

Die Chemische Fabrik

1375—1386 u. P. 141—144

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. II

17. November 1927

Ein automatisch registrierender Apparat zur Beurteilung und Messung der Korngrößen beliebiger Pulver.

Von Privatdozent Dr. RUDOLF LORENZ, Tharandt i. Sa.

(Aus dem Pflanzenchem. Institut der Forstlichen Hochschule Tharandt i. Sa.)

Substanzen in Pulverform finden in den verschiedensten Industriezweigen vielseitigste Verwendung und haben für mannigfache Gebiete der naturwissenschaftlichen Forschung hervorragende Bedeutung. Der Zerteilungsgrad der Substanzen ist für ihre Reaktionsfähigkeit und für ihr fabrikatorisches Verhalten von entscheidender Wichtigkeit.

Beispielsweise muß der Formsand der Gießereien für die verschiedenen Gußverfahren ganz bestimmte Feinkörnigkeiten aufweisen. Das Abbindevermögen der Zemente hängt eng mit ihrer Körnigkeit zusammen. Die mineralischen Füllstoffe der Papier- und Kautschukindustrie, wie überhaupt die Zusätze zu plastischen Massen, haben ihre mehr oder minder günstige Korngrößenzusammensetzung, beeinflussen demgemäß die Festigkeitseigenschaften des gefüllten Materials und lassen sich diesem in mehr oder minder hohem Prozentsatz einverleiben oder werden in besserer oder geringerer Ausbeute verwertet. Die Deckkraft und Ergiebigkeit mineralischer Farbstoffe, wie Blanc fixe, Zinkweiß u. dgl. steigt mit zunehmender Zerteilung; eine Aufschwemmung von Mennige in Leinöl läßt sich nur dann nach dem Spritzverfahren als Anstrich auftragen, wenn die Mennige genügend fein gemahlen ist. Auch das Wolframpulver zur Erzeugung der Glühbirnenfäden muß feine Zerteilung haben, bevor es zusammensintert. Graphit und Talkum, als Schmiermittel verwendet, stellen besondere Anforderungen an feinen Mahl- und Schlammgrad oder feine Sortierung durch Gebläsewind. Katalysatoren steigern mit zunehmender Dispersität ihre Wirksamkeit. Pillen lassen sich nur aus feingeriebenen Pulvern drehen.

Diese wenigen Beispiele wolle der Leser aus seinem eigenen Arbeitsgebiete vermehren und sich die Frage stellen, ob nicht auch für seine Zwecke die exakte Messung irgendwelcher Korngrößen Vorteil bringen kann. Aus meinem engeren Fache, der Papierkunde, kann ich hierzu einiges berichten:

Erdige Füllstoffe, wie Kaoline, Talke, Gipse u. dgl. werden dem Papiere nicht etwa nur zu seiner Beschwerung und Verbilligung zugesetzt, sondern sind in zweckmäßiger Auswahl und Bemessung ein Mittel, den verschiedenen Papiersorten die verlangten besonderen Eigenschaften zu verleihen. So haben die Füllstoffe an der Glättung des Papierses häufig entscheidenden Anteil, während Gipsfüllung gerade eine für manche Sorten erwünschte rauhe Oberfläche des Bogens begünstigt. Die „Lappigkeit“ des sog. „geräuschlosen“ Konzertprogramm-papiers ist z. T. auf seinen besonderen Füllstoffgehalt zurückzuführen. Durch reichlichen Zusatz von Füllstoff gelingt es, extrem dünnem Papiere, bis hinab zu 20 μ Blattstärke, wie solches z. B. für Tropenbibeln Verwendung findet, die zum Bedrucken erforderliche Undurchsichtigkeit zu verleihen. Selbstverständlich sind hierfür die gewöhnlichen geschlammten Kaoline, welche Teilchen bis zu 50 und 100 μ enthalten, nicht zu brauchen, wie auch in den anderen als Beispiel genannten Fällen die Korngrößen

des Füllmaterials neben dessen sonstigen Eigenschaften wesentlich sind für die Qualität des Erzeugnisses. Es hat sich herausgestellt, daß die mittleren Korngrößen zwischen etwa 20 und 30 μ am festesten im Papiere haften und in bester Ausbeute genutzt werden. Die feineren, annähernd kolloiden Anteile stäuben hingegen leichter aus dem Papiere ab, besonders aus schwach geleimten oder ungeleimten Papieren beim Bedrucken auf den modernen, schnellaufenden Rotationspressen. Sie bilden mit der Druckfarbe eine Paste und verschleiern namentlich beim Kupfertiefdruck die Konturen und Kontraste der Druckbilder; die Bilder „tonen“. Auch die Korngrößenzusammensetzung der Druckfarbe spielt hierbei eine Rolle.

Durch Korngrößenanalysen der Füllstoffe, ausgeführt mit dem im folgenden beschriebenen Apparat, ließ sich von vornherein ein Urteil gewinnen, ob derartige Störungen zu erwarten wären und ob man auf eine günstige Ausbeute rechnen konnte.

Zahlentafel 1.
Korngrößen-Verteilung

in den Kaolinen	I	II	III	IV
Fractionen in μ	Gewichtsprozente			
über 200 μ	—	—	—	—
200—100 μ	—	0,2	—	0,2
100—50 μ	2,0	2,1	2,6	1,4
50—20 μ	2,3	11,7	9,0	3,5
20—10 μ	2,7	17,0	9,3	7,0
10—5 μ	7,0	13,5	14,9	9,3
5—2 μ	17,0	12,1	13,6	12,7
2—1 μ	14,0	4,1	3,1	24,1
1—0,5 μ	28,0	8,6	23,0	10,7
0,5—0,2 μ	13,8	8,9	11,3	16,7
unter 0,2 μ	10,7	21,4	13,0	12,5
Wassergehalt	1,3	0,9	0,9	0,9

Nennenswerte Anteile unter 0,1 μ finden sich in keinem der vier Kaoline. Die feinsten Anteile wurden mit dem Pipettierverfahren nach Prof. Dr. Krause bestimmt (s. auch die Tafel auf S. 1376 dieser Abhandlung).

Von den in Zahlentafel 1 und Abb. 1 aufgeführten vier Kaolinen fällt Kaolin II sofort auf durch seinen hohen Gehalt an feinsten Bestandteilen, während die mittleren Korngrößen, die dem Papiere in bester Ausbeute einverleibt werden, darin mangeln. Tatsächlich hat dieser Füllstoff wegen des „Tonens“ der Kupfertiefdruckbilder zu Reklamationen seitens der Druckereien Anlaß gegeben.

Die beste Zusammensetzung für die Papierfüllung weist Kaolin I auf mit wenig groben und wenig feinsten Bestandteilen und einem ausgesprochenen Maximum bei den mittleren Korngrößen; er hatte sich auch im Betriebe am besten bewährt.

Im Kaolin III fehlt es bei sonst günstiger Zusammensetzung an Teilchen zwischen 1 und 2 μ ; eine möglichst gleichmäßige Abstufung aller Korngrößen, sei es auch unter Hervorhebung der mittleren Fraktionen, ist aber zur Ausfüllung der verschiedenen großen Hohlräume im Papiergefüge und damit zur Ebnung des Blattes wünschenswert.

Beim Koalin IV stört vor allem der zwar geringe, doch sehr gefährliche Anteil an glimmerartigem, scharfkantigen Schmirgel von 0,2 bis 0,1 mm Korngröße, welcher die Kupferwalzen der Rotationspresse angreift.

Wie sich für die Papierfüllstoffe durch solche Korngrößenanalysen und gleichzeitige Beobachtungen im Fabrikationsbetriebe Regeln für die Auswahl und den

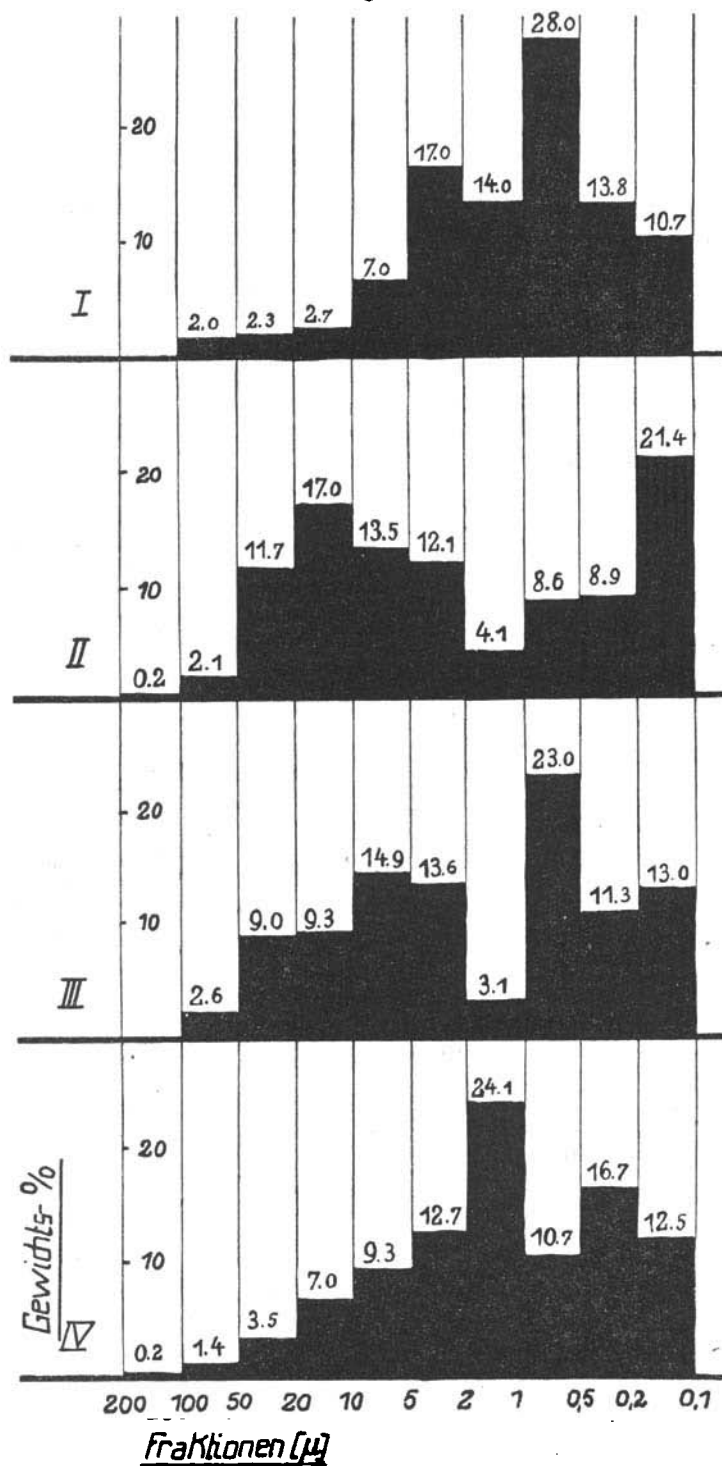


Abb. 1.

Einkauf der Füllstoffe ableiten ließen, so verspricht ein Gleiches auch in anderen Industrien Erfolg, in denen pulverförmige Dispersionen verarbeitet werden. Keramische Kaoline mit dem Grunderfordernis hoher Plastizität erhalten diese Eigenschaft gewiß z. T. schon durch ihre mineralogische Herkunft, doch ist auch die Korngrößenverteilung von größtem Einfluß auf „Fettigkeit“ oder „Magerkeit“ der Erde, und damit auf ihre Formbarkeit, Schwindung beim Brennen, usw.

Wenn es sich, wie hier, um Größenmessungen¹⁾ handelt, so wird man in erster Linie an optische Methoden denken. Die mikroskopische Korngrößenbestimmung eines Pulvers oder einer feinen Aufschwemmung ist jedoch als exakte Messung nicht durchführbar, sondern hat stets den Wert einer mehr oder minder guten Schätzung, selbst wenn man ein gutes, in quadratische Felder eingeteiltes Okularmikrometer verwendet. Zählt und mißt man in etwa 50 dieser Felder die darinliegenden Teilchen, so kann man sich durch diese mühsame Arbeit doch nur ein annäherndes Bild über die Korngrößenzusammensetzung des Pulvers verschaffen. Bei Aufschwemmungen wird die Auszählung und Ausmessung zudem noch gestört durch die lebhaften Brownsche Bewegung der feinsten Anteile.

Auch die Siebmethoden sind mit Fehlerquellen behaftet, sobald es sich um feinere Pulver handelt. Zwar werden Siebgazen und Drahtnetze von bewunderungswürdiger Feinheit hergestellt, doch stört häufig die hartnäckige Zusammenballung an sich sehr feiner Pulver zu hygroskopischen Klümpchen, die nicht durch das Sieb gehen. Auch elektrische Anziehung der Einzelteilchen unter sich mag hierbei mitunter eine Rolle spielen. Immerhin ist für gewisse technische Zwecke die einfach zu handhabende Siebmethode als ausreichend zu erachten.

Der hier beschriebene Apparat zur Messung der Korngrößen von Pulvern ist eine konstruktive Durchbildung des in der Bodenkunde benutzten Wiegner-Geßnerschen Sedimentierverfahrens. Die Methode beruht auf folgenden theoretischen Grundlagen:

Im luftleeren Raum fällt bekanntlich ein spezifisch leichter oder kleiner Körper ebenso rasch wie ein spezifisch schwerer oder großer Fallkörper: spezifisches Gewicht und Größe des Fallkörpers sind ohne Einfluß auf die Fallformel

$$\begin{aligned} dv &= gdt \\ v &= gt \end{aligned} \quad (1)$$

wo v die Fallgeschwindigkeit, g die Gravitationskonstante und t die Zeit bedeutet. Im Vakuum nimmt also die Fallgeschwindigkeit proportional mit der Fallzeit zu, und dies gilt angenähert auch noch für den Fall in Luft, obgleich hier bereits eine Verzögerung der Fallbewegung durch den Luftwiderstand meßbar ist.

Eine Fallbewegung in visköserem Medium, z. B. in Wasser, findet entsprechend größeren Widerstand, und bei langsamen Fallbewegungen, wie beim Sedimentieren aufgeschwemmter Pulver, ist der Widerstand des Suspensionsmittels proportional der Fallgeschwindigkeit v . Bezeichnet man daher die Verzögerung des Falles, welche durch Reibung an der Umgebung zustande kommt, als eine negative Beschleunigung mit $-k$, so geht Gleichung (1) in die Form über

$$dv = (g - kv) dt$$

Die Integration dieser Differentialgleichung liefert den Wert

$$v = \frac{g}{k} (1 - e^{-kt}) \quad (2)$$

wo e die Basis des natürlichen Logarithmus bedeutet.

g , die Erdbeschleunigung, und k , die Verzögerung der Sedimentation durch Reibung am Dispersionsmittel, sind Konstante, und die Fallgeschwindigkeit v wird ebenfalls konstant, sobald der echte Bruch $-e^{-kt}$ gegen Null konvergiert. Dies tritt offenbar um so früher ein, je größer k , d. h. je zähflüssiger das Disper-

¹⁾ Über Korngrößenmessungen in der keramischen Industrie (zusammenfassender Bericht) siehe P. Bauer, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 3, 134 [1924].

sionsmedium ist. Beim Sedimentieren in Flüssigkeiten ist k groß genug, daß der Ausdruck $-e^{-kt}$ bereits nach Bruchteilen einer Sekunde neben 1 zu vernachlässigen ist. Die Sedimentiergeschwindigkeit ist damit konstant, sie nimmt nicht proportional der Zeit zu, wie die Fallgeschwindigkeit im reibungslosen Medium gemäß Formel (1), sondern sie ist von der Sedimentierdauer unabhängig.

Dafür ist aber die Sedimentiergeschwindigkeit abhängig vom spezifischen Gewicht und von der Korngröße der sedimentierenden Körper, während, wie erwähnt, im Vakuum alle Körper gleichschnell fallen.

Körper von geringerem spezifischem Gewicht als Wasser sinken im Wasser überhaupt nicht, sondern „rahmen auf“, wie die Fettkügelchen in der Milch. Körper von gleichem spezifischen Gewicht wie das Wasser bleiben im Wasser schweben, und nur spezifisch schwerere Körper sedimentieren; hierbei setzt ein Schwerspat wiederum verhältnismäßig rascher ab als ein Kaolin gleicher Korngröße usw.

Um zu erklären, warum größere Körner rascher sedimentieren als feinere, bedenken wir, daß die Gravitation auf die Masse, also auf das Volumen des Sinkstoffes wirkt, die bremsende Reibung des Wassers aber auf dessen Oberfläche angreift, die bei feinerer Zerteilung bedeutend weiter entfaltet ist als bei größerer Körnung. Je größer die spezifische Oberfläche $\left(\frac{\text{Oberfläche}}{\text{Volumen}}\right)$ des Sinkstoffes, desto geringer seine Absetzgeschwindigkeit.

Unsere bisherigen Betrachtungen über die Sedimentation kommen im Zusammenhang zum Ausdruck durch die Stokes'sche Formel

$$v = \frac{2}{9} \cdot g \cdot r^2 \cdot \frac{D-d}{\eta} \quad (3)$$

worin bedeutet:

r = Teilchenradius in Zentimetern;

D = spezifisches Gewicht der aufgeschwemmten Masse;

d = spezifisches Gewicht der Flüssigkeit, und

η = deren innere Reibung, die für Wasser von 20° beispielsweise den Wert 0,01 hat.

In Worten läßt sich das Stokes'sche Gesetz folgendermaßen aussprechen:

Die Sedimentationsgeschwindigkeit aufgeschwemmter Kügelchen ist

1. proportional dem Quadrate des Teilchenradius,
2. proportional der Differenz der spezifischen Gewichte von Schwemmgut und Schwemmmittel,
3. umgekehrt proportional der inneren Reibung des Schwemmmittels.

Die Sedimentationsgeschwindigkeit ist also, ceteris paribus, eine Funktion der Teilchengröße, d. h. man kann aus Beobachtungen über die Sedimentiergeschwindigkeit auf die Korngröße sedimentierender Teilchen schließen. Nun können wir ja niemals die Sedimentiergeschwindigkeit jedes einzelnen Teilchens beobachten und messen, sondern nur die Absetzgeschwindigkeit des gesamten aufgeschwemmten Pulvers, d. h. zahlloser größerer und feinerer Partikel zugleich. Durch eine mathematische oder graphische Auswertung der Absinkkurve des gesamten Pulvers ist es aber, wie weiter unten dargelegt werden soll, möglich, das Pulver zu differenzieren, so daß man angeben kann, wieviel Gewichtsprozente von Körnern verschiedener Größenklassen darin enthalten sind. Man erhält auf diese Weise einen Einblick in den Aufbau des Pulvers nach Korngrößenfraktionen, wie eingangs in Zahlentafel 1 und Abb. 1 am Beispiele vierer Kaoline gezeigt wurde.

Zunächst soll geschildert werden, in welcher Weise der Sedimentier- und Flockungsmesser die Sedimentierkurve des gesamten Pulvers selbsttätig registriert.

Gemessen wird durch den Apparat das spezifische Gewicht der Aufschwemmung. Dieses spezifische Gewicht der Aufschwemmung muß von vornherein größer sein als das spezifische Gewicht des Schwemmmittels allein. Bei mineralischen, metallischen u. dgl. Suspensionen trifft dies für wäßrige Aufschwemmung ohne weiteres zu, da ja im Wasser die spezifisch schwereren Mineralkörnchen oder Metallteilchen schwimmen. In besonderen Fällen kann man aber zur Aufschlammung auch Flüssigkeiten anderer Dichte als Wasser wählen, wie Alkohol, Leichtöle usw., nur muß man bei der Auswertung der so erhaltenen Sedimentierkurven die Konstanten für Dichte und innere Reibung dieser Flüssigkeiten statt derer des Wassers in die Stokes'sche Formel einsetzen. Zur Messung sehr grober Körner von der Größenordnung des Millimeters empfiehlt es sich z. B., in Glycerin oder Glycerin-Wasser-Gemisch sedimentieren zu lassen, um durch erhöhte Viskosität des Schwemmmittels die Absetzgeschwindigkeit zu verlangsamen und die Messung zu verfeinern. Einzelne Schwemmmischungen bewirken allerdings Dispersitätsveränderungen des Schwemmgutes, die wahrscheinlich von der Dielektrizitätskonstanten der Schwemmmischungen abhängen; doch sind auch in solchen Fällen vergleichende Messungen, auf die es in der Praxis vornehmlich ankommt, scharf durchzuführen. Lösliche Pulver kann man, sofern keine Autoagulation, wie z. B. bei Gips suspensionen, eintritt, in ihrer gesättigten Lösung sedimentieren lassen. Für vergleichende Messungen wäre aber auch eine Autoagulation kein Hindernis; und schließlich bleibt ja stets die Möglichkeit, ein Suspensionsmittel zu wählen, in dem das betreffende Pulver unlöslich ist.

Je konzentrierter eine Suspension, desto größer ist ihr spezifisches Gewicht. Verringert sich aber die Konzentration der Suspension durch Absetzen zuerst der größeren, dann allmählich auch der feineren Anteile, so nimmt das spezifische Gewicht der Aufschwemmung dementsprechend ab. Diese Abnahme des spezifischen Gewichts wird nun durch den Apparat auf photographischem Wege kontinuierlich registriert, und zwar auf einer rotierenden Trommel aufgezeichnet.

Die Einzelheiten der Konstruktion gehen aus der Abbildung 2 hervor:

An der Stirnseite des Apparates ist, um einen Zapfen drehbar, eine Holzschiene angebracht, auf welcher ein weites und ein enges Glasrohr befestigt sind, die unten durch einen Dreiwegehahn kommunizieren. Bei geschlossener Hahnverbindung zwischen beiden Rohren und zugleich nach oben und unten geöffnetem engen Rohre füllt man dieses mittels eines Gummischlauches von unten mit dem reinen Suspensionsmittel (z. B. destilliertem Wasser) an und schließt dann die Hähne oben und unten am engen Rohre, ohne dabei die Kommunikation mit dem weiten Rohre herzustellen. In das weite Rohr schüttet man eine Aufschwemmung des zu messenden Pulvers, deren Konzentration 2–4% nicht überschreiten soll, weil sich sonst die sedimentierenden Teilchen gegenseitig beeinflussen und behindern. Um die Aufschwemmung nochmals gründlich aufzuschütteln, verschließt man das weite Rohr mit einem versplintbaren Gummistopfen und dreht die Holzschiene mitsamt dem Glasapparat so lange um den Zapfen, bis eine homogene Suspension entstanden

ist. Eine Arretiervorrichtung sorgt dafür, daß schließlich die Holzschiene in genau senkrechter Stellung stehenbleibt.

Sollten durch das Aufschütteln Luftblasen in das Verbindungsstück der beiden Röhren eingetreten sein, so kann man diese unverzüglich durch den Dreiwegehahn nach außen abblasen. Man entfernt den Gummistopfen aus der weiten Röhre, öffnet den oberen Hahn der engen Röhre und stellt durch den Dreiwegehahn die Kommunikation zwischen beiden Röhren her. Sofort stellen sich die Menisken in beiden Röhren zueinander ein, doch bleibt der Wassermeniskus höher stehen als der Meniskus der Suspension, weil diese ja spezifisch

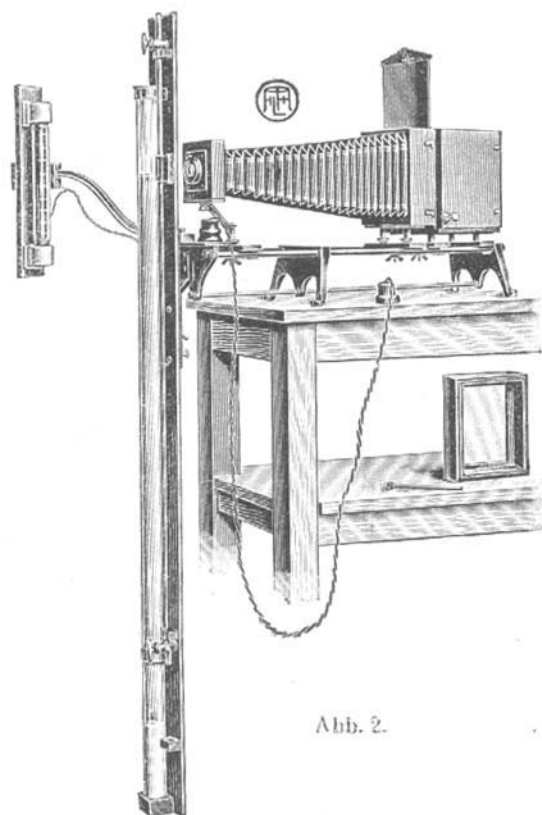


Abb. 2.

schwerer ist. Der Niveauunterschied in den beiden kommunizierenden Röhren wird aber im Laufe der Zeit immer geringer, je mehr sich das aufgeschwemmte Pulver absetzt und im unteren Teile der weiten Röhre ansammelt, welcher unterhalb des Verbindungsstückes einen sackartigen Fortsatz bildet.

Diese Niveaudifferenz $H_1 - H_2$ zeichnet nun der Apparat in zehnfacher Vergrößerung kontinuierlich auf photographisches Papier, mit welchem eine rotierende Trommel bespannt ist, die durch ein Uhrwerk getrieben wird. Man erhält also unmittelbar durch Entwickeln dieser Photographie die Absinkekurve der Aufschwemmung. Das enge Rohr, welches in dieser Weise kontinuierlich mit dem darin herrschenden Flüssigkeitsstand photographiert wird, trägt eine Millimetereinteilung, die im Photogramm als Schar paralleler Linien erscheint. Infolge der zehnfachen Vergrößerung haben diese Millimeterlinien auf dem Photogramm voneinander 1 cm Abstand; man kann daher Unterschiede von etwa 0,1 mm Wassersäule und weniger auf dem Photogramm noch scharf erkennen. Die Auswertbarkeit der Photogramme ist durch diese photographische Vergrößerung sehr verfeinert worden. Es sei noch erwähnt, daß man

die kapillare Steigung der Flüssigkeit im engeren Rohre von der Niveaudifferenz $H_1 - H_2$ abziehen muß, wenn es sich nicht um bloß relative Messungen handelt.

Der photographische Registrierapparat besteht im einzelnen aus einer optischen Bank, auf der eine photographische Kamera verschiebbar aufgesetzt ist. Seitlich vorn ist an einem schwenkbaren Arme die Beleuchtungslampe montiert. Sie läßt bei richtiger Einstellung Lichtstrahlen nur in jeweiliger Höhe des Flüssigkeitsstandes durch das engere Schenkelrohr in das Objektiv gelangen. Dieses Strahlenband bildet sich dann auf der erwähnten umlaufenden Trommel ab, welche mit lichtempfindlichem Papier bezogen ist. Das die Trommel antreibende Uhrwerk kann auf Umlaufzeiten von 1, 12 und 24 Stunden eingestellt werden²⁾, je nachdem, ob es darauf ankommt, relativ grobe Anteile, welche rasch sedimentieren, in kurzer Zeit scharf zu messen, oder das langsame Sedimentieren feinsten Anteile durch einen genügenden Zeitraum zu beobachten. Mineralische Aufschwemmungen in Wasser lassen sich bei Umlauf in einer Stunde bis hinab zur Korngröße 9μ differenzieren, in 12 Stunden gelangt man bis etwa 5μ und in 24 Stunden bis zu $2-1 \mu$. Sollen noch feinere Anteile bestimmt werden, so empfiehlt es sich nicht, die photographische Einrichtung weiter zu benutzen, da die Fallzeiten für die noch kleineren Teilchen außerordentlich groß werden und sich daher eine kontinuierliche Registrierung erübrigt. Es genügt dann, im Zeitabstand von einigen Tagen den noch bestehenden Niveauunterschied in den beiden Schenkelröhren abzulesen. Um hierbei dieselbe Vergrößerung und Genauigkeit wie bei der photographischen Aufnahme anwenden zu können, setzt man an Stelle des Holzgehäuses, welches die Trommel und das Uhrwerk enthält, einen Rahmen mit Mattscheibe, auf welcher die zehnfach vergrößerte Projektion der Millimetereinteilung und darin der Wasserstand als Lichtstreifen sichtbar wird. Diese Mattscheibe dient auch dazu, vor der photographischen Aufnahme das Bild der Wassersäule scharf einzustellen. Die Wassersäule muß durch Einstellung der Blenden als nur 1 mm breiter Lichtstreifen auf der Mattscheibe erscheinen. Es ist nicht nötig, den ganzen Apparat in einer Dunkelkammer aufzustellen, da durch die Blenden dafür gesorgt ist, daß die Aufnahme durch das Tageslicht nicht gestört wird. Bei der Einstellung der Beleuchtungslampe mittels der hierfür vorgesehenen Schraube beobachtet man das Bild auf der Mattscheibe

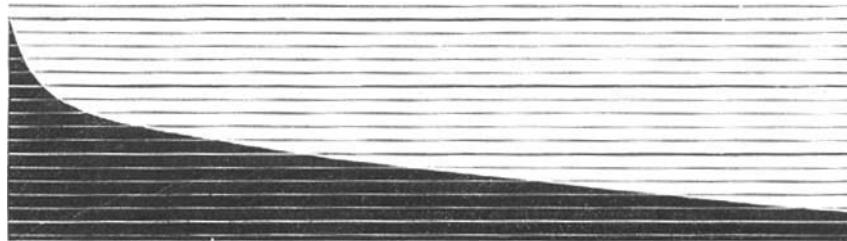


Abb. 3.

am besten durch einen hinter der Mattscheibe aufgestellten Spiegel.

Das Uhrwerkgehäuse mit der umlaufenden Trommel ist mit einem Belichtungsschieber versehen und stellt somit eine Kasette dar, die man zum Auflegen und Abnehmen des photographischen Papiere nur in der Dunkelkammer öffnet. Das Uhrwerk in der Kasette kann durch einen Schieber von außen in Gang gebracht oder angehalten werden. —

²⁾ Auf Wunsch wird das Uhrwerk auch für andere Umlaufzeiten geliefert.

Nun dürfte es in vielen Fällen für die Einkaufs- oder Betriebskontrolle genügen, daß man sich einfach durch vergleichende Betrachtung der Photogramme ein Urteil über die ungefähre Korngrößenzusammensetzung der untersuchten Pulver bildet. Der Apparat zeichnet die Kurve über Nacht selbsttätig auf, man entwickelt das Photogramm und erkennt unmittelbar an dem steileren oder flacheren Verlauf der Kurve, ob gröbere oder feinere Pulver vorliegen, wie dies auch bei dem bekannten Apparat nach Wo. Ostwald und v. Hahn geschieht.

Ich erwähnte aber schon ein bequemes graphisches Verfahren, mittels dessen man aus der Sedimentierkurve die absoluten Korngrößen erhält.

Die Abszisse der Kurve, welche gleich dem Trommelumfang ist, fungiert ja wegen der Rotation der Trommel als Zeitachse; wir können also die Fallzeiten ($t_1, t_2 \dots$) der einzelnen Korngrößen, die wir der nach der Stokes'schen Formel berechneten Tabelle entnehmen, auf der Kurvenabszisse abtragen. Legen wir durch die zugehörigen Kurvenpunkte ($B_1, B_2 \dots$) Tangenten an die Kurve, so schneiden diese Tangenten die Anfangsordinate in den Punkten $E_1, E_2 \dots$ und teilen sie in eine Reihe von Strecken ($E_1 \bar{E}_2$) auf. Die Anfangsordinate selbst (AO) entspricht dem gesamten ursprünglich aufgeschwemmten Pulver und wird daher gleich 100% gesetzt. Ein Abschnitt der Anfangsordinate zwischen je zwei Tangenten entspricht Gewichtsprozenten einer Korngrößenfraktion, die zwischen den Abszissenpunkten liegt, zu welchen die beiden Tangenten an die Kurve gelegt sind. Man setzt also den von den Tangenten begrenzten Abschnitt der Anfangsordinate ins Verhältnis zur gesamten Anfangsordinate und erhält so ohne jede Rechnung die betr. Korngrößenfraktion in Gewichtsprozenten $\left(100 \frac{E_1 \bar{E}_2}{AO}\right)$.

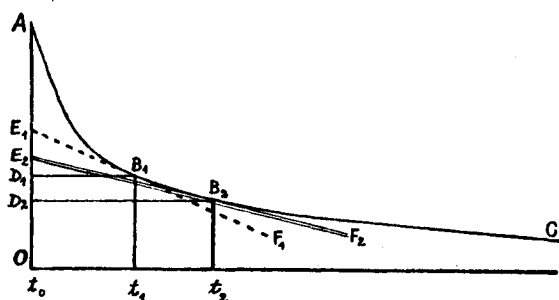


Abb. 4.

Zur theoretischen Begründung dieses graphischen Verfahrens kann hier nur auf Arbeiten von Sven Odén³⁾ verwiesen werden.

Gegen Ende der Fallkurve, wo diese wegen der äußerst langsamen Sedimentation der feineren Anteile gewöhnlich sehr sanft absinkt, ist es -- selbst unter Zuhilfenahme eines Spiegellineales -- schwierig, die Tangenten richtig anzulegen; die Streuung des Tangenten-schnittpunktes auf der Anfangsordinate wird dann zu groß. Will man trotzdem eine sehr ins einzelne gehende Auswertung vornehmen, so braucht man nur die Fallkurve in verkürztem Maßstabe der Abszissen-einheit auf Koordinatenpapier zu übertragen: hierdurch erhält auch die sanfteste Kurve eine genügende Krümmung, so daß man die Tangenten einwandfrei anlegen kann.

Die Bestimmung eines äußerst feinen, wochenlang schweben bleibenden Anteiles im Pulver kann man in

der Weise abkürzen, daß man aus dem oberen Teile des Sedimentierrohres nach einigen Tagen eine Probe der Aufschwemmung herauspipettiert und deren Konzentration durch Verdampfen des Suspensionsmittels gewichtsanalytisch bestimmt. Dieses Prinzip wurde von G. Krauss aufgefunden. Eine Handhabe für den Zeitpunkt dieser Probenahme und für Eintauchtiefe der Pipette (= Fallhöhe) gibt wiederum die Stokes'sche Formel.

Zahlentafel 2.

Berechnung der Fallzeiten und Abszissenlängen.

Teilchen- radius r μ	Fallzeit t sec.	Abszissenlänge auf dem Photogramm bei Trommelumlauf in		
		1 Stunde mm	12 Stunden mm	24 Std. mm
0,1 mm = 100	43,6	6,0	0,5	0,25
90	53,8	7,56	0,63	0,32
80	68,2	9,48	0,79	0,40
70	88,9	12,48	1,04	0,52
60	121	16,92	1,41	0,70
50	175	24,48	2,04	1,02
45	215	30,12	2,51	1,25
40	273	38,28	3,19	1,59
35	356	49,80	4,15	2,08
30	485	67,92	5,66	2,83
25	698	97,80	8,15	4,08
20	1 090	152,76	12,73	6,37
15	1 938	271,2	22,60	11,3
12	3 030	423,6	35,30	17,7
10	4 360	609,6	50,80	25,4
9	5 380	753,0	62,75	31,4
8	6 820		79,50	39,8
7	8 890		103,0	51,5
6	12 100		141,3	70,7
5	17 500		204,2	102,1
4	27 300		318,6	159,3
3	48 500		566,0	283,0
2	109 000			637
1	436 000			2 540
0,5		Pipettierproben nach $12\frac{3}{4}$ Stunden 10 cm } " $4\frac{1}{4}$ Tagen 10 " } einge- " 13 " 5 " } taucht		
0,2				

Suspensionsmittel: Wasser von 20°.

Spez. Gewicht des Pulvers: 2,0.

Fallhöhe H im Apparat: 95 cm.

Umfang der Trommel: 504 mm.

Für andere Suspensionsmittel, andere Temperatur, anderes spez. Gewicht des Pulvers, andere Fallhöhe u. dgl. werden obige Zahlen nach Maßgabe der Stokes'schen Formel

$$t = \frac{9 \eta H}{2 g} \frac{1}{r^2} \frac{1}{D - d}$$

mit einem Korrektionsfaktor multipliziert.

Hierfür, wie zur Auswertung der fotografierten Fallkurven, lasse man sich Zahlentafel 2 dienen, welche auf Grund der Stokes'schen Formel berechnet ist. Durch die Auswertung mittels Tangentenkonstruktion gelingt es, die mittleren Korngrößen im Größenunterschiede von μ zu μ zu differenzieren, eine Genauigkeit, die mit keiner anderen Apparatur zu erreichen sein dürfte.

Man kann den Sedimentierapparat auch zu Flotationsstudien, ferner zur Messung von Flockungen und Peptisationen verwenden, indem man durch Vergleich der photographierten Originalkurven einer unter verschiedenen Bedingungen aufgenommenen Pulveraufschwemmung die Einflüsse studiert, denen das Pulver unter den verschiedenen Bedingungen unterliegt. Erdige Aufschwemmungen, wie z. B. Talk werden durch Alkali dispergiert, durch Elektrolyte, wie CaSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ usw. vergrößert. Dementsprechend wird die Kurve der Talkaufschwemmung durch den Zusatz

³⁾ Kolloid-Ztschr. 18, 33—48 [1916] u. 26, 100—121 [1920].

von 1% NH_3 gehoben und verflacht, durch Zusatz der genannten Salze aber steiler. Auch der Harzleim im Papierholländer wirkt auf den Talkfüllstoff etwas vergrößernd ein.

Bei solchen und ähnlichen dispersoidologischen Studien wird der Apparat überall gute Dienste leisten, wo Korngrößen in Wissenschaft und Technik von Bedeutung sind.

Eine Apparatur für visuelle Leitfähigkeitstitation.

Von Dr. OTTO PFUNDT.

Vortrag, gehalten auf der Achema V, Essen 1927.

Im folgenden sei kurz Konstruktion und Arbeitsweise einer neuen Einrichtung für visuelle Leitfähigkeitstitation erläutert, die von der Firma Gebr. Ruhstrat in Göttingen hergestellt wird.

Bisher wurde für Leitfähigkeitstitionen meist die gewöhnliche, für Widerstandsmessungen gebräuchliche Brückenschaltung benutzt, bei der mittels eines Telefons auf das Stromminimum eingestellt wird. Zu der in ein Leitfähigkeitsgefäß eingefüllten Lösung wird bei der Titration in bestimmten Anteilen aus einer Bürette Reagenslösung hinzugegeben, und nach jedem Reagenszusatz das Minimum aufgesucht. Ist das Leitfähigkeitsgefäß mit dem linken Meßdrahtende verbunden, so ist die Leitfähigkeit der Lösung dem Quotienten rechter Meßdrahtabschnitt

linker Meßdrahtabschnitt proportional, und diese Werte werden als Funktion der zugesetzten Reagensmenge in ein Diagramm eingetragen. In den zur Leitfähigkeitstitation geeigneten Fällen erhält man gerade Linien, die sich im Äquivalenzpunkt schneiden. Der Äquivalenzpunkt wird also graphisch gefunden, ohne daß man ihn während einer Titration selbst faßt, und zwar als Schnittpunkt zweier Geraden, von denen die eine durch die chemische Reaktion, die andere durch überschüssig zugefügtes Reagens entsteht.

Das Arbeiten mit Telefon erfordert einen ruhigen Raum; außerdem ist die Methode etwas unbequem, weil selbst bei einem in Leitfähigkeitswerte geteilten Meßdraht Unrechnungen für eine geeignete graphische Darstellung erforderlich werden können.

Diese Nachteile werden durch die visuelle Methode vermieden. Bei dieser ist das Telefon durch ein Thermokreuz ersetzt, an das ein Millivoltmeter angeschlossen ist. Um Störungen durch Polarisation zu vermeiden, ist das Thermokreuz jedoch nicht direkt in die Meßleitung gelegt, sondern durch einen kleinen Transformator induktiv mit dieser verbunden. Wegen der geringen Empfindlichkeit der Thermokreuze am Minimum ist es in dieser Anordnung nicht möglich, dieses selbst genau einzustellen; das ist aber gar nicht erforderlich. Zwar könnte man es eingabeln, indem man zwei Punkte gleichen Ausschlages rechts und links von ihm bestimmt. Das geht recht genau, erfordert aber mehr Zeit. Auf folgende Weise ergibt sich nun eine bequeme und schnelle Methode der Titration: Man läßt den Schleifkontakt der Brücke während der ganzen Titration auf einem geeigneten Punkte stehen und verwendet die Ausschläge des Millivoltmeters für die Titrationskurve. Das Thermokreuz gibt Spannungen, die mit dem Quadrate der Wechselstromstärke wachsen; bei der praktischen Ausführung einer Titration mit der Thermokreuzgleichrichtung zeigt sich, daß man im Diagramm gerade Linien erhält, wenn man die Wurzeln aus den nach jedem Reagenszusatz gemessenen Thermospannungen in Abhängigkeit von der Reagensmenge aufträgt. Man wird also eine proportional der Wurzel aus der Spannung geteilte Skala verwenden; dann braucht man nur den abgelesenen Wert einzutragen. Die Titration geht dadurch sehr schnell und bequem vor sich. Als Meßinstrumente sind

vorläufig noch Spiegelgalvanometer am universellsten und am bequemsten zu verwenden, doch wird ein geeignetes Zeigerinstrument ausgearbeitet. Bis jetzt sind mit Zeigerinstrument nur solche Titionen auszuführen, bei denen die Änderung der Leitfähigkeit groß genug ist. Ein Spiegelgalvanometer mit Lichtzeigerablesung kommt natürlich nur für feste Einrichtungen in Frage.

Nach Erläuterung des Arbeitsprinzips sei im folgenden die technische Einrichtung der Apparatur beschrieben. Fast alle Teile sind übersichtlich in einem Kasten zusammengestellt, und die Bedienung geschieht durch einige Drehknöpfe und Schalter. Der Kasten enthält: Meßbrücke, Meßtransformator, Thermokreuz; zur Regulierung der Empfindlichkeit ist in die Leitung zum Thermokreuz ein kleiner Widerstand eingebaut; ferner ist ein Umschalter vorgesehen, der es gestattet, gegebenenfalls zu Telefonmessungen überzugehen; die Vergleichswiderstände sind ebenfalls eingebaut und können durch einen Stufenschalter gewählt werden; durch denselben Schalter kann die Leitung zu den Vergleichswiderständen auch ganz unterbrochen werden. Der Meßdraht ist dann einfach als Potentiometer geschaltet. Diese Anordnung ist weniger empfindlich als die Brückenschaltung, aber in einer ganzen Reihe von Fällen verwendbar. Das Leitfähigkeitsgefäß wird an ein Klemmenpaar angeschlossen, das Millivoltmeter desgleichen. Außer den genannten Teilen enthält der Kasten noch Primär- und Sekundärspule des Induktors, der den Wechselstrom liefert; der Unterbrecher dagegen wird außen angeschaltet. Von seinem gleichmäßigen Arbeiten hängt das Gelingen der Analysen ab; man muß also dafür sorgen, daß er stets gut eingestellt ist und daß die Kontakte sauber sind. Der Kasten trägt außerdem noch ein Ampèremeter, einen kleinen Regulierwiderstand sowie einen Ausschalter für den Primärstrom.

Als Leitfähigkeitsgefäße eignen sich zumeist solche mit kleiner Widerstandskapazität; zweckmäßig wird man sich zwei bis drei verschiedene Größen bereitstellen, deren Widerstandskapazität zwischen 0,1 und 1 liegt. Das Ausfließen von Quecksilber aus den Rohransätzen, die zur Verbindung mit der Apparatur dienen, vermeidet man durch Anbringen von Verengungen in diesen Röhren.

Vor einer Titration muß der Brückenkontakt auf einen geeigneten Skalenteil eingestellt werden. Der Kontakt muß dabei so stehen, daß alle während der Titration auftretenden Minima auf einer Seite des Kontaktes liegen. In erster Linie eignet sich die Apparatur für die Ausführung von Serienbestimmungen, bei denen der Brückenkontakt immer stehen bleiben kann. — Die Leitfähigkeitstitation wird man natürlich nur dann anwenden, wenn man mit Indikatoren oder anderen geeigneten Methoden nicht oder nur mit größerem Zeitaufwand zum Ziele kommt. Ein Vorteil des Verfahrens ist, daß man in allen Fällen ein Bild des Reaktionsverlaufes in Gestalt der Titrationskurve erhält. Dadurch ist es nicht selten möglich, durch eine einzige Titration zwei oder drei Stoffe