

Zur Temperaturabhängigkeit der Viscosität.

Von Dr. phil. FRITZ KÖNIG.

Aus dem Laboratorium der Zellstoffabrik Wildhausen bei Öventrop (Westf.).

(Eingeg. 10./7. 1923.)

In einem an dieser Stelle veröffentlichten, sehr interessanten Vortrag teilt Herr Dr. Vogel¹⁾ einen mathematischen Ausdruck für die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur mit, der gute Anhaltspunkte für die Beurteilung von Schmierölen gibt. Ich werde im folgenden die nach dieser Gleichung berechneten Werte mit den durch Messung gefundenen und den nach den Gleichungen von Schwedhelm²⁾ oder van Aubel³⁾ berechneten Werten vergleichen. Aus diesem Vergleich ergibt sich die Genauigkeit und der Gültigkeitsbereich der Vogelschen Formel, deren Kenntnis unbedingt nötig ist, bevor man die Konstanten der Formel für die praktische Beurteilung von Ölen heranziehen kann. Ich möchte gleich vorausschicken, daß nach meinen Untersuchungen die Benutzung der Formel in der von Vogel angegebenen Weise nicht angängig ist, da die Ermittlung von Viscositätswerten durch Extrapolation sehr ungenau ist. Es ist mir jedoch gelungen, durch Differentiation der genannten Formel Daten zu erhalten, die eine praktische Auswertung derselben in einfacher und zuverlässiger Weise gestatten.

1. Diskussion der Formeln.

Vogel schreibt sein Gesetz in der kurzen Form der Exponentialgleichung

$$\eta_t = \eta_{\infty} \frac{t - t'}{t - t_{\infty}} \quad (1)$$

t' (ich wähle dieses Symbol statt des Vogelschen t_1 , um Verwechslungen bei den folgenden Ausführungen auszuschließen) ist die Temperatur, bei der die Flüssigkeit die Viscosität 0,01 dyn/qcm oder 1 Centipoise, d. h. die Viscosität des Wassers bei 20,2° hat. Sämtliche Angaben der Viscositätswerte sind im folgenden in Centipoise ausgedrückt. t_{∞} ist die Temperatur, bei der die Viscosität $\eta = \infty$ ist oder der Nullpunkt der Fließbarkeit. η_{∞} ist der Grenzwert, dem die Viscosität bei unendlich hoher Temperatur zuzustreben scheint.

Grundlage dieser Formel ist die Erkenntnis, daß sich die Abhängigkeit des $\log \eta$ von der Temperatur sehr gut durch die Gleichung einer gleichseitigen Hyperbel darstellen läßt, deren Koordinaten gegen den empirischen Nullpunkt 0° C, $\log \eta = 0$, um t'_{∞} und $\log \eta_{\infty}$ verschoben sind. Die Hyperbelgleichung lautet demnach (siehe Figur):

$$(\log \eta - \log \eta_{\infty})(t - t_{\infty}) = \frac{a^2}{2} \quad (2)$$

wo a den Scheitelpunktsabstand bedeutet. Für $t = t'$ wird $\log \eta = 0$, folglich

$$t' = -\frac{a^2/2}{\log \eta_{\infty}} + t_{\infty} \quad (3)$$

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 35, 561 [1922].

²⁾ Chemikerzeitung 1921, S. 41.

³⁾ C. r. 173, 384, C. 1922 III 96.

Aus drei Messungswerten η_1, η_2, η_3 für die Temperaturen t_1, t_2, t_3 lassen sich sämtliche Konstanten der Gleichung berechnen, womit der Verlauf der Kurve eindeutig festliegt. Manchem Leser wird ein Wink erwünscht sein, wie man diese Berechnung zweckmäßig ausführt. Man wird die Berechnung nicht umgehen können; sie durch ein graphisches Verfahren zu ersetzen, wie Vogel anregt, wird bei der großen Zahl unabhängiger Variablen kaum einen Vorteil bieten. — Setzt man die drei Wertepaare der Messungen in Gleichung (2) ein und subtrahiert je zwei Gleichungen voneinander, so erhält man:

$$\log \eta_{\infty} (t_2 - t_1) + t_{\infty} (\log \eta_2 - \log \eta_1) + (t_1 \log \eta_1 - t_2 \log \eta_2) = 0$$

$$\log \eta_{\infty} (t_3 - t_2) + t_{\infty} (\log \eta_3 - \log \eta_2) + (t_2 \log \eta_2 - t_3 \log \eta_3) = 0$$

Führt man für die Differenzen die Symbole ein:

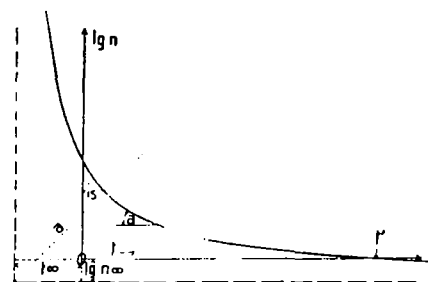
$$\begin{matrix} a_{12} & b_{12} & c_{12} \\ a_{23} & b_{23} & c_{23} \end{matrix}$$

so wird:

$$\log \eta_{\infty} = \frac{b_{12} \cdot c_{23} - b_{23} \cdot c_{12}}{a_{12} \cdot b_{23} - a_{23} \cdot b_{12}}$$

$$t_{\infty} = \frac{c_{12} \cdot a_{23} - c_{23} \cdot a_{12}}{a_{12} \cdot b_{23} - a_{23} \cdot b_{12}}$$

Die Hilfsgröße $\frac{a^2}{2}$ wird aus Gleichung (2) berechnet, sie gibt zugleich eine einfache Kontrolle der Rechnung, indem sie für alle drei Wertepaare gleich sein muß. Freilich ist diese Gleichheit nur eine an-



genäherte, da die Vogelsche Formel nicht genau zutrifft. Aus diesem Grunde erhält man auch etwas andere Werte für die Konstanten, wenn man statt mit a_{23}, b_{23}, c_{23} mit den Differenzen a_{13}, b_{13}, c_{13} rechnet.

Es galt nun zu prüfen, ob

1. die tatsächlichen Verhältnisse durch die Vogelsche Formel so genau wiedergegeben werden, daß man ihren Konstanten, wie Vogel es beansprucht, physikalische Bedeutung zumessen darf;
2. mit den üblichen Hilfsmitteln die Viscosität von Flüssigkeiten so genau zu messen ist, daß man die Konstanten der genannten Formel mit einiger Zuverlässigkeit ermitteln kann.

Auf die zweite Frage erhielt ich Antwort, als bei einer Ölberechnung durch einen Schreibfehler ein Wert für η eingesetzt war, der nur 1,5% von dem wirklichen abwich. Diese Abweichung ergab einen um 30° zu großen Wert für t_{∞} ! Ob mit dem neuen Viscosimeter nach Vogel-Ossag die Fehlergrenze der Messungen unter 1% herabzudrücken ist, kann ich nicht beurteilen. Ich habe mit

Tabelle 1. Wasser.

	$\eta_{\infty} \cdot 10^3$	t_{∞}	t'	$\frac{a^2}{2}$	$\frac{d\eta}{dt}$ in % bei		η bei:						
					40°	100°	0°	40°	50°	70°	80°	100°	160°
Gef. *	—	—	20,2	—	1,91	1,07	1,797	0,655	0,551	0,407	0,357	0,284	0,174
Ber. nach Vogel . . . I	3,094	— 120,6	20,5	213	1,90	1,00	(1,797)	(0,655)	0,549	0,404	(0,357)	0,284	0,177
II	2,126	— 146,2	20,7	278	1,85	1,05	1,696	(0,655)	0,555	(0,407)	0,360	(0,284)	0,172
Ber. nach Schwedhelm .	14,45	—	—	—	—	—	(1,797)	0,659	0,550	—	0,360	—	—

* Nach Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik.

Tabelle 2. Benzol.

		$\eta_{\infty} \cdot 10^3$	t_{∞}	t'	$\frac{a^2}{2}$	η bei:													
						$-\infty$	$-134,3$	$-3,2$	0°	20°	30°	40°	50°	60°	80°	200°	270°	288°	∞
Gef.	I	—	—	—	—	—	—	—	—	0,654	0,567	0,498	0,444	0,398	0,338	—	—	—	—
Ber. Vogel		6,053	$-134,3$	$-3,2$	159,5	—	∞	1,00	0,931	(0,654)	0,566	0,498	(0,444)	0,401	(0,338)	0,182	0,152	0,145	0,0605
Nach Schwedhelm		16,46	—	—	—	∞	307,4	0,978	—	(0,654)	0,566	0,498	0,444	0,400	0,336	0,200	0,180	0,177	0,165
Nach van Aubel		0	55	5	—	—	—	0,986	0,850	(0,654)	0,583	0,513	0,448	0,405	(0,336)	0,127	0,059	0	—
Gef.	II	—	—	—	—	—	—	—	0,9025	0,649	0,562	0,492	0,437	0,3905	0,327	—	—	—	—
Ber. Vogel	I	4,055	$-164,4$	$-5,4$	222,5	—	—	—	(0,9025)	0,643	0,559	(0,492)	0,438	0,394	(0,327)	0,164	0,132	0,126	0,0406
	II	8,289	$-92,5$	$+2,3$	102,7	—	—	—	1,07	0,677	0,570	(0,492)	0,435	(0,3905)	(0,327)	0,189	0,159	0,154	0,0820

dem einfachen und wohlfeilen Viscosimeter von Ubbelohde gearbeitet¹⁾, das für praktische Zwecke ausreichend genau ist und den großen Vorteil bietet, daß man das spezifische Gewicht des Öles nicht zu kennen braucht. Bei einiger Sorgfalt ist eine Fehlergrenze von 1% mit diesem Instrument zu erreichen. — Den Einfluß der Meßfehler ersieht man ferner aus Tabelle 2. Es sind dort drei Berechnungen nach der Vogelschen Gleichung zusammengestellt, deren Grundlagen zwei verschiedene Reihen von Messungswerten der Viscosität des Benzols bilden. Beide sind dem Werk von Landolt und Börnstein entnommen, jedoch verschiedenen Auflagen. Obwohl die Messungswerte nur um 1–2% voneinander abweichen, differieren die für η_∞ und t_∞ berechneten Werte um mehr als 25%.

Physikalische Konstanten, deren Ermittlung so unzuverlässig ist, sind ungeeignet, als Kriterium für die Beurteilung einer Handelsware wie Schmieröl zu dienen. Meines Erachtens kommt den Größen η_∞ , t_∞ , t' gar keine physikalische Bedeutung zu, sie sind lediglich als Rechnungsgrößen zu werten. Den Beweis liefern die Tabellen 1 und 2. Zunächst habe ich die Rechnung für Wasser und Benzol je zweimal nach verschiedenen Wertepaaren derselben Versuchsreihe durchgeführt. Man erhält ganz verschiedene Werte für die Konstanten, obgleich beide Male die rechnerisch interpolierten Werte befriedigend mit den Messungsdaten übereinstimmen. Das der Messung zugängliche Temperaturgebiet ist eben so klein, daß man nichts Bestimmtes über den Verlauf der Viscositätskurve außerhalb dieses Gebietes aussagen kann, wenn auch der gefundene mathematische Ausdruck für die Verhältnisse in diesem Gebiet gut zutrifft. Daher kommt es, daß wir im Besitze von so vielen „Viscositätsgesetzen“ sind, die sich prinzipiell wesentlich unterscheiden. Unter ihnen ist das von Schwedhelm²⁾ bemerkenswert, dessen Rechnungsergebnisse ganz vorzüglich mit der Erfahrung übereinstimmen:

$$\frac{\eta}{\eta_\infty} = \left(\frac{\eta_1}{\eta_\infty} \right)^{(H_1 - t)} \quad (4)$$

η_1 und t_1 sind beliebige Messungswerte. Leider ist die Rechnung mit dieser Formel sehr unbequem. Zur Ermittlung der Konstanten müssen die Temperaturen der drei Messungen gleichen Abstand voneinander haben. Die Krümmungskonstante H ist nur um wenige Prozente von 1 verschieden und wird zu einer sehr hohen Potenz erhoben. Man muß daher mit mindestens siebenstelligen Logarithmen rechnen, während bei der Vogelschen Gleichung der normale Rechenschieber und vierstellige Logarithmen genügen. — Die Gleichung von Schwedhelm enthält ebenso wie die von Vogel den Grenzwert der Viscosität bei unendlich hoher Temperatur η_∞ , oder geometrisch gesprochen, eine Asymptote parallel der Abszisse. Dagegen kennt sie keine Asymptote in der Ordinatenrichtung, mithin keine Größe t_∞ . Wie man sieht, sind die nach dieser Gleichung ermittelten Werte für η_∞ wesentlich größer als die nach Vogel.

Endlich habe ich noch die Gleichung von E. van Aubel³⁾ zum Vergleich herangezogen, die wegen ihrer theoretischen Grundlage interessant ist. Sie verbindet die nach Batschinski lineare Beziehung zwischen der reziproken Viscosität oder Fließbarkeit φ und dem spezifischen Volumen v mit der Formel von Avenarius:

$$v = c - d \cdot \log(t_k - t)$$

(t_k = kritische Temperatur, c - und d Konstanten) und gelangt so zu dem Ausdruck:

$$\varphi = m - n \cdot \log(t_k - t)$$

Nach dieser Gleichung aufgezeichnet, würde die Kurve $\eta = f(t)$ bei der kritischen Temperatur die Nulllinie erreichen. In Wirklichkeit kann die Viscosität bei dieser Temperatur natürlich nicht 0 sein. Bei einer bestimmten endlichen Temperatur würde die Viscosität ∞ werden, in dieser Hinsicht ist also Übereinstimmung mit Vogel vorhanden. Die Gleichung ist deshalb bemerkenswert, weil sie unabhängig von dem willkürlichen Nullpunkt unserer Temperaturskala die Viscosität einer Flüssigkeit auf einen für sie charakteristischen Temperaturpunkt bezieht. Sie wäre daher vorzugsweise geeignet, konstitutionelle Einflüsse auf die Viscosität von Verbindungen darzustellen, wenn die Ermittlung der kritischen Temperatur zuverlässig möglich wäre. Ebenso könnte man die Viscosität für derartige Betrachtungen auf die Temperatur t_∞ als Nullpunkt beziehen, wenn diese genau zu berechnen wäre. Übrigens bemerkt van Aubel ausdrücklich, daß seine Gleichung nur für normale Flüssigkeiten gilt, also z. B. nicht für Wasser.

Es ist also noch durchaus fraglich, ob es überhaupt einen Nullpunkt der Fließbarkeit bei einer endlichen Temperatur gibt. Davon abgesehen, ist die Berechnung der Größe t_∞ , die als Rechnungsgröße

natürlich ihre Berechtigung hat, derart unzuverlässig, daß man sie nicht zur Beurteilung der Eignung von Ölen heranziehen darf. Vogel tut das, indem er sagt, der Temperaturkoeffizient der Viscosität einer Flüssigkeit sei um so kleiner, je größer der Abstand $t' - t_\infty$ sei. Das ist aber nicht einmal immer der Fall. Denn der Temperaturkoeffizient ist andererseits um so größer, je größer der Scheitelpunktsabstand der Hyperbel ist. Dieser Einfluß kann den erstgenannten unter Umständen kompensieren. Die Beispiele (1), (2) und (7), (8) der Tabelle 3 zeigen gleiche Differenzen $t' - t_\infty$ bei sehr verschiedenen Temperaturkoeffizienten.

Man vermeidet all diese Schwierigkeiten und das unsichere Gebiet der extrapolierten Werte, wenn man den in Prozenten der Viscosität ausgedrückten Temperaturkoeffizienten derselben als Kriterium benutzt. Derselbe ist derartig einfach, sogar ohne η zu kennen, mittels der Vogelschen Formel berechenbar, daß es mich wundert, daß Vogel nicht selbst seine Formel dahingehend ausgewertet hat. Durch Differentiation der Hyperbelgleichung (2) erhält man den Temperaturkoeffizienten des $\log \eta$ oder den Tangens des Neigungswinkels der Hyperbel:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg}(180 - \alpha) &= \frac{d \log \eta}{dt} = - \frac{a^{2/3}}{(t - t_\infty)^2} \\ \operatorname{tg} \alpha &= - \frac{d \log \eta}{dt} = \frac{a^{2/3}}{(t - t_\infty)^2} \end{aligned} \quad (6)$$

Daraus ergibt sich der Temperaturkoeffizient der Viscosität selbst:

$$- \frac{d\eta}{dt} = \frac{\eta}{0,4343} \cdot \frac{a^{2/3}}{(t - t_\infty)^2} \quad (7)$$

Der Modulus der Briggschen Logarithmen 0,4343 fällt natürlich fort, wenn man von vornherein mit natürlichen Logarithmen gerechnet hat. — Drückt man nun den Temperaturkoeffizienten in Bruchteilen von η aus, so hebt sich dieses wieder fort und man erhält:

$$- \frac{d\eta}{dt} = \frac{100}{0,4343} \cdot \frac{a^{2/3}}{(t - t_\infty)^2} \% \quad (8)$$

Dieser Ausdruck läßt sich mit dem Rechenschieber außerordentlich einfach und mit fast derselben Genauigkeit, wie sie die zugrundeliegenden Messungen besitzen, berechnen, da man durch ihn auf den festen Boden des Messungsbereiches zurückgelangt.

Aus Gleichung (6) läßt sich noch die Lage des Scheitelpunktes der Hyperbel berechnen. An diesem Punkte ist $\operatorname{tg} \alpha = \operatorname{tg} 45^\circ = 1$, folglich die zugehörige Temperatur

$$t_s = \sqrt{\frac{a^3}{2}} + t_\infty \quad (9)$$

Tabelle 3.

Nr.	Öl	$\eta_\infty \cdot 10^3$	t'	t_∞	$t' - t_\infty$	t_s	$\frac{a^2}{2}$	$\frac{d\eta}{dt}$ in % 40° 100°
1	Amer. Min.-Öl	6,083	223	78	301	59	356	5,88 2,58
2	"	4,708	225,5	78,5	304	58,5	403	6,61 2,91
3	Voltol II	6,248	276	113	389	91,4	469	4,61 2,38
4	" III	4,111	266	134	400	110,4	554	4,21 2,33
5	" III	15,141	363	93	456	73,7	374	4,86 2,31
6	" IV	2,303	271,5	152,5	424	126,2	694	4,31 2,50
7	Mineralöl	6,281	198,2	79,5	278	61	334	5,34 2,39
8	Teeröl	13,05	221,6	50,5	272,1	35,0	240,5	6,76 2,44

nach Vogel

Die Hyperbel verläuft im Verwendungsgebiet des Öles um so flacher, je weiter ihr Scheitelpunkt ceteris paribus von ihm entfernt ist. Auch aus diesem Grunde ist also die Größe der Differenz $t' - t_\infty$ nicht unter allen Umständen eindeutig maßgebend für die Größe des Temperaturkoeffizienten.

In den Tabellen 3 und 4 sind Beispiele gegeben, wie in dieser Weise Kriterien für die Beurteilung von Schmierölen zu erhalten sind. Im folgenden soll versucht werden, mit Hilfe der Vogelschen Formel Erkenntnisse über die Viscosität von Flüssigkeitsgemischen zu gewinnen.

2. Die Viscosität von Flüssigkeitsgemischen und Lösungen.

Die Viscosität η''' eines Gemisches, das in der Volumeneinheit v' Volumteile der Flüssigkeit von der Viscosität η' und v'' von der Viscosität η'' enthält, ist meist kleiner als das arithmetische Mittel

$$\eta''' = v' \cdot \eta' + v'' \cdot \eta''$$

Winslow und Herschel⁴⁾ fanden sie annähernd gleich dem geometrischen Mittel, so daß

$$\log \eta''' = v' \cdot \log \eta' + v'' \cdot \log \eta'' \quad (10)$$

⁴⁾ Chem. Met. Eng. 22, 1109 u. C 1920, II, 136.

¹⁾ Beschreibung z. B. bei Houben-Weyl, Methoden, Bd. I, S. 1017.

²⁾ Chemikerzeitung 1921, S. 41.

³⁾ C. r. 173, 384 [1921]. C. 1922, III, 96.

Tabelle 4. Mischungen.

Öl	$\eta_{\infty} \cdot 10^3$	t'	t_{∞}	$t' - t_{\infty}$	t_s	$\frac{a^2}{2}$	$\frac{d\eta}{dt}$ in %		η bei:		
							40°	100°	20°	50°	70°
Mineralöl	10,63	238	— 76,7	314,7	— 59,2	306,5	5,19	2,26	157	28,0	13,1
Teeröl	13,05	221,6	— 50,5	272,1	— 35,0	240,5	6,76	2,44	341	32,2	13,0
Mischung 1:1	9,376	216,4	— 67,8	284,2	— 50,7	292,2	5,80	2,39	200	28,6	12,4
Theoretische Werte	11,78	230,6	— 63,6	294,2	— 47,1	273,5	5,87	2,35	219	30,0	13,1
Amerikanisches Mineralöl ¹⁾	6,083	223	— 78	301	— 59	356	5,88	2,58	260,7	36,7	18,0
Voltol IV	2,303	271,5	— 152,5	424	— 126,2	694	4,31	2,50	244	61,2	30,2
Theoretische Werte der Mischung	3,743	252,7	— 115,3	368	— 92,4	525	5,00	2,61	283	56,3	25,5

Indes ist sie sehr oft noch kleiner. Schwedhelm⁹⁾ stellt die diesem Umstand Rechnung tragende Gleichung auf:

$$\log(\eta''' - d) = v' \log(\eta' - d) + v'' \cdot \log(\eta'' - d) \quad (11)$$

d ist eine vom Mischungsverhältnis unabhängige Konstante, die für die Komponenten charakteristisch ist. Sie ist von der Höhe ihrer Viscosität unabhängig. Mißt man die Viscosität η_1''' der gleichteiligen Mischung, so läßt sich d einfach berechnen:

$$\eta_1''' - d = \sqrt{(\eta' - d)(\eta'' - d)} \quad (12)$$

$$d = \frac{\eta' \eta'' - \eta_1'''^2}{\eta' + \eta'' - 2\eta_1'''}$$

An der Hand der Vogelschen Formel gewinnen wir Aufschluß über die Einflüsse, die d bestimmen. Um unsere Betrachtungen zu vereinfachen, sprechen wir zunächst nur von der gleichteiligen Mischung und nehmen einmal an, die Hyperbelgleichung sei streng gültig und ihre Konstanten ließen sich einwandfrei ermitteln. Sie trifft ebenso wie für die Komponenten für deren Mischung zu, so daß also:

1. $(\log \eta' - \log \eta'_{\infty})(t' - t'_{\infty}) = \frac{a'^2}{2}$
2. $(\log \eta'' - \log \eta''_{\infty})(t'' - t''_{\infty}) = \frac{a''^2}{2}$
3. $(\log \eta''' - \log \eta'''_{\infty})(t''' - t'''_{\infty}) = \frac{a'''^2}{2}$

Die Konstanten der Gleichung (3) lassen sich nun aus denen der beiden ersten berechnen, wie eine einfache mathematische Überlegung zeigt. Für den einfachsten Fall, daß die Hyperbeln 1 und 2 dieselben Koordinaten haben, also $\log \eta'_{\infty} = \log \eta''_{\infty}$, $t'_{\infty} = t''_{\infty}$ ist, sind dies natürlich auch die Koordinaten der Gleichung (3), und es gilt für jede Temperatur

$$\log \eta''' = \frac{1}{2}(\log \eta' + \log \eta'')$$

und

$$\frac{a'''^2}{2} = \frac{1}{2} \left(\frac{a'^2}{2} + \frac{a''^2}{2} \right)$$

Ist die Koordinatenverschiebung in der Ordinatenrichtung verschieden, so wird

$$\log \eta'''_{\infty} = \frac{1}{2}(\log \eta'_{\infty} + \log \eta''_{\infty}).$$

Entsprechend bei der Verschiedenheit von t_{∞} :

$$t'''_{\infty} = \frac{1}{2}(t'_{\infty} + t''_{\infty})$$

Ist z. B. $t' = -50^{\circ}$, $t'' = -100^{\circ}$, so bedeutet dies, daß für die Berechnung von η''' als geometrisches Mittel von η' und η'' für η' um 50° höhere Temperatur in Anrechnung kommt, denn um diesen Betrag ($t'' - t' = 50$) muß das System 1 nach links verschoben werden, damit die Koordinaten zusammenfallen. Gleiche spezifische Wärme und gleichen Ausdehnungskoeffizienten vorausgesetzt, würde das Gemisch von 1 Teil der ersten Komponente von 50° und 1 Teil der zweiten von 0° 2 Teile von 25° ergeben, seine Viscosität wäre

$$\eta'''_{25^{\circ}} = \sqrt{\eta'_{50^{\circ}} \cdot \eta''_{0^{\circ}}}$$

Da die Viscositäten der Komponenten bei 25° gegeben sind, berechnet sich so die Mischungskonstante d und damit die Viscosität für alle ungleichteiligen Mischungen.

Trotz der oben dargelegten Unsicherheit der Ermittlung von t_{∞} und η_{∞} dürfte diese Überlegung auch praktisch anwendbar sein, wenn die Viscositäten der Komponenten nach der gleichen Methode gemessen und die Rechnungen auf je drei Werte bei ungefähr gleichen

Temperaturen gegründet werden. In Tabelle 4 ist ein Beispiel dafür durchgeführt. Wahrscheinlich ist die Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Werten besser bei reinen Mineralölen, andererseits ist das gewählte Beispiel mit Teeröl als Komponente lehrreich: es zeigt, wie unvorteilhaft es ist, als viscosere Komponente ein Öl mit großem Temperaturkoeffizienten zu nehmen. Wertvolle Mischungskomponenten sind dagegen Öle mit kleinem Temperaturkoeffizienten und möglichst tiefliegendem Nullpunkt der Fließbarkeit, also fette und voltolisierte Öle. Das nach den Angaben von Vogel berechnete zweite Beispiel der Tabelle 4 zeigt, daß bei Verwendung von Voltolöl die Viscosität der Mischung auch höher sein kann als das Mittel der Komponenten. Daß sie freilich, wie aus der Rechnung folgen sollte, bei niedrigen Temperaturen höher sein soll als die der viscoseren Komponente, ist wenig wahrscheinlich. Vielleicht prüft Herr Dr. Vogel diese Verhältnisse einmal experimentell und äußert sich darüber. In solchen Fällen würde die Mischungskonstante d also negativ sein.

Swedhelm hält sein Mischungsgesetz auch auf Lösungen für anwendbar und regt an, durch rechnerische Extrapolation mittels desselben die Viscosität von Gelen wie Kautschuk aus der ihrer Lösung zu ermitteln. Leider ist das nicht möglich, denn das Mischungsgesetz gilt nicht für Lösungen. Ich habe versucht, die Viscosität von Zuckerlösungen als Funktion der Konzentration (g pro Volumeneinheit) darzustellen, indem ich die mittleren Konzentrationen als Mischungen von Wasser und hochkonzentrierter Lösung berechnete. Das Bemühen war vergeblich. Ebenso erfolglos waren Versuche, die Viscosität der Sulfitaablage als Funktion des Trockengehaltes in einer Formel auszudrücken. Ich teile die diesbezüglichen Messungsergebnisse zum Schluß in Tabelle 5 mit. Die auf die handelsübliche Angabe der Konzentration in $^{\circ}\text{Bé}$ umgerechneten Dichtebestimmungen sind pyknometrisch gemacht, die Versuchsdaten wurden zum Zwecke der Interpolation auf in einer Richtung logarithmisch geteiltem Papier aufgetragen. Solches Papier empfiehlt sich überhaupt für alle graphischen Darstellungen von Viscositätsbeziehungen⁹⁾. Die Viscosität der Ablage ist übrigens nicht durch ihren Gehalt an Zuckern bedingt; werden diese entfernt, so hat die Ablage eine um einige Prozent größere Viscosität als zuckerhaltige von derselben Dichte.

Tabelle 5. Sulfitaablage.

$^{\circ}\text{Bé}$	Spez. Gew. 20/4	Spez. Wärme	Trockengehalt		Viscosität bei 20°
			g/kg	g/l	
5	1,037	0,95	78	81	1,40
10	1,075	0,90	155	166,5	2,11
15	1,116	0,85	232	259	3,75
20	1,162	0,80	312	362	8,10
25	1,210	0,75	393	475	24,0
27	1,231	0,73	426	524	42,0
29	1,252	0,71	458	573	84,0
31	1,274	0,69	491	626	214
33	1,297	0,67	525	680	680
34	1,308	0,66	543	709	1300
35	1,320	0,65	561	740	2800
36	1,332	0,64	579	771	etwa 6800
37	1,345	0,63	597	803	etwa 20000

Das Vogelsche Temperaturgesetz gilt ebenfalls nicht für Lösungen. Vielleicht deutet das auf einen verborgenen Zusammenhang mit dem Mischungsgesetz. [A. 162].

⁹⁾ Bezugsquelle z. B. Gebr. Wichmann, Berlin NW, Karlstr.