

schulbetriebes, die nicht vom Feinde ausgehen. Wenn wir unter dem Einflusse derartiger Vorkommnisse erliegen, so wird man sagen können: „Ajax fiel durch Ajax' Kraft“. Allerdings war Ajax nicht die intelligenteste Erscheinung im griechischen Sagenkreis, Pallas Athene war klüger, ist aber von den betreffenden Herren Ressortpolitikern offenbar nicht befragt worden.

Der Schaden, den derartige nivellierende und schematisierende Eingriffe anrichten, ist dem vergleichbar, den ein Land erleidet, wenn man die Wälder abholzt. Wo das geschieht, bleibt bekanntlich eine Steinwüste zurück, denn der Hochwald wächst nicht wieder von selber, und wo man ihn neu anpflanzen will, da dauert es 100 Jahre und mehr, bis er wieder in alter Herrlichkeit dasteht. Genau so mit der Wissenschaft. Sie ist nicht anders als ein langsam wachsender Wald; wenn er bei uns vernichtet wird, so wird der Schaden sich nicht wieder ausgleichen lassen, denn der Feind, der auch auf diesen Zusammenbruch lauert, wird den Vorsprung gewinnen, den er jetzt noch nicht hat.

Ist aber nicht vielleicht die Verkümmern der Wissenschaft und damit die Schwächung unserer Industrie eine in der Zeit liegende aus Geldmangel unabweisbare Notwendigkeit? Die Antwort kann man in der Geschichte des deutschen Hochschulwesens suchen. Als zur Napoleonischen Zeit Deutschland noch schlimmer als heute darniederlag, als nicht nur Rhein und Ruhr besetzt waren, sondern ganz Deutschland, gerade da und gerade deshalb faßte der Geh. Kabinettsrat B e y m e, Chef des königlichen Zivilkabinetts, zusammen mit Friedrich August Wolf und Joh. Gottlieb Fichte den Plan zur Gründung einer „allgemeinen Lehranstalt“ in Berlin, und Friedrich Wilhelm III. genehmigte ihn im Jahre 1807, dem bösesten der preußischen Geschichte mit den Worten: „Der Staat muß durch geistige Kräfte ersetzen, was er an physischen verloren hat<sup>25)</sup>“. Wilh. v. Humboldt wurde darauf mit der Gründung der Universität Berlin beauftragt und er bekräftigte das Wort des Königs, als er in einer Denkschrift bei Antritt seines Amtes sagte: „daß ein Staat wie ein Privatmann immer gut und politisch handelt, wenn er in einem Augenblick, wo ungünstige Ereignisse ihn betroffen haben, seine Kräfte anstrengt, irgend etwas bedeutend Wohltätiges dauernd für die Zukunft zu stiften und an seinen Namen anzuknüpfen<sup>26)</sup>“. Geld hatte man auch damals nicht. Unerschwingliche Kriegskontributionen waren aufzubringen. Unter den Linden zogen die französischen Regimenter auf. Alles noch schlimmer als heute. Und trotzdem fand man damals den Weg zum Aufbau, nicht zum Abbau. Wir hoffen darum, daß auch in unserer Zeit nur das Entbehrlichste abgebaut, und dafür an richtiger Stelle um so stärker aufgebaut wird; daß das Sparen ein produktives ist, indem die ersparten Summen der notwendigen Stärkung der Wissenschaft im Kampfe für Industrie und Volkswirtschaft zugute kommen. Denn wie man auch sonst über unsere nationale Veranlagung denken mag, eine erhabene Eigenschaft hat von jeher alle Schichten des deutschen Volkes ohne Unterschied der Partei ausgezeichnet: die Liebe zum Lernen und zum Wissen, die Freude an den Schätzen der Wissenschaft und das daraus hervorgegangene Können der Köpfe und der Hände. Das ist ein starkes inneres Band und als solches eine der Ursachen für unsere unzerstörbare nationale Einheit. In diesem Geiste sind alle die Männer groß geworden, denen heute als Gesetzgebern das Hochschulwesen und damit ein Teil des deutschen Geschickes anvertraut ist. Wir dürfen darum die Zuversicht haben, daß sie vor dem Urteil der Geschichte mit demselben Ehrentitel dastehen werden, wie ihre Vorgänger zur Zeit von Wilhelm v. Humboldt.

[A. 21.]

## Die Adsorption von Aluminiumhydroxyd aus Aluminiumsulfatlösungen durch Baumwollcellulose und Holzzellstoff.

Von Prof. CARL G. SCHWALBE, Eberswalde.

Mitteilung aus der Versuchsstation für Holz- und Zellstoffchemie.

(Eingeg. 1./11. 1923.)

In der Textilfärberei ist es eine längst bekannte Tatsache, daß aus den sogenannten Beizsalzlösungen die Spinnfasern Aluminiumhydroxyd, Eisenhydroxyd, Chromhydroxyd usw. adsorbieren können. Schon Runge hat 1842 eine solche Imprägnierung von Baumwoll-

<sup>25)</sup> Max Lenz, Geschichte der Universität Berlin, 1, 78. Halle 1910.

<sup>26)</sup> Friedrich Paulsen, Die deutschen Universitäten und das Universitätsstudium, S. 66. Berlin 1902.

faser mit Aluminiumhydroxyd anschaulich beschrieben. Durch Eintauchen in eine Aluminiumsulfatlösung, Abquetschen des Überschusses und längerer Aufbewahrung in feuchtwarmer Atmosphäre gelingt es, die Ablagerung von Aluminiumhydroxyd auf der Faser zu erzwingen. Die abgespaltene Schwefelsäure kann ausgewaschen werden, so daß die Base allein auf der Faser verbleibt. Gegenwärtig werden freilich für Beizsalzlösungen nicht mehr solche von Aluminiumsulfat, sondern von basischen Aluminiumsulfaten verwendet, da die Gefahr einer Faserschwächung durch die frei gewordene Schwefelsäure besteht.

Eine andere Form der Adsorption von Aluminiumhydroxyd wird seit langem in der Technik der Papierfärberei geübt. Um gleichmäßige Anfärbung von Papierfasern zu erreichen, ist es unter Umständen zweckmäßig, die Fasern vorher mit Tonerdesulfatlösungen zu „beizen“. Ein Zusatz von Aluminiumsulfatlösung zu dem Papierbrei und tüchtiges Durchrühren genügt zur Fixierung der Base.

Im Widerspruch mit diesen technischen Erfahrungen stehen die Ergebnisse wissenschaftlicher Forschung über die Adsorption von Aluminiumsulfat aus Lösungen durch die Pflanzenfasern. In einer im Vorjahre erschienenen Arbeit hat T i n g l e<sup>1)</sup> den Nachweis zu erbringen gesucht, daß Baumwollcellulose Aluminiumhydroxyd aus der genannten Lösung nicht oder nur in minimalen Spuren zu adsorbieren vermag, daß demnach der Faser keine besondere Adsorptionskraft zugeschrieben werden kann. Die Aufnahme von Aluminiumhydroxyd aus Aluminiumsulfatlösung durch Papierfasern, insbesondere durch Holzzellstofffasern wird ebenfalls von Tingle in Abrede gestellt, gestützt auf einschlägige Versuche, die im Gegensatz zu den Erfahrungen stehen, die ich seinerzeit mit R o b s a h m<sup>2)</sup> über die Adsorption von Aluminiumhydroxyd durch Holzzellstofffasern gemacht habe. Diese Arbeit ist der Gegenstand der Kritik nicht nur für Tingle, sondern auch für andere Autoren gewesen. Ich habe briefliche Mitteilungen erhalten, welche die damaligen Versuche (1911) bestätigen, andere, welche sie bezweifeln. Der Streit drehte sich in dieser Kontroverse darum, ob nicht die Aufnahme von Aluminiumhydroxyd lediglich durch den Aschengehalt der Faser hervorgerufen wird<sup>3)</sup>. Die Aschenbestandteile sollen die Schwefelsäure des Aluminiumsulfats absättigen, so daß Aluminiumhydroxyd sich auf der Faser abscheiden kann. Nach meinen Erfahrungen, die in Einklang mit denjenigen der Technik stehen, besitzen aber Pflanzenfasern ein spezifisches Adsorptionsvermögen für gewisse Metallhydroxyde, nämlich diejenigen der Beizsalze, insbesondere der Salze von Aluminium, Chrom und Eisen. Es mag dahingestellt bleiben, ob die Faser tatsächlich imstande ist, das Salz zu spalten, und ob nicht nur aus der mehr oder weniger weit hydrolysierten Lösung das schon abgeschiedene Aluminiumhydroxyd von der Faser angezogen wird. Der Grad der Dissoziation wird hier von ausschlaggebendem Einfluß sein können. Für das Endergebnis ist es völlig gleichgültig, ob die Faser eine Adsorptionskraft nur für Hydroxyde besitzt oder befähigt ist, Salze zu spalten.

Die Adsorptionskraft einer Faser wird durch außerordentlich viel verschiedenartige Faktoren bedingt, unter deren Berücksichtigung die oben angedeuteten Widersprüche sich größtenteils klären lassen. Solche Faktoren sind z. B. die Zeit, die Temperatur, die Konzentration, die „Vorgeschichte“ der Faser, das heißt ihr Alter, ihre Trockentemperatur, die Trockenzeit, ihr Quellungsgrad und damit ihre Oberflächenbeschaffenheit, ihr Gehalt an Inkrustenresten, wie Lignin oder an Abbauprodukten, wie Hydro- und Oxycellulose. Es sind also recht verwickelte Verhältnisse, unter denen solche Adsorption durch die Pflanzenfasern vor sich geht. Ich habe, um Klarheit in diese zu bringen, Herrn cand. chem. T e s c h n e r veranlaßt, die Adsorption von Aluminiumhydroxyd aus Aluminiumsulfatlösungen zum Gegenstand einer Doktordissertation zu machen. Da diese Untersuchung begreiflicherweise sehr mühevoll und langwierige Studien erfordert, sollen zur Wahrung der Priorität schon jetzt einige wichtige Ergebnisse veröffentlicht werden, soweit sie mit dem vorstehend skizzierten Thema der Adsorption von Aluminiumhydroxyd aus Aluminiumsulfatlösungen in Beziehung stehen.

Tingle ist bei seinen Versuchen zu dem Ergebnis gekommen, daß die Baumwollcellulose aus Aluminiumsulfatlösungen Aluminiumhydroxyd nicht oder nur in minimaler Menge aufnehmen kann. Er hat die Auflösung von Aschebestandteilen durch die Aluminiumsalzlösung beobachtet, wodurch es kommen kann, daß der Aschegehalt der Faser nach der Adsorption geringer gefunden wird als er vor

<sup>1)</sup> Journal of Industrial and Engineering Chemistry 14, 198 [1922].

<sup>2)</sup> C. G. Schwalbe u. H. Robsahm, Die Rolle des Tonerdesulfats bei der Leimung von Sulfitzellstoff. Wochenbl. f. Papierfabrikation 43, 1454—1457 [1912].

<sup>3)</sup> Heuser, Papier-Fabrikant 12, 1190—1192, 1205—1207 [1914].

dem Versuch war. Wie die eingangs mitgeteilten färberischen Erfahrungen schon aus der Zeit Runge's beweisen, kommt es offenbar ganz auf die Versuchsbedingungen an, unter denen man solche Experimente vornimmt. Während Tingle die Fasern trocken in Aluminiumsulfatlösungen einbrachte und sie mit diesen Fasern schüttelte, hat Runge seinerzeit die Fasern imprägniert, den Überschuß der Trockenflüssigkeit abgequetscht und in feuchtwarmer Luft „verhängt“, wie der Fachausdruck heißt. Wenn in letzterem Falle die Adsorption vor sich gegangen ist, so darf man dies der günstigen Oberflächenbeschaffenheit zuschreiben, die durch eine feuchtwarme Atmosphäre bei den Fasern hervorgerufen werden kann. Es wird viel zu wenig bei dem Studium der Faserchemie berücksichtigt, daß die Faser einen eigenartig morphologischen Bau und kolloidchemische Eigenschaften besitzt. Man gibt sich nicht genügend Rechenschaft darüber, daß eine Faser altert. Wenn aber kolloide Gebilde altern, für die das Quellvermögen charakteristisch ist, so können sie allmählich in einen Zustand geraten, in dem diese Quellung mit Wasser überhaupt nicht mehr oder wenigstens nicht mehr wie anfänglich vor sich gehen kann. Es genügt hier, daran zu erinnern, daß man für den Pianofortebau ein Holz braucht, welches nicht mehr schwindet, sondern durch Lagern formbeständig geworden ist, und daß auch die Möbeltischlerei oder Schreinerei Anspruch auf Holz in einem gewissen Endzustande machen muß. Wenn aber das Quellungsvermögen einer Faser schon durch bloßes Altern verändert werden kann, um so viel einleuchtender ist es, daß eine erhöhte Trockentemperatur und insbesondere lange Zeitdauer der Trocknung das Quellvermögen der Fasern völlig verändern können. Die Quellung bedingt eine Veränderung der Oberfläche. Man wird nach den Erfahrungen der Technik die Oberfläche in der feuchtwarmen „Hänge“ als besonders günstig für die Adsorptionsvorgänge ansprechen müssen. Während bei der Arbeitsweise von Tingle das Auslösen von Aschebestandteilen durch den sehr großen Überschuß an Flüssigkeit begünstigt ist, hat man es bei der Versuchsordnung von Runge mit einer begrenzten Flüssigkeitsmenge zu tun. Kommen im ersten Falle bei Tingle auf ein Teil Baumwolle etwa 15 Teile Wasser, so kommt bei der feuchten Hänge nur 1 Teil Wasser auf 1 Teil Faser. Herr Teschner hat bei seinen Versuchen mit Lösungen die Tingleschen Beobachtungen im wesentlichen bestätigen können.

Die Versuche wurden teilweise mit trockner, teilweise mit Baumwolle, die 7 Stunden in der Kugelmühle gemahlen war, angestellt. Eine abgewogene Menge, auf Trockengewicht berechnet, wurde in einer Pulverflasche 4 Stunden auf der Schüttelmaschine mit der 20fachen Menge  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung von 0,15% Gehalt geschüttelt, ausgewaschen und versacht. Desgleichen wurden Versuche mit Natriumaluminat und Aluminiumacetat derselben Konzentration angestellt. Es wurden folgende Werte gefunden:

Tabelle 1.  
Ungequollene Baumwolle.  
Werte in Prozenten.

Lösung	Asche		Konzentration	
	vorher	nachher	vorher	nachher
Sulfat . . . . .	0,865	0,562	0,155	0,149
Acetat . . . . .	0,865	0,629	0,163	0,163
Aluminat . . . . .	0,865	0,851	0,157	0,157

Tabelle 2.  
Gequollene Baumwolle.  
Werte in Prozenten.

Lösung	Asche		Konzentration	
	vorher	nachher	vorher	nachher
Sulfat . . . . .	0,865	0,442	0,149	0,146
Acetat . . . . .	0,865	0,783	0,158	0,156
Aluminat . . . . .	0,865	0,871	0,159	0,154

Bei diesen Versuchen, die, wie schon gesagt, im wesentlichen ähnlich wie die Tingles negativ verliefen und keine erhebliche Adsorption erkennen lassen, ist auch der Einfluß der Vorquellung der Faser nicht erkennbar. Wurde die Faser mit heißem Wasser vorgequollen, so war die an und für sich geringfügige Adsorption in diesem Falle auch nicht größer als bei dem Einbringen der nicht vorgequollenen trockenen Faser in die Salzlösung, wie die Zahlen erkennen lassen. Da, wie weiter unten mitgeteilt wird, bei Holzstoffstoffen der Einfluß der Quellung sehr deutlich ist, muß man die Wirkungslosigkeit der Quellung bei der Baumwollcellulose auf das

sehr erhebliche Alter der verwendeten Baumwolle zurückführen, die seit 1912 in einem warmen, im Winter infolge Zentralheizung über-trockenen Raume gelagert worden war.

Da die Adsorption aus Lösungen so geringfügig war, was im Gegensatz zu den Versuchen Runge's stand, erschien es notwendig, dessen Versuchsordnung ebenfalls zu prüfen. Es wurde eine kleine feuchte Hänge konstruiert, bestehend aus einem Trockenturm, in welchem man die zu prüfende Faser, sogenanntes Kardenband aufhängte und unten einen feuchtwarmen Luftstrom aufsteigen ließ. Die Wärme wurde durch eine kleine Flamme erzeugt, die Feuchtigkeit durch Eintropfen von Wasser in den unteren kleineren Raum des Trockenturmes. Die Zylinderform des Gefäßes verursachte ein Aufsteigen des Luftstromes, der durch schwaches Absaugen noch geregelter gemacht werden konnte. Durch Vorschalten einer Waschflasche konnte der Wirkungsgrad der Wasserluftpumpe kontrolliert werden. In dieser feuchten Hänge wurden wechselnde Werte erhalten, entsprechend den verschiedenen Sorten von Kardenband, die Verwendung fanden, weil genügend große Mengen einer einzelnen Sorte nicht zur Verfügung standen. Das gebleichte Kardenband, welches zur Verwendung kam, entstammte früheren Versuchen über reinste Baumwollcellulose. Es waren Überreste verschiedener Anfertigungen, die in ihrer Qualität dem seinerzeit 1912 erreichten Typ nicht völlig gleich gekommen waren.

Um ein gleichmäßigeres Material zur Verfügung zu haben, schien es zweckmäßig, gut gebleichtes Baumwollgewebe für die Versuche anzuwenden und sich dadurch den Versuchsbedingungen der alten Experimente Runge's noch mehr anzunähern. Streifen von gebleichtem Baumwollgewebe wurden mit Lösungen von Aluminiumsulfat getränkt, abgequetscht und in die feuchte Hänge angebracht. Man konnte so wesentlich gleichmäßiger arbeiten, da die Gewebestreifen von einem größeren, sorgfältig gebleichten Stücke stammten und jedenfalls einheitlicher waren als die verschiedenen Kardenbandpräparate<sup>4)</sup>.

Da bei der Herstellung reiner Baumwollcellulose die Schwierigkeit besteht, jede Überbleiche zu vermeiden, wurde die Ursache des verschiedenen Verhaltens der einzelnen Kardenbandpräparate in einem Gehalt an Hydro- oder Oxycellulose gesucht. Die Mengen von Kardenband waren so gering, daß Kupferzahlbestimmungen, also Feststellung des Reduktionsvermögens nicht mehr hatten durchgeführt werden können. Wenn nun aber die Kardenbandpräparate infolge von Hydro- oder Oxycellulosegehalt verschiedene Adsorptionskraft gezeigt hatten, so mußte es gelingen, durch teilweise Überführung der Gewebestreifen in Hydro- oder Oxycellulose Präparate zu schaffen, die einen Einfluß von Abbauprodukten der Cellulose, von Hydro- oder Oxycellulose erkennen ließen. Es wurden deshalb Gewebestreifen nach der Vorschrift von Girard mit verdünnter Schwefelsäurelösung (von 3%) durchtränkt, abgequetscht und in einem verschlossenen Pulverglas während 4 Stunden auf 70° erhitzt. Nach dieser Zeit erwies sich das Gewebe als deutlich zermürbt. Es hatte geringere Festigkeit und war demnach teilweise in Hydrocellulose verwandelt worden. In ähnlicher Weise wurde auch eine Beladung der Faser mit Oxycellulose vorgenommen. Man durchtränkte mit einer Chlorkalklösung, die 20 g Chlor im Liter enthielt, quetschte ab und ließ diese Lösung an der Luft eintrocknen, worauf man mit verdünnter Salzsäure, dann mit reinem Wasser auswusch und trocknete. Die Festigkeit hatte auch in diesem Falle gelitten, so daß Oxycellulose vorhanden war. Eine Bestätigung dieser Vermutung gab die Feststellung der Kupferzahlen im Vergleich zu denjenigen des Ausgangsmaterials. Nachfolgend einige Einzelheiten über die Versuchsordnung und die Ergebnisse der Experimente mit der feuchten Hänge:

15 g Kardenband wurden eine Stunde in Wasser vorgequollen und in eine 10,5%ige  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung gebracht, wobei das durch die Quellung aufgenommene Wasser berücksichtigt wurde. Nach dem Abschleudern wurde das Band 8 Stunden bei 30–40° feucht verhängt, ausgewaschen, abgeschleudert und versacht. Es ergab sich eine Zunahme der Asche von 240,1% der ursprünglichen. Zwei andere völlig gleich angesetzte Versuche ergaben 44,6 und 0% Zunahme.

Die Versuche wurden auch mit Na-Aluminatlösung von 1,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt ausgeführt. Sie ergaben in drei Fällen 1280,4%, 3941,0% und 1629,3% Zunahme.

Als dann wurden drei Baumwollgewebestreifen, 1 gewöhnlicher, 1 oxy- und 1 hydrocellulosehaltiger, eine Stunde vorgequollen, abgeschleudert, mit 10,5% Aluminiumsulfatlösung getränkt und 8 Stunden bei 30–40° feucht verhängt. Es wurden folgende Resultate erzielt:

<sup>4)</sup> Schwalbe, Färber-Zeitung, Jahrgang 1913, 433.

Tabelle 3.  
Aschegehalt.

Gewöhnliche Bw. %	Oxycellulosegewebe %	Hydrocellulosegewebe %
0,087	0,2998	0,116

Vier auf obige Weise behandelte Gewebe mit verschiedenem Oxycellulosegehalt ergaben folgende Zahlen:

Cu-Zahl	0,2	7,6	10,3	19,1
Asche	0,293 %	0,326 %	0,392 %	0,440 %

Die Zahlen zeigen deutlich, daß Hydro- und Oxycellulosegehalt eine bedeutend stärkere Adsorption als bei reinen Baumwollgeweben, welche frei von Hydro- und Oxycellulose sind, bedingt.

Aus den über Experimente mit feuchter Hänge mitgeteilten Zahlen ergibt sich, daß in der feuchten Hänge die Adsorptionskraft der Baumwollcellulose merklich ist und eine wesentliche Steigerung erfährt, wenn die Fasern, wie es sehr häufig in der Technik vorkommt, eine gewisse Überbleiche erfahren haben oder durch ungeschickte Säurebehandlung geschwächt worden sind. Es muß aber dahingestellt bleiben, ob die Oxy- oder Hydrocellulosen eine spezifische Adsorptionskraft entfalten oder ob sie dadurch wirken, daß sie eine andere Oberflächenentwicklung der Fasern hervorrufen. Es wurde versucht, durch Herstellung möglichst reiner Hydro- und Oxycellulosepräparate einen Anhalt für die Adsorptionskraft der genannten Verbindung zu gewinnen. Hydro- und Oxycellulose wurde in der feuchten Hänge mit Aluminiumsulfatlösungen behandelt; wie nachfolgende kurze Versuchsbeschreibung zeigt, ließ sich eine erhebliche Adsorption feststellen:

5 g Oxy- oder Hydrocellulose wurden mit einer 10,5%igen  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung getränkt, abgeschleudert, 8 Stunden bei 30–40° verhängt, ausgewaschen und verascht. Es ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 4.

Aschegehalt	Oxycellulose %	Hydrocellulose %
Vor der Hänge . . . . .	0,365	0,521
Nach der Hänge . . . . .	0,540	1,165

Aber auch hier muß man im Zweifel bleiben, ob die Oxy- und Hydrocellulosen als solche eine spezifische Adsorptionskraft haben, oder ob es nicht vielmehr deren gewaltige Oberflächenentwicklung gewesen ist, die eine Verstärkung der Adsorption zustande brachte. Bei den hydro- und oxycellulosehaltigen Gewebestreifen ist ebenfalls eine besondere Struktur der Oberfläche durch die Bildung jener Abbauprodukte recht naheliegend. Nach den Forschungen von Netthöfel<sup>5)</sup> muß man noch annehmen, daß die Hydro- und Oxycellulose durchaus nicht einheitlich ist, sondern daß es sich um eine Faser handelt, welche von einer mehr oder weniger dünnen Schicht von Hydro- oder Oxycellulose umkleidet ist. Diese Schicht, die man vielleicht als einen Oxy- oder Hydrocellulosefilm, der auf der Faser lagert, beschreiben könnte, mag in ihrer Oberflächenentwicklung für die Adsorption besonders günstig sein. Sicherlich sind auch noch eine Menge anderer Faktoren bei der Adsorption bestimmend gewesen; ihre Aufklärung und Bewertung ihrer Wichtigkeit wird der Gegenstand weiterer Studien über die Adsorptionsfähigkeit der Baumwollcellulose sein.

Eingangs ist erwähnt worden, daß sich an eine Abhandlung von Schwalbe und Robsahm eine Erörterung über die Adsorptionskraft von Cellulose geknüpft hat. Schwalbe und Robsahm sollten seinerzeit den Leimungsvorgang der Zellstofffasern studieren. Bei der Harzleimung wird eine Lösung von harzsaurem Natrium, in der freies Harz emulgiert ist, mit dem Faserbrei in Berührung gebracht. Nach erfolgter möglichst gleichmäßiger Durchtränkung der Fasern mit der Harzemulsion wird durch einen Zusatz von Aluminiumsulfat eine Fällung hervorgerufen. Über die Art dieser Fällung bestehen Meinungsverschiedenheiten, die hier nicht erörtert werden sollen. Hier interessiert nur die Frage, ob nicht durch Berührung der Fasern mit der Aluminiumsulfatlösung während des Leimungsvorganges eine Beladung der Fasern mit Aluminiumhydroxyd stattfinden könnte. Schwalbe und Robsahm haben deshalb in einem sogenannten Holländer, der, wie schon erwähnt, zur Zerkleinerung, Quetschung und Fibrilisierung der Fasern dient, einen Holzzellstoff längere Zeit gemahlen und eine Lösung von Aluminiumsulfat

hinzugegeben. Die Fasern wurden hierauf von der Flüssigkeit getrennt, ausgewaschen und analysiert. In gleicher Weise wurde auch die Flüssigkeit auf ihre Zusammensetzung geprüft. Es ergab sich, daß Aluminiumhydroxyd in erheblicher Menge aufgenommen wurde. Durch Analysierung der Asche konnte festgestellt werden, daß von dem ursprünglichen Aschegehalt der Faser erhebliche Anteile ausgelöst waren. Aber trotz dieses Verlustes an natürlicher Asche war die Adsorption von Aluminiumhydroxyd durchaus deutlich. Neben anderen Autoren hat auch Heuser<sup>6)</sup> die Vermutung ausgesprochen, daß, wie schon erwähnt, lediglich die Asche die Adsorption von Aluminiumhydroxyd hervorgerufen hatte. Er hat bei seiner Kritik übersehen, daß weit mehr Aluminiumhydroxyd adsorbiert wurde, als der zur Bindung der Schwefelsäure verfügbaren Aschenmenge entsprach. Freie Schwefelsäure ließ sich denn auch in den Eindampfrückständen der Waschwässer nachweisen, zu einem Teil auch an organische Substanz gebunden.

Wenn spätere Nachprüfungen der erwähnten Versuche negative Ergebnisse zeigten, so wird dies in erster Linie darauf zurückzuführen sein, daß es außerordentlich schwer ist, in einem Holländer völlig gleichartige Mahlversuche durchzuführen. Selbst wenn man über den gleichen Typ von Holländern von gleicher Größe verfügt, besteht eine gewisse Willkür in der Mahlarbeit, da man die Messerwalze mehr oder weniger scharf auf das Grundwerk setzen, und ferner diese Verengung des Zwischenraumes zwischen den Messern des Grundwerkes und denen der Holländerwalze sehr plötzlich, aber auch sehr allmählich sich vollziehen lassen kann. Man erhält daher sehr verschiedene Mahlergebnisse. Die Zusammensetzung des Gemisches von unveränderten, verkürzten, fibrilisierten und gequollenen Fasern und von Schleim kann eine durchaus verschiedene sein.

Dieser Schleim ist nun, wie ich in eingehenden, noch nicht veröffentlichten Versuchen mit Herrn Dr. Behringer nachgewiesen habe, imstande, weit größere Mengen von Aluminiumhydroxyd zu adsorbieren als die unverletzte Faser. Nach den Versuchen von Behringer nimmt die Adsorption beim Mahlen bis zu einem gewissen Punkte beständig zu, um dann schließlich annähernd konstant zu werden. Die Bearbeitung der hochschleimigen Faserbreie bereitet gewisse Schwierigkeiten, welche die Genauigkeit der Versuche ungünstig beeinflussen. Nachstehende Zahlen zeigen jedoch deutlich den Einfluß des Schleimzustandes auf die Stärke der Adsorption:

Anlagerung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus Natrium-Aluminatlösung: 1 ccm 2% ige Natrium-Aluminatlösung zu 25 ccm Stoffbrei etwa 0,5 g Stoff, 5 Minuten geschüttelt.

Mahlgrad Sch. R.	4	12	22	30	37
Asche . . . . .	0,0046 g	0,0076 g	0,0225 g	0,0065 g	0,0065 g

Zu je 25 ccm Brei wurden 1 ccm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Lösung gegeben und 5 Minuten geschüttelt, dann 5 Minuten geschleudert und verascht.

Zeit (Stunden) . .	0	1/2	1	3/2	2
Mahlgrad Sch. R.	5	16	26	37	41
Asche aus Al-Acetat . . . . .	0,0050 g	0,0065 g	0,0065 g	0,0065 g	0,0065 g
Asche aus Na-Acetat . . . . .	0,0050 g	0,0065 g	0,0065 g	0,0065 g	0,0070 g

Noch weitere Faktoren sind bei den Versuchen im Holländer außerordentlich schwer zu reproduzieren: die Art des verwendeten Zellstoffes, die Art und Menge seiner Inkrusten beeinflussen die Adsorption. Fast noch mehr tut dies der Grad der Quellung, welchen die betreffenden Fasern vor der Adsorption erreicht haben. Wie oben schon angedeutet wurde, vollzieht sich beim Einbringen der trockenen Faser in Wasser ein Quellvorgang. Die Geschwindigkeit dieser Quellung und ihre Größenordnung sind von der Art des Zellstoffes und seiner Vorgeschichte stark abhängig. Herr Dr. Behringer hat zeigen können, daß mit der Quelldauer das Adsorptionsvermögen wächst, daß also eine gut vorgequollene Faser besser adsorbiert als eine nicht vorgequollene. Diese Beobachtungen sind, wie ebenfalls schon erwähnt, auch bei den Versuchen von Herrn cand. chem. Teschner hervorgetreten. Derartige geringfügige Unterschiede in der Versuchsarbeit können also große Wirkung hervorrufen und die Adsorptionskraft der Fasern sehr wesentlich beeinflussen.

Nach diesen Auseinandersetzungen leuchtet es ohne weiteres ein, warum bei den Nachprüfungen der Versuche von Schwalbe und Robsahm verschiedenartige Ergebnisse zutage gefördert worden sind. Tingle hat die Versuche nicht im Holländer, sondern in einer Kugelmühle durchgeführt. Wenn auch die Kugelmühle an-

5) Netthöfel, Dissertation Berlin 1914.

6) a. a. O.

nähernde Wirkungen wie im Holländer erreichen läßt, zählt doch die Zerschneidung der Fasern, die sich im Holländer vollzieht, so daß also die Versuchsanordnung von Tingle noch recht erheblich von derjenigen von Schwalbe und Robsahm abweicht. Tingle hat aber auch den nun schon mehrfach erörterten kolloid-chemischen Faktoren keinerlei Rechnung getragen. Die Faser ist im trockenen Zustande in die Salzlösung eingebracht worden, war also in keiner Weise vorgequollen, während bei den Versuchen von Schwalbe und Robsahm die Zugabe von Aluminiumsulfat erst erfolgte, nachdem der Faserbrei eine längere Mahldauer hinter sich hatte.

Wie sehr die Art der Vorbereitung der Faser die Adsorption beeinflusst, zeigen die Versuchsergebnisse, die Herr Teschner mit vorgequollener und nicht vorgequollener, sowie mit trockener Holzzellstofffaser erhalten hat. Nachfolgend ist eine kurze Beschreibung dieser Versuche wiedergegeben.

100 g Zellstoffpappe wurden mit 5 l Wasser im Holländer „aufgeschlagen“, zerfasert und im ganzen 4 Stunden gequollen. Nach dem Abschleudern wurde eine Probe von 9,3 g Stoff (trocken gedacht) mit der 20fachen Menge einer 0,15%igen Aluminiumsulfatlösung 1½ Stunden geschüttelt, wobei das Quellwasser berücksichtigt wurde.

Eine andere Probe wurde bis auf Mahlgrad 40 nach Schopper-Riegler gemahlen und im ganzen 4 Stunden gequollen, eine dritte trocken in die Salzlösung eingebracht. Nach dem Abschleudern und Veraschen ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 5.

Aschegehalt	Ungequollener u. ungemahlener Stoff %	Gequollener u. ungemahlener Stoff %	Gequollener u. gemahlener Stoff %
Vor dem Schütteln . .	0,9302	0,9302	0,9302
Nach dem Schütteln . .	0,4372	0,5082	0,6530

Tabelle 6.

Konzentration der Aluminiumsulfatlösung	Ungequollener u. ungemahlener Stoff %	Gequollener u. ungemahlener Stoff %	Gequollener u. gemahlener Stoff %
Vor dem Schütteln .	0,154	0,154	0,154
Nach dem Schütteln	0,139	0,1365	0,104

Man sieht aus den Zahlen, welch erheblicher Einfluß durch die Vorquellung ausgeübt werden kann, und warum die Versuche von Tingle eine geringfügige oder gar keine Adsorption ergeben haben.

Das Eindringen der Aluminiumsulfatlösung in die Faser hat nun aber auch zur Folge, daß eine Quellung, die eintreten will, durch den Salzzusatz verzögert oder verringert werden kann. Mit Herrn Dr. Behringer habe ich feststellen können, daß der Einfluß der Salze auf die Quellung ein sehr erheblicher ist. Es genügen Salzkonzentrationen von 0,15%, um in bestimmten Fällen wesentliche Störungen des Quellungsvorganges hervorzurufen. Wenn man also die Faser trocken mit der Aluminiumsulfatlösung in Berührung bringt, beeinträchtigt man die Quellung, die an und für sich zu einer Erhöhung der Adsorptionskraft Veranlassung geben würde. Aus den erhaltenen Zahlen geht dies deutlich hervor. Ferner bestätigen diese die Versuche von Schwalbe und Robsahm. Die Auslösung von Aschebestandteilen ist außerordentlich, deutlich aber auch eine Adsorption des Aluminiumhydroxyds.

Bei den Holzzellstoffen ist die Zahl der zu berücksichtigenden Faktoren noch weit größer als bei der Baumwollcellulose, weil die Holzzellstoffe Inkrusten in verschiedener Art und Menge enthalten. Es ist wahrscheinlich nicht gleichgültig, ob ein Zellstoff 5—6% Pentosan oder 16% davon enthält. Vermutlich ist auch der Gehalt an Hexosan nicht gleichgültig, so daß die verschiedenen Typen der Holzzellstoffe in ihrer Adsorption durchaus verschieden sein werden, wie sich dies schon bezüglich des Quellvermögens gezeigt hat.

Die Quellung kann nun nicht nur allein durch Wasser hervorgerufen werden. Das Quellvermögen kann vielmehr auch eine dauernde Erhöhung erfahren durch Behandlung der Pflanzenfaser mit starken Basen, Säuren und konzentrierten Salzlösungen. Die auf diese Weise stark gequollene Cellulose oder Zellstoffasern haben ein anderes Adsorptionsvermögen als die Ausgangsmaterialien. Gleiches gilt auch von den stark gequollenen Zellstoffpräparaten, die man durch Abscheiden von Zellstoff aus Lösungen erhalten kann. Eine noch nicht veröffentlichte Studie mit Herrn Dr. Becker hat ergeben, daß die Kunstseidearten ein durchaus verschiedenes Adsorptionsvermögen für Beizsalz zeigen, so daß ihr Quellungszustand durch ihre

Adsorptionskraft — allerdings auch mit Hilfe anderer Methoden — recht gut bestimmt werden kann. Die erwähnte Studie ist zwar nicht mit Aluminiumsalz, sondern mit einem Chrompräparat angestellt worden.

Ich beabsichtige nun mit Herrn cand. chem. Teschner diese Studien fortzusetzen, und zwar mit Aluminiumsalzen, wobei in Rücksicht auf die schlechte Adsorption aus der Aluminiumsulfatlösung auch noch andere Aluminiumsalze in den Kreis der Betrachtung gezogen werden. Es sollen Aluminiumacetat und Natriumaluminat in ihrem Verhalten gegen die verschiedensten Cellulosearten und gegen Kunstseidenarten geprüft werden. Wir hoffen, innerhalb dieses scharf umgrenzten Arbeitsgebietes ungestört fortarbeiten zu können.  
[A. 227.]

## Bestimmung der Zähflüssigkeit hochviscoser Körper.

Von E. BERL, M. ISLER und A. LANGE.

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

(Eingeg. 13.12. 1923.)

Für die Bestimmung der Zähflüssigkeit ist eine große Zahl von Apparaten angegeben worden<sup>1)</sup>. Für das Gebiet der wenig viscosen Flüssigkeiten verfügt man über eine erhebliche Anzahl von ausgezeichneten Instrumenten. Anders steht es bei der Messung hochviscoser Flüssigkeiten. Hierfür sind verhältnismäßig wenige, unbefriedigende Meßmethoden angegeben, welche entweder bei Wiederholung unstimulierende Werte ergeben oder aber in der Technik zu kompliziert zu handhaben sind. Im nachfolgenden beschreiben wir die Viscositätswage, welche gestattet, für zähflüssige Substanzen übereinstimmende, relative Werte der Viscosität zu erzielen und die Bestimmung der Zähflüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen durchzuführen. Auf ähnlichem Prinzip beruhen die Anordnungen von Tamman<sup>2)</sup> und Arndt<sup>3)</sup>.

Das Wesentliche der Viscosimeterwage besteht darin, einen in die zu messende Flüssigkeit versenkten Stab um ein kleines Wegstück herauszuziehen und die hierbei unter dem Einfluß der Zugkraft eines bestimmten Übergewichtes erforderliche Zeit zu messen. Unter Gleichhaltung der übrigen Bedingungen ergibt die Zeit ein Vergleichsmaß für die Zähflüssigkeit des untersuchten Substrats.

### Beschreibung des Apparates und seiner Anwendung.

Für die Verwendung als Viscositätswage kann jede Laboratoriumswage benutzt werden, welche bei der Arretierung oder Auslösung eine Verschiebung des horizontalen Wagebalkens nach unten oder oben nicht ausführt. Wir haben für unsere Zwecke eine Sartoriuswage verwendet. Die linke Wagschale derselben wird durch eine kürzere ersetzt, welche auf ihrer unteren Seite mit einer Öse versehen ist, in welche der Viscosimeterstab eingehängt wird. Die rechte Wagschale wird durch eine kleine, anders gebaute, ersetzt, wie aus nebenstehender Figur ersichtlich ist. Der Arretierungsstift unter der linken Wagschale wird entfernt und der Stellapparat A auf die linke Seite der Wage aufgestellt. Der in die Öse der linken Wagschale einzuhängende Viscosimeterstab B besteht aus einem Nickeldraht, welcher unten zugespitzt ist und seitlich einen ebenfalls zugespitzten rechtwinklig abgelenkten Zeigerarm trägt, mit dessen Hilfe eine stets gleichbleibende Eintauchtiefe erzielt wird. Es muß dafür gesorgt werden, daß der Stab stets so eingestellt wird, daß die Spitze des rechtwinklig abgelenkten Armes den Spiegel der zu messenden Flüssigkeit fast berührt, wobei selbstverständlich der Viscosimeterstab in der Öse des linken Wagebalkens hängen muß. Für unsere Versuche haben sich Stäbe von 1 mm Durchmesser am besten bewährt. Zu dicke Stäbe sind wegen ihrer größeren Masse nicht geeignet, zu dünne sind wegen der geringen Biegefestigkeit unbrauchbar. Die Länge des Stabes richtet sich nach der Höhe der Wage. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird in einen Glaszylinder eingebracht, und es wird dafür gesorgt, daß der Viscosimeterstab genügend weit von der Glaswand absteht. Der Stellapparat ermöglicht die oben erwähnte genaue Einstellung des Viscosimeterstabes. Er besteht aus einem kleinen Stativ mit einer verstellbaren Gabel, die eine Schraube mit Mutter trägt. Die Schraubenmutter ist zwischen den Gabelenden drehbar angebracht, ohne daß sich der von ihr bewegte Teller dreht. Durch Drehen der Schraubenmutter wird der Schraubstift samt Teller

<sup>1)</sup> Vgl. Chem.-Techn. Untersuchungsmethoden, kurz C. T. U., von Lunge-Berl, Bd. II, S. 1251, Bd. III, S. 219, 454, 553 und Bd. IV, S. 460.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. physik. Chem. 28, 22.

<sup>3)</sup> Techn. Verwendung der physik. Chemie, S. 506.