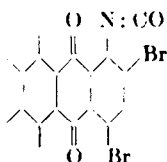


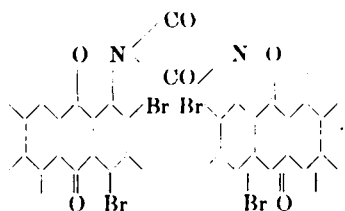
Die Molekulargewichtsbestimmung ergab, daß nur **eine** Oximidverbindung entstanden war. Ich habe nun **zahlreiche** und verschiedenartige Oximidoderivate von **Amidoanthrachinonen** hergestellt, die alle sehr schön **krystallisierte**, meist gelb gefärbte Stoffe sind. Zum **Unterschied** vom einfachen Oximid sind sie alle sehr **beständig** und schwache Küpenfarbstoffe.

Läßt man Anilin, selbst im **Bombenrohr**, auf die Oximide des Anthrachinons **einwirken**, so findet keine Reaktion statt. Setzt man aber **Borsäure** zu, so findet Reaktion statt unter **Rückbildung** des Amins und Entstehung von Oxanilid.

Als ich das 1-Amino-2,4-dibromanthrachinon mit trockenem Tetrachlorkohlenstoff im Bombenrohr mit Oxalylehlorid 3 Stunden lang auf 130° erhitzte, erhielt ich einen Stoff, dessen **Konstitutionsaufklärung** anfänglich Schwierigkeiten verursachte. Nach den Analysen mußte entstanden sein: **entweder**



oder



Die angestellten Versuche ergaben, daß das letztere Produkt entstanden war. Mit der Fortführung dieser Arbeiten bin ich noch weiterhin beschäftigt.

[A. 148.]

Über die bei der Leimung der Papiermasse mit Harz, Soda, schwefelsaurer Tonerde und natür- lichem Wasser stattfindenden chemischen Reaktionen.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium des
Dr. Edmund L. Neugebauer in Warschau.

(Eingeg. 20.5. 1912.)

Im Juli des Jahres 1827 meldete sich bei dem Papierfabrikanten L. P i e t t e in dem luxemburgischen Städtchen Arlon ein Mann von unscheinbarem Äußeren in ordinärster Kleidung, um Arbeit bittend. Als P i e t t e antwortete, daß er ihm keine Arbeit geben könne, da die Fabrik augenblicklich

im Stillstand sei, erklärte der Ankömmling, daß er der Erfinder des Leimens des Papiers in der Masse (collage à la cuve) sei, und zeigte eine Broschüre vor, welche den Titel trug: „Verfahren, das Papier in der Masse, im Augenblick der Fabrikation zu leimen.“ Von I l l i g, Papierfabrik in Erbach, Frankfurt a. M. 1806.

P i e t t e, welcher diesen Vortall in Nr. 6 des Jahrganges 1885 des „Journal des Fabricants de Papier“¹⁾ beschreibt, fügt ebendort hinzu:

„Es ist unbestreitbar, daß I l l i g²⁾ der Erfinder des Leimens in der Masse, welches in der Papierfabrikation eine wahrhafte Revolution hervorgebracht hat, gewesen ist. Ihm also gebührt diese Ehre und wir sind ihm die öffentliche Anerkennung um so mehr schuldig, als ihm nie ein anderer Lohn dafür zuteil wurde. Er ist gestorben, unbekannt und ohne Anerkennung in einem dem Elend nahen Zustande.“

Die oben erwähnte Broschüre I l l i g s stellt ohne Zweifel eines der interessantesten Dokumente aus der Geschichte der technischen Chemie dar. Die Hauptgrundlagen der Harzleimung sind dort mit **einer** solchen Präzision festgelegt, und die **Schlußfolgerungen** aus den chemischen Reaktionen so logisch **ausgeführt**, daß man von Verwunderung erfüllt wird, **wie ein Mann**, ausschließlich Praktiker und von Fach **Uhrmacher**, im Jahre 1806, als die Lehre von der Chemie **sich** im Anfangsstadium der Entwicklung befand, **eine** derartige Abhandlung schreiben konnte.

Wie verlautet, existiert von dieser Arbeit nur noch ein einziges Original**exemplar**. Dieses befindet sich im Besitze C. H o f m a n n s, des Autors des oben zitierten Handbuches der Papierfabrikation. Es ist daher mit **Anerkennung** zu erwähnen, daß die in Berlin erscheinende Papierzeitung im Jahrgang 1887 diese Arbeit mit **allen** Eigenarten und Fehlern des Originals zum Abdruck gebracht hat.

Die Leimung der Papiermasse im Holländer erfolgt vorwiegend wie folgt: Zur gemahlene und mit Wasser entsprechend verdünnten Papiermasse fügt man eine Lösung von schwefelsaurer Tonerde. Nach gründlicher Durchmischung gießt man die Leimlösung — das ist eine Lösung von harzsaurem Natron mit aufgeschwemmtem feinstens verteilten freien Harz — hinein und zum Schluß wieder eine Portion von schwefelsaurer Tonerdelösung.

Die beiden Hauptreaktionen sind demnach folgende:

a) die Einwirkung der schwefelsauren Tonerde

¹⁾ Siehe auch Handbuch der Papierfabrikation von C. H o f m a n n, 2. Ausgabe, Berlin 1891, S. 375.

²⁾ Eigentlich die Brüder L o u i s und M o r i t z I l l i g, Söhne des Besitzers einer Papiermühle in Erbach in Hessen. M o r i t z, von Fach Uhrmacher, siedelte sich in Darmstadt an und ging dann als Papiermacher in die Welt. Auf dieser Wanderung traf er in Arlon mit P i e t t e zusammen. M o r i t z starb 1845 in Darmstadt, L o u i s ebendort im Jahre 1836. Das Hauptverdienst bei der Erfindung wird M o r i t z I l l i g zugeschrieben. Sehr ausführliche Angaben hi-rüber sammelte und veröffentlichte C. H o f m a n n in dem oben zitierten Werke.

auf die Calcium- und Magnesiumbicarbonate des natürlichen Wassers.

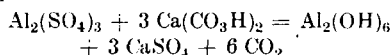
b) die Einwirkung der schwefelsauren Tonerde auf das harzsaure Natron.

Zum Studium dieser beiden Reaktionen führte ich die im folgenden beschriebenen Versuche aus.

I. Schwefelsaure Tonerde und natürliches Wasser.

In 9 Bechergläser goß ich je 1 l Weichselwasser von jeweilig 9° vorübergehender Härte³⁾ und fügte in Form von 5%-Lösung hinzu:

in das 1. Glas = 0,36 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{ aq}$, das ist die theoretische Menge, welche der Gleichung entspricht:



in das 2. Glas = 0,72 g, das ist die zweifache Menge,

in das 3. Glas = 1,08 g, das ist die dreifache Menge, usw.

in das 9. Glas = 3,24 g, das ist die neunfache Menge.

Die Temperatur des Wassers betrug 22°.

In den ersten 7 Gläsern entstand sofort ein Niederschlag, in dem ersten am wenigsten, in 2, 3, 4, 5 und 6 nahezu gleiche Mengen, in dem 7. entstand der Niederschlag erst nach einigen Stunden, in dem 8. war nur eine Opalisation bemerkbar, und das 9. blieb auch nach 24 Stunden völlig klar. Die Analyse der abfiltrierten Niederschläge ergab, berechnet auf 100 g Trockensubstanz, folgendes Resultat:

Nr. 1 (theoretische Menge $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 80\%$ Al_2O_3 und 17% SO_3 . Alle anderen Niederschläge zeigten mehr oder weniger die gleiche Zusammensetzung: 70% Al_2O_3 und 30% SO_3 .

Schlußfolgerungen.

Wenn man zu natürlichem Wasser eine Lösung von schwefelsaurer Tonerde im Überschuß zufügt, erhält man einen voluminösen Niederschlag von basisch schwefelsaurer Tonerde. Die leicht lösliche schwefelsaure Tonerde, welche in wasserfreiem Zustande 70% SO_3 und 30% Al_2O_3 enthält, verwandelt sich unter dem Einfluß der Bicarbonate der alkalischen Erden in einen unlöslichen Niederschlag, welcher 30% SO_3 und 70% Al_2O_3 enthält.

Wenn wir daher berechnen wollen, wieviel schwefelsaure Tonerde zur Neutralisierung der vorübergehenden Härte eines gegebenen natürlichen Wassers erforderlich sind, so müssen wir auf jeden Grad vorübergehender Härte im Kubikmeter (= 10 g CaO) nicht 40 g, wie die normale Gleichung erfordert, sondern 50 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{ aq}$ rechnen.

Diese letztere Zahl wurde auf empirischem Wege wiederholt verifiziert.

Die Erscheinung, daß bei 7- bis 9 fachem Überschuß der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder auflöst, wurde schon 1887 von S. Acker, Direktor der Papierfabrik in Wels in Oberösterreich beobachtet⁴⁾.

³⁾ Deutsche Härtegrade. 1 Grad = 1 g CaO in 100 000 cem Wasser. Die bleibende Härte (CaSO_4 und MgSO_4) war nahezu 0°.

⁴⁾ Papier-Ztg. 1887. Nr. 29. Siehe auch Handbuch der Papierfabrikation von C. Hofmann, 2. Ausgabe, Berlin 1891, S. 353.

Diese Erscheinung spielt jedoch hier keine Rolle, weil solch großer Überschuß schon aus finanziellen Gründen in der Praxis kaum jemals zur Anwendung kommen dürfte.

II. Harzsaures Natron und schwefelsaure Tonerde.

Das amerikanische Harz treibt als ein Gemenge von organischen Säuren beim Kochen mit Soda-Lösung sehr leicht unter Bildung von harzsaurem Natron die CO_2 aus der Soda aus. Die Verseifungszahlen der im Handel vorkommenden Harzarten unterscheiden sich nur wenig voneinander. In der Praxis kann man annehmen, daß zur Neutralisierung von 100 kg Harz 15 kg Ammoniak soda mit 96 bis 98% Na_2CO_3 erforderlich sind.

Eine verdünnte wässrige Lösung von harzsaurem Natron trübt sich schnell beim Stehen an der Luft. Unter dem Einfluß der atmosphärischen CO_2 fällt das Harz teilweise aus, und in der Lösung finden wir eine entsprechende Menge Na_2CO_3 . Während also das Harz bei der Siedetemperatur des Wassers aus der Na_2CO_3 die CO_2 austreibt, findet bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnten Lösungen der umgekehrte Prozeß statt. Die atmosphärische CO_2 fällt das Harz aus seiner Verbindung mit Natron.

Eine konzentrierte Lösung von harzsaurem Natron (100 g Harz auf 100 g H_2O) löst beim Erwärmen mit Leichtigkeit weitere Mengen Harz auf, wobei die Durchsichtigkeit der Lösung auch nach dem Erkalten eine vollkommene bleibt. Die Menge des auf diese Weise gelösten Harzes kann man abhängig von der Verfahrungsweise bis zu einer solchen Konzentration bringen, daß auf 100 g ehemisch gebundenen Harzes nahezu dieselbe Menge freien Harzes kommt. Beim Verdünnen eines solchen Leimes mit heißem Wasser fällt der ganze Überschuß des Harzes in Form eines ungemein fein verteilten Niederschlages von schneeweißer Farbe aus. In dieser verdünnten Form wird die Leimlösung den Holländern zugeführt.

In Rücksicht darauf, daß das freie Harz in Wasser vollkommen unlöslich ist und an keinerlei chemischen Reaktionen Anteil nehmen kann, ließ ich bei den nunmehr zu beschreibenden Versuchen das freie Harz weg, mich ausschließlich einer klaren, neutralen Lösung von harzsaurem Natron bedienend.

Den Verdünnungsgrad im Holländer nachahmend, fällte ich eine Lösung von harzsaurem Natron, 21,2 g Harz im Liter enthaltend, mit wechselnden Mengen von 5% schwefelsaurer Tonerdelösung. Nach 6 stündigem Stehen wurden die in hohem Grade voluminösen Niederschläge auf Filtern gesammelt und mit H_2O völlig ausgewaschen. Die qualitative Analyse dieser Niederschläge ergab, daß dieselben ausschließlich aus freiem Harz und basisch harzsaurem Tonerde bestehen.

Die quantitative Analyse wurde wie folgt ausgeführt:

Die bei 80–85° getrockneten Niederschläge wurden mit Alkohol von 75° Tr. bis zur Erschöpfung ausgelaugt. Der Alkohol wird verdampft und das freie Harz nach dem Trocknen bei 80–90° bis zum konstanten Gewicht gewogen. In dem unlöslichen Teil des Niederschlages wurde die Al_2O_3 durch Ausglühen im Platintiegel bestimmt.

Die Analysen ergaben die folgenden Zahlen:

freies Harz:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
31,0%	32,1%	31,5%	33,0%	33,8%	38,0	41,0%

Bei Versuch 1 wurden auf 100 g Harz verwandt
50 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{ aq.}$ bei 2 — 100 g, bei 3
— 140 g, bei 4 — 160 g, bei 5 — 200 g, bei 6
— 300 g, bei 7 — 400 g.

In dem unlöslichen Teil fand ich

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Al 3,8%	4%	3,9%	4,2%	4,1%	4,6%	5,2%

Basisch harzsaure Tonerde von der Formel Al_2OHZ_4 erfordert 3,7% Al.

Als Atomgewicht der Harzsäuren nahm ich bei obiger Berechnung die Zahl 353 an, welche ich aus der oben angeführten Tatsache ableitete, daß zur Neutralisierung von 100 kg Harz in der Regel 15 kg Na_2CO_3 erforderlich sind.

Dieselben Versuche wiederholte ich, indem ich die Lösung des harzsauren Natrons vor der Fällung auf 50, 75 und 90° erwärmte. Dabei ergab sich, daß die Erhöhung der Temperatur keinerlei Einfluß auf die Zusammensetzung der Niederschläge ausübt.

Dagegen bemerkte ich einen sehr bedeutenden Unterschied in der Voluminösität der Niederschläge. Je niedriger die Temperatur bei der Fällung war, um so größer das Volumen der Niederschläge. Zu je 100 cem einer 0,225 g Harz enthaltenden Lösung von harzsaurem Natron fügte ich in Form von 5% Lösung je 0,225 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{ aq.}$ hinzu. Nach 12 stündigem Stehen in Meßzylindern von gleichen Dimensionen waren die Volumina der Niederschläge folgende:

Niederschlag gebildet bei 20°	77 cem.
„ „ „ 30°	67 cem.
„ „ „ 40°	52 cem.
„ „ „ 50°	45 cem.
„ „ „ 60°	42 cem.
„ „ „ 70°	35 cem.
„ „ „ 80°	33 cem.
„ „ „ 95°	28 cem.

Schlußfolgerungen.

Wenn wir eine verdünnte Lösung von harzsaurem Natron (1 g Harz in 400 cem H_2O) mit schwefelsaurer Tonerde fällen, erhalten wir einen voluminösen Niederschlag, welcher nahezu 33% freies Harz und 67% basisch harzsaure Tonerde enthält. Je größer der Überschuß an schwefelsaurer Tonerde, desto größer ist im Niederschlag die Menge des freien Harzes, und desto basischer die harzsaure Tonerde. Die Menge des freien Harzes übersteigt jedoch selbst bei 12 fachem Überschuß [400 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{ aq.}$ auf 100 g Harz] nicht 41%.

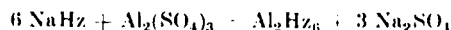
Die Temperatur der Flüssigkeit übt auf die Zusammensetzung des Niederschlages keinen Einfluß aus, dagegen einen erheblichen Einfluß auf die Voluminösität.

Zum Ausfällen von 100 g Harz, welche in Form von neutralem harzsauren Natron gelöst sind, sind 33 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{ aq.}$ erforderlich.

Schlußworte.

Die bislang in der Fachliteratur vorherrschende Leimungstheorie von Dr. C. Wurster⁵⁾ läßt sich kurz zusammenfassen wie folgt:

„Die Technik der Papierfabrikation hat ergeben, daß man bei der Leimung der Papiermasse auf 1 kg Harz (in Form von sogenanntem weißem Leim) minimal 1 kg schwefelsaure Tonerde nehmen muß. Die Theorie erfordert nach der Formel:



auf 1 kg Harz nur 0,33 kg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{ aq.}$ In der Praxis wird daher stets ein Überschuß angewandt. Es entsteht zwar, sagt Wurster, im Anfange der Reaktion harzsaure Tonerde, der Überschuß an schwefelsaurer Tonerde zerlegt jedoch im weiteren Verlauf die harzsaure Tonerde in freies Harz und basisch harzsaure Tonerde, so daß zum Schluß die ganze Menge des Harzes sich im Papier in freiem Zustande befindet. Zum Beweis fügt Wurster folgende von ihm ausgeführte Laboratoriumsversuche an:

6 Proben Briefpapier enthaltend 2—5% Gesamtharz, wurden fünfmal mit Äther ausgelaugt und der Aschengehalt der Papiere vor und nach dem Auslaugen bestimmt. Die erhaltenen Zahlen waren folgende:

Papier	vor dem Auslaugen	nach dem Auslaugen	Unterschied	die Menge der gelösten Substanz
I	1,68%	1,63%	0,05%	3,35%
II	2,29%	2,19%	0,10%	4,72%
III	2,19%	2,18%	0,01%	3,70%
IVa	1,93%	1,81%	0,12%	4,50%
IVb	1,95%	1,88%	0,07%	4,59%
V	1,71%	1,66%	0,05%	2,11%

„Aus diesen Zahlen folgt, sagt Wurster, daß nach dem Auslaugen mit Äther der Verlust an Asche zwar konstant, aber so gering ist, daß er die gewöhnlichen unvermeidlichen Analysefehler nicht überschreitet. Wenn daher wirklich im Papier sich harzsaure Tonerde vorfinden sollte, so kann diese nur einen ganz geringen Bruchteil im Verhältnis zum freien Harz darstellen.“

Normal enthält harzgeleimtes Papier die Hälfte bis $\frac{3}{4}$ des Harzes in freiem Zustande. Diesen Teil kann man leicht mit Alkohol von 75° Tr. ausziehen. Der Rest des Harzes befindet sich im Papier in Form von basisch harzsaurem Tonerde, welche unlöslich ist in Alkohol von 75° Tr., aber löslich, wie Wurster dies selbst zugibt, in Äther. Wurster entzog demnach mit Äther dem Papier sowohl das freie wie die basisch harzsaure Tonerde. Hierin werden ohne Zweifel die zwar kleinen aber konstanten Unterschiede in minus der Aschengehalte ihre Erklärung finden, welche Wurster allein den unvermeidlichen Analysefehlern zuschreibt.

In der basisch harzsauren Tonerde ist der Gehalt an Al infolge des großen Unterschiedes der

⁵⁾ Papier-Ztg. 1887, Nr. 43—52. Handbuch der Papierfabrikation von Carl Hofmann, 2. Ausgabe, Berlin 1891, I. Band, S. 298 und 317.

Atomgewichte ein geringer. Die Formel Al_2OH_4 erfordert, wie schon oben erwähnt, nur 3,7% Al.

In Wursters Analyse IVa wurden beispielsweise mit Äther $4\frac{1}{2}\%$ ausgelaugt. Wenn wir annehmen, daß diese $4\frac{1}{2}\%$ zur Hälfte aus freiem Harz und zur Hälfte aus basisch harzsaurem Tonerde bestanden, so berechnet sich die Menge des in letzterer enthaltenen Al auf $2,25 + 0,037 = 0,08\%$ vom Gewicht des Papieres. Die von Wurster ermittelte Aschendifferenz ist aber in Wirklichkeit viel größer, und zwar 0,12%. Dieselben Verhältnisse finden wir bei den übrigen Papieren, mit Ausnahme nur von Versuch III, bestätigt.

Nach obigen Ausführungen lassen sich die Schlußfolgerungen betreffend die Form, in welcher sich das Harz im fertigen Papier vorfindet, wie folgt zusammenfassen:

Die Vorgänger Wursters behaupteten, die leimende, das ist antihyroskopische Substanz im Papier sei gebundenes Harz. C. Wurster erklärte, vorwiegend auf oben beschriebene Versuche sich stützend, die leimende Substanz des Papieres bestehe fast ausschließlich aus freiem Harz.

Die Wahrheit wird wie oft auch hier in der Mitte liegen. Jedes nach der heutigen Methode harzgeleimte Papier enthält sowohl freies wie gebundenes Harz. Das freie Harz beträgt hierbei 50—75% vom Gesamtharz, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man Briefpapier zuerst mit Alkohol von 75° Tr. und dann mit Äther auslaugt. Beim Veraschen dieses letzteren Extraktes in einer Platinschale wird man stets ein voluminöses Tonerdeskelett beobachten, während der alkoholische Auszug beim Veraschen keinerlei Rückstand hinterläßt.

Das Verhältnis vom freien zum gebundenen Harz im Papier hängt von der Zusammensetzung des angewandten Leimes ab und läßt sich wie folgt berechnen.

Der Leim einer Papierfabrik wird durch Verseifen von 100 kg Harz mit 9 kg Ammoniaksoda dargestellt. Dieser Leim wird enthalten $9 \times 6,66 = 60$ kg gebundenes Harz in Form von harzsaurem Natron) und 40 kg freies Harz. In den Holländer, welcher 100 kg fertiges Papier ausgibt, wird außer der nötigen Menge schwefelsaurer Tonerde eine Menge Leim eingeführt, welche 5 kg Harz entspricht. Die Menge des im fertigen Papier enthalten sein sollenden freien Harzes setzt sich zusammen:

a) aus dem im Leim suspendierten freien Harz,
b) aus derjenigen Menge freien Harzes, welche bei der Fällung des harzsauren Natrons durch schwefelsaure Tonerde entsteht, d. i. annähernd $\frac{1}{3}$ des an Natron gebundenen Harzes. In Zahlen ausgedrückt berechnen sich die Harzgehalte dieses Papieres wie folgt:

$$\begin{array}{rcl} \text{Freies Harz} & = & (5 \times 0,4) + \frac{5 \times 0,6}{3} = 3\% \\ \text{Gebundenes Harz} & = & 5 \times 0,6 \times \frac{2}{3} = 2\% \\ \hline \text{Zusammen} & = & 5\% \end{array}$$

In der Praxis kann natürlich ein solches Zahlenergebnis niemals erreicht werden, indem das von der Papiermaschine abfließende Abwasser stets eine große Menge der Fällmittel mit sich wegführt. Die

hierdurch entstehenden Verluste an Harz betragen erfahrungsgemäß

$$\begin{array}{l} \text{bei dicken Papieren} = 10-20\% \\ \text{bei dünnen Papieren} = \text{bis zu } 40\% \end{array}$$

vom Gesamtharz.

Erst in neuerer Zeit ist die Papiertechnik bemüht, diese ungeheuren Verluste

- durch Wiederverwendung des Abwassers zur Verdünnung der geleimten Papiermasse,
- durch Auffangen der im Abwasser suspendierten Substanzen auf speziellen „Stofffängern“

zu verringern.

Berechnung der Gesamtmenge der für einen Holländer benötigten Mengeschwefelsaurer Tonerde.

Hierüber sagt C. Wurster in seinem Werk: „Die Technik der Harzleimung“, folgendes:

„Wieviel schwefelsaure Tonerde anzuwenden ist, dazu gelangt man schwer durch Berechnung, leicht aber auf empirischem Wege. Wenn das Abwasser der Papiermaschine alkalische oder neutrale Reaktion zeigt, dann hat man zu wenig schwefelsaure Tonerde zugefügt. Man muß so viel hinzugeben, daß das Abwasser eine schwach saure Reaktion aufweist.“

Auf Grund der einzelnen der unter I und II angeführten Versuche bietet indeß die Berechnung gar keine Schwierigkeiten, wie an folgendem Beispiel erläutert werden soll:

Gegeben sind folgende Daten:

- Auf einen Holländer, welcher 200 kg fertiges Papier ausgibt, ist erfahrungsgemäß eine Menge Leim anzuwenden, welche 12 kg Gesamtharz enthält.
- Zur Bereitung des Leimes wurden auf 100 kg Harz 10 kg Ammoniaksoda verwendet. Der Leim enthält demnach auf 100 kg Gesamtharz 66 kg gebundenes und 34 kg freies Harz.
- Die Menge des Wassers, welche im Holländer mit der Papiermasse zusammentrifft, beträgt 5 cbm, zur Verdünnung der Papiermasse beim Ausfluß aus dem Holländer kommen noch 5 cbm Wasser hinzu, zusammen Menge des Wassers = 10 cbm.
- Die vorübergehende Härte des Wassers, das ist der Gehalt an $\text{Ca}(\text{CO}_3\text{H})_2 + \text{Mg}(\text{CO}_3\text{H})_2$ beträgt 10 deutsche Härtegrade.

Die nötige Menge schwefelsaurer Tonerde: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{ aq}$ berechnet sich unter diesen Verhältnissen wie folgt:

$$\begin{array}{l} \text{a) Zur Fällung von } 12 \times 0,66 = \\ = 7,92 \text{ kg gebundenen Harzes } \div 0,33 \text{ kg} = 2,61 \text{ kg} \\ \text{b) Zur Neutralisierung der Erdalkali-} \\ \text{bikarbonate in 10 cbm Wasser von } 10^\circ \\ \text{vorübergehender Härte: } 10 \text{ cbm} \times 10^\circ \\ \times 0,05 \text{ kg} \dots\dots\dots = 5,00 \text{ kg} \\ \text{c) Ein solcher Überschuß an schwe-} \\ \text{felsaurer Tonerde, daß blaues Lackmus-} \\ \text{papier gerötet wird, erfahrungsgemäß} \\ 150 \text{ g pro cbm} = 10 \times 150 \dots\dots\dots = 1,50 \text{ kg} \\ \hline \text{Zusammen} = 9,11 \text{ kg} \\ \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{ aq.} \end{array}$$

Wenn in der Praxis die auf diese Weise berechnete Menge schwefelsaurer Tonerde nicht aus-

reichen sollte, was sich sofort durch das Fehlen der sauren Reaktion im Holländer verrät, so wird in den allermeisten Fällen, andere Irrtümer ausgeschlossen, der Grund hierfür darin zu suchen sein, daß die Papiermasse in dem Zustande, wie sie in den Holländer geschüttet wird, selten ganz frei von CaCO_3 ist. Ich fand in Papiermassen, wie sie in den Holländer gelangten, berechnet auf 100 g Trockensubstanz, sehr oft 0,2—0,5%, zuweilen sogar 2% und sogar 3% CaCO_3 . Es ist klar, daß dieses Salz im Holländer durch die Aluminiumsulfatlösung neutralisiert wird, was ein größeres oder kleineres Manko an schwefelsaurer Tonerde zur Folge haben muß.

Nehmen wir an, in dem zuletzt angeführten Beispiel jene 200 kg Papiermasse enthielten 0,5% = 1 kg CaCO_3 , dann würden wir zur Neutralisierung dieses Kilogramms CaCO_3

$$1 \times 2,8 = 2,8 \text{ kg Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{ aq}$$

mehr einführen müssen. Im ganzen also statt 9,11 fast 12 kg, das ist fast 33% mehr.

Der regelrechte Betrieb der Papierleimung erfordert daher eine ständige Kontrolle der Papiermasse bezüglich des Gehaltes an CaCO_3 . Die quantitative Bestimmung erfolgt leicht, sicher und schnell durch Titrierung einer abgewogenen Menge Papiermasse mit $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure und Methylorange als Indicator, besser noch durch Hinzufügen von $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure im Überschuß und Zurücktitrieren mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge. [A. 117.]

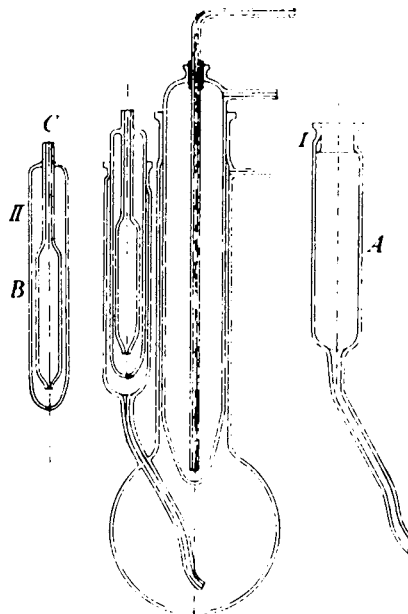
Kohlenstoffbestimmungsapparat.

Von G. PREUSS, Gelsenkirchen-Schalke.

(Eingeg. 27. 7. 1912.)

Bei diesem neuen Kohlenstoffbestimmungsapparat ist die beliebte Form des Corleiskolbens, welcher wohl der gebräuchlichste ist, beibehalten worden. Eine kleine Änderung, welche aber wesentliche Vorteile bietet, wurde von mir am Säurezuflußrohr vorgenommen. Wie aus neben dem Apparat aufgezeichneten Figuren A und B ersichtlich, bildet A das Trichterrohr für den Zufluß der Säure. Das Gefäß B wird durch die Öffnung des Rohres C in seinem unteren Teile mit Kalilauge beschickt und dient dann als Verschuß in dem Trichterrohr A. Wenn nun beim Gange der Analyse die Öffnung II im Gefäß B auf die Nute I des Trichterrohres A gedreht wird, so wird von außen durch C Luft angesogen, welche ihren Weg durch das mit Kalilauge beschickte Gefäß nimmt, worin die Kohlensäure der Luft absorbiert wird. Soll ein Drehen des Gefäßes B vermieden werden, so setze man selbiges so ein, daß die Öffnung II auf der Nute I sich befindet, und schließe mit einem kurzen Gummischlauch und einer Klemmschraube die Rohröffnung C, welche man dann nach Belieben öffnen kann. Dieses mit Kalilauge beschickte Absorptionsgefäß B, welches hier gleichzeitig als Verschuß dient, macht die sonst vorgeschalteten Schlangen, Trockentürme usw. entbehrlich. In größeren Laboratorien, wo viele Kohlenstoffbestimmungsapparate täglich gebraucht werden, tritt hierdurch eine große Raumersparnis ein. Ebenfalls fallen die Verbindungsschläuche fort. Wie aus Heft 22 der Zeit-

schrift Stahl und Eisen vom 1./6. 1911 ersichtlich, befinden sich im Laboratorium der Firma Krupp in Essen 94 Kohlenstoffbestimmungsapparate im Betriebe. Dieser hier beschriebene Apparat ist von



mir genau ausprobiert, derselbe ist unter Nr. 513 363 als D. R. G. M. gesetzlich geschützt und wird von der chemischen Fabrik und Glasbläserei Dr. Reininghaus, Essen a. d. Ruhr, in bester Ausführung in den Handel gebracht. [A. 163.]

Zu dem Artikel: „Aspirator mit gleichbleibender Ausflußgeschwindigkeit“ von J. F. Hofmann.

Diese Z. 25, 1723 (1912).

Von Dipl.-Ing. F. MÜLLER.

(Mitteilung aus dem chemischen Institut der Forstakademie zu Tharandt.)

(Eingeg. 24. 8. 1912.)

Eine einfache Überlegung zeigt, daß die von J. F. Hofmann in Heft 34 dieser Z., Seite 1723, beschriebene Vorrichtung an seinem Aspirator nie gleichbleibende Ausflußgeschwindigkeit erzeugen kann. Bei Betrachtung von Fig. 4 wird sofort klar, daß mit sinkendem Niveau im Sauggefäß auch die Druckhöhe, d. h. der senkrechte Abstand der Ausflußöffnung vom Wasserspiegel, abnehmen muß. Es wird also auch die in der Zeiteinheit ausfließende Wassermenge ständig geringer werden, ganz gleich, wie das Abflußrohr gestaltet sein mag. Man braucht nur den nach Hofmann vorgereichten Aspirator mit einem Geschwindigkeitsmesser zu verbinden und erhält dann die gleiche Geschwindigkeitsabnahme, wie wenn das Wasser durch ein einfaches Abflußrohr von gleicher Weite aus dem Tubus des Saugers ausfließt.