

nähernde Wirkungen wie im Holländer erreichen läßt, zählt doch die Zerschneidung der Fasern, die sich im Holländer vollzieht, so daß also die Versuchsanordnung von Tingle noch recht erheblich von derjenigen von Schwalbe und Robsahm abweicht. Tingle hat aber auch den nun schon mehrfach erörterten kolloid-chemischen Faktoren keinerlei Rechnung getragen. Die Faser ist im trockenen Zustande in die Salzlösung eingebracht worden, war also in keiner Weise vorgequollen, während bei den Versuchen von Schwalbe und Robsahm die Zugabe von Aluminiumsulfat erst erfolgte, nachdem der Faserbrei eine längere Mahldauer hinter sich hatte.

Wie sehr die Art der Vorbereitung der Faser die Adsorption beeinflusst, zeigen die Versuchsergebnisse, die Herr Teschner mit vorgequollener und nicht vorgequollener, sowie mit trockener Holzzellstofffaser erhalten hat. Nachfolgend ist eine kurze Beschreibung dieser Versuche wiedergegeben.

100 g Zellstoffpappe wurden mit 5 l Wasser im Holländer „aufgeschlagen“, zerfasert und im ganzen 4 Stunden gequollen. Nach dem Abschleudern wurde eine Probe von 9,3 g Stoff (trocken gedacht) mit der 20fachen Menge einer 0,15%igen Aluminiumsulfatlösung $1\frac{1}{2}$ Stunden geschüttelt, wobei das Quellwasser berücksichtigt wurde.

Eine andere Probe wurde bis auf Mahlgrad 40 nach Schopper-Riegler gemahlen und im ganzen 4 Stunden gequollen, eine dritte trocken in die Salzlösung eingebracht. Nach dem Abschleudern und Veraschen ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 5.

Aschegehalt	Ungequollener u. ungemahlener Stoff %	Gequollener u. ungemahlener Stoff %	Gequollener u. gemahlener Stoff %
Vor dem Schütteln . .	0,9302	0,9302	0,9302
Nach dem Schütteln . .	0,4372	0,5082	0,6530

Tabelle 6.

Konzentration der Aluminiumsulfat- lösung	Ungequollener u. ungemahlener Stoff %	Gequollener u. ungemahlener Stoff %	Gequollener u. gemahlener Stoff %
Vor dem Schütteln . .	0,154	0,154	0,154
Nach dem Schütteln . .	0,139	0,1365	0,104

Man sieht aus den Zahlen, welch erheblicher Einfluß durch die Vorquellung ausgeübt werden kann, und warum die Versuche von Tingle eine geringfügige oder gar keine Adsorption ergeben haben.

Das Eindringen der Aluminiumsulfatlösung in die Faser hat nun aber auch zur Folge, daß eine Quellung, die eintreten will, durch den Salzzusatz verzögert oder verringert werden kann. Mit Herrn Dr. Behringer habe ich feststellen können, daß der Einfluß der Salze auf die Quellung ein sehr erheblicher ist. Es genügen Salzkonzentrationen von 0,15%, um in bestimmten Fällen wesentliche Störungen des Quellungsvorganges hervorzurufen. Wenn man also die Faser trocken mit der Aluminiumsulfatlösung in Berührung bringt, beeinträchtigt man die Quellung, die an und für sich zu einer Erhöhung der Adsorptionskraft Veranlassung geben würde. Aus den erhaltenen Zahlen geht dies deutlich hervor. Ferner bestätigen diese die Versuche von Schwalbe und Robsahm. Die Auslösung von Aschebestandteilen ist außerordentlich, deutlich aber auch eine Adsorption des Aluminiumhydroxyds.

Bei den Holzzellstoffen ist die Zahl der zu berücksichtigenden Faktoren noch weit größer als bei der Baumwollcellulose, weil die Holzzellstoffe Inkrusten in verschiedener Art und Menge enthalten. Es ist wahrscheinlich nicht gleichgültig, ob ein Zellstoff 5–6% Pentosan oder 16% davon enthält. Vermutlich ist auch der Gehalt an Hexosan nicht gleichgültig, so daß die verschiedenen Typen der Holzzellstoffe in ihrer Adsorption durchaus verschieden sein werden, wie sich dies schon bezüglich des Quellvermögens gezeigt hat.

Die Quellung kann nun nicht nur allein durch Wasser hervorgerufen werden. Das Quellvermögen kann vielmehr auch eine dauernde Erhöhung erfahren durch Behandlung der Pflanzenfaser mit starken Basen, Säuren und konzentrierten Salzlösungen. Die auf diese Weise stark gequollene Cellulose oder Zellstoffasern haben ein anderes Adsorptionsvermögen als die Ausgangsmaterialien. Gleiches gilt auch von den stark gequollenen Zellstoffpräparaten, die man durch Abscheiden von Zellstoff aus Lösungen erhalten kann. Eine noch nicht veröffentlichte Studie mit Herrn Dr. Becker hat ergeben, daß die Kunstseidearten ein durchaus verschiedenes Adsorptionsvermögen für Beizsalz zeigen, so daß ihr Quellungszustand durch ihre

Adsorptionskraft — allerdings auch mit Hilfe anderer Methoden — recht gut bestimmt werden kann. Die erwähnte Studie ist zwar nicht mit Aluminiumsalz, sondern mit einem Chrompräparat angestellt worden.

Ich beabsichtige nun mit Herrn cand. chem. Teschner diese Studien fortzusetzen, und zwar mit Aluminiumsalzen, wobei in Rücksicht auf die schlechte Adsorption aus der Aluminiumsulfatlösung auch noch andere Aluminiumsalze in den Kreis der Betrachtung gezogen werden. Es sollen Aluminiumacetat und Natriumaluminat in ihrem Verhalten gegen die verschiedensten Cellulosearten und gegen Kunstseidenarten geprüft werden. Wir hoffen, innerhalb dieses scharf umgrenzten Arbeitsgebietes ungestört fortarbeiten zu können.

[A. 227.]

Bestimmung der Zähflüssigkeit hochviscöser Körper.

Von E. BERL, M. ISLER und A. LANGE.

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

(Eingeg. 13./12. 1923.)

Für die Bestimmung der Zähflüssigkeit ist eine große Zahl von Apparaten angegeben worden¹⁾. Für das Gebiet der wenig viscosen Flüssigkeiten verfügt man über eine erhebliche Anzahl von ausgezeichneten Instrumenten. Anders steht es bei der Messung hochviscöser Flüssigkeiten. Hierfür sind verhältnismäßig wenige, unbefriedigende Meßmethoden angegeben, welche entweder bei Wiederholung unstimulierende Werte ergeben oder aber in der Technik zu kompliziert zu handhaben sind. Im nachfolgenden beschreiben wir die Viscositätswage, welche gestattet, für zähflüssige Substanzen übereinstimmende, relative Werte der Viscosität zu erzielen und die Bestimmung der Zähflüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen durchzuführen. Auf ähnlichem Prinzip beruhen die Anordnungen von Tammann²⁾ und Arndt³⁾.

Das Wesentliche der Viscosimeterwage besteht darin, einen in die zu messende Flüssigkeit versenkten Stab um ein kleines Wegstück herauszuziehen und die hierbei unter dem Einfluß der Zugkraft eines bestimmten Übergewichtes erforderliche Zeit zu messen. Unter Gleichhaltung der übrigen Bedingungen ergibt die Zeit ein Vergleichsmaß für die Zähflüssigkeit des untersuchten Substrats.

Beschreibung des Apparates und seiner Anwendung.

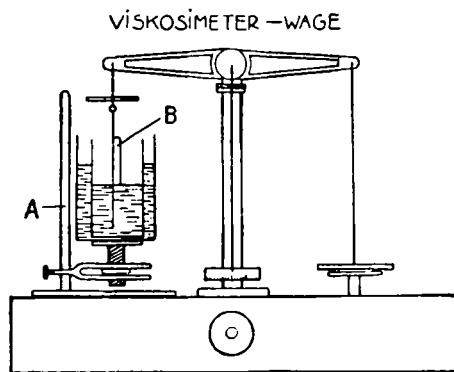
Für die Verwendung als Viscositätswage kann jede Laboratoriumswage benutzt werden, welche bei der Arretierung oder Auslösung eine Verschiebung des horizontalen Wagebalkens nach unten oder oben nicht ausführt. Wir haben für unsere Zwecke eine Sartoriuswage verwendet. Die linke Wagschale derselben wird durch eine kürzere ersetzt, welche auf ihrer unteren Seite mit einer Öse versehen ist, in welche der Viscosimeterstab eingehängt wird. Die rechte Wagschale wird durch eine kleine, anders gebaute, ersetzt, wie aus nebenstehender Figur ersichtlich ist. Der Arretierungsstift unter der linken Wagschale wird entfernt und der Stellapparat A auf die linke Seite der Wage aufgestellt. Der in die Öse der linken Wagschale einzuhängende Viscosimeterstab B besteht aus einem Nickeldraht, welcher unten zugespitzt ist und seitlich einen ebenfalls zugespitzten rechtwinklig abgelenkten Zeigerarm trägt, mit dessen Hilfe eine stets gleichbleibende Eintauchtiefe erzielt wird. Es muß dafür gesorgt werden, daß der Stab stets so eingestellt wird, daß die Spitze des rechtwinklig abgelenkten Armes den Spiegel der zu messenden Flüssigkeit fast berührt, wobei selbstverständlich der Viscosimeterstab in der Öse des linken Wagebalkens hängen muß. Für unsere Versuche haben sich Stäbe von 1 mm Durchmesser am besten bewährt. Zu dicke Stäbe sind wegen ihrer größeren Masse nicht geeignet, zu dünne sind wegen der geringen Biegefestigkeit unbrauchbar. Die Länge des Stabes richtet sich nach der Höhe der Wage. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird in einen Glaszylinder eingebracht, und es wird dafür gesorgt, daß der Viscosimeterstab genügend weit von der Glaswand absteht. Der Stellapparat ermöglicht die oben erwähnte genaue Einstellung des Viscosimeterstabes. Er besteht aus einem kleinen Stativ mit einer verstellbaren Gabel, die eine Schraube mit Mutter trägt. Die Schraubenmutter ist zwischen den Gabelenden drehbar angebracht, ohne daß sich der von ihr bewegte Teller dreht. Durch Drehen der Schraubenmutter wird der Schraubstift samt Teller

¹⁾ Vgl. Chem.-Techn. Untersuchungsmethoden, kurz C. T. U., von Lunge-Berl, Bd. II, S. 1251, Bd. III, S. 219, 454, 553 und Bd. IV, S. 460.

²⁾ Ztschr. f. physik. Chem. 28, 22.

³⁾ Techn. Verwendung der physik. Chemie, S. 506.

nach oben oder unten bewegt, und damit auch das auf dem Teller befindliche Gefäß, welches die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, nach Wunsch verschoben. Zur Grobeinstellung dient die Stellschraube der Gabel an dem Stativ, zur Feineinstellung die zwischen der Gabel befindliche Mutter. Der Stellapparat wird mit dem die zu untersuchende Flüssigkeit enthaltenden Gefäß auf die linke Wagschale gestellt, der Viscosimeterstab in die Flüssigkeit getaucht und in die Öse eingehängt. Das Gefäß wird so lange verschoben, bis die Spitze des Seitenarmes des Viscosimeterstabes 2–3 mm von der Flüssigkeitsoberfläche entfernt ist. Dann wird durch Drehung der Mutter



die Feineinstellung besorgt, so daß die Spitze des Seitenarmes und ihr Spiegelbild sich fast berühren. Um den Auftrieb zu kompensieren, werden auf der hochgelegenen Wagschale des linken Wagebalkens so viel Gewichte aufgelegt, daß die Waage auf Null einspielt, wobei das Spiegelbild des Seitenarmes, wie oben geschildert, die Flüssigkeitsoberfläche fast berühren muß. In dieser Stellung wird die Waage arretiert, und auf die rechte Wagschale das zur Erzielung von bequem meßbaren Zeiten erforderliche Übergewicht aufgelegt. Nunmehr wird die Arretierung ausgelöst und gleichzeitig eine Rennuhr in Bewegung gesetzt. Diese wird gestoppt, wenn der Zeiger der Waage einen einmal festgelegten Teilstrich (3, 4 oder 5) durchläuft. Zur Konstanthaltung der Temperatur der Meßflüssigkeit wird das zylindrische Gefäß in ein weiteres Becherglas mit Thermostatenflüssigkeit eingetaucht.

Experimentelles.

Zunächst wurden verschiedene Öle im Englerviscosimeter gemessen, um deren Zähigkeitsgrad festzustellen.

Die Eichung mit Wasser wurde bei 20° vorgenommen, während die Messung der Öle bei verschiedenen Temperaturen — je nach der Zähigkeit, bei 20°, 40°, 60°, 80° und 90° — ausgeführt wurde. Für die Folge sei bemerkt, daß bei allen Bestimmungen der mittlere Fehler der einzelnen Messung errechnet wurde. Da die Beobachtungen drei- bis zehnmal wiederholt wurden, so stellt das arithmetische Mittel den wahrscheinlichsten Wert dar. Bei allen Größen wurden die Abweichungen vom Mittelwert bestimmt und aus der Summe der Fehlerquadrate das mittlere Fehlerquadrat ermittelt, indem man die Quadratwurzel aus der Summe, dividiert durch die um 1 verminderte Anzahl der einzelnen Bestimmungen errechnet. Man erhält so den mittleren Fehler E der einzelnen Bestimmung.

Eichung des Englerviscosimeters.

Durchfluß von Wasser

Zeit in Sekunden:

53,00
53,05 E = ± 0,19
52,60
52,90
52,70
Mittel: 52,85

Messung der Öle:

1. Rohöl:

20°	40°	60°
88,70	75,00	62,00
88,90 E = ± 0,32	74,60 E = ± 0,20	62,00 E = ± 0,17
88,40	74,80	62,30
88,80		
88,10		
Mittel: 88,58	Mittel: 74,80	Mittel: 62,10
Viscosität:	Viscosität:	Viscosität:
1,67 Englergrad	1,41 Englergrad	1,17 Englergrad

2. Teeröl:

60°	80°
584,00	265,50
592,70 E = ± 21,86	Viscosität: 5,00 Englergrad
552,12	
Mittel: 576,27	
Viscosität: 11,17 Englergrad	

3. Zylinderöl:

60°	80°	90°
1020,40	422,20	317,20
1022,60 E = ± 1,71	423,10 E = ± 0,61	307,00 E = ± 8,65
	422,70	300,00
Mittel: 1021,00	Mittel: 422,33	Mittel: 308,07
Viscosität:	Viscosität:	Viscosität:
19,12 Englergrad	7,98 Englergrad	5,82 Englergrad

Versuche mit der Viscosimeterwaage.

Bei wenig viscosen Flüssigkeiten, wie Wasser und dünnen Ölen, ergibt die Meßmethode keine guten Werte. Bei kleinen Übergewichten erfolgt ein Pendeln der Waage, das zwar bei Auflegen von größeren Übergewichten aufhört. In diesem Falle werden aber die Beobachtungszeiten zu kurz, um genügend reproduzierbare Werte zu erzielen. Um die bei wenig viscosen Flüssigkeiten gemessenen zu kleinen Zeiten zu erhöhen, wurden an Stelle des Viscosimeterstabes Stäbe mit verschiedenen Dämpfungskörpern, die als Platte, als Doppelkegel und als Tropfen ausgebildet waren, angewendet, doch haben die Versuche mit diesen Geräten bessere Ergebnisse nicht gezeitigt.

Bei zähen Flüssigkeiten wird das Pendeln gedämpft. Man kann dann durch Wahl von geeigneten Übergewichten nach vorhergehender Gleichgewichtseinstellung der Waage die Durchlaufzeiten genügend genau messen.

Im nachfolgenden sind die Meßergebnisse mit der Viscosimeterwaage für Rohöl, Teeröl und Zylinderöle zusammengestellt. Aus der Tabelle 1 ist ersichtlich, daß für das weniger zähflüssige Rohöl die Beobachtungszeiten zu kurz sind, und daß die Beobachtungsfehler zu sehr ins Gewicht fallen. Für das untersuchte Teeröl und Zylinderöl sind die Ergebnisse weit besser (vgl. Tabelle 2 und 3).

Tabelle 1.
Rohöl.

Übergewicht . . .	t = 20°				t = 40°			t = 60°			
	0,005 g	0,01 g	0,015 g	0,05 g	0,005 g	0,01 g	0,05 g	0,005 g	0,01 g	0,015 g	0,05 g
Ablesung in Teilstrichen an der Wagskala . .	2	2	3	3	1	3	3	1	2	3	3
	3,70	1,90	2,70	1,40	2,20	3,30	1,70	2,20	2,20	2,20	1,70
	3,00	1,90	2,30	1,28	2,00	3,20	1,70	2,20	2,30	2,30	1,30
	2,50	2,20	2,50	1,20	2,40	3,60	1,50	1,90	2,60	2,20	1,40
	2,90	2,10	2,50	1,30	2,00	3,70	1,50	1,80	2,20	2,30	1,40
	3,30	2,30	2,40	1,30	2,20	2,70	1,60	2,50	2,30	2,25	1,30
Mittel	3,10	2,10	2,50	1,30	2,20	3,30	1,60	2,10	2,30	2,25	1,42
Mittlerer Fehler E:	± 0,48	± 0,18	± 0,15	± 0,02	± 0,17	± 0,39	± 0,10	± 0,29	± 0,16	± 0,05	± 0,17

Tabelle 2.
Teeröl.

	t = 20°			t = 40°			t = 60°		
Übergewicht:	0,02 g	0,03 g	0,05 g	0,02 g	0,03 g	0,05 g	0,02 g	0,03 g	0,05 g
Ableseung in Teilstriehen an der Wagenskala:	2	3	3	2	3	3	2	3	3
	4,20	4,42	2,50	2,20	2,90	1,80	1,70	2,40	1,40
	4,00	4,48	2,48	2,40	3,10	1,90	1,98	2,38	1,50
	5,20	5,90	2,40	3,00	2,60	1,80	2,10	2,30	1,40
	6,00	5,30	2,60	2,10	3,00	1,80	1,80	2,40	1,44
	4,30	5,90	2,50	2,00	2,90	1,80	2,00	2,30	1,42
Mittel	4,70	5,20	2,50	2,30	2,90	1,82	1,92	2,35	1,43
Mittlerer Fehler E	± 0,84	± 0,73	± 0,22	Σ = ± 0,40	± 0,19	± 0,04	± 0,16	± 0,10	± 0,08

Tabelle 3.
Zylinderöl (t = 20°).

	Stab 1 = 0,6 mm Durchmesser				Stab 2 = 1 mm Durchmesser					
	Versuch I		Versuch II		Versuch III		Versuch IV		Versuch V	
Übergewicht:	0,14 g	0,14 g	0,20 g	0,20 g	0,30 g	0,30 g	0,40 g	0,40 g	0,60 g	0,60 g
Ableseung in Teilstriehen an der Wagenskala:	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3
	94,30	46,70	14,90	33,70	7,80	18,80	6,00	14,10	4,40	6,30
	88,70	42,40	12,00	30,40	7,50	19,80	6,00	15,20	4,10	6,80
	86,10	36,20	12,30	31,80	7,20	19,30	5,70	15,40	4,30	6,90
	72,60	34,80	11,90	34,40	7,90	18,20	5,60	15,50	4,50	6,90
	66,80	40,70	11,80	33,30	7,40	19,70	6,00	15,50	4,30	6,80
	78,60	36,40	11,80	33,20	7,50	19,70	5,60	14,60	—	6,30
	64,60	35,20	12,30	33,40	7,20	19,20	5,70	15,10	—	6,80
	78,50	35,80	12,50	33,30	8,00	19,70	6,30	15,30	—	6,90
	81,40	36,00	11,90	31,20	7,40	19,80	5,30	15,25	—	6,80
	68,40	38,80	12,60	34,20	7,40	19,40	—	14,10	—	6,60
Mittel	76,00	38,30	12,40	32,79	7,53	19,36	5,80	15,00	4,32	6,71
Mittlerer Fehler E	± 9,99	± 3,84	± 0,90	± 1,32	± 0,26	± 0,52	± 0,30	± 0,54	± 0,14	± 0,23

Die Messung der Zähflüssigkeit des Zylinderöles wurde mit zwei verschiedenen Meßstäben, und zwar mit 1 mm und 0,6 mm Durchmesser durchgeführt. Das Ergebnis ist aus der Tabelle 3 zu entnehmen. Aus den mittleren Fehlern ist leicht ersichtlich, daß die Versuche I und II unbrauchbar sind. Die Übergewichte sind zu klein, daher die Unregelmäßigkeiten in den abgelesenen Zeiten.*

Von Wichtigkeit ist es, zwischen den einzelnen Versuchen, die sich aneinanderschließen, genügend lange Zeit zu warten, nachdem man den durch das Übergewicht herausgezogenen Stab durch Drehung der Arretierungsschraube wiederum auf die Anfangsstellung gebracht hat. Über den Einfluß der Wartezeit gibt die nachfolgende Tabelle Auskunft.

Tabelle 4.
Zylinderöl.

	t = 19°				
Wartezeit	0 Sek.	20 Sek.	30 Sek.	60 Sek.	120 Sek.
Übergewicht:	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g
Ableseung in Teilstriehen der Wagenskala:	3	3	3	3	3
	8,70	8,90	9,20	8,70	9,30
	8,10	8,60	8,80	8,80	8,80
	9,00	8,80	8,70	8,60	9,10
	8,10	9,20	8,70	8,50	9,20
	8,90	8,90	8,80	8,80	9,00
	8,90	—	—	—	—
	8,20	—	—	—	—
	8,80	—	—	—	—
Mittel	8,46	8,88	8,84	8,68	9,08
Mittlerer Fehler E	± 0,40	± 0,22	± 0,21	± 0,13	± 0,19

Von 0—60 Sekunden Wartezeit bleibt das Mittel der gemessenen Zeiten ungefähr gleich. Bei längerer Wartezeit nimmt jedoch das

gemessene Zeitintervall etwas zu. Beim Herausziehen des Viscosimeterstabes erfolgt eine Trennung der aneinandergleitenden Flüssigkeitsschichten. Wird der Viscosimeterstab nach beendetem Versuch wiederum in die Nullstellung gebracht, so muß genügend lange Zeit gewartet werden, bis eine völlige Vereinigung der am Stabe anhaftenden Flüssigkeit und der im Gefäße zurückgebliebenen erfolgt.

In einem weiteren Versuche (Tab. 5) wurde das schon bei Zimmertemperatur recht zähe Zylinderöl durch 24 Stunden in schmelzendem Eis belassen, wodurch es eine teigförmige Beschaffenheit annahm. Die Messung in diesem hochviscosen Material wurde bei 0°, 1° und 2° mit erheblichen Übergewichten (bei zu kleinen Übergewichten ergeben sich erhebliche Unregelmäßigkeiten) vorgenommen. Hier muß besonders auf genügend lange Wartezeit zwischen den einzelnen Versuchen geachtet werden, um reproduzierbare Werte zu erzielen. Bei den hier beschriebenen Versuchen wurde zwischen den einzelnen Messungen jedesmal 15 Minuten gewartet.

Tabelle 5.
Zylinderöl bei 0—2°.

	t = 0°			t = 1°	t = 2°
Übergewicht:	2 g	3 g	4 g	5 g	5 g
Ableseung in Teilstriehen an der Wagenskala:	1	1	3	3	3
	34,40	24,40	15,40	16,00	15,30
	39,00	19,80	17,00	16,90	15,20
	30,60	23,00	17,20	16,80	15,30
	42,80	22,30	18,40	16,30	—
	37,60	27,00	16,90	16,25	—
Mittel	36,88	23,30	16,98	16,44	15,16
Mittlerer Fehler E	± 4,63	± 2,65	± 1,07	± 0,39	± 0,14

In einer weiteren Versuchsreihe (Tabelle 6) wurde die Viscosität einer sehr zähflüssigen Colloidiumlösung untersucht. Die Colloidiumlösung war so zäh, daß nach dem Vorschlage von Mallison⁴⁾ eine Messung der Zähflüssigkeit kaum möglich war.

Tabelle 6.

	t = 20°	
	7 g	10 g
Übergewicht	2	2
Ableseung in Teilstriichen an der Wagenskala		
	12,10	7,90
	12,00	7,70
	11,40	7,20
	12,10	7,70
	12,70	7,90
Mittel	12,10	7,70
Mittlerer Fehler E	± 0,46	± 0,29

Die meisten der bis jetzt bekannten Methoden zur Messung der Zähflüssigkeit von Flüssigkeiten leiden daran, daß geringe Verunreinigungen in dem zu messenden Substrat die Meßergebnisse weitgehend ungünstig beeinflussen. Besonders ist dies bei den Durchflußmethoden der Fall. Wir haben in den nachfolgend angegebenen Versuchsreihen festzulegen versucht, ob die Zuverlässigkeit der in dieser Abhandlung beschriebenen Methode von suspendierten Teilen in der zu untersuchenden Flüssigkeit ähnlich stark wie bei anderen Meßmethoden beeinflußt wird. Zu diesem Zwecke wurden dem zu messenden Öl wachsende Mengen von feinverteiltem Graphit und kolloidaler Kieselsäure zugesetzt, gleichmäßig verrührt und die Viscosität nunmehr mit dem Stabviscosimeter gemessen. Zur Anwendung gelangten in jedem Versuche 50 g Öl. Graphit und kolloidale Kieselsäure bis zu 1 Gewichtsprozent des angewendeten Öles angesetzt, beeinflussen die gemessenen Viscositätswerte nicht. Bei größeren Mengen ergibt sich, wie aus den Tabellen 7 und 8 hervorgeht, ein starkes Anwachsen der gemessenen Zeiten und des mittleren Fehlers, wobei der vom Öl benetzbare Graphit sich günstiger verhält als die nicht benetzte kolloidale Kieselsäure.

Tabelle 7.

	t = 20°					
	0,05 g	0,1 g	0,2 g	0,3 g	0,5 g	2 g
Menge Graphit	0,05 g	0,03 g	0,03 g	0,03 g	0,03 g	0,03 g
Übergewicht	0,03 g	0,03 g	0,03 g	0,03 g	0,03 g	0,03 g
Ableseung in Teilstriichen an der Wagenskala	10	10	10	10	10	10
	8,50	9,00	8,80	9,00	9,00	11,40
	9,00	8,40	9,00	8,80	8,80	11,60
	8,80	9,00	9,20	9,00	9,00	12,00
	9,00	8,80	8,80	9,00	9,90	11,80
	8,80	8,80	9,00	8,80	8,80	11,60
Mittel	8,82	8,80	8,96	8,96	8,92	11,68
Mittlerer Fehler E	± 0,21	± 0,25	± 0,17	± 0,17	± 0,11	± 0,23

Tabelle 8.

	t = 20°					
	0,05 g	0,1 g	0,2 g	0,3 g	0,5 g	2 g
Menge SiO ₂	0,05 g	0,03 g	0,03 g	0,03 g	0,03 g	0,03 g
Übergewicht	0,03 g	0,03 g	0,03 g	0,03 g	0,03 g	0,03 g
Ableseung in Teilstriichen an der Wagenskala	10	10	10	10	10	10
	8,80	8,80	9,00	9,00	9,00	46,20
	8,40	9,00	9,00	8,50	8,50	48,40
	9,00	9,00	8,90	8,70	8,50	49,00
	9,10	9,20	9,00	8,80	8,80	66,00
	8,50	9,00	9,00	9,30	9,00	71,00
Mittel	8,76	8,99	8,98	8,86	8,76	56,12
Mittlerer Fehler E	± 0,28	± 0,13	± 0,04	± 0,30	± 0,25	± 11,49

Zusammenfassung.

Es wird eine Viscositätswage beschrieben, die es gestattet, die Zähflüssigkeit von viscosen Flüssigkeiten mit erheblicher Genauigkeit

⁴⁾ Vgl. C. T. U. von Lunge-Berl, Bd. III, S. 219.

relativ zu bestimmen. Die Apparatur in der beschriebenen Form ist für die Bestimmung wenig viscoser Flüssigkeiten nicht gut geeignet. Der Apparat eignet sich für die Bestimmung der Zähflüssigkeit von mit suspendierten Teilchen versetzten, viscosen Flüssigkeiten, unter der Voraussetzung, daß der Betrag der suspendierten Teilchen eine gewisse obere Grenze nicht überschreitet. [A. 234.]

Zur Bewertung der Rhenaniaphosphate.

Von Dr. JUSTUS VOLHARD.

Mitteilung der Landw. Versuchsanstalt Leipzig-Möckern.

(Eingeg. 11./12. 1923.)

Im Laufe des Sommers ist an unserer Anstalt eine ganze Anzahl Rhenaniaphosphate zur Untersuchung eingegangen, die sich schon im Äußeren ganz wesentlich von der üblichen Handelsware unterscheiden. Während die normalen Rhenaniaphosphate eine hellgraue Farbe aufweisen, zeigen die genannten Rhenaniaphosphate ein dunkles, schwärzlichgraues Aussehen, so daß sie äußerlich von Thomasmehl kaum zu unterscheiden sind. Was die Löslichkeit in 2%iger Citronensäure anlangt, so entsprechen diese Produkte völlig der geleisteten Garantie, so daß zu Beanstandungen kein direkter Anlaß vorliegt; trotzdem können wir die Vermutung nicht unterdrücken, daß diese Ware nicht Rhenaniaphosphat, sondern Thomasmehl ist, oder mindestens ein Streckungsprodukt aus Rhenaniaphosphat und Thomasmehl darstellt. Dieser Verdacht wird noch bestärkt durch die Tatsache, daß die citronensäurelösliche Phosphorsäure im Rhenaniaphosphat höher bezahlt wird als im Thomasmehl, nämlich gleich der wasserlöslichen Phosphorsäure im Superphosphat; ein gewissenloser Verkäufer kann sich also einen wesentlichen Vermögensvorteil sichern, wenn er Thomasmehl oder Streckungsprodukte von Thomasmehl und Rhenaniaphosphat als Rhenaniaphosphat in den Handel bringt. Versuche, die fraglichen Produkte durch Ermittlung des spezifischen Gewichts rasch und sicher von den normalen Rhenaniaphosphaten zu unterscheiden, lieferten kein brauchbares Ergebnis. Die ermittelten Zahlen lagen zu nahe beieinander, um ein eindeutiges Urteil zuzulassen. Auch die Behandlung der Produkte mit einem Magneten, um die etwaigen für Thomasmehle charakteristischen Eisenteile besonders sichtbar zu machen, führte nicht zum Ziel. Dagegen verhielten sich normale Rhenaniaphosphate und die dunkelgefärbten, zweifelhaften Produkte ganz wesentlich verschieden gegen eine Behandlung mit alkalischer Citratlösung nach Petermann; während normale Rhenaniaphosphate einen hohen Grad von Citratlöslichkeit aufwiesen, über 90 %, war die Löslichkeit der Phosphorsäure in Petermannscher Citratlösung bei den dunkelgefärbten Produkten um mehr als die Hälfte geringer. Bei der Häufigkeit, mit der diese verdächtigen Rhenaniaphosphate an unserer Anstalt eingingen, schien eine nähere Prüfung geboten, ich habe mich daher mit diesen Rhenaniaphosphaten etwas eingehender beschäftigt. Folgende Untersuchungen wurden ausgeführt:

Gesamtphosphorsäure, citronensäurelösliche, citratlösliche Phosphorsäure nach Petermann wurden bestimmt in: A. normalen, hellgrau aussehenden Rhenaniaphosphaten; B. Thomasmehlen; C. dunkelgefärbten Rhenaniaphosphaten; D. Mischungen von normalen Rhenaniaphosphaten mit Thomasmehlen im Verhältnis 1:1. Außerdem wurde der Löslichkeitskoeffizient, ausgedrückt in Prozenten der ermittelten Gesamtphosphorsäure, für Citronensäure und alkalische Citratlösung bei allen untersuchten Produkten ermittelt.

Die Zahlen sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben (vgl. S. 132). Aus den Zahlen ergibt sich zunächst, in Übereinstimmung mit den vom Rhenaniawerk gemachten Angaben, eine sehr hohe Citratlöslichkeit der in den normalen Rhenaniaphosphaten enthaltenen Gesamtphosphorsäure; dieselbe stellte sich im Durchschnitt von 5 untersuchten Produkten auf 91,84 %, also fast so hoch wie die Citronensäurelöslichkeit, die mit 94,19 % der ermittelten Gesamtphosphorsäure auskam. Ganz anders sehen die Zahlen aus, die für die untersuchten Thomasmehle festgestellt werden konnten; von 18,34 % Gesamtphosphorsäure im Durchschnitt waren zwar 17,22 % = 94,03 % der Gesamtphosphorsäure in 2%iger Citronensäure löslich, dagegen lösten sich in Petermannscher Citratlösung nur 5,63 % = 32,03 % der gefundenen Gesamtphosphorsäure. Die dunkelgefärbten, als Rhenaniaphosphat bezeichneten Proben verhielten sich den Thomasmehlen ganz ähnlich; bei 15,95 % Gesamtphosphorsäure im Durchschnitt stellte sich die citronensäurelösliche Phosphorsäure auf 14,67 %, die citratlösliche auf 5,64 %, die entsprechenden Lösungskoeffizienten auf 91,97 bzw. 35,5 %, also ein ganz gewaltiger Unterschied.

Die für die Mischprodukte erhaltenen Zahlen endlich liegen etwa in der Mitte zwischen Thomasmehlen und reinen Rhenaniaphosphaten; im Mittel fanden wir: 18,59 % Gesamtphosphorsäure, 17,46 % Ci-