

Zeitschrift für angewandte Chemie

34. Jahrgang S. 473—476

Aufsatzeil und Vereinsnachrichten

20. September 1921, Nr. 75

Die Kolloidmühle und ihre Anwendungsmöglichkeiten.

Von Ing. Chem. HERMANN PLAUSON, Hamburg.

(Vortrag, gehalten im Bezirksverein Hamburg des Vereins deutscher Chemiker am 6. Mai 1921.)

(Schluß von Seite 472.)

In letzter Zeit ist es mir gelungen, außer den chemischen Dispersatoren ein neues, auf rein physikalischen Erscheinungen beruhendes Dispersorprinzip festzustellen, nämlich die Anwendung von Druck. Um diesen besonders zur Wirkung zu bringen, wird man nicht die oben erwähnte Form der Kolloidmühle verwenden, deren Wirksamkeit auf heftigem Schlagen beruht, sondern Apparate, bei denen das Reibungsprinzip zur Geltung gebracht ist. Das im Dispersionsmittel verteilte Dispersions-

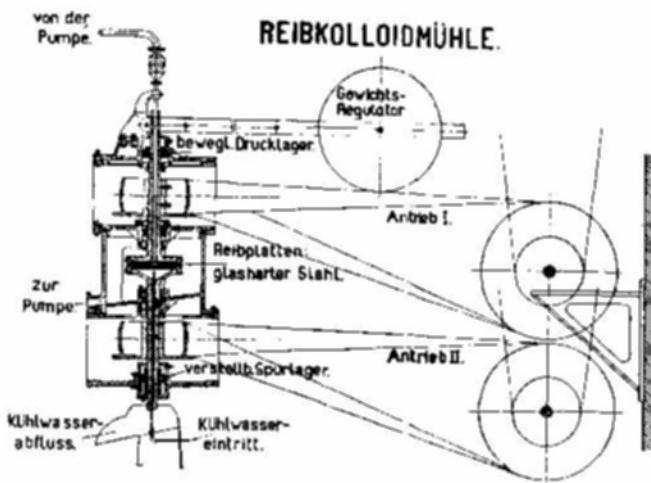


Abb. 8.

gut läuft hier durch zwei Reibscheiben, von denen beide oder wenigstens die eine eine sehr hohe Umdrehungsgeschwindigkeit besitzt. Die erhöhte Druckwirkung solcher Reibflächen bewirkt gleichfalls eine Dispersionsbeschleunigung. Dadurch wird erzielt, daß entweder die Geschwindigkeit der Reibungsflächen herabgedrückt oder eine größere Menge Dispersionsgut in derselben Zeit hergestellt wird. Sie sehen eine solche Reibkolloidmühle hier in der Projektion.

Bezüglich der Verwendung beider Arten von Mühlen muß festgestellt werden, daß die Seblagkolloidmühlen dann vorteilhaft zu verwenden sind, wenn Ausgangsstoffe der eingangs erwähnten ersten und zweiten Gruppe verarbeitet werden müssen, das heißt Flüssigkeiten oder typische Kolloidsubstanzen aller Art.

Der Reibkolloidmühle gehört aber das Gebiet der dritten Gruppe, das heißt der festen Stoffe, welche nicht als typische Kolloide zu bezeichnen sind: z. B. Mineralien, Farben, Kohle usw.

Es ist wohl möglich, auch mit der Schlagkolloidmühle technisch verwertbare Resultate bei Substanzen der dritten Gruppe zu erhalten, doch ist es erforderlich, Mühlen mit 6000—9000 Umdrehungen pro Minute zu verwenden. Es werden auch schon Maschinen mit 9000 bis 12000 Umdrehungen in der Minute gebaut, in Amerika will man sogar solche mit 14—15000 Umdrehungen bauen. In diesem Falle muß die Übertragung entweder durch besondere Mechanismen (Zahnradvorlage usw.) erfolgen, oder man muß die Mühle direkt mit einer Dampf- oder Gasturbine kuppeln. Da nun Reibkolloidmühlen gestatten, die Umdrehungszahl erheblich herunterzudrücken, so kann mit Sicherheit gesagt werden, daß dieselben bei Verarbeitung der Stoffe der dritten Gruppe gegenüber den Schlagkolloidmühlen den Sieg davontragen werden.

Das Gebiet der ersten beiden Gruppen wird dagegen von den Schlagkolloidmühlen beherrscht werden.

Nachdem ich Ihnen nun die theoretischen Grundlagen für die Wirkungsweise der Kolloidmühle und die bei den angestellten Versuchen erkannten chemisch-physikalischen Erscheinungen vorgetragen habe, erlaube ich mir, jetzt die praktischen Verwendungszwecke der Kolloidmühle zu erörtern. Ich nehme dabei an, daß ich die von mir und von verschiedenen anderen Seiten veröffentlichten Anwendungen der Kolloidmühle zur Herstellung von flüssiger Kohle, von kolloidalem Holz, zum Aufschließen von Phosphaten usw. bei den verehrten Anwesenden als bekannt voraussetzen kann. Ich werde daher nur über die neuesten Verwendungsmöglichkeiten berichten. Es betrifft dies sehr interessante Gebiete. In erster Linie erlaube ich mir, Ihre Aufmerksamkeit auf die Herstellung von Viskose zu lenken, welche für die Fabrikation der Kunstseide, von plastischen Massen, Klebstoffen usw. große Bedeutung haben wird. Zur Darstellung von Viskose ließ

man nach den bisher bekannten Methoden zunächst auf Zellstoff Alkali im Überschuß einwirken, wobei die sog. Alkalicellulose entsteht, welche sich mit dem alsdann in geeigneten Mengen zugesetzten Schwefelkohlenstoff zu Xanthogenat verbindet.

Es war nun stets erforderlich, einen erheblichen Überschuß an Alkali anzuwenden, denn wenn man nur die theoretisch notwendige Menge von 1 Mol Natriumhydroxyd auf 1 Mol Cellulose nimmt, so wird die letztere nicht genügend aufgeschlossen und vermag nachher nur ungenügende Mengen Schwefelkohlenstoff anzulagern. Hat dagegen konzentrierteres Alkali auf den Zellstoff eingewirkt, so wird mit Schwefelkohlenstoff wohl ein Cellulose-Xanthogenat erhalten, aber das Ätzalkali hat auch die Zersetzung eines Teiles des Zellstoffes bewirkt, was sich durch Auftreten von Oxalat u. dgl. Nebenprodukten in der Viskose zu erkennen gibt. Diese Verunreinigungen machen dieselbe aber minderwertig und für die Kunstseidefabrikation wenig geeignet. Auch hat die auf diese Art entstehende Di-Natriumviskose weniger gute Eigenschaften als Mono-Natrium-Viskose. Um letztere zu gewinnen, mußte nach dem bisherigen Verfahren die Cellulose zunächst bei hoher Temperatur mit verdünnten Säuren behandelt werden. Die auf solche Weise hydratisierte Cellulose ließ sich dann zwar in das Mono-Natrium-Xanthogenat überführen, aber dasselbe war auch durch zu weitgehend hydratisierten Zellstoff, ferner besonders durch Salze, Natriumsulfide, Natrium-Thiocarbonat, Ester der Di-Thiocarbonsäure usw. sehr erheblich verunreinigt. Die Festigkeit und das Aussehen daraus gewonnener Celluloseprodukte, insbesondere von Kunstseide, wird dadurch sehr ungünstig beeinflußt. Ein großtechnisches Verfahren, Mono-Natrium-Xanthogenat ohne diese ihr anhaftenden Fehler herzustellen, war aber bisher nicht bekannt.

Es wurde nun durch die Anwendung der Kolloidmühle eine ganz neue Methode zur Herstellung von Viskose gefunden, bei welcher die oben angeführten Fehler weitgehend ausgeschaltet werden. Sie besteht darin, daß zunächst Zellstoff durch Bearbeitung in der Kolloidmühle in einem geeigneten Dispersionsmittel in den kolloidalen Zustand übergeführt wird, am besten gleich in Gegenwart der theoretischen Menge Alkali. In dieser Form verbindet sich die Cellulose leicht mit dem Alkali zu Alkalicellulose, worauf in der Mühle auch die Anlagerung von Schwefelkohlenstoff an den kolloidalen Natronzellstoff unter heftigem Schlagen vorgenommen wird.

Das Verfahren weist die folgenden, wesentlichen Vorteile gegenüber den älteren Verfahren auf:

1. Die Einwirkung der theoretischen Menge Alkali wird bei gewöhnlicher Temperatur möglich; es wird somit an Alkali gespart.
2. Die Einwirkungsdauer wird erheblich verkürzt, so daß eine Zersetzung des Zellstoffs durch Alkali nicht erfolgen kann.
3. Nach Zusatz von Schwefelkohlenstoff, von welchem auch nur die Hälfte der Menge, die bei den älteren Verfahren benötigt wurde, erforderlich ist, erfolgt die Bildung des Xanthogenats glatt und ohne daß schädliche Thiosalze entstehen.
4. Die Viskoselösung ist rein und eignet sich vorzüglich für die verschiedensten technischen Zwecke, außerdem läßt sie sich leicht völlig klar filtrieren.
5. Das Reifen der Viskose wird für die meisten Zwecke überflüssig und kann auch für die Kunstseideerzeugung auf wenige Stunden verkürzt werden.
6. Es wird eine wesentliche Verbilligung der Kunstseide und eine Erhöhung deren Zugfestigkeit, sowie eine bessere Färbungsmöglichkeit erzielt.

Die gleichen Vorteile erhält man, wenn man Kunstseide in analoger Weise aus kolloidalisiertem Kupferoxyd-Ammoniakzellstoff oder kolloidalisierter Acetcellulose oder Formiatecellulose herstellt. Durch die enorme Vergrößerung der Oberflächen bietet man den Chemikalien eine große Angriffsmöglichkeit und erreicht so ein schnelles Einwirken auf den Zellstoff.

Gleichfalls empfiehlt sich die Anwendung der Kolloidmühle bei Herstellung von Fibermassen, unter Anwendung von Zinkchlorid. Aus Mangel an Zeit kann ich dieses wichtige Gebiet nur eben streifen.

Eine Reihe von Vorteilen bietet die Anwendung der Kolloidmühle auch bei der Herstellung von Celluloseestern, z. B. Cellulose-Phosphorsäureestern, Cellulose-Methyläthern, Cellulosesulfiden usw. Es handelt sich hier um Stoffe, die einen erheblichen Wert besitzen.

Durch die Kolloidmühle ist es ferner gelungen, den Celluloseverzuckerungsprozeß wesentlich einfacher und vorteilhafter zu gestalten.

Eine teilweise oder vollständig in kolloidalem Zustand befindliche Cellulose oder Holzzellstoff ist nämlich dem chemischen oder fermentativen Abbau leicht zugänglich, und zwar dergestalt, daß schädliche Abbauprodukte aus den Pentosanen nicht entstehen, während die verzuckerungsfähigen Substanzen fast quantitativ zu Zucker abgebaut werden, ohne daß der gebildete Zucker infolge der Möglichkeit der Anwendung gelinde wirkender Agenzen zerstört wird. Bei geeigneter Konstruktion und hohem Dispersionsgrad, sowie bei Auswahl geeigneter Agenzen kann der Verzuckerungsprozeß so geführt werden, daß die Verzuckerung ohne Bildung von Hefegiften erfolgt. Hierbei ist eine Anwendung hoher Drücke und Temperaturen nicht

erforderlich. Dieses Verfahren hat große Zukunftsaussichten für die Erzeugung von Spiritus aus Holz.

Ferner dürfte die Anwendung der Kolloidmühle bei der Herstellung von Marmeladen, Fruchtsäften und sonstigen Produkten aus Früchten Ihre Aufmerksamkeit verdienen. Bei der Gewinnung von Weintraubensaft, Herstellung von Apfelwein, Gewinnung von Zuckersaft aus Rübenstizeln, bei der Verwertung von Kakao und deren Schalen usw. sind gute Resultate erzielt worden. Gerade auf diesem Gebiete steht der Kolloidmühle ein weites Betätigungsgebiet offen, und Firmen, welche dieselbe einführen, dürften ihre Verfahren erheblich verbilligen und vereinfachen.

Als weitere Verwendungsmöglichkeit ist die Herstellung von Kunstmilch oder die Umwandlung von Trockenmilch in flüssige Milch zu nennen.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß die nach den üblichen Verfahren aus Frischmilch hergestellte Trockenmilch oder die kondensierte, sirupartige Milch, sich nur äußerst schwer wieder in Wasser auflöst. Niemals erhält man beim Auflösen eine homogene, der frischen Milch vergleichbare Milch, sondern stets eine Flüssigkeit von gelblichem, unappetitlichem Aussehen, in der Fett- und Kaseinteilchen ungelöst enthalten sind. Man erhält aber eine von frischer Milch weder im Aussehen noch im Geschmack zu unterscheidende, homogene Milch, wenn man die Trockenmilch in einer Kolloidmühle mit Wasser dispergiert. Ein solches Resultat war nicht zu erwarten oder vorauszusehen, da man annehmen mußte, daß durch die große Schlagkraft der in der Dispergierungsmaschine wirkenden Schläger — ähnlich wie in Buttermaschinen — ein Verbütteln eintreten würde.

In langsam laufenden Schlagmaschinen findet tatsächlich auch ein Verbütteln statt, in der schnellaufenden Kolloidmühle geschieht dies jedoch nicht, wie an Hand zahlreicher Versuche festgestellt wurde. Diese paradoxe Erscheinung beruht auf dem Umstand, daß das bei dem Trockenprozeß koagulierte Kasein und die Fettsubstanzen in der Kolloidmühle wieder in den früheren, kolloidalen Zustand übergeführt werden.

Diese Verwendung der Kolloidmühle bedeutet eine große technische Errungenschaft bezüglich der Milchversorgung und der Ernährung großer Städte. Es wird nunmehr möglich, frische Milch, die besonders im Sommer wegen ihrer raschen Verderblichkeit großen Städten nur aus geringer Entfernung zugeführt werden kann, an den Produktionsstellen auf dem Lande billig aufzukaufen und sofort nach bekannten Methoden zu trocknen oder zu kondensieren, die haltbare Trockenmilch dann, bei erheblich verminderter Transportkosten in die Städte zu schaffen und an Ort und Stelle je nach Bedarf wieder in Frischmilch umzuwandeln.

Auch zur Verwertung von Fischabfällen läßt sich die Kolloidmühle anwenden. Es ist gelungen, aus Fischköpfen und auch aus Fischresten, durch einfaches Dispergieren aller Bestandteile in der Kolloidmühle und darauffolgende Trennung der einzelnen Bestandteile nach einem neuen, in meinem Laboratorium ausgearbeiteten Verfahren außer Fett- und Eiweißstoffen ein hochwertiges Endprodukt, Gelatine, billig herzustellen.

Aber auch in der Knochenverwertungsindustrie wird die Kolloidmühle eine gewisse Umwälzung hervorrufen. Sie ermöglicht eine viel höhere Ausbeute an Proteiden, außerdem resultiert eine reinere Leimsubstanz mit höherer Klebkraft.

In der Technik findet die Kolloidmühle ferner zur Herstellung von kolloidalem Harz, Pech, Wachs u. dgl. Verwendung. Diese Stoffe besitzen großen Wert für die Papier-, Leim-, Seifenindustrie, sowie für die Zementverkittung, Dachdichtung, für die Schuhcreme-, Bohnerwachs-, Lackfabrikation usw. Das Neue bei den kolloidalen Harzen, Pechen u. dgl. besteht darin, daß diese Stoffe sehr haltbar sind und sich in vielen Fällen besser mit Ölen, Wachsen u. dgl. mischen. Hierdurch wird eine bessere Ausnutzung möglich und die weitere Verwendung erheblich erleichtert.

Ein großes Verwendungsgebiet dürfte in Zukunft die Raffination von Ölen aller Art sein. Es wurde gefunden, daß, wenn man dunkle Öle mit Wasser unter Zusatz von 0,1—3% Baryumhydrat in der Kolloidmühle behandelt, und dann durch die Plausonsche Ultra-Filterpresse mit einer Porenfeinheit von 0,4—0,1 μ filtriert, so werden nicht nur die gesamten größeren Schmutzstoffe Eiweiß- und sonstige verunreinigende Bestandteile zurückgehalten, sondern auch die färbbenden Stoffe, so daß ein reines, helles Öl abfließt. Diese Tatsache ist von enormer Wichtigkeit; insbesondere für Speiseöle. Nach der neuen Methode werden die Öle aller Art ohne jegliche Erhitzung oder Anwendung von Schwefelsäure und damit verbundener Neutralisierung mit Alkali vorgereinigt.

Bei der Mineralölraffination kann auf diese Weise bis 75% der sonst benötigten Schwefelsäure erspart werden.

In letzter Zeit ist es auch gelungen, mittels der Kolloidmühle Öle von darin sich abscheidenden festen Stoffen, wie Paraffin, Anthracen, Naphthalin zu befreien, indem die Öle einfach mit Wasser emulgiert und von nicht emulgierbaren Stoffen durch Kolloidfiltration getrennt werden. Wegen Mangel an Zeit kann ich heute nicht näher auf diese Fragen eingehen. Ich muß mir dies für ein anderes Mal vorbehalten.

Zum Schluß möchte ich nur noch die Anwendung der Kolloidmühle bei der Herstellung von Schmierölen erwähnen.

Es läßt sich hier durch die Kolloidmühle eine gewaltige Verbesserung der Schmiermittel und eine große Ökonomie bei ihrer

Verwendung erzielen, was natürlich für die deutsche Industrie von größter Wichtigkeit ist. Mineralöle, Teeröle usw. lassen sich bekanntlich ohne Zusatz von Verseifungsmitteln nicht mit Wasser zu einer haltbaren Emulsion vermischen. In meinem Institut ausgeführte Versuche haben nun gezeigt, daß sich bei Verwendung der Kolloidmühle Mineralöle und Wasser in eine kolloidale Dispersion überführen lassen. Dabei wurde die überraschende Beobachtung gemacht, daß sich sogar in gewissen Fällen pastose Fette bilden, z. B. wenn man von 2 Teilen Öl und 1—3 Teilen Wasser ausgeht. Die hierbei entstehenden salbenartigen Fette sind von sehr guter Beschaffenheit und lassen sich ähnlich wie Staufferfette verwenden. Der Wassergehalt kann noch erhöht werden, wenn man dem Ölwässergemisch vor oder während der Bearbeitung in der Kolloidmühle noch 1—3% eines feingepulverten oder besser kolloiden, festen Stoffes, wie Magnesium- oder Baryumcarbonat oder Magnesioxyd u. dgl. zusetzt.

Auch Graphit oder Talkum, die an sich als Schmiermittel bekannt sind, lassen sich auf diese Weise der Paste sogar in ziemlich großen Mengen einverleiben. Man erhält so dreiphasige Kolloide, homogene, haltbare Gemische, bestehend aus Mineralöl, Wasser und Talkum oder Graphit. Einige Muster sind hier ausgelegt. Eine solche Schmierpaste ist äußerst wertvoll, da alle Stoffe neutral sind.

Anstatt durch einen Zusatz von 1—3% fester Stoffe kann man eine erhöhte Wassermenge auch dann einverleiben, wenn man ein Schutzkolloid zusetzt.

Als solche eignen sich ganz besonders geringe Mengen Paraffin oder Wachse oder Fette, Glycerin, Glykol und ähnliches, sowie zur Herstellung von Bohrpasten usw. auch Seifen aller Art; aber nur in außerordentlich kleinen Mengen 0,1—0,01%. Der Vorteil des neuen Verfahrens ist erstens seine leichte Ausführbarkeit; ferner ganz besonders die Möglichkeit, auf diese Weise völlig neutrale Schmierfette (in Abwesenheit von Verseifungsmitteln) erzeugen zu können, gegebenenfalls unter Zusatz von anderen Schmiermitteln wie Graphit oder Talkum. Im Vergleich mit flüssigen Emulsionen sind die nach vorliegendem Verfahren hergestellten konsistenten Schmierpasten viel beständiger und beharren in ihrem kolloidalen Zustand. Sie sind in allen Fällen, wo bisher konsistente Fette angewendet wurden, am Platze; aber auch an Stelle von Ölen sind sie bei Gebrauch von Druckköpfen verwendbar. Die Anwesenheit von Wasser in den Ölen ohne Alkali oder Verseifungsprodukte ist von besonderem Vorteil, weil die Paste oder die dickflüssigen Emulsionen dadurch für die Schmierung von Zylindern von Verbrennungsmotoren geeignet gemacht wird. Durch die Anwesenheit von Wasser im Schmiermittel wird die Explosionsstemperatur herabgedrückt, und dadurch das Schmiermittel selbst vor dem Verbrennen bewahrt, ohne daß Verschlackung eintritt, da die Öle ja kein Alkali enthalten.

Dispergiert man Mineralöle usw. in einer größeren Wassermenge, so kann man nach dieser Methode statt pastoser auch flüssige, kolloide Schmierölemulsionen herstellen. Versuche haben gezeigt, daß durch Anwendung solcher Kolloidfette bis 60% und mehr an Schmierölen gespart werden kann.

Was diese Zahlen für die deutsche Industrie bedeuten, werden sich die hochverehrten Anwesenden selbst klarmachen können.

Wenn ich Ihnen zum Schluß noch berichten darf, daß die Kolloidmühle in kaum 10 Monaten seit meinen ersten Veröffentlichungen in der Chemiker-Zeitung in der ganzen Welt großes Aufsehen erregt hat (mit Ausnahme von Rußland und China), und daß aus allen Weltteilen Bestellungen eingelaufen sind, so darf man wohl behaupten, daß die Kolloidmühle einem ernsten Bedürfnis der Zeit entspricht. Dank deutscher Energie und deutschem Fleiß ist es gelungen, aller Schwierigkeiten Herr zu werden.

Die deutsche Maschinenbaukunst hat mit dem Bau der Kolloidmühle einen Apparat geliefert, der in seiner Ausführung und Genauigkeit von der ganzen Welt als Musterapparat anerkannt wird.

An dieser Stelle möchte ich der Maschinenfabrik Emil Paßburg und Herrn Obering. Berthold Block insbesondere meinen wärmsten Dank aussprechen.

[A. 177.]

Die Herstellung von Celluloid- und Cellonöllack mit Hilfe von Tetralin und Hexalin.

Von Dr. RUDOLF DITMAR-Graz.

(Eingeg. 16.8. 1921.)

Seit meiner Erfindung des Celluloid- und Cellonkautschuks habe ich weiter Versuche angestellt, Celluloid und Cellon nach derselben Methode mit verschiedenen anderen Stoffen zu legieren, welche in den Hydrierungsprodukten des Naphthalins und Phenols der Tetralingesellschaft in Berlin löslich sind. Dies gelang vor allem mit verschiedenen Ölen, wodurch Celluloidöllegierungen und Cellonöllegierungen, wie z. B. Celluloidleinöllegierung, Cellonmaisöllegierung, Celluloidrüböllegierung, Cellonrizinusöllegierung usw. entstanden, welche sehr elastische, wasserabstoßende Produkte darstellen.

Läßt man das Lösungsmittel nicht verdampfen, so erhält man auf diese Weise eine Reihe sehr elastischer Lacke, die man mit kolloiden Farbstoffen wie mit kolloidem Ocker, kolloidem Zinnober, kolloidem Glimmer usw. sehr schön färben kann. Die erhaltenen Glimmercellonlacke haben auch noch den Vorteil, als Isolierlack für Kupferdrähte zu dienen, die infolge ihrer Elastizität nicht springen.