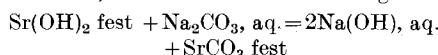


Tabelle VIII.

Normalgehalt der angew. Lösung	Temperatur	Schütteldauer Stunden	Bodenkörper	K(OH)-Mole im Liter	K ₂ CO ₃ -Mole im Liter	Ausbeute	Bemerkungen.
4	50°	4	Ca(OH) ₂ —	2,94	0,52	73,85	Erst Ätzkalk geschüttelt mit K(OH) K ₂ CO ₃ -Lösung bei 50° 4 Stunden, dann abfiltriert, mit Sr(OH) ₂ versetzt und bei 18° 6 Stunden weiter geschüttelt.
	18°	6	— Sr(OH) ₂	3,675	0,015	99,20	
6	50°	4	Ca(OH) ₂ —	3,255	0,855	66,22	
	18°	6	— Sr(OH) ₂	4,413	0,017	99,45	

beute gesunken auf 86,5%. Als Konstante K₃ ergibt sich $(4,11)^2 : 0,32 = 52,8$, in Übereinstimmung mit dem auf Tabelle II gefundenen Resultat.

Während bei der Kaustizierung mittels Ätzkalk die Reaktion von der Temperatur wenig beeinflußt wird, ist die bei der Umsetzung:



auftretende positive Wärmetönung ca. 12mal größer. Analog den obigen Betrachtungen folgt daraus, daß, wie auch die Versuche ergaben (Tabelle VII), eine Temperaturerhöhung für die Kaustizierung hier schädlich sein muß.

Will man an eine technische Verwendung des Strontiumoxyhydrats denken, so kann man zunächst die Hauptmenge des Carbonats in konz. Lösung durch Ätzkalk kaustizieren, sodann in die abgezogene klare Lösung Ätzstrontian eintragen und dadurch die Kaustizierung vollständig machen (Tabelle VIII).

Eine Regenerierung des Strontiumcarbonats ist technisch leicht durchzuführen.

daß man auf dieselben von seiten interessierter Kreise immer mehr hinzuweisen gezwungen wird. Es handelt sich dabei hauptsächlich um die verminderte „Lebensdauer“, d. h. die geringere Haltbarkeit der damit hergestellten Papiere im Vergleich zu früheren. Die bedeutendsten Bibliotheken führen Klage darüber, daß die neueren Bücher und Dokumente sich weit weniger gut halten, leichter vergilben und bei der Benutzung mehr leiden als ältere; wie tiefgreifend solche Tatsachen auf unser gesamtes Kulturleben einwirken oder noch einwirken mögen, bedarf keiner weiteren Ausführung. Eine Parallelie läßt sich nur mit den noch heute auf dem Markt befindlichen minderwertigen Ölfarben zum Gebrauch der Kunstmaler ziehen: der Ruhm des größten Genies wird gefährdet sein, wenn es der Nachwelt nichts materiell Dauerndes hinterlassen kann.

Durch die wertvollen Arbeiten von C. Wurster¹⁾ ist mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen worden, daß es beim Leimungsprozeß nicht sowohl die sich bildende unlösliche Harzseife (Aluminium resinat) ist, welche die wasserdicht machende Wirkung auf die Fasern ausübt, als vielmehr freies, bis zu einem ziemlich hohen Prozentsatz in den neutralen Seifen enthaltenes, überschüssiges Harz, welches sich, im Zustand allerfeinster Verteilung, bei der Verdünnung derselben mit Wasser oder bei Zugabe von Alaun zu dem, mit der Seifenlösung versetzten Papierbrei als milchiger Niederschlag (résine laiteuse, Wurster) ausscheidet.

Nachdem derselbe Forscher bewiesen hatte, daß reinem Tonerdesinat keine wasserabstoßenden Eigenschaften zukommen; daß Filtrerpapier, mit einer ätherischen Lösung dieses Salzes imprägniert, seine Durchlässigkeit für Wasser nicht wesentlich ändere, und daß natürlich auch die löslichen Alkaliseifen in keiner Weise leimend wirken, mußte man sich wohl der neuen Theorie anschließen.

Nun hat aber Wurster²⁾ weiterhin geglaubt, annehmen zu müssen, daß durch Zugabe einer größeren Menge von Alaun oder von schwefelsaurer Tonerde als die Gleichung zur Bildung des unlöslichen Resinats verlangt, sich freies Harz nebst einem basischen Tonerdesulfat bilde, daß fernerhin die Kohlensäure, welche in dem in großer Menge bei der Büttenleimung zur Verwendung kommenden Wasser enthalten ist, eine nicht zu unterschätzende Rolle spielt, indem sie

Über Anwendung der Amide höherer Fettsäuren zur Papierleimung.

Von A. MÜLLEER-JACOBS.

(Eingeg. d. 30.3. 1905.)

Unter dem Namen „Leimung“ (Collage, Sizing) versteht man in der Papierfabrikation bekanntlich jenen wichtigen Prozeß, durch welchen das Kapillarattraktionsvermögen der auf Papier zu verarbeitenden Pflanzenfasern für Wasser oder wässrige Flüssigkeiten in geringerem oder höherem Grade gestört, mit anderen Worten, die Infiltration und die seitliche Ausbreitung solcher Flüssigkeiten im Papier mehr oder weniger gehindert werden.

Die Materialien, welche bis heute für diesen Zweck Verwendung finden, sind nicht sehr zahlreich. Kostenpunkt und entsprechender Nutzeffekt spielen hier die Hauptrolle wie in jedem anderen Industriezweig von Bedeutung, und wenn man Leim, Gelatine, Kasein, Wachs, Stärkemehl, Dextrin, arabischen Gummi und vor allem auch die Harzseifen in Verbindung mit gewissen löslichen Metallsalzen, hauptsächlich Alaun, aufgezählt hat, so ist die Reihe ziemlich erschöpft.

Durch die Verwendung der billigen und äußerst wirksamen Harzseifen sind die älteren Leimungsmethoden fast ganz zurückgedrängt worden; leider aber haften diesem Prozeß so ernste Mängel an,

¹⁾ Dr. C. Wurster. Le Collage et la Nature du Papier. Paris 1901.

²⁾ Wurster a. a. O. S. 15.

eine Zersetzung der Harzseife in freies Harz und Natriumcarbonat herbeiführe.

Daß sich mit Harz übersättigte Alkaliresinatlösungen durch Einleiten gasförmiger Kohlensäure milchig trüben, habe ich selbst beobachtet, doch niemals bei ganz neutralen oder alkalischen Seifenlösungen, selbst nicht bei einem Überschuß von Kohlensäure³⁾. Dann dürften auch die Quantitäten von Kohlensäure, trotz der großen Menge zur Verwendung gelangenden Wassers, technisch viel zu minimal sein, um durch ihre Einwirkung auf das Resinat einen merklichen Einfluß ausüben zu können.

Daß die Pflanzenfaser an sich die Fähigkeit hat, Tonerdesalze zu dissoziieren und basische Salze, wohl auch Tonerdehydrat, zu fixieren, wissen wir lange und verwerten diesen Vorgang vielfach in der Färberei und Druckerei. Dasselbe wird wohl bei Anwendung von überschüssigem Alaun, auf den Papierbrei wirkend, stattfinden. Ob solche Niederschläge zur Qualität der Leimung wesentlich beitragen, möge dahingestellt bleiben; sicher ist, daß man keine wasserdichten Gewebe auf diese Weise herzustellen imstande ist, selbst dann nicht, wenn das sich schon in verhältnismäßig niedriger Temperatur glatt und leicht dissoziierende Acetat verwendet wird. Eine andere Methode der Leimung von Papier besteht in der Anwendung von Wachsseifen, ebenfalls in Verbindung mit Tonerdesalzen.

Gewöhnliches Bienenwachs enthält der Hauptmenge nach zwei verschiedene Körper: Cerotinsäure und Myricin (Myricin- oder Melissylpalmitinsäureäther). Das letztere bildet bei der Verseifung von Wachs mit kaustischen Alkalien Myriacylalkohol, während Cerotin- und Palmitinsäure in wasserlösliche Seifen übergehen, in welchen sich der ganz unlösliche Alkohol, dessen Schmelzpunkt bei 85° liegt, emulgiert, sich also darin in so zu sagen molekularer Verteilung befindet. Mit Wasser verdünnt, entsteht eine weiße, milchige Flüssigkeit, aus der sich der Myriacylalkohol nach sehr langem Stehen rahmartig ausscheidet.

Wurster⁴⁾ schreibt diesem Körper die leimende Eigenschaft der Wachsseifen zu, wobei wiederum die Bildung und Ausfällung unlöslicher Tonerdesalze durch Alaun (in diesem Fall von Aluminiumcerotat und -palmitat) nebenhergeht. Der Gehalt von Myricin im Bienenwachs ist von verschiedenen Forschern ganz verschieden hoch angegeben worden, im Mittel zu ungefähr 30%, entsprechend etwa 20% Myriacylalkohol.

Bei Gelegenheit von Versuchen zur Darstellung von Amiden und Aniliden höherer Fettsäuren, namentlich von Stearamid ($C_{17}H_{35}CO.NH_2$), fand nun der Verf., daß die Rohschmelze, welche bei mehrstündigem Erhitzen von Ammoniumstearat auf ca. 250° und entsprechendem Druck (etwa

³⁾ Es wäre wohl der Mühe wert zu untersuchen, ob sich das überschüssig gelöste Harz in der Seifenlösung als solches, d. h. als Abietinsäureanhydrid ($C_{35}H_{51}O_3$) oder aber, hydrolysiert, als Abietinsäure ($C_{19}H_{28}O_2$) vorfindet. Die letztere Annahme scheint wahrscheinlich zu seiner. Wurster schweigt hierüber gänzlich und spricht kurzweg von „résin libre“.

⁴⁾ Wurster a. a. O. S. 37.

26 Atm.) entsteht, und im günstigen Fall eine Ausbeute von 80% reinem Stearamid liefert, durch ihren Gehalt an unveränderter Ammoniakseife in Wasser zwar sehr schwer, bei längerem Kochen aber, und namentlich bei Zugabe von etwas Soda, vollständig löslich ist. Die heiße Lösung ist klar und gelatinös dickflüssig, wird indessen beim Erkalten rahmartig; in stark verdünntem Zustand wird sie nach einiger Zeit dünnflüssig, weiß, milchartig und enthält dann das Stearamid in äußerst feiner Suspension, dem unbewaffneten Auge als mikroskopisch kleine, seidenglänzende Nadeln sichtbar. Eine derartige, 1/10% starke Emulsion scheidet selbst nach Monate langem Stehen kein Amid aus, zeigt aber beim Umrühren den eigenartigen, seidenglänzenden Lichtreflex, welchen die sich in Wolken nach verschiedenen Richtungen hin bewegenden Kristalle erzeugen. Durch Zusätze der Lösungen von Calcium-, Magnesium-, Aluminium- und anderen Metallsalzen werden die entsprechenden Stearinseifen, zusammen mit dem Stearamid in Flocken ausgeschieden; das letztere kann dem Niederschlag nach dem Trocknen durch Digestion mit Alkohol oder irgend einem anderen Lösungsmittel, welches die Metallseife unberührt läßt, entzogen werden.

Reines Stearamid schmilzt bei 109°; wird von kohlensäuren und verdünnten caustischen Alkalien sowie von schwachen Säuren nicht zersetzt; ebenso wenig verändert es sich, wenn es der Einwirkung von Licht, Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt wird. Diese letztere Eigenschaft ist es, wie wir weiter unten schen werden, welche für den vorliegenden Zweck von höchster Bedeutung ist. Stearamid, in Wasser vollständig unlöslich, löst sich leicht in heißem oder kochendem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff usw., aus welchen Lösungen es beim Erkalten auskristallisiert. Ebenso löst es sich in kochender Seife. Durch Erkalten derselben und nachherigem längerem Stehen scheidet es sich, wie bereits oben erwähnt, langsam und in feinster Suspension wieder aus. Die milchige Flüssigkeit läßt auf dem Filter keinen Rückstand, sondern geht unverändert durch. — Es ist diese wichtige Eigenschaft, welche den Verf. veranlaßte, mit der so erhaltenen Stearamidmilch Versuche zur Leimung von Papierfasern anzustellen. Dieselben sind denn auch über Erwarten günstig ausgefallen.

Gleichzeitig damit wurden Versuchsreihen mit Stearanilid, mit Stearin (Triglycerid), Stearinäureanhydrid und mit Stearon, sämtlich neutrale Körper von ziemlich hohem Schmelzpunkte — in möglichst wenig Seife gelöst — sowie mit reiner Stearinäurenatronseife ausgeführt; es standen aber die erhaltenen Resultate ohne Ausnahme weit hinter denjenigen zurück, welche durch die milchige Amidsäifenlösung erzielt wurden.

Bekanntlich verwendet man zur Ganzleimung ungefähr 5 T. in Seife übergeführtes Harz auf je 100 T. trockene Papiermasse; zur Halbleimung die Hälfte oder weniger. Von weißem Bienenwachs werden für bestes Papier etwa 2% vom Gewichte der Faserstoffe zugegeben⁵⁾.

Diese Wirkung würde nach der Wurster-

⁵⁾ Vgl. Muspratt, Chemie 4, 545 (1869).

schen Theorie einfach dadurch zu erklären sein, daß die Emulsion vom eigentlichen wasserabstoßenden Anteil, hier in diesem Falle dem Stearamid, eine weit größere Menge (ca. 80%) enthält, als dies in den Harz- sowie den Wachsseifenlösungen der Fall ist. Überdies mögen auch die außerordentlich feine Verteilung, sowie die besondere chemische und physikalische Natur des Stearamids ihr Teil zu diesem günstigen Resultate beitragen.

Zur Ausführung der Prozedur des Leimens löst man für 100 T. trockene Pulp 2 T. reines Stearamid, dessen Darstellung chemischen Fabriken überlassen bleiben muß, in einer kochenden Lösung von 0,8—1,2 T. guter Kernseife in 10—20 T. kochenden Wassers unter Zutat von 0,2 T. kristallisierten Soda vollständig auf, filtriert durch ein passendes Tuch zum Zurückhalten allfällig ungelöster Klümpchen und läßt nun langsam erkalten. Zugabe von Stärke, wie bei der Wachsleimung, zur besseren Erhaltung der Emulsion, ist vollständig unnötig, es sei denn, daß man dem Papier noch besondere Eigenschaften in bezug auf Klang und Griff erteilen wollte.

Die milchige Emulsion wird dem Papierbrei im Holländer beigefügt und hierauf eine verdünnte Lösung von 1—2 T. Alaun oder die entsprechende geringere Menge von schwefelsaurer Tonerde eingesetzt.

Noch billiger fährt man, wenn man das aus dem Druckkessel kommende Rohstearamid, welches, wie oben bereits erwähnt, ungefähr 20% unveränderte Ammoniumstearinseife enthält, unter Zutat von etwas Natriumcarbonat direkt verwendet.

Durch das spätere Heißkalandrieren oder Sättigen geht das Stearamid in den geschmolzenen Zustand über, wobei das Papier an Griff, Glanz und Wasserfestigkeit noch weiter gewinnt.

Es hat sich ferner gezeigt, daß das Amid bei seiner feinen Verteilung in der Seife imstande ist, gewisse, namentlich basische Anilinfarbstoffe zu binden; zwar nicht so innig, wie dies durch die metallischen Resinate⁶⁾ geschieht, aber immerhin unter einer Art Lackbildung (da die Farbstoffe dem Amid selbst durch kochendes Wasser nicht mehr völlig entzogen werden können). Dies ist für das Färben von Papier von einiger Wichtigkeit, insofern, als die Farbenuancen stets voller und schöner ausfallen, sobald die Entstehung irgend eines Farblackes möglich ist.

Es ist bekannt, daß nicht nur unverändertes Harz, sondern noch mehr die Metallresinate, haupt-

sächlich in gefärbtem Zustande, lichtempfindlich sind. Auf Basis dieser Eigenschaft hat sogar Verf. Patente⁷⁾ auf photographische Ätzverfahren für Metall- und Glasplatten entnommen. Die Löslichkeit der Resinate in Äther, Benzol, Chloroform usw. geht durch Belichtung vollständig verloren; sie zersetzen sich unter Freiwerden von Metallocyd in einen in Alkohol löslichen Körper, welcher extrahiert werden kann, aber nicht mehr die Eigenschaften der Abietinsäure oder überhaupt eines Harzes zeigt.

Höchstwahrscheinlich liegt hierin ein Grund des raschen Vergilbens der mit Harz geleimten neuzeitlichen Papiere, sowie des leichteren Brüchigwerdens derselben, obgleich selbstredend auch sehr viel für die Dauerhaftigkeit von der Natur des zur Papierfabrikation Verwendung findenden Rohstoffs und seiner Vorbearbeitung abhängt. Die Amidleimung wird diese Fehler nie zeigen. Bei sämtlichen Methoden aber gehört ein vollkommenes Auswaschen der letzten Spuren löslicher Salze zu den unerlässlichen Bedingungen für die Herstellung dauerhafter Papiere.

Was nun den Kostenpunkt der Leimung mittels Stearamid anbetrifft, so darf natürlich die Fabrikation ganz wohlfeiler Papiere (für die Tagespresse usw.) nicht ins Auge gefaßt werden. Wo es sich aber darum handelt, Haltbarkeit mit allen anderen guten Eigenschaften zu vereinigen, wo auf die Neutralität resp. die chemische Inaktivität der abgelagerten Leimungsmaterialien, wie z. B. bei photographischen oder lithographischen Papieren, besondere Rücksicht genommen werden muß, dürfte die Amidleimung jeder anderen vorzuziehen sein.

Rohamid wird viel billiger herzustellen sein, als der Marktpreis für gewöhnliches Bienenwachs beträgt, und ist dabei in seiner Wirkung, entsprechend seinem Mehrgehalt an wasserabstoßender Substanz, dem Wachs weit überlegen.

Die Methode ist in den Vereinigten Staaten unter Nummer 757 948 vom 19./4. 1904 patentiert.

Es möge Verf. zum Schluß noch vergönnt sein, an dieser Stelle seines langjährigen Freundes, Herrn Joseph Glatz - Neu - York, in dankbarer Erinnerung zu gedenken. Derselbe hat ihn in allen, Stearamid betreffenden Arbeiten tatkräftig unterstützt, erlitt aber kürzlich, infolge der Explosion eines Druckkessels im Laboratorium Wunden, die seinen Tod herbeiführten.

Armand Heights.
Huntington, L. I., Februar 1905.

Referate.

I. 4. Chemie der Nahrungs- und Genußmittel. Wasserversorgung.

Fred T. Harry und W. R. Mummery. Die kolorimetrische Bestimmung von Salicylsäure in Nahrungsmitteln. (Analyst 30, 124—127. April.)

Das Verfahren bezweckt die kolorimetrische Be-

⁶⁾ Vgl. Müller-Jacobs, diese Z. 1889, S. 432.

stimmung der Salicylsäure mit Eisenchlorid in gerbstoffhaltigen Substanzen, wie Früchten, Marmeladen, Fruchtsäften usw.; es beruht auf der Tatsache, daß Bleitannat in Ätzalkalien unlöslich, Bleisalicylat aber leicht löslich ist. 50 g der Probe werden in einer Flasche, die bei 300 ccm eine Marke besitzt, mit wenig Wasser und 15—20 ccm Bleisäig versetzt und das Ganze durch Zugabe

⁷⁾ Vgl. Müller-Jacobs, U. S. A. Patents Nr. 358 810—358 817, 1./3. 1887; diese Z. 1890.