CHEMISCHE REVUE

ÜBER DIE FETT- UND HARZ-INDUSTRIE

Technisch-Wissenschaftliches Zentralorgan
für die Industrien der Fette, Öle und Mineralöle, der Seifen-, Wachs-, Kerzen- und
Lackfabrikation, sowie der Harze.

Nachdruck der Originalartikel nur mit Genehmigung der Redaktion und mit vollständiger Quellenangabe gestattet.

XX. Jahrgang.

Hamburg, Juni 1913.

Heft 6.

Inhaltsverzeichnis von Heft 6.

Originalarbeiten: Vergleichung von Redwoodschen mit Englerschen Zähigkeitsmessern, Dr. Walther Meissner. — Jahresbericht auf dem Gebiete der Fette, Öle und Wachsarten für das Jahr 1912, Prof. Dr. W. Herbig (Fortsetzung). — Ueber gehärtete Trane, Dr. Clemens Grimme. — Jahresbericht auf dem Gebiete der zur Firnis- und Lackherstellung verwendeten Rohstoffe, Hilfs- und Ersatzstoffe, sowie der Firnis- und Lackfabrikation für 1912, Prof. Max Bottler (Fortsetzung). — Ueber Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölindustrie im Jahre 1912, Dr. Leopold Singer (Fortsetzung). — Ueber das Edeleanusche Verfahren der Raffination von Erdöl mit Schwefeldioxyd, O. Engler und L. Ubbelohde. — Die Oelrohstoffversorgung Deutschlands (Fortsetzung). — **Korrespondenz.** — **Berichte:** **Wissenschaftliches:** Ueber die Verseifung der Triglyzeride, Julius Meyer. — Untersuchungen über die Zusammensetzung der hochsiedenden Mineralöle, J. Marcusson. — **Analyse:** Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Öl in Samen, E. P. Harding und Lillian L. Nye. — Die Bestimmung des Harzgehaltes in Seifen, Dr. A. A. Person. — Ueber Paraffinbestimmungen in Erdölen, Dr. A. Scheller. — **Technologie:** Ueber Perillakuchen und Mowramehl, F. Honcamp, M. Reich und H. Zimmermann. — Ueber Presskuchen der Perillasaat, G. Bredermann. — Kombinierte Öl- und Graphitschmierung (Oildag), L. Ubbelohde. — **Literatur.** — **Liste deutscher Patente.** — **Zollamtliches.** — **Waren-Preis-Liste.**

Vergleichung von Redwoodschen mit Englerschen Zähigkeitsmessern.

Von Dr. Walther Meissner.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

In einer früheren, im Zusammenhang mit den Arbeiten der Internationalen Petroleumkommission¹⁾ ausgeführten Untersuchung²⁾, auf welche betreffs der allgemeinen Gesichtspunkte, der Vermessung der Apparate, der Versuchsanordnung und der theoretischen Grundlagen verwiesen wird, ist unter anderem über die Vergleichung eines Redwoodschen Viskosimeters (Boverton-Redwood-Viskosimeter Nr. 1263. Baird & Tatlock, London, Ltd.) mit zwei Englerschen Zähigkeitsmessern berichtet worden, deren Angaben auf Grund einer früheren Unter-

suchung¹⁾ auf normale Apparatdimensionen reduziert wurden.

Diese Vergleichung ist nunmehr in grösserem Umfange mit drei Redwoodschen Viskosimetern wiederholt worden, die vom National Physical Laboratory in Teddington für die Untersuchung zur Verfügung gestellt wurden und nach Angabe desselben normale Resultate liefern. Der eine der Apparate mit der Nummer 1303 ist von der Firma Baird & Tatlock, London, Ltd., die beiden andern Apparate mit den Nummern 1404 und 1409 von der Firma

¹⁾ Zentrale: Technische Hochschule Karlsruhe.

²⁾ W. Meissner. Vergleichende Untersuchungen über den Englerschen, Redwoodschen und Sayboltschen Zähigkeitsmesser. Chem. Revue über die Fett- und Harz-Industrie XIX, pp. 30–33 und pp. 44–49, 1912.

¹⁾ W. Meissner. Ueber den Einfluss fehlerhafter Abmessungen auf die Angaben des Englerschen Zähigkeitsmessers. Chem. Revue über die Fett- und Harz-Industrie XVII, pp. 202–209, 1910.

Griffin, London, hergestellt. Die Dimensionen der Apparate¹⁾ sind aus Tabelle I zu entnehmen.

Tabelle I.

Dimensionen	Redwoodsches Viskosimeter Nr.		
	1303	1404	1409
	cm	cm	cm
Durchmesser des Ausflussgefäßes ..... D	4,655	4,691	4,691
Anfängliche Druckhöhe ..... h₁	9,436	9,328	9,424
Länge des Ausflussröhrchens l	0,999	0,986	1,008
Mittlerer Durchmesser desselben ..... d_m	0,160	0,163	0,163

Zum Vergleich wurden wieder die Englerschen Zähigkeitsmesser S. & R. Nr. 2807 und 2809 benutzt. Die bei Beginn und am Schluss der Untersuchung ausgeführte Vermessung derselben ergab die in Tabelle II aufgeführten Werte, die nur unbedeutend von den früher gefundenen abweichen.

Tabelle II.

Dimensionen	Englerscher Zähigkeitsmesser Nr.	
	S. & R. 2807	S. & R. 2809
	cm	cm
Durchmesser des Ausflussgefäßes ..... D	10,62	10,61
Höhe der Markenspitzen über der unteren Ausflussöffnung ..... h₁	5,20	5,18
Länge des Ausflussröhrchens l	2,006	2,003
Oberer Durchmesser desselben ..... d_o	0,289	0,289
Unterer Durchmesser desselben ..... d_u	0,2795	0,280
Mittlerer Radius desselben ..... r_m	0,1421	0,1422

Die Vergleichung der beiden Apparatypen unterschied sich in einem Punkt wesentlich von der früheren: Bei der ersten Vergleichung war ausser mit Wasser von 20° C nur mit zwei Oelsorten gearbeitet worden, die bei 20° und bei 50° C benutzt wurden, um verschiedene Zähigkeiten herzustellen. Bei der Veröffentlichung der Versuchsergebnisse²⁾ ist hervor gehoben worden, dass es eventuell für die Vergleichung in Betracht kommen kann, ob man eine bestimmte Zähigkeit durch ein Oel von 50° C oder durch ein dünnflüssigeres Oel von 20° C herstellt.

Bei der neuen Vergleichung wurden daher zwei völlig getrennte Versuchsreihen mit Flüssigkeiten von 20° und mit Flüssigkeiten von 50° C angestellt. Bei 20° C wurden ausser Wasser invertierte Zuckerlösungen, Gemische von Destillationsfraktionen verschiedener Rohöle, ein Gemisch von Paraffinöl mit Benzin sowie Rüböl und Maschinenöl benutzt, wodurch Englergrade zwischen 1,5 und 50 erzielt wurden. Bei 50° C wurden Paraffinöl, Rüböl, Maschinenöl,

Zylinderöl und ein hochsiedendes Oel der Firma Dr. Nördlinger benutzt, wodurch Englergrade zwischen 5 und 38 hergestellt werden konnten.

Die Messungen mit den Englerschen Apparaten wurden zur Hälfte vor und zur Hälfte nach den Messungen mit den Redwoodschen Apparaten ausgeführt, um die Veränderungen, die die Flüssigkeiten während der Versuche erleiden, nach Möglichkeit zu eliminieren. Obwohl die Flüssigkeiten nach mehrtägigem Stehen an der Luft nur eine geringfügige Aenderung der Zähigkeit aufgewiesen hatten, betrug die Aenderung der Zähigkeit im Laufe der Versuche bei einigen Flüssigkeiten mehrere Prozent. Es ist dies wohl darauf zurückzuführen, dass die Flüssigkeiten beim Umgießen und beim Auslaufen aus den Zähigkeitsmessern viel mehr mit der Luft in Berührung kommen als beim ruhigen Stehen. Mit Rücksicht auf die eingetretene Aenderung wurden die Versuche bei einzelnen Zähigkeiten mit verschiedenen Flüssigkeiten durchgeführt. Da die unvermischten Oele sich am besten verhielten, wird man gut tun, sich künftighin bei Vergleichen auch die niederen Englergrade durch unvermischte Oele (z. B. Spindelöle) herzustellen. Die bei 50° C verwendeten Oele wiesen fast gar keine Aenderungen auf.

In den Tabellen III und IV sind die bei 20° und bei 50° C mit den verschiedenen Flüssigkeiten beobachteten Ausflusszeiten zusammengestellt. Jede angegebene Zahl ist der Mittelwert von sechs bis acht beobachteten Werten.

Tabelle III.

Beobachtungen bei 20° C.

Benutzte Flüssigkeit	Ausflusszeit in Sekunden für				
	200 cem im		50 cem im		
	Engler-Apparat		Redwood-Apparat		
	2807	2809	1303	1404	1409
Wasser	51,34	51,54	27,12	27,33	27,54
Zuckerlösung I	82,22	82,59	45,35	45,43	45,30
Fraktionsgemisch I	103,4	104,2	57,67	57,86	58,02
Zuckerlösung II	181,4	185,7	102,3	103,0	103,3
Paraffinöllösung	186,9	190,3	106,9	107,5	108,6
Fraktionsgemisch II	198,2	201,1	112,0	112,6	115,0
Zuckerlösung III	334,7	344,5	193,4	200,1	197,8
Rüböl	757,1	759,8	443,3	441,5	443,7
Maschinenöl	2552	2566	1481	1474	1477

¹⁾ Die Länge des Ausflussröhrchens, die schwer genau zu messen ist, wurde jetzt etwas kleiner gefunden als in der zuerst zitierten Arbeit angegeben ist.

²⁾ A. a. O. p. 32.

Tabelle IV. Beobachtungen bei 50° C.

Benutzte Flüssigkeit	Ausflusszeit in Sekunden für				
	200 ccm im		50 ccm im		
	Engler-Apparat 2807	2809	Redwood-Apparat 1303 1404 1409		
Rüböl	242,8	243,7	146,5	148,4	144,6
Paraffinöl	252,7	251,3	151,5	155,3	154,2
Maschinenöl	365,0	365,4	224,1	221,4	225,2
Zylinderöl	993,5	995,4	623,7	619,5	611,7
Hochsiedendes Oel	1692	1683	1025	1059	1033

Reduziert man die Angaben der Englerschen Zähigkeitsmesser auf normale Apparat-Dimensionen durch Interpolation zwischen den Reduktionszahlen der in Anm. 1, Sp. 2, Seite 123 zitierten Arbeit und mittelt die Werte für die beiden Englerschen und ebenso für die drei Redwoodschen Viskosimeter sowie die Beobachtungen mit den Flüssigkeiten nahezu gleicher Zähigkeit, so erhält man die Tabellen V und VI.

In diesen Tabellen sind weiterhin die sich ergebenden Englergrade E und die diesen entsprechenden, mit „Redwoodgrad“ bezeichneten Verhältniszahlen R eingetragen, die man erhält, wenn man auch die Ausflusszeiten der Flüssigkeiten in den Redwoodschen Apparaten durch die Ausflusszeit von destilliertem Wasser von 20° C dividiert. Ferner sind in beiden Tabellen die Werte von R : E angegeben. In Tabelle VI sind schliesslich noch die durch Interpolation zwischen den Zahlen der Tabelle V sich ergebenden Werte, die R : E bei 20° C hat, eingetragen, sowie die Differenz von R : E bei 50° und R : E bei 20° C.

Tabelle V. Resultate bei 20° C.

Mittlere Ausflusszeit in Sekunden für		Engler-grad E	Redwood-grad R	R : E
Engler 2807 2809 (reduziert)	Redwood 1303 1404 1409			
51,08	27,33	1	1	1
81,66	45,36	1,599	1,660	1,038
102,8	57,85	2,013	2,117	1,052
188,2	107,9	3,684	3,948	1,072
334,2	197,1	6,543	7,212	1,102
746,1	442,8	14,61	16,20	1,109
2517	1477	49,28	54,04	1,097

Tabelle VI.
Resultate bei 50° C.

Mittlere Ausflusszeit in Sekunden für		Englergrad E	Redwoodgrad R	R : E bei 50° C.	R : E bei 20° C. (interpol.)	Differenz
Engler 2807 2809 (reduziert)	Redwood 1303 1404 1409					
244,3	150,1	4,783	5,492	1,148	1,084	0,064
359,9	223,6	7,046	8,181	1,161	1,102	0,059
979,0	618,3	19,17	22,62	1,180	1,107	0,073
1661	1039	32,52	38,02	1,169	1,103	0,066

Aus den letzten Spalten von Tabelle VI geht hervor, dass die Beziehung, in der die Angaben des Englerschen und des Redwoodschen Viskosimeters zueinander stehen, bei 20° C Flüssigkeitstemperatur eine andere ist als bei 50° C Flüssigkeitstemperatur: Das Verhältnis Redwoodgrad : Englergrad, das bei 20° C bis zu 11 Prozent von 1 abweicht, ist bei 50° C um etwa 6 Prozent grösser als bei 20°.

In Tabelle VII sind noch die Resultate der ersten Vergleichung nach der in Anm. 2, Seite 123 zitierten Arbeit angegeben; es ist ersichtlich, dass sich auch bei diesen Beobachtungen die gleiche Erscheinung darbietet, da die Werte von R : E bei 50° C beträchtlich höher sind als die Werte von R : E bei 20° C. Bei dem Englergrad 49 ist der Wert von R : E in Tabelle VII allerdings höher, als nach Tabelle V zu erwarten wäre. Die Abweichungen, die in der zitierten Publikation zwischen den nach der Formel

$$\tau_r = 192,2 k \left(1 + \sqrt{1 + \frac{0,01624}{k^2}} \right)$$

$$k = 0,08019 E - 0,07013 \frac{1}{E}$$

berechneten Ausflusszeiten τ_r und den beobachteten Ausflusszeiten gefunden wurden, dürften hiernach darauf zurückzuführen sein, dass der Formel die nicht direkt miteinander zu vereinbarenden Beobachtungen bei 20° C und bei 50° C zugrunde liegen. Die Formel gibt also einen mittleren Ausdruck der bei 20 und bei 50° C für den Redwood-Apparat Nr. 1263 gültigen Beziehungen.

Tabelle VII.
Resultate der ersten Vergleichung.

Temperatur ° C.	Englergrad E	Ausflusszeit für Redwood Nr. 1263	Redwoodgrad R	R : E
20	1	26,47	1	1
50	4,586	142,5	5,383	1,174
50	7,009	221,1	8,353	1,192
20	14,347	424,5	16,04	1,118
20	48,91	1490	56,29	1,151

Hervorzuheben ist noch, dass in den Tabellen V und VI R:E mit steigendem Englergrad bis etwa $E=15$ zunimmt, dann aber wieder etwas kleiner wird.

Durch Interpolation zwischen den Werten von Tabelle V und Tabelle VI kann man den Wert von R:E für jeden Englergrad E oder jeden Redwoodgrad R bei 20° C und bei 50° C Flüssigkeitstemperatur ermitteln und danach den Redwoodgrad R oder den Englergrad E berechnen nach den Formeln:

$$R = \left(\frac{R}{E}\right) \cdot E ; E = \frac{1}{\left(\frac{R}{E}\right)} \cdot R$$

Die Ausflusszeit τ_r von 50 ccm Flüssigkeit im Redwoodschen Apparat ist dann

$$\tau_r = R \cdot \tau_{rw},$$

wenn τ_{rw} die Ausflusszeit von 50 ccm destilliertem Wasser von 20° C im Redwoodschen Apparat ist.

Von einer Ausgleichung der in den Tabellen V und VI enthaltenen Resultate und von der Aufstellung von ausführlicheren Tabellen oder von Umrechnungsformeln mag vorläufig abgesehen werden, einerseits, weil für die Redwoodschen Apparate noch keine Normal-Abmessungen vorgeschrieben sind, andererseits mit Rücksicht auf den Unterschied der Ergebnisse bei 20° und bei 50° C Flüssigkeitstemperatur.

Es bedarf noch der Aufklärung, ob dieser Unterschied auf das Verhalten beider Apparatypen zurückzuführen ist oder hauptsächlich auf die Eigenschaften einer von beiden. Dabei ist hervorzuheben, dass die beiden Englerschen Zähigkeitsmesser, die benutzt wurden, Apparate der ursprünglichen Form sind, also nicht Appa-

rate mit Abänderungen von Ubbelohde, in denen die Temperaturverteilung eine bessere als in den älteren Apparaten sein wird. Es wäre dementsprechend festzustellen, ob die beiden Englerschen Apparatypen bei verschiedenen Flüssigkeitstemperaturen übereinstimmende Resultate geben. Ob eine der Englerschen Apparatypen Angaben liefert, die von der Flüssigkeitstemperatur überhaupt unabhängig sind, könnte dann weiter in der Weise ermittelt werden, dass man die betreffende Type bei verschiedenen Temperaturen mit einem Kapillarapparat vergliche, der so eingerichtet sein müsste, dass er in allen Teilen auf völlig gleiche Temperatur gebracht werden kann.

Schliesslich mag noch darauf hingewiesen werden, dass eventuell auch die Art der Heizung, über die keine Vorschriften bestehen, auf die Beziehung zwischen den Angaben der verschiedenen Apparatypen einen Einfluss haben kann. Die Heizung erfolgte bisher fast ausschliesslich mit Gas. Neuerdings werden von der Firma Sommer & Runge jedoch auch elektrisch geheizte Apparate hergestellt, und zwar sowohl Apparate, bei denen die elektrische Heizvorrichtung im Innern der Badflüssigkeit angebracht ist, als auch Apparate mit elektrischer Aussenheizung. Es erscheint fraglich, ob die Temperaturverteilung im Apparat bei den verschiedenen Arten der Heizung die gleiche ist.

Zusammenfassung: Es sind drei Redwoodsche Viskosimeter mit dem Englerschen Zähigkeitsmesser bei 20° C und bei 50° C Flüssigkeitstemperatur verglichen worden. Auf Grund der dabei erhaltenen Resultate sind Tabellen aufgestellt, aus denen für die Zähigkeiten, bei denen beobachtet wurde, und durch Interpolation auch für andere Zähigkeiten die Beziehung zwischen den Angaben der drei Redwoodschen Apparate und des Englerschen Apparates entnommen werden kann. Der Unterschied zwischen „Redwoodgrad“ (Ausflusszeit von 50 ccm Flüssigkeit im Redwood-Apparat dividiert durch die Ausflusszeit des gleichen Volumens dest. Wassers von 20° C) und „Englergrad“ beträgt bei 20° C bis zu 11 Prozent und ist bei 50° C Flüssigkeitstemperatur um etwa 6 Prozent grösser als bei 20° C. Diese Abhängigkeit von der Flüssigkeitstemperatur ist jedenfalls darauf zurückzuführen, dass bei 50° C Temperaturdifferenzen zwischen den verschiedenen Teilen des Apparates vorhanden sind. Ob der Einfluss dieser Temperaturdifferenzen im Redwoodschen oder im Englerschen Apparat grösser ist, bedarf noch der Untersuchung.