

Bromzahl (und des Brechungsindex), nahezu ihr Ende erreicht hat, und verläuft dann gerade in raschem Laufe, wenn die Änderung der Kennzahlen fast gleich 0 wird. Die Verdickung ist nur eine indirekte Folge der Reaktion, hervorgerufen durch die kolloide Beschaffenheit des Reaktionsproduktes. Als ich im Jahre 1913 in der Farbenzeitung, wohl zum ersten Male, bewußt die kolloidchemische Betrachtungsweise in die Frage der Ölverdickung einführte, sagte ich, daß die vorläufig noch unbekannte Reaktion (die vielleicht eine Polymerisation sei) Reaktionsprodukte bilde, deren kolloide Beschaffenheit dann die Gelbildung mit unverändertem Öl ermögliche.

Die neueren Untersuchungen über den Verlauf der Änderung der Kennzahlen und der gleichzeitigen Viscositätssteigerung haben durch die Inkongruenz der Kurven diese Anschauungen, die wohl heute von den meisten Kollegen geteilt wird, klar erwiesen. Auch Marcusson hat sich diese Anschauung zu eigen gemacht und durch seine wertvollen Untersuchungen Beiträge zu ihrer Festigung geliefert. Hierin dürfte kein wesentlicher Gegensatz bestehen.

Nun haben Versuche, den Umfang der tatsächlich verlaufenen Polymerisation festzustellen, dazu geführt, daß ich auf Grund der von Cohen und mir bestimmten Molekulargewichte der Fettsäuren verdickter Öle nach der Rastischen Methode annehmen mußte, daß die Polymerisation, wenn überhaupt, nur in bescheidenem Umfange stattfindet. Ich habe in Rostock ausdrücklich gesagt, daß vielleicht auch die geringen Mengen von Polymerisationsprodukten, die die Molekulargewichtsbestimmungen nicht erkennen lassen können, ausreichen, die kolloidchemischen Vorgänge auszulösen. Für den Rückgang der Bromzahl hatte ich nur als eine der vielen Möglichkeiten ange deutet, daß möglicherweise auch diese nur auf einem kolloidchemischen Vorgang beruhen könnte (ähnlich wie Harries und Nagel ihn beim Schellack aufgewiesen haben). Nicht aber habe ich gesagt, daß ich dies für zutreffend halte oder als „meine Ansicht“ angebe. Es lag mir nur daran, unter anderem auch dieses Problem bei der ausdrücklich von mir als noch nicht ausreichend geklärt bezeichneten Reaktion zur Diskussion zu stellen.

Ferner habe ich schon bei einer Antwort⁵⁾ auf die Ausführungen von Grün und Wittka angeführt, daß unsere Molekulargewichtsbestimmungen bei sehr geringen Konzentrationen ausgeführt wurden, da sich gezeigt hatte, daß bei höheren Konzentrationen höhere und nicht regelmäßige Molekulargewichte erhalten wurden. Da nun die Möglichkeit einer Aggregation nicht nur auf sauerstofffreie Lösungsmittel beschränkt ist, sondern in jedem Lösungsmittel eintreten kann, besonders wenn die Konzentrationen zu hoch sind, so muß meiner Ansicht nach das niedrigste gefundene Molekulargewicht Geltung haben, falls nicht besondere Umstände, Molekülpaltungen u. dgl. nachweisbar sind.

Woher es kommt, daß andere Autoren bisher nicht die monomolekularen Werte erhalten haben, entzieht sich meiner Kenntnis. Ich möchte aber darauf hinweisen, daß in jüngster Zeit auch Bauer und Hugel⁶⁾, trotzdem sie nicht monomolekulare Molekulargewichte fanden, sondern höhere, auf Grund ihrer Untersuchungen doch im Grunde zu dem gleichen Ergebnis kommen wie ich, daß die sogenannte Polymerisation, richtiger der chemische Anteil des Verdickungsvorganges, eine noch nicht geklärte Reaktion sei. Es bestand nämlich ein Unterschied zwischen der Aufnahmefähigkeit für Halogen und für Wasserstoff. Bauer und Hugel teilen also die Skepsis gegen die landläufige Anschauung.

Nach allem, was bis jetzt bekannt geworden ist, erscheint es mir überhaupt sehr fraglich, ob man auf Grund der bei hochmolekularen Produkten von kolloider Beschaffenheit stets nur mit Vorsicht zu benutzenden Molekulargewichtsbestimmungen weiterkommen wird. Vielfach ist es wohl nur eine Frage der Definition der Begriffe, ob man sich für Polymerisation oder Aggregation entscheiden will, zumal wenn man die Vorstellung von Nebenvalenzen in die Betrachtung einführt.

Schließlich möchte ich noch anführen, daß es mir vor einiger Zeit gelungen ist, Öle, besonders das Holzöl, zu verdicken, letzteres bis zum typischen Gelatinieren, ohne daß die Brom-

zahl um mehr als wenige Einheiten sich geändert hätte. Pflicht gemäße Bindung hindert mich an der Ausführung von Einzelheiten. Damit wäre jedenfalls vollkommen erwiesen, daß die Verdickung nicht unbedingt an die chemische Reaktion gebunden ist oder wenigstens unter Umständen eintreten kann, bei denen sie nur einen Bruchteil der Ausdehnung angenommen hat, wie beim Verdicken durch Erhitzen. Die auf diese neue Art der Verdickung erhaltene Holzölgelatine ergab bei der Verseifung Fettsäuren mit der Jodzahl 150—157, gegenüber ursprünglich 164. β -Eläostearinsäure war nicht nachweisbar, so daß die bekannte sterische Umlagerung nicht in Frage kommt, die ja auch äußerlich schon eine ganz andere Erscheinung darstellt wie die Gelatinierung.

Auch durch Marcusson's neue Publikation erscheint mir daher die sogenannte Polymerisation nicht restlos geklärt, und der von mir vor Jahren eingenommene Standpunkt scheint mir noch immer richtig zu sein, daß die Reaktion noch unbekannt ist. Mit Bauer und Hugel bin ich der Meinung, daß bis zur völligen Klärung noch viel Arbeit zu leisten ist. [A. 36.]

Neuere Forschungen auf dem Gebiete der Papierleimung.

Autoreferat nach einem Vortrag auf der Hauptversammlung des „Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker und -ingenieure“ in Berlin, am 5. 3. 1925,

von Dr. RUDOLF LORENZ Tharandt i. S.¹⁾.

(Eingeg. 16.3. 1925.)

Auf der vorjährigen Hauptversammlung hat Dr.-Ing. Teicher über technische Nutzanwendungen der kolloidchemischen Harzleimungstheorie²⁾ bei Bekämpfung der durch hartes Betriebswasser verursachten Leimungsschäden vorgetragen. Die von Teicher empfohlenen kolloidchemischen Maßnahmen werden im allgemeinen als zweckmäßig anerkannt, in einigen Punkten jedoch einer theoretisch und experimentell begründeten Kritik unterzogen. Teicher rät bei Leimungsschwierigkeiten durch hartes Fabrikationswasser, „stark konzentrierte Leimmilch herzustellen, ja am besten, wo keine Qualitätsbedenken gegenüberstehen, die Harzseife direkt in den Holländer einzutragen, da jede größere Menge Wasser auch eine entsprechend größere Menge Härtesalze mitführt, die die Leimung schädigen“. Aus gleichem Grunde fordert Teicher, daß „die Holländer möglichst steif eingetragen werden“.

Verfasser kommt zur gegenteiligen Ansicht, daß nämlich durch höhere Konzentration die vorzeitige Flockung des Harzes nur gefördert wird. Kolloide Lösungen wie die Leimmilch im Holländer neigen desto mehr zu selbsttätiger Vergrößerung und Ausflockung und werden auch um so leichter durch Elektrolyte (z. B. Härtesalze im Betriebswasser) koaguliert, je konzentrierter sie sind. Gibt man gar nach Teichers Rat die zähe Harzseife ohne vorherige Bereitung einer Harzleimmilch in den Holländer, so kommt es erst recht zu keiner gleichmäßigen Vermischung mit der Fasermasse, da die Vergrößerung und Flockenbildung schon auf der Oberfläche der ungelösten Harzklumpen vor sich geht, die von dem harten Betriebswasser umspült werden.

Auch eine hohe Stoffdichte, die Teicher empfiehlt, scheint aus ähnlichen Gründen nicht ratsam. Denn nicht auf die Gesamtmenge des harten Wassers kommt es an, sondern lediglich auf die Konzentration der Härtesalze, d. h. ihre Menge in der Volumeneinheit, in jedem Liter des Holländerwassers, technisch gesprochen: auf die Härtegrade des Fabrikwassers.

¹⁾ Z. ang. Ch. 38, 190 [1925].

²⁾ Vgl. W. Ostwald u. R. Lorenz, Koll. Z. 32, 119—137; 195—209; 33, 15—18. Ferner R. Lorenz, Kolloidstudien über die Harzleimung des Papiers, Verlag Otto Elsner, Berlin 1923.

Die Härtegrade vermindern sich aber keineswegs, wenn durch steiferen Eintrag eine geringere Menge harten Wassers auf die gegebene Harzmenge angewendet wird. Ja im Gegenteil: durch die größere Wassermenge wird die Harzsuspension im Holländer stärker verdünnt, und verdünntere Harzsole haben höhere Flockungsschwellen als konzentriertere. Freilich wird einer allzuweitgehenden Verdünnung des Holländerinhaltes durch technische und wirtschaftliche Rücksichten eine Grenze gezogen.

Durch die Flockung selbst wird allerdings das Wasser ein wenig entwässert, da die flockenden Kationen der Härtesalze ihre Flockungswirkung durch Adsorption an den Harzteilchen ausüben und mit den Harzflocken aus der Lösung verschwinden. Tatsächlich wird hierdurch bei steiferem Holländereintrag eine weitergehende Enthärtung erreicht als bei stärkerer Verdünnung; der Verbrauch an flockenden Kationen durch die Flockung eines Teiles des Harzes ist aber viel zu gering — nur etwa 3% vom Gewichte des Harzniederschlags entstammen den Härtesalzen — als daß hierdurch eine nennenswerte Enthärtung zu erzielen wäre. Und auf alle Fälle ist eine Maßnahme unzweckmäßig, die einen Teil des Harzes der Flockung opfert, um einen anderen Teil eventuell davor zu bewahren.

Mit zunehmender Stoffdichte nimmt auch die Wahrscheinlichkeit und das Ausmaß chemischer Hydroxydausscheidungen von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ usw. zu, die durch Verbindung der Kationen der Härtesalze mit den aus dem Harzleime stammenden Hydroxylionen entstehen und nachweislich Harz mit niederreißen.

Wenn Teicher empfiehlt, man solle durch Neutralisation der Hydroxylionen mittels einer bemessenen Säuremenge derartige chemische Nebenreaktionen ausschließen, so ist das ein zweischneidiges Schwert; denn man beraubt gleichzeitig das Harzsol seiner wesentlichsten Stütze, eben der Hydroxylionen, die auf disperses Harz peptisierend wirken und es vor autogener Vergrößerung und Ausflockung schützen. Nur sehr verdünnte Harzsole (unter 1 g/l) sind auch ohne Alkali stabil. Durch den Säurezusatz erreicht man außerdem gegen die flockenden Kationen gar nichts, und jeder Säureüberschuss verstärkt die Flockung.

Zu billigen ist statt dessen die Zufügung geeigneter Mischungen von Schutzkolloiden, die Teicher fernerhin anträgt. Bei der Auswahl dieser Mittel im einzelnen muß man sich den örtlichen Besonderheiten, vor allem dem Fabrikwasser, anpassen.

Anschließend werden die Flockungsvorgänge beim Zusatz des Tonerdesulfates untersucht. Heuser in Übereinstimmung mit seinen Schülern Stöckigt und Klingner vermutet, daß keine Kationenkoagulation durch Aluminiumion vorliege, sondern statt dessen eine sogenannte Kolloidkoagulation, d. h. eine gegenseitige Adsorption und Ausflockung der elektrisch entgegengesetzten geladenen Kolloide Harz und Tonerdehydrat, welch letzteres durch Hydrolyse in jeder Tonerdesulfatlösung vorhanden ist.

Verfasser schließt sich dieser Ansicht auf Grund seiner Versuche nur insoweit an, als er die von Heuser angegebene positiv-elektrische Harz-Tonerde-Adsorptionsverbindung bestätigt. Diese Adsorptionsverbindung liegt aber gewöhnlich in disperser Form vor. Sie flockt nur dann aus, wenn Harz und Tonerde in einem Mischungsverhältnisse aufeinander wirken, welches einem Ausgleich der Ladungen entspricht. Dies ist aber der Fall, wenn auf etwa 25 Moleküle Harz — rein statistisch berechnet — 1 Molekül Tonerdehydrat einwirkt. Nur eine solche isoelektrische Adsorptionsverbindung flockt aus. Angesichts der schwankenden Konzentrationsverhältnisse

im Holländer ist nicht anzunehmen, daß Harz und Tonerde durchweg in isoelektrischer Mischung auftreten. Da aber weder bei einem Tonerdeüberschuss noch bei einem Harzüberschuss Kolloidflockung erfolgt, tritt eine solche im Holländer sicher nur lokal und vorübergehend auf im Verlaufe der Beimischung des Tonerdesulfates. Die Flockung durch Aluminiumionen ist dagegen an kein bestimmtes Verhältnis zwischen Harz- und Flockungsmitteln gebunden; je höher der Tonerdeüberschuss, desto rascher und sicherer erfolgt die Kationenflockung. Aber auch bei größtmöglicher Verdünnung des Holländerinhaltes verbürgt die außerordentlich große Flockungskraft des Aluminiumions — eine Folge seiner Dreiwertigkeit — den technischen Flockungserfolg, wenn nur das Tonerdesulfat in dem technisch gebräuchlichen Überschuss angewendet wird. Auch bei der Tonerdesulfatflockung im Holländer scheidet sich anfangs ein chemischer Niederschlag des Hydroxydes aus, welcher Harz mit niederreißt.

Die drei genannten Flockungsursachen, welche im technischen Prozesse, obgleich überragt von der Kationenflockung, zusammenwirken, hat Verfasser einzeln untersucht, indem er Flockungsreihen an reinem Harzsol sowie an technischer Leimmilch durchführte mit Tonerdesulfat, Tonerdeacetat und Tonerdehydrat als Flockungsmitteln.

Zum Schluß berichtet Verfasser kurz über seine Versuche zur Harzleimung auf mechanischem Wege. Nach Kennzeichnung des Problems und Schilderung der Plausonschen und Ostermannschen Kolloidmühlen wird über Papierversuche mittels dieser Mühlen berichtet. Die Harzleimung durch bloßes Vermahlen des Kolophoniums mit dem Zellenstoff ist im Ausmaße technischer Versuche geglückt. Die Nutzanwendung im Fabrikbetriebe dürfte noch vielen Schwierigkeiten begegnen, die indessen nicht unüberwindlich scheinen.

[A. 44.]

Berichtigung.

Die in Nr. 6, Jahrgang 1925, S. 114—117 dieser Zeitschrift abgedruckte Arbeit von Dr. Otto Dischendorfer: „Zur Wirkung der Waschmittel auf Baumwolle und Leinen“ ist nicht, wie der Verfasser angibt, an der Lehrkanzel für Chemie der Nahrungs- und Genußmittel der technischen Hochschule in Graz ausgeführt, sondern an der Lehrkanzel für Botanik, Warenkunde und technische Mikroskopie dieser Hochschule, deren Assistent Herr Dr. Otto Dischendorfer bis 31. 10. 1924 gewesen ist.

Prof. Friedr. Reinitzer,
Vorstand d. Lehrkanzel für Botanik, Warenkunde und techn. Mikroskopie an der Technischen Hochschule in Graz.

Neue Apparate.

Die Vorrichtungen zur Verhinderung des Siedeverzugs.

Von Julius Obermiller, M.-Gladbach.

(Eingeg. 6/4. 1925.)

Vor einigen Monaten habe ich einen „Siedestab gegen Siedeverzug“¹⁾ beschrieben. Gegen diesen Siedestab erhebt A. Kröner²⁾ Prioritätsanspruch, und weiterhin bestreitet auch Hellthaler³⁾ die Neuheit meines Siedestabes, da verschiedentlich schon vorher Konstruktionen ähnlicher Art in Vorschlag gebracht worden seien. Diese Konstruktionen gehen nach Hellthaler alle mehr oder weniger auf das von A. Siwoloboff⁴⁾ beschriebene Capillarröhrchen, das etwas oberhalb seines un-

¹⁾ Z. ang. Ch. 37, 510 [1924].

²⁾ Z. ang. Ch. 37, 697 [1924].

³⁾ Z. ang. Ch. 37, 887 [1924].

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 19, 795 [1886].