wurde die Masse von 8×5 Tropfen bestimmt. Aus dem Durchschnitt der Masse der 5—5 Tropfen wurde die durchschnittliche Masse eines Tropfens, daraus der Mittelwert dieser Durchschnittswerte, dann der mittlere Fehler des Mittelwertes bestimmt. Bei unserer Kapillare (äußerer $W = 0,8 \text{ mm}$) betrug die Masse des durchschnittlichen Tropfens $20,25 \text{ mg}$, die Wassertropfenzahl (auf $0,5 \text{ ml}$) $24,7$, der mittlere Fehler des Mittelwertes $\pm 0,3\%$. Der sich aus der Vernachlässigung der Abweichung von der Wasserdichteinheit resultierende Fehler wurde ebenfalls bestimmt, er betrug bei der Meßtemperatur $-0,34\%$. Ratsan ist es diesen Wert auch in Betracht zu nehmen.

Die einzelnen Literaturwerte der Oberflächenspannungswerte derselben Substanz zeigen Unterschiede. Wir eliminierten diese Abweichungen durch Konstruktion einer Kalibrationsgerade. (Zu beachten ist jedoch, daß die der Meßtemperatur entsprechenden Oberflächenspannungswerte als Bezugsbasis dienen sollen. Die können durch lineare Interpolation zwischen zwei bestimmten Werten gewonnen werden.) Thermostieren wurde nicht angewandt, man begnügte sich mit der thermostierenden Wirkung der Zimmerluft.

Der bei 0,1 ml Flüssigkeit in einer häuslich konstruierten Mikropipette bestimmte Fehler der Volumenmessung ergab sich für $\pm 4,4\%$ (prozentuale Fehler der Mittelwerts). Dies weist darauf, daß die Tropfenzahlbestimmung durch Massenwägung genauer ist.

Wichtig ist die Reinheit der Bezugssubstanzen. Es ist zweckmäßig, eine Kalibriergerade mit Hilfe von organischen Lösungsmitteln und Wasser mit dem zur Messung dienlichen Mikrostalagmometer zu ermitteln.

Einige unserer Meßergebnisse sind in Tab. I ersichtlich.

Tabelle I
Kalibrationskurve zum Mikrostalagmometer

Substanz	Oberflächen- spannungs- wert aus der Literatur (mN/m)	Dichte [kg/dm ³]	Gefunden		
			Tropfenzahl von 0,5 cm ²	Masse eines Tropfens (mg)	Oberflächen- spannung (mN/m)
1. Methanol	22,0	0,792	63,3	6,3	22,34
2. n-Butanol	24,6	0,81	58,3	6,95	24,56
3. Cyklohexan	25,5	0,778	56,9	6,8	24,4
4. Tetrachlorkohlenstoff	26,5	1,584	112	7,1	25,3
5. Schwefelkohlenstoff	34,2	1,26	65,8	9,6	34,19
6. Nitrobenzol	42,9	1,21	50,7	12	42,87
7. Glizerin	64,7	1,23	34,3	18,1	64,04
8. Wasser	72,3	1,0	24,7	20,2	Referenz
X. p-bis-triäthylstannyl*		1,385	113	6,1	21,8

* Synthetisiert von Anna *Borbély-Kusmann*. (Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität Budapest.) Abweichung zwischen den Literatur- und den bestimmten Werten: $\pm 1\%$.

Die Literaturwerte der Oberflächenspannung in Funktion der Tropfenmassen darstellend erhält man den in Abb. 4 dargestellten linearen Zusammenhang (Abb. 4), mit dessen Hilfe die Oberflächenspannung eines neu synthetisierten Stoffes in Bezug auf alle untersuchten reinen Flüssigkeiten bestimmt wer-

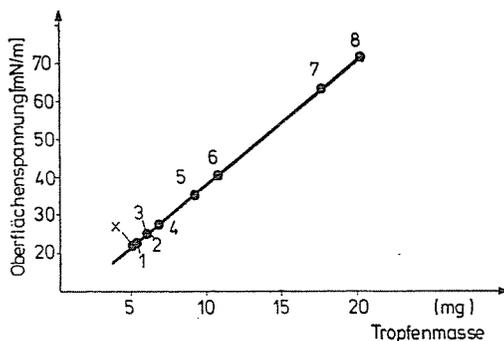


Abb. 4. Kalibrierkurve des »Mikrostalagmometers«

den konnte. Man erhielt auf Wasser bezogen 21,8, auf Glizerin 21,7, auf Nitrobenzol 21,9, auf Schwefelkohlenstoff 21,9, auf Tetrachlorkohlenstoff 21,9, auf n-Butanol 21,9, auf Cyclohexan 21,6, auf Methanol 21,6 mN/m. Der relative Fehler ihrer Mittelwerte (21,8) beträgt $\pm 0,2\%$. (Vgl. Tabelle I mit X bezeichnete Reihe.)

Bemerkungen

Das geschlossene Meßgefäßchen ermöglicht auch eine Messung von stark verdampfenden Flüssigkeiten. Die auf Grund von Massen- bzw. Volumensmessung erhaltenen Ergebnisse waren ebenfalls aus diesem Grund identisch. Die Gewichtsbestimmungsergebnisse sind deshalb in Kenntnis der zu ihnen gehörenden Volumenwerte zur Bestimmung der Dichte von leicht verdampfenden Flüssigkeiten von bekannter Oberflächenspannung geeignet.

Zusammenfassung

Es wurde eine einfache, auch häuslich herstellbare Mikropipette zur Bestimmung der Oberflächenspannung von kleinen Mengen ($0,1-0,5 \text{ cm}^3$) Flüssigkeiten empfohlen. Auf Grund der Bestimmung der Oberflächenspannung verschiedener Flüssigkeiten wurde bewiesen, daß diese einfache und schnelle Bestimmungsmethode genügend genaue Ergebnisse ($\pm 1\%$) liefert und auch bei leicht verdampfenden Substanzen anwendbar ist. Der Zwangsauslauf der Mikropipette verursacht im Vergleich zum freien Auslauf des Stalagmometers keine prinzipielle Änderung. Als Beispiel diente die Bestimmung der Oberflächenspannung und der Dichte einer neu synthetisierten Substanz.

Literatur

1. ERDEY-GRÚZ, T.—SCHAY, G.: *Elméleti fizikai kémia I.* Tankönyvkiadó, Budapest, 1962.
2. WEISSBERGER, A.: *Physical Methods of org. Chem.* 3. ed., Intersci. Publ. Inc. New York, 1959.
3. ERDEY-GRÚZ, T.—PROSZT, J.: *Fizikai Kémiai Praktikum I.* Tankönyvkiadó, Budapest, 1965.
4. *Critical Reviews: Handbook of Chem. and Physics*, 52. Auflage, 1971. The Chem. Rubber Co.; MORGAN, F.: *Z. Phys. Chem.* 78, 129, 1911.

Dr. Elemér Kocsis H-1521 Budapest