

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 enthärtet, 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 steifem 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 Harzniederschlages 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“<sup>1)</sup> beschrieben. Gegen diesen Siedestab erhebt A. Kröninger<sup>2)</sup> Prioritätsanspruch, und weiterhin bestreitet auch Hellthaler<sup>3)</sup> 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. Siwoloboff<sup>4)</sup> beschriebene Capillarröhrchen, das etwas oberhalb seines un-

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 37, 510 [1924].

<sup>2)</sup> Z. ang. Ch. 37, 697 [1924].

<sup>3)</sup> Z. ang. Ch. 37, 887 [1924].

<sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 19, 795 [1886].

teren Endes zugeschmolzen worden ist, zurück. Hellthaler weist dann noch auf eine spätere solche Konstruktion von E. Piesczek<sup>5)</sup> und das neuerdings von Franz Hugershoff in Leipzig in den Handel gebrachte „Siedestäbchen nach Dr. W. Brendler“<sup>6)</sup> hin, das bereits sehr bekannt sei.

An sich ist die Anführung dieser Literaturstellen vor allem als eine wertvolle Zusammenstellung von Vorschlägen, die bisher für die Verhinderung des Siedeverzugs gemacht worden sind, zu bezeichnen. Ich möchte deshalb der Vollständigkeit halber auch noch auf die auf einem etwas anderen Prinzip sich aufbauenden Vorschläge von V. Gernhardt<sup>7)</sup>, H. Wolpert<sup>8)</sup> und E. Beckmann<sup>9)</sup> hinweisen, deren nähere Befprechung hier indessen aus dem Rahmen der zu gebenden Darlegungen herausfallen würde.

Die mir von den genannten beiden Seiten entgegengehaltenen Literaturstellen waren mir leider nicht bekannt. Es mag dies dadurch eine gewisse Erklärung finden, daß ich durch meine Kriegsteilnahme etwas außer Berührung mit der wissenschaftlichen Literatur gekommen war, und daß mir nach Kriegsende an dem mir dann unterstellt, damals neu begründeten Deutschen Forschungsinstitut für die Textilindustrie in M.-Gladbach nur eine recht unzureichende Bibliothek zur Verfügung stand. Die mir hier gebotenen Bücher hatte ich erfolglos nach einer Vorrichtung zur zuverlässigen Verhinderung des Siedeverzugs, die ich für meine Untersuchungen dringend benötigte, durchsucht. Ich war deshalb dann gerade mit einem Vertreter der oben genannten Firma Franz Hugershoff in Leipzig mehrfach schriftlich und mündlich in Verbindung getreten, ohne indessen auch von dieser Seite das Gewünschte erhalten zu können. Das Brendler'sche Siedestäbchen war der Firma Hugershoff also damals noch nicht bekannt gewesen, und jedenfalls wurde es erst 2–3 Jahre später von ihr in den Handel gebracht. Von seiner Existenz habe ich dann erst durch den Hellthaler'schen Einspruch Kenntnis erhalten.

So mußte ich versuchen, mir selbst zu helfen, und das Resultat ist mein in Frage stehender Siedestab. Ich habe ihn einige Jahre später veröffentlicht, nachdem er sich im weitesten Umfange bewährt hatte. Das Prinzip des Siedestabes beruht darauf, daß durch eine kleine „Siedeglocke“ eine Luft- oder Dampfblase dauernd auf dem Boden des Siedegefäßes festgehalten wird, die so den nie versagenden Keim für die Auslösung der Siedebewegung bildet<sup>10)</sup>.

Auf dem gleichen Prinzip bauen sich nun aber in der Tat auch die vier mir entgegengehaltenen früheren Vorrichtungen auf. Damit ist die Frage nach der Priorität durchaus berechtigt. Zuerkannt könnte die Priorität jedoch nur Siwoloboff werden und jedenfalls nicht Kröner, der bei voller Anerkennung seiner exakten Behandlung der Frage des Siedeverzugs erst 23 Jahre nach Siwoloboff seine Vorrichtung beschrieben hat<sup>11)</sup>. Die Vorrichtung von Kröner, der er verschiedene Formen gegeben hat, war zudem nur für eine Verhinderung des Siedeverzugs bei Molekulargewichtsbestimmungen mittels des Beckmann'schen Siedepunktapparates gedacht und ließe sich in der gegebenen Art auch wohl kaum ohne weiteres auf andere Gefäße — besonders nicht für quantitative Bestimmungen — übertragen.

Aber auch die Vorrichtung Siwoloboff geht schließlich auf die längst vorher schon bekannt gewesene Verwendung der porösen „Siedesteinchen“ zurück, durch die in ganz derselben Weise, wie es Kröner für einige seiner Vorrichtungen beschreibt, ein System von capillaren Luftkanälen, die auch als außerordentlich kleine Siedeglocken angesehen werden können, auf dem Boden des Siedegefäßes festgehalten wird. Gerade die Erkenntnis der letzteren Tatsache und die Über-

zeugung, daß das „Totsieden“ der Siedesteinchen nur auf ein Entweichen der Luft aus den nach oben nicht abgeschlossenen Kanälchen zurückgeführt werden könne, brachten mich selbst dann auf den an sich recht naheliegenden Gedanken einer „nach oben abgeschlossenen Siedeglocke“, durch die ein dauerndes Festhalten einer Luft- oder Dampfblase auf dem Boden des Siedegefäßes gewährleistet bleibt.

Nun erhebt sich aber die Frage, welche Form oder Größe denn eigentlich der „Siedeglocke“ oder — wie sie von Brendler-Hugershoff genannt wird — der „Luftkammer“ zu erteilen sein wird. Hierüber findet sich ein wertvoller Hinweis in den Ausführungen von Kröner. Auf Grund von theoretischen Erwägungen über die Frage nach der Ursache der Siedeverzögerung kommt er nämlich zu dem Schluß, daß die in der Flüssigkeit festzuhalgenden, die Keimwirkung ausübenden Luft- oder Dampfblasen verhältnismäßig groß sein müssen. Dieser Forderung vermag einerseits die äußerst kleine Siwoloboff'sche Capillarglocke jedenfalls nicht zu entsprechen, die auch nur zur Ausführung von Siedepunktsbestimmungen mit einzelnen Tropfen einer Flüssigkeit bestimmt ist. Anderseits ist dann die von Piesczek benutzte Glocke, die eine Länge von 60–80 mm und eine lichte Weite von 3–5 mm besitzt, entschieden zu groß, so daß sie vor allem für quantitative Bestimmungen recht wenig geeignet erscheint. Das Brendler-Hugershoff'sche Siedestäbchen schließlich, für dessen Luftkammer ein Inhalt von nur Bruchteilen eines Kubikmillimeters als ausreichend bezeichnet wird, dürfte damit aber wiederum eine vielleicht doch erheblich zu kleine Siedeglocke oder Luftkammer aufweisen, die sich außerdem leicht verstopfen wird. Zwar wird von Brendler-Hugershoff ausdrücklich angegeben, daß die winzige Luftkammer ihres Siedestäbchens eine bessere Wirkung ausübe als eine Kammer von größeren Dimensionen. Aber diese Angabe kann mit den Erwägungen von Kröner nicht in Einklang gebracht werden, und sie würde sich auch mit meinen eigenen Beobachtungen nicht decken.

Was sodann den für das Brendler-Hugershoff'sche Siedestäbchen verwendeten massiven Glasstab anbetrifft, so möchte ich auch an dieser Stelle zum Ausdruck bringen, daß bei meinen Versuchen die massiven Glasstäbe zufolge der in ihnen entstehenden, verhältnismäßig großen Spannungen stark zu Sprungbildung neigten und demgemäß beim Sieden oft plötzlich auseinanderfielen. Bei dünneren Glasstäben ist natürlich die Gefahr eine weniger große, dafür wächst dann aber ihre Zerbrechlichkeit. Ich habe deshalb Glaskröpfchen den Vorzug gegeben, die nach der Fertigstellung des Siedestabes oben noch zugeschmolzen wurden.

Mein so verfertigter Siedestab hat sich auch bei mehrtätigem, andauerndem Sieden immer als gut stabil erwiesen und hat niemals versagt, selbst nicht in stark alkalischen Flüssigkeiten. Er kann ohne Schwierigkeit von jedermann in beliebiger Größe hergestellt werden und steht im übrigen dem Brendler-Hugershoff'schen Siedestäbchen besonders nahe. Der Inhalt der Siedeglocke meines Stabes beträgt bei der von mir angegebenen Länge der Glocke von 10 bis allerhöchstens 15 mm und einem inneren Durchmesser von durchschnittlich 3 mm nur bis zu ungefähr 0,1 ccm. Die damit in die Siedeglocke eindringende Flüssigkeitsmenge ist immerhin nennenswert, sie läßt sich aber einschließlich von in der Glocke sich noch absetzenden festen Teilchen, wie vor allem von Niederschlägen, bei der etwa 2 mm weit zu haltenden Öffnung der Glocke stets leicht wieder durch Spülen oder mittels eines feinen Federkiels herauholen. Der Siedestab ist so nicht nur unschwer zu reinigen, sondern auch für quantitative Bestimmungen zu benutzen. Die letztere Verwendungsmöglichkeit wird zwar von Hellthaler in Abrede gestellt, aber jedenfalls habe ich selbst gerade auch nach dieser Richtung hin stets die besten Erfahrungen mit dem Siedestab gemacht.

So hätte man sich eigentlich nur noch über die endgültige Form oder Größe, welche der Siedeglocke zu geben wäre, schlüssig zu werden. Es wäre deshalb sehr wünschenswert, wenn bald auch von anderer Seite Stellung zu der Frage genommen würde.

<sup>5)</sup> Ch.-Ztg. 36, 198 [1912].

<sup>6)</sup> Prospekt der Firma Franz Hugershoff, Leipzig.

<sup>7)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 27, 964 [1894].

<sup>8)</sup> Z. anal. Ch. 34, 164 [1895].

<sup>9)</sup> Z. phys. Ch. 21, 246 [1896].

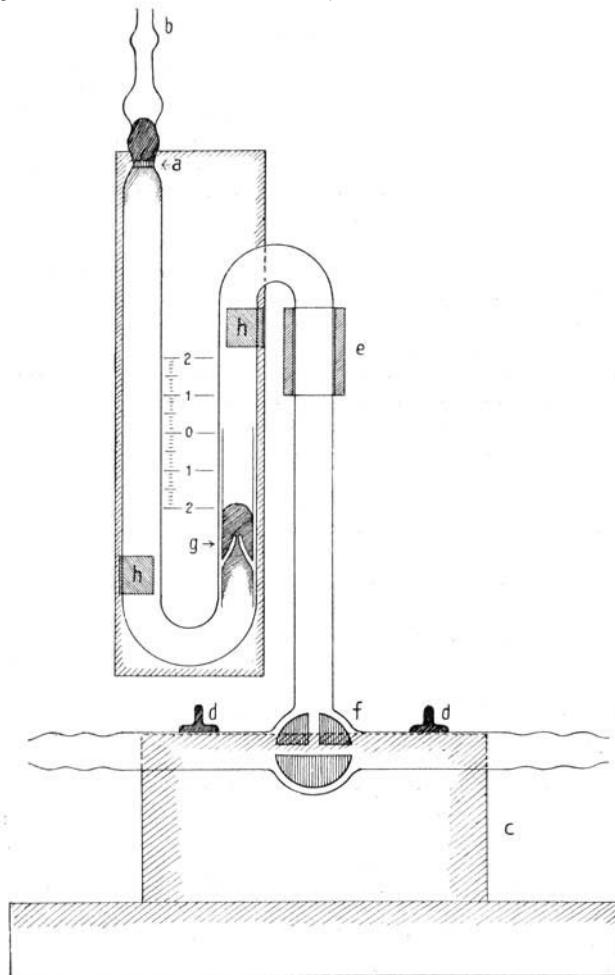
<sup>10)</sup> In ganz ähnlicher Weise wirkt natürlich das allgemein bekannte Hindurchleiten von Luft durch die Siedeflüssigkeit.

<sup>11)</sup> Z. phys. Ch. 66, 637 [1909].

## Ein neues wesentlich verbessertes Laboratoriumsmanometer.

Von L. Ebert, Kopenhagen.

Bei den bisher in den Handel gebrachten Quecksilbermanometern ist der Umstand störend, daß einmal in das Barometerrohr eingedrungene Gas- oder Flüssigkeitsverunreinigungen nur durch Neufüllung des Apparates zuverlässig



entfernt werden können und diese Arbeit ist aus leicht ersichtlichen Gründen nicht beliebt. Um diesen Hauptmangel zu beseitigen, benutzt eine aus der Praxis eines unsern größten industriellen Forschungslaboratorien hervorgegangene Neukonstruktion den Verschluß des — bisher zugeschmolzenen —

Barometerrohres durch ein Prytz-Stocksches Quecksilberventil (siehe Fig.). Die feinporige Glasplatte a — der wirksame Bestandteil dieses Ventils — ist undurchlässig für flüssiges Quecksilber, läßt jedoch Gase und viele Flüssigkeiten durch. Mit Hilfe dieses Ventiles läßt sich die Reinigung des Quecksilbers bequem vornehmen. Das Ventil wird hierzu nur bei b an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen, während das Metall sachgemäß zum Sieden erhitzt wird. Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen wird die Lebensdauer des Apparates auch durch oft wiederholtes Erhitzen nicht beeinträchtigt. Man überzeugt sich leicht, daß nach absichtlicher Verunreinigung sich stets nach kurzer Zeit die Quecksilberkuppen wieder schön und regelmäßig ausbilden. Insofern hat die neue Form des Apparates tatsächlich einen größeren Verwendungsbereich als die bisher übliche, weil sie mit geringer Mühe zu solchen Messungen brauchbar gemacht werden kann, wo es auf hohe Reproduzierbarkeit der Einstellung und Genauigkeit der Messungen ankommt.

Weitere Verbesserungen sind folgende:

1. die Art der Befestigung; sie ist so gewählt, daß der Apparat auf einem Holzfuß c — dessen Standfestigkeit übrigens durch Anbringen einer schweren Grundplatte noch gesteigert werden könnte — mittels der Metallbügel d festgeklemmt wird; man kann die Glasteile aber auch an einer Hülle e aus kräftigem Gummischlauch in einer Stativklammer befestigen, wie dies z. B. bei der Reinigung notwendig ist, um die Erhitzung mit der bewegten Flamme vornehmen zu können.

2. Ein Dreieghahn f mit weiten Bohrungen; hiermit lassen sich alle nötigen Schaltungen bequem vornehmen.

3. Eine eingeschmolzene Glasspitze g als Bremsvorrichtung für das bei Öffnung des Hahnes plötzlich zurückfließende Quecksilber. Der stärkere Bremseffekt der Spitze gegenüber den früher meist angebrachten Capillaren vermindert sowohl die Gefahr der Zertrümmerung der Glasteile als auch des Mitgerissenwerdens von Luft.

Das Manometer ist durch D. R. P. 393 815 (Erfinder Dr. W. Lommel) geschützt und wird von der Firma Ströhlein & Co., Düsseldorf 39, in den Handel gebracht unter dem Namen: Manometer „Ventil“.

Schematische Skizze des Manometers „Ventil“. Erläuterung:

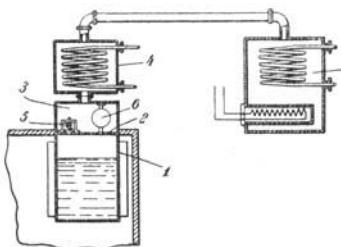
- a .... poröse Ventilplatte;
- b .... Anschluß der Pumpe beim Ausköchen des Quecksilbers;
- c .... Holzstativ;
- d .... Metallklemmen;
- e .... Gummihülle zum Einspannen des Manometers in eine Stativklammer;
- f .... Dreieghahn;
- g .... Glasspitze zum Bremsen des Quecksilbers;
- h .... Klammern der abnehmbaren Skalenplatte.

## Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

### I. Wärme- und Kraftwirtschaft.

#### 5. Kältemaschinen und Kühlanlagen.

Aktiengesellschaft der Maschinenfabriken Escher Wyss & Cie., Zürich (Schweiz). Verdampfer bei Absorptionsmaschinen für Kleinkältebedarf, bei welchem dem Verdampferraum ein unterhalb des Kondensers angeordneter Flüssigkeitssammelraum vorgeschaltet ist, dad. gek., daß ein Schwimmerventil (6) und ein Rückschlagventil (5) die Verbindung zwischen Sammelraum (3) und Verdampferraum beherrschen.



— Die elektromagnetischen Einrichtungen, die sonst zur Steuerung der Ventile beim Einschalten eines Heizstromes notwendig sind, kommen dadurch in Wegfall. (D. R. P. 410 423,

Kl. 17 a, vom 13. 11. 1923, Prior. Schweiz 19. 9. 1923, ausg. 26. 2. 1925.) dn.

H. Schaffstaedt G. m. b. H. Maschinen- und Armaturenfabrik, Gießen. Wärmeaustauschvorrichtung mit einem innerhalb eines Gehäuses liegenden Kanal für die Kühlflüssigkeit und darin angeordneter Rohrschlange mit gleichartiger Windung und allmählich sich verjüngendem Querschnitt, dad. gek., daß der Querschnitt von einer kreisrunden über eine ovale zu einer flachgedrückten Form übergeht. — Hierdurch wird erreicht, daß das Kondensat, je näher es dem Kühlwassereintritt kommt, in immer dünner werdender Schicht diesem ausgesetzt ist. Die Wärmeaustauschwirkung wird auf diese Weise unter Umgehung der Schwierigkeiten sowie der Mängel der Rohre mit Einlagen wesentlich verbessert. Zeichn. (D. R. P. 410 779, Kl. 17 f, vom 5. 7. 1924, ausg. 12. 3. 1925.) dn.

Franz Lebius, Essen (Ruhr). Berieselungskonstruktion in Gegenstromkühlern mit niedriger Fallhöhe und Lattenberie-