

mit der großen (25 ccm) Pipette die Natronlauge in feinem Strahl in den Cellulosebrei, indem man sie durch Heben und Senken der Pipette an dem Rührer wie auch in der Nähe der Kolbenwandung und wieder umgekehrt in den Cellulosebrei fließen läßt, zuletzt vorsichtig und tropfenweise, bis eine schwache homogene Rosafärbung der ganzen Cellulosemasse eintritt. Man läßt noch $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Minute ohne Natronlaugezusatz weiterlaufen, um zu erkennen, ob die Rosafärbung bleibt, der Zusatz an Natronlauge zur Neutralisation also ausgereicht hat. Gegebenenfalls setzt man vorsichtig noch etwas Natronlauge aus einer feineren Pipette hinzu. Dann verschließt man den schrägen Ansatz mit dem aufgeschliffenen Hütchen und gibt durch den langen Einfülltrichter die kochend heiße Fehling'sche Lösung (100 ccm) zu der Cellulosemasse im Kolben, spült noch mit 50 ccm heißem destilliertem Wasser ebenfalls durch den Einfülltrichter nach, läßt das Rührwerk noch kurz (eine Viertelminute) weiterlaufen und stellt es dann erst ab; gleichzeitig setzt man den Brenner wieder unter den Kolben. Das Erhitzen der vorher getrennten (weißen und blauen) Fehlingschen Lösung beginnt man zweckmäßigerweise unmittelbar vor dem Zusatz des Tropfens Phenolphthalein zur Cellulosemasse. Sie kocht dann nach Beendigung der Neutralisation und kann, zusammengegossen, unmittelbar danach durch den Einfülltrichter wie vorhin beschrieben in den Kolben geschüttet werden. — Nachdem nun nach dem Unterstellen des Brenners unter den Kolben die ersten zwei bis drei großen Dampfblasen unter Knattergeräusch in der blauen Masse emporgestiegen sind, wobei wieder leichtes Bewegen (Drehen) des Rührers mit der Hand zur Vermeidung von Siedeverzügen vorteilhaft sein kann, läßt man das Rührwerk genau eine Viertelstunde wie oben laufen. (Man kann auch hier wie beim Erhitzen der Hydrolysierschwefelsäure ohne Nachteil den Brenner durch Unterschieben eines Holzklötzchens od. dgl. anfangs höher setzen, wodurch das Erhitzen auf Kochtemperatur beschleunigt wird. Später ist die Brennerstellung wieder die übliche.) Hierauf zieht man den Brenner vom Kolben weg, stellt das Rührwerk ab, nimmt den Dreifuß mit Drahtnetz nach leichtem Anheben des Kolbens weg, senkt den Kolben und spritzt mit warmem Wasser den Rührer in den Kolben ab. Den Kolben entleert man sofort in ein bereitstehendes Jenaer Becherglas (800—1000 ccm), spült mit heißem destilliertem Wasser von etwa 80—90° mehrmals aus und beschickt ihn wieder mit neuer Cellulose und Schwefelsäure zur zweiten Hydrolysierzahldeterminierung. Zu der abgegossenen Fehlingschen Lösung mit dem Cellulosebrei gibt man 50 ccm Kieselguraufschämmung zwecks besseren Filterens, dekantiert einige Male von der Cellulosemasse unter mehrmaligem Zusatz von heißem destilliertem Wasser, filtriert die abgegossenen Flüssigkeiten und schließlich das Kupferoxydul mit der Cellulose und der Kieselgur auf der Nutsche ab, wäscht zuletzt mit kochend heißem destilliertem Wasser auf der Nutsche aus, bis die gesamten Filtrate etwa 2,5—3 l betragen. Danach ist alle Fehlingsche Lösung bis auf die heiß adsorbierte, unauswaschbare Kupferlösung ausgewaschen. Die weitere Behandlung des Cellulose-Kupferoxydul-Kieselgur-Gemisches geschieht wie oben angegeben nach der sonst üblichen Methode. Die Gesamtdauer der Hydrolysierzahldeterminierung, vom Beginn des Erhitzens der Cellulose mit Schwefelsäure bis zur Beschickung des Kolbens mit der zweiten Analysenprobe Cellulose und Schwefelsäure beträgt 45—50 Minuten. Diese Zeit kann man, wenn man mit der Apparatur eingearbeitet ist und den ganzen Gang der Bestimmung in der beschriebenen Weise genau durchführt, ohne weiteres einhalten. Arbeitet man exakt das eine wie das andere Mal, so erhält man sehr gute Werte.

Im folgenden seien einige (unkorrigierte) Hydrolysierzahlen angegeben, wie ich sie bei meinen Untersuchungen bei verschiedenen Cellulosen gefunden habe.

Gereinigte, weiße Baumwoll-Cellulosen (nicht gequollen):

2,792	2,722	2,783	2,845
2,778	2,724	2,772	2,860
2,84 ⁷⁾			

⁷⁾ Dieser Wert wurde etwa 12 Wochen nach den vorher angeführten Werten bestimmt.

Gereinigte, weiße Baumwoll-Cellulose (mit Natronlauge gequollen):

5,83	5,703
5,913	5,705

Gereinigte, weiße Baumwoll-Cellulose (mit flüssigem Ammoniak gequollen):

4,771
4,511
4,607

Diese Zahlenbeispiele, die ich noch durch eine Reihe ähnlicher oder gleicher Ergebnisse vermehren könnte, zeigen, daß die Hydrolysierzahldeterminierung nach Schwalbe mit der geringen Apparaturänderung und unter genau eingehaltenen Arbeitsbedingungen durchgeführt, sehr exakt den Quellungsgrad der Cellulose angibt.

Die angeführten Beobachtungen und Untersuchungen wurden unter Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Lehne in der Abteilung für Textilchemie des Chem. Techn. Instituts der Techn. Hochschule Karlsruhe angestellt und durchgeführt.

[A. 208.]

Beiträge zur Wertbestimmung weißer Farbstoffe, zum Vortrag P. Wolski.

Von A. EIBNER, München.

Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Nürnberg 1925.

(Eingeg. 6. Nov. 1925.)

Der Bericht über diesen Vortrag und seine Besprechung in dieser Zeitschrift¹⁾ bringt ein eigenartiges Bild. Unter der Annahme, daß dort wesentliches nicht fehlt, fällt auf, daß weder der Vortragende die genetische Entwicklung des Vortragsgegenstandes berührte, noch in der Besprechung die hier entscheidende Tatsache gestreift wurde, daß anstrichtechnische Fragen nur in anstrichtechnischer Lösungsart richtige Ergebnisse liefern. Wir befinden uns in der Zeit der technischen Normungsversuche. Hier tritt die Frage auf, nach welchem Grundsatz die Normen zu erstellen sind. Es ist noch immer Schwanken zwischen Naturversuch und Kunstversuch festzustellen. Bei ersterem steht der Prüfungsgegenstand unter derselben Anwendungsart wie in der Technik und unter den gleichen äußeren Einwirkungen wie dort. Bei letzterem sind Anwendungsart oder Einwirkungen, oder beide andersartig als beim Naturversuch. Trotzdem wird gleiches Ergebnis erwartet. Auf den Fall Bestimmung der Deckfähigkeit von Ölfarben angewendet, ist der hier maßgebende Naturversuch jener des mehrmaligen Überstriches der streichfertig gestellten Farbe auf nicht saugender Unterlage bis zur erreichten Deckwirkung. Nur diese Versuchsart ist anstrichtechnisch einwandfrei und zugleich wirtschaftlich. Diesem Naturversuch gegenüber wäre ein Kunstversuch, wonach die Deckwirkung oder die Durchsichtigkeitsgrenze mit einmaligem Anstrich zu erreichen gesucht wird, fehlerhaft. Beim erstenen Versuch wird das Material verschwendet und keine Schwelle erreicht; der letztere tritt anstrichtechnisch nicht auf und ist daher nicht einwandfrei und deshalb abzuweisen. Kunstversuche sind auch jene Schnellversuche, wobei unter Anwendung künstlicher kurzwelliger und stetiger Lichtarten auf die natürliche Lichtechnik von Farbstoffen im unstetigen Tageslicht geschlossen wird. In der Zeit der Normungsversuche für die Anstrichtechnik darf man sich über derartige Unterschiede nicht mehr unklar sein. Andernfalls gelangt man weiter zu Ergebnissen wie Wolski, daß Zinkweiß deckender sei als Bleiweiß; eine ungenügende Unterlage

¹⁾ vgl. Z. ang. Ch. 38, 834 [1925].

für die jetzt wichtige Lösung der Frage, ob Schwefelzinkweiß deckender als Zinkoxydweiß, oder Titanweiß deckender als dieses und jenes.

Von Löwinski, Würth, Sacher, van Deurs wurde zwar auf den Hauptfehler des Verfahrens von Wolski verwiesen, aber kein Versuch gemacht, diesen Gegenstand mit wenigen Worten genetisch zu behandeln, obwohl von Sacher¹⁾ bis auf W. Ostwald²⁾ und V. M. Goldschmidt darüber reiche Literatur vorhanden ist. In der Versuchsanstalt für Maltechnik in München wurde dieser Gegenstand erstmals im Jahre 1908 in einem Aufsatz in der Südd. Malerzeitung genetisch behandelt, und es wurde schon dort auf den Grundfehler verwiesen, zur Bestimmung der Deckfähigkeit von gleichen Gewichten der zu prüfenden Farbstoffe dann auszugehen, wenn es sich nicht um Prüfung von Fabrikationsproben ein und desselben Farbstoffes handelt, sondern um Vergleich zweier chemisch und durch spezifisches Gewicht sowie Lichtbrechungsvermögen stark verschiedener. Zwischenerscheinungen sind das von Sacher besprochene und in der Sitzung erwähnte Stratometer von L. Beck³⁾, das vom Erfinder der Versuchsanstalt zur Prüfung überwiesen wurde; dann der Versuch von E. Ebler zur Aufstellung einer Formel für das molekulare Deckvermögen von Farbstoffen; das dänische Verfahren der Bestimmung der Deckzahl und endlich das Ostwaldsche. Zusammenstellung und Würdigung der im Laufe der Zeit aufgetretenen Verfahren der Bestimmung der Deckfähigkeit und Ausgiebigkeit von Anstrichfarben brachte ich in Lunge-Berl: Chem. Techn. Untersuchungs-Methoden 7. Aufl. IV. Bd. im Abschnitt: Anorg. Farbstoffe: C. Deck- und Lasurvermögen S. 731. Es ist nicht Sache von Diskussionsrednern auf Naturforscherversammlungen, die Literaturnachweise des Vortragenden zu ergänzen, aber erwünscht, das Gegenwartsbild eines Vortragsgegenstandes zu ergänzen. Dies geschah hier nicht in nutzbringendem Grade. Man streifte nur die Frage, ob nach dem Gewichte, oder nach dem Volumen gemessen werden solle. Hier kennzeichnete sich beim Vortragenden und den Rednern Mangel an anstrichtechnischer Anschauung des Prüfungsgegenstandes und das Bestreben, den Naturversuch, hier die sachgemäße Anstrichart, durch einen Kunstversuch zu ersetzen und zur Norm zu erheben. Seit reichlich einem Jahrhundert ergab der sachgemäße Anstrichversuch, daß Zinkweiß weniger deckt als Bleiweiß. Es kann sich also nur mehr darum handeln, mittels genauer Verfahren die Zahlenunterschiede festzustellen, weil die verschiedenen Ausfallmuster bei beiden Farbstoffen gewisse Schwankungen der Werte verursachen werden. Dagegen ist jedes nicht auf das Verfahren des mehrmaligen Anstriches bis zur Erreichung der Deckwirkung gegründete Verfahren verdächtig, unbehelflich zu sein, wenn es das Ergebnis liefert, Zinkweiß sei deckender als Bleiweiß, sobald man unter Zinkweiß das sublimierte Zinkoxyd versteht und nicht Zinksulfidweiß, das höheren Lichtbrechungskoeffizienten besitzt als ersteres (Zinkweiß gegen Luft 2,01; Zinksulfid 2,37; Bleiweiß 2,04; Titansäure [Rutilform] 2,71 nach V. M. Goldschmidt: Die weißen Farben in Natur und Technik: Die Farbe: Nr. 4, Abs. III, 75; 1921).

¹⁾ Farben-Ztg. 13, 474, 509, 541, 581, 582, 1160, 1204, 1238; 14, 47, 86, 93; 15, 2315; 16, 374, 862.

²⁾ Die Lehre von der Deckung in: „Die Farbe“ Nr. 19, Abt. 330 [1921], Nr. 31, Abt. II, 350 [1922].

³⁾ Ch.-Ztg. 32, 958 [1908].

Diese moderne Auffassung des Gegenstandes Bestimmung der Deckfähigkeit kam bei der Besprechung des Vortrages Wolski nicht zum Ausdruck; auch nicht der Umstand, daß die Definition der Deckfähigkeit erst dann Überblick über die besten anzuwendenden Verfahren liefert, wenn nicht nur die theoretischen Grundlagen der Deckwirkung weißer Farbstoffe erschöpft sind, sondern auch der schwarzen. Die Beziehungen der totalen Reflexion oder totalen Absorption zu diesem Problem wurden nicht behandelt. Des anstrichtechnisch einwandfreisten Verfahrens der Bestimmung der Deckfähigkeit weißer und dunkler Farbstoffe, jenes des Übereinanderlegens von Aufstrichen bis zum Eintritt der Deckwirkung, bediente sich das Materialprüfungsamt Großlichterfelde schon im Jahre 1909⁴⁾. Der Arbeitsausschuß für wirtschaftliche Fertigung (Vorsitzender: Prof. Maas, Berlin) hat dieses Verfahren zur Annahme empfohlen. Die Versuchsanstalt in München arbeitet hiernach seit 1908. Hier wird von mit dem Sulfurimeter von Chancel gemessenen gleichen Volumen der zu prüfenden Farbstoffe ausgegangen. Dieses Verfahren liefert das Ergebnis, daß Zinkweiß dem Bleiweiß an Deckfähigkeit unterlegen ist. Es besteht also kein Bedürfnis, ein Verfahren einzuführen, das diese bekannte Tatsache nicht erkennen läßt. In Vortrag und Besprechung kam ferner nicht zum Ausdruck, daß allen Bestimmungen der Deckfähigkeit von Ölbleiweiß die Unvollkommenheit anhaftet, daß die Deckzahl wegen Eintritt der sogenannten Ölversiegelung variabel ist. Vortrag und Besprechung machen daher den Eindruck, in der Zeit der Suche nach Normen für technische Untersuchungsverfahren ein noch in Prüfung befindliches Verfahren nicht wesentlich gefördert zu haben.

Die erwähnte Abhandlung in „Lunge-Berl“ schloß ich mit den Worten: Der gegenwärtige Zustand des Bestehens verschiedener Verfahren der Bestimmung der Deckfähigkeit, die untereinander nur losen Zusammenhang besitzen und ihre Ergebnisse in verschiedenartigen Maßen ausdrücken, kennzeichnet sich als ein vorübergehender. Der Vortrag Wolski und seine Besprechung haben hierzu keine Ergänzung gebracht. [A. 214.]

Über das Tallöl, ein Abfallprodukt der Sulfatcellulosefabrikation.

Von M. DITTMER, Berlin.

(Eingeg. 17. Nov. 1925.)

Das unter dem Namen Tallöl oder schwedisches Harz in den Handel kommende Abfallöl ist schon oft Gegenstand mehr oder weniger umfangreicher Untersuchungen gewesen. Trotzdem ist bis jetzt eine restlos befriedigende Aufklärung seiner Zusammensetzung nicht erfolgt. Es muß dies um so mehr verwundern, als sich z. B. bei der Zollbehandlung des Tallöls mehrfach auf Grund der bestehenden Unklarheiten Schwierigkeiten seiner Einordnung in den Zolltarif ergeben haben, und eine Klärung dieser Fragen ganz allgemein erwünscht sein sollte. Zum Teil mögen diese Verhältnisse eine Erklärung darin finden, daß unsere Kenntnisse über das Harz der Kiefer und Fichte, aus dem das Tallöl im Verlauf des Natronzellstoffprozesses entsteht, noch recht unvollkommen sind, so daß sich etwaige Einwirkungen des Aufschlußverfahrens selbst schwer beurteilen lassen.

Es sei deshalb zunächst darauf hingewiesen, daß sich das Harz des lebenden oder frisch gefällten Holzes, das sogenannte „natürliche Harz“ in seiner Zusammensetzung stark unterscheidet von dem sogenannten „pathologischen

⁴⁾ Ch.-Ztg. 34, 1544 [1910].