

stimmenden Element eine der stärksten Linien betrachtet, während man von dem zuzusetzenden Element auch eine schwächere Linie zum Vergleich wählen kann. Man muß eben dann zur Intensitätsgleichheit entsprechend mehr von dem Vergleichselement zusetzen. Auf jeden Fall sollen die Vergleichslinien recht nahe beieinanderliegen. Natürlich müssen Koinzidenzen der zum Vergleich bestimmten Linien mit anderen Linien, die von dem Präparate emittiert werden können, ausgeschlossen sein. Von v. Hevesy und Böhm ist die Tantalbestimmung auf den Vergleich der  $L_{\beta/2}$  des Erbiums mit der  $L_{\alpha 1}$ -Linie des Tantals gegründet worden, die sich um 7,6 X-Einheiten unterscheiden. Das Schwärzungsverhältnis beträgt hier bei einem äquimolekularen Gemisch von Erbiumtrioxyd und Tantalpentoxyd 4,7. Von den Verfassern ist eine Tabelle geeigneter Vergleichslinienpaare für eine große Anzahl von Elementen zusammengestellt worden. Daß danach das zuzusetzende Element manchmal ein sehr seltenes ist, hat gewisse Vorteile, da

man dann ohne weiteres sicher ist, daß es nicht vorher schon in der Analysesubstanz vorhanden war. Und schließlich braucht das zuzusetzende Präparat gar nicht ganz rein zu sein; man muß eben dann bei allen Aufnahmen nur dasselbe Präparat verwenden, für das man einmal den charakteristischen Schwärzungsfaktor bestimmt hat. In dieser Form dürfte die quantitative Röntgenspektralanalyse zur Bestimmung der mit rein chemischen Mitteln schwer erfaßbaren Elemente noch eine große Zukunft haben.

Als qualitative Analysenmethode wird die Röntgenspektralanalyse heute schon weitgehend angewandt. Die entscheidende Frage nach der Empfindlichkeit des Nachweises findet aus den vorangegangenen Erörterungen ihre Beantwortung: sie kann von Fall zu Fall recht verschieden sein, je nachdem ob die gesuchten Linien Abschwächungen oder Verstärkungen erfahren. Im allgemeinen wird man eine Verunreinigung von 0,1% nachweisen können, gelegentlich mag die Empfindlichkeit bis zu 0,01% gehen. [A. 98.]

## Über die Anwendung von Kolloiden zur Kesselsteinverhütung.

Von E. SAUER und F. FISCHLER.

Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Techn. Hochschule Stuttgart.

(Eingeg. 28. März 1927.)

(Fortsetzung und Schluß aus Nr. 42, S. 1183.)

Zwecks Bestimmung der organischen Substanz in dem ausgefällten Schlamm von Calciumcarbonat wurde nach Beendigung jedes Versuches die Restflüssigkeit filtriert. In dem getrockneten Rückstande wurde der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl bestimmt und auf Prozent Glutin unter Multiplikation mit dem Faktor 6,95 umgerechnet.

Gelatinezusatz . .	0,1%	0,2%	0,4%	0,6%	0,8%
Wasserfr. Glutin .	5,02%	7,21%	6,69%	7,26%	13,34%

Der ausgefällte Schlamm enthält neben Calciumcarbonat also einen nicht geringen Anteil an organischer Substanz, die von dem zugesetzten Kolloid herrührt. Bei 98° setzt die Ausfällung des Bicarbonats schon nach kurzer Zeit, bei den Gelatinegehalten 0,1 und 0,2% unmittelbar bei Versuchsbeginn ein und hat in allen Fällen schon nach 1½ Stunden den Endwert erreicht; der zeitliche Verlauf der Spaltung des Bicarbonats wird also bei hohen Temperaturen durch Gelatine kaum noch beeinflusst, dagegen ist die prozentuale Resthärte immer noch eine sehr beträchtliche; sie bleibt hinter der bei 70° für alle Gelatinezusätze erhaltenen kaum zurück.

### IV. Einfluß von hydrophilen Kolloiden auf die thermische Enthärtung bei erhöhtem Druck.

Als Versuchskessel diente ein schmiedeeiserner Autoklav von 5 l Inhalt; außer den üblichen Armaturen war ein Probeentnahmerohr mit Abschlußventil vorhanden, das bis nahe zum Boden des Autoklaven hinabreichte. Letzteres wurde mit einem absteigenden Kühler verbunden, um bei der Probeentnahme Verluste durch Verdampfen zu verhindern. Die Versuchslösungen wurden ohne Benutzung eines Einsatzgefäßes direkt in den Autoklaven eingefüllt. Die Beobachtung und Innentemperatur geschah gleichzeitig mit dem Manometer und dem Thermometer. Die den Dampftemperaturen entsprechenden Dampfdrucke wurden den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen. Zunächst wurden Proben von calciumbicarbonathaltigem Wasser ohne Kolloidzusatz unter 1, 5 und 10 Atmosphären erhitzt; der Endpunkt der Enthärtung war in allen Fällen schon bei Einstellung der Versuchstemperatur erreicht, und zwar bei Werten

von 1,7–2,8 Härtegraden. Die Differenzen rühren daher, daß bei den im oben beschriebenen Autoklaven ausgeführten Versuchen das entweichende Kohlendioxyd teilweise unter Druck im Autoklaven zurückbleibt und das Gleichgewicht beeinflusst.

### 1. Versuchsreihe 7.

Verhalten von Calciumbicarbonatlösungen unter Zusatz von Dextrin bei 1 und 10 Atmosphären Überdruck.

Bei 0,1 und 0,4% Dextrinzusatz zeigten die entnommenen Proben der Lösung trübes Aussehen und graue Farbe, nach zweimaligem Filtrieren erhielt man eine klare Flüssigkeit. Die Titration mit Methylorange bereitete keine Schwierigkeit. Auf dem Boden des Autoklaven fand sich nach Entleeren eine dünne, festgebrannte Schicht, die zur Hauptsache aus Calciumcarbonat bestand.

In Abb. 14 ist auf der Abszissenaxe die Zeit vom Beginn des Erwärmens an aufgetragen, der eigentliche Versuchsbeginn ist durch eine Senkrechte (gestrichelt) gekennzeichnet. Das Bild ist hier ein wesentlich anderes als bei den früheren Versuchen, der Endwert der Enthärtung ist im allgemeinen schon bei Einstellung des Versuchsdrucks erreicht, eine weitere Abnahme des Kalkgehalts findet nicht mehr statt, so daß die Kurven als Parallele zur Abszissenachse verlaufen.

Die Proben bei 0,8% Dextrinzusatz waren karamelfarben mit einem braunschwarzen geringen Niederschlag. Das Filtrat zeigte ein bräunliches, aber klares Aussehen. Die Titration mit Methylorange war nur unter Zuhilfenahme von Vergleichslösungen möglich, da die Zugabe des Indikators grünliche Mischfarben erzeugte. Zur Kontrolle des Endwertes wurde, um ein einwandfreies Resultat zu erhalten, nach dem Erkaltenlassen des Autoklaven in je zwei filtrierten Proben von 100 ccm das Calcium als Oxalat gefällt und nach Abfiltrieren und Auswaschen die freigemachte Oxalsäure mit Kaliumpermanganat in bekannter Weise bestimmt.

In einem 1,4 l fassenden kupfernen Autoklaven wurden als Kontrollversuche je eine 0,1-, 0,4- und

0,8%-Dextrinlösung in destilliertem Wasser auf 1 Atm. Druck gehalten. Die in gleichen Zeitabständen wie beim entsprechenden Hauptversuch entnommenen 100-ccm-Proben zeigten mit Methylorange als Indikator bei Zusatz geringster Mengen von  $n/10$  Salzsäure sogleich einen Farbumschlag nach Rot. Ein gleiches Ergebnis lieferten weitere Versuche bei Drucken bis zu zehn Atmosphären, woraus geschlossen werden darf, daß die Titration mit  $n/10$  Salzsäure und Methylorange durch Zusätze von 0,1 bis 0,8% Dextrin in ihrer Zuverlässigkeit nicht beeinträchtigt wird.

Bei höheren Drucken ist der Verlauf der Enthärtung nicht wesentlich verschieden von dem soeben beschriebenen. Als Beispiel ist noch das Verhalten bei zehn Atmosphären Überdruck in Abb. 15 wiedergegeben.

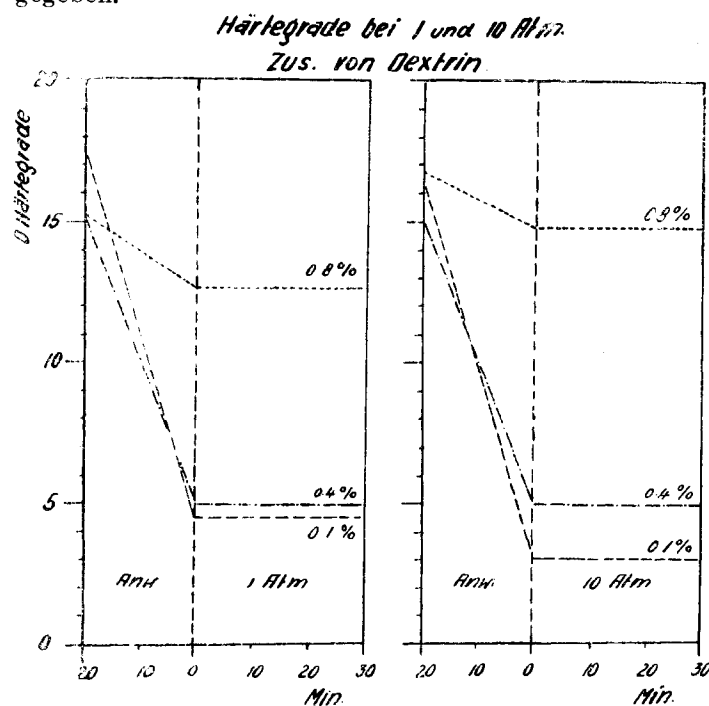


Abb. 14 und 15.

Die Titration bei hohem Dextringehalt (0,8%) wird noch unsicherer, so daß hier der Calciumgehalt regelmäßig durch Oxalatfällung bestimmt wurde.

Die Einwirkung von mäßigen Dextrin-Zusätzen auf den Zerfall des Bicarbonats ist also eine recht geringe, bei einem höherprozentualen Gehalt an Dextrin wird dagegen eine beträchtliche Menge des vorhandenen Calciums in Lösung gehalten, gleichzeitig ist eine starke Veränderung des Dextrins selbst zu beobachten, die Lösung nimmt eine dunkelbraune Farbe an, läßt einen deutlichen Karamelgeruch erkennen und reduziert Fehlingsche Lösung leicht schon in der Kälte. Noch stärker ausgeprägte Erscheinungen dieser Art traten bei den folgenden Versuchen mit Gelatine und Agar zu Tage und wurden hier näher untersucht.

Dem Dextrin in seinem Verhalten recht ähnlich erwies sich das Gummi arabicum; übereinstimmend mit den früheren Versuchen ist seine Wirksamkeit jedoch noch geringer.

## 2. Versuchsreihe 8.

Verhalten von Calciumbicarbonatlösungen unter Zusatz von Gelatine bei 1 und 10 Atmosphären Überdruck.

Der Wassergehalt der angewandten Gelatine betrug 15,38%, der an CaO 1,109% in der lufttrocknen Substanz. Die Ermittlung des letzteren war notwendig

im Hinblick auf die später erforderlichen Calciumbestimmungen in den Versuchslösungen.

Bei 1 Atm. Überdruck wurden Fällungsversuche mit 0,1%, bei 10 Atm. mit 0,1 und 0,2% Gelatinezusatz vorgenommen.

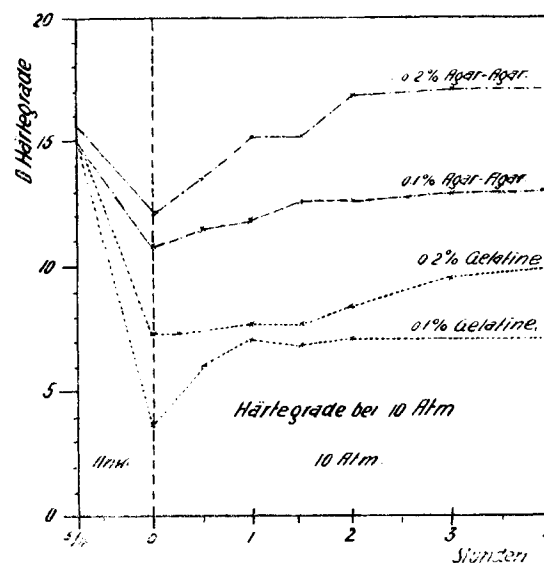


Abb. 16.

Die dem Autoklaven entnommenen Proben zeigten eine trübgraue Farbe, die Filtrate waren wasserhell und reagierten gegen Lackmus neutral. Der Niederschlag bildete einen feinen grauen bis braunen Schlamm, der von den Wandungen des Autoklaven her etwas Eisen aufgenommen hatte.

Der Calciumgehalt in den Proben wurde nach Eindampfen und Glühen in der Platinschale in der oben angegebenen Weise bestimmt.

Bei 1 Atm. Überdruck wird die Enthärtung merklich beeinträchtigt. Die Carbonathärte beträgt bei Einstellung des Versuchsdrucks noch 10 Härtegrade, zwei Stunden später entspricht der Calciumgehalt immer noch 7,5 Härtegraden.

Bei 10 Atm. zeigte sich ein höchst überraschendes Bild, der Calciumgehalt der Versuchsflüssigkeit geht bei Versuchsbeginn zunächst stark zurück, nämlich von 15,1 auf 3,8 bzw. 7,4 Härtegrade und steigt nachher wieder beträchtlich an, so daß die Endwerte 7,2 bzw. 9,9 Härtegrade betragen (s. Abb. 16).

Das ausgeschiedene Calciumcarbonat war also zu einem beträchtlichen Anteil wieder in Lösung gegangen. Es erschien ausgeschlossen, daß dies in Form von Bicarbonat geschehen war, denn außer dem anfänglich ausgetriebenen Kohlendioxyd, das allerdings zum Teil noch im freien Raum des Autoklaven zurückblieb, stand solches für die Bicarbonatbildung nicht zur Verfügung. Um über diesen Punkt Gewißheit zu erlangen, wurde nach Beendigung der Versuche jeweils ein größeres Quantum der klarfiltrierten calciumhaltigen Lösung zur Trockne gedampft und auf einen Gehalt an Kohlendioxyd geprüft. Sowohl bei qualitativer als auch bei eingehender quantitativer Untersuchung nach Fresenius-Classen konnte Kohlendioxyd nicht oder nur in geringen Spuren gefunden werden. Das Calcium muß also in Form irgendwelcher anderer löslicher Verbindungen vorhanden sein. Es bilden sich jedenfalls bei fortschreitendem Abbau der Gelatine Produkte schwachsaurer Natur, die das ausgefällte Calciumcarbonat unter Abspaltung von Kohlendioxyd wieder in Lösung bringen; zu denken ist hier in erster Linie an Aminosäuren, die bekanntlich aus Gelatine auch durch

Druckbehandlung mit Erdalkalien als Reaktionsprodukte entstehen.

### 3. Versuchsreihe 9.

#### Verhalten von Calciumbicarbonatlösungen unter Zusatz von Agar bei erhöhtem Druck.

Nur ganz kurz soll weiter noch die Einwirkung von Agar erwähnt werden, da hier ein überraschend hoher Restgehalt an Calcium festgestellt wurde. Unter einem Dampfdruck von 10 Atm. verliert eine Calciumbicarbonatlösung von ca. 15 Härtegraden bei Zusatz von 0,1 bzw. 0,2% Agar zu Versuchsbeginn zunächst einen Teil ihres Calciumgehaltes; dann steigt dieser wieder stark an und erreicht nach zwei Stunden einen annähernd konstanten Höchstwert, der für 0,1% Agar-Zusatz bei 12,9, für 0,2% bei 17,1 Härtegraden liegt.

Befremdlich erscheint letzterer Befund; der Calciumgehalt nach Beendigung des Versuchs ist höher als der zu Anfang vorhandene. Dieser Widerspruch erklärt sich damit, daß durch die Probeentnahmen das Gesamtvolumen der Versuchsflüssigkeit verkleinert wird. Das anfänglich ausgefällte Calciumcarbonat löst sich wieder vollständig auf, wobei jetzt ein kleineres Flüssigkeitsvolumen zur Verfügung steht, so daß nunmehr eine höhere Konzentration als die ursprüngliche erreicht wird.

Im Laufe der Versuchsdauer färbt sich die Lösung nach und nach immer dunkler, sie durchläuft alle Farbtöne von hellweinrot bis tief schwarzbraun, was auf einen fortschreitenden Abbau des Kolloids schließen läßt. Auch bei einem wesentlich höheren Calciumgehalt, nämlich bei 25 Härtegraden, unterdrückt ein Gehalt von 0,2% Agar die Abscheidung von Calciumcarbonat nicht nur quantitativ, sondern vermag solches nach eingetretener Ausfällung wieder in Lösung zu bringen. Die Ursache ist in gleicher Richtung zu suchen wie bei der Gelatine, nur daß natürlich die Abbauprodukte des Agar, die das Calciumcarbonat in lösliche Verbindungen überführen, anderer Natur sind als die der Gelatine.

### 4. Versuchsreihe 10.

#### Verhalten von Calciumbicarbonatlösungen bei Anwesenheit von Tannin.

Gerbstoffhaltige Extrakte bilden den wesentlichen Anteil zahlreicher Kesselsteingegenmittel; daher wurde als Vertreter dieser Stoffklasse das Tannin zu den vorliegenden Versuchen herangezogen.

Der Aschegehalt des angewandten Tanninpräparats betrug nur 0,059%, der bei den nachfolgenden CaO-Bestimmungen keine Berücksichtigung fand. Der Hauptbestandteil des Tannins ist nach E. Fischer und K. Freudenberg<sup>10)</sup> eine Pentadigalloylglucose, d. h. eine Glucose, deren 5 OH-Gruppen durch Digallussäure ersetzt sind. Bei der Hydrolyse erhält man Gallussäure und Glucose. Die Tanninlösung reagiert sauer. 100 ccm einer 0,2%igen Lösung verbrauchten zur Neutralisation 0,6 ccm n/10 NaOH. Es bestand also die Möglichkeit, daß eine Umsetzung zwischen Tannin und Calciumbicarbonat bzw. Carbonat, eine Auflösung des letzteren durch Tannin eintritt. Wir stellten zunächst fest, welchen Einfluß das Tannin auf eine Calciumbicarbonatlösung bei Zimmertemperatur ausübt. Zu diesem Zweck wurde 1 l Calciumbicarbonatlösung von 25,5 H.G. bereitet und bei 20° mit 0,2% Tannin versetzt. Die

Lösung bildete auf ihrer Oberfläche eine Haut, die sich beim Umrühren wieder löste. 100 ccm der angesetzten Probe verbrauchten zur Neutralisation 8,4 ccm n/10 Salzsäure = 23,5 Härtegrade. Nach einstündigem Stehen ergab sich wiederum der gleiche Salzsäureverbrauch. Der Zusatz von 0,2% Tannin bindet also bei gewöhnlicher Temperatur nur einen sehr kleinen Teil von Calciumion.

Die analytische Verfolgung des Enthärtungsvorganges bietet beim Tannin beträchtliche Hindernisse. Es entstehen äußerst feinkörnige Niederschläge, die auf gewöhnlichen Filtern nicht zurückgehalten werden können. Die Anwendung von Membranfiltern nach Zsigmondy bewährte sich hier vortrefflich und half über diese Schwierigkeit hinweg.

Die in Abb. 17 wiedergegebenen Versuche wurden bei 10 Atm. Überdruck durchgeführt, und zwar mit wesentlich geringeren Zusätzen an Tannin als bei den übrigen Kolloiden angewandt waren.

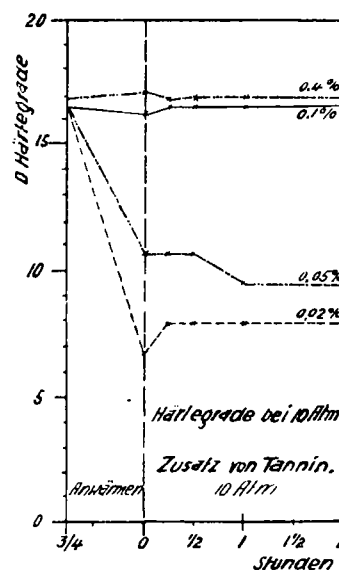


Abb. 17.

Die filtrierten Proben sind völlig klar und je nach dem Zeitpunkt der Probeentnahme von dunkelbrauner, goldgelber bis weinroter Färbung. Gegen Lackmus, Methylorange und Phenolphthalein reagieren dieselben neutral. Der schwarze Filterrückstand ist teilweise in konzentrierter Salzsäure löslich. Die Versuche lehren, daß schon ein Gehalt von 0,02% Tannin einen wesentlichen Anteil des vorhandenen Calciums in Lösung hält, bei 0,1% ist diese Wirkung quantitativ. Daß hier eine überwiegend chemische Wirkung vorliegt, zeigt wieder die Anwesenheit von Carbonat, die wie oben nachgewiesen wurde.

Beim Erhitzen von Tannin mit Erdalkalien auf 3 Atm. im Autoklaven erhält man größere Mengen von Gallussäure in Form der betreffenden Salze<sup>11)</sup>. Einen gleichen Vorgang kann man bei den vorstehenden Versuchen annehmen, indem die aus Tannin zunächst abgespaltene Gallussäure aus Calciumcarbonaten Kohlensäure in Freiheit setzt und Calcium-Gallat bildet, welches in Wasser hinreichend löslich ist. Zur vollständigen Unterdrückung der Calciumcarbonat-Ausfällung ist eine bestimmte Mindestmenge an Tannin erforderlich, die natürlich bei höheren Härtegraden auch entsprechend zu vermehren ist.

Während hierfür bei 16 Härtegraden ein Zusatz von 0,1% Tannin genügt, müssen zur Erreichung des gleichen Zwecks bei 25 Härtegraden 0,2% davon zugefügt werden.

Jedenfalls geht aus vorstehenden Versuchen einwandfrei hervor, daß bei vorhandener Carbonathärte durch Zusatz von Tannin die Ausfällung von Calciumcarbonat gänzlich verhindert werden kann, wenn hinreichende Mengen von Tannin angewandt wurden; ist die zugefügte Menge des letzteren nicht genügend, so wird ein Teil des anfänglich vorhandenen Calciumbicarbonats als Carbonat ausfallen, der Niederschlag

<sup>10)</sup> E. Fischer u. K. Freudenberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 915 [1912].

<sup>11)</sup> D. R. P. 319 081 der Nitritfabrik A.-G.

besitzt teilweise kolloiden Charakter und setzt sich daher nicht in Form eines festen Belags an den Wänden des Gefäßes an; er bleibt vielmehr als feiner Schlamm im Wasser suspendiert oder sammelt sich in loser Form am Boden des Gefäßes an.

#### V. Zusammenfassung.

1. Der Zusatz von hydrophilen Kolloiden, besonders solcher, die eine Schutzwirkung auf unbeständige Sole ausüben, beeinflusst in starkem Maße den Verlauf der thermischen Enthärtung bicarbonathaltiger Wässer. Die zu den Versuchen herangezogenen Stoffe, wie Gelatine, Gummi arabicum, Agar-Agar, Dextrin, Tannin, machen ihre Schutzwirkung dahin geltend, daß sie je nach ihrer Natur die Bildung evtl. das Wachstum der Kristallisationskeime von Calciumcarbonat mehr oder weniger stark hemmen und so die Ausfällung desselben verzögern.

In allgemeinen wird zu Beginn des Versuchs die Abscheidung von Calciumcarbonat ganz unterdrückt; hat dieselbe jedoch einmal eingesetzt, dann schreitet sie verhältnismäßig schnell fort. Der Endwert wird bei wesentlich höheren Härten und nach Verlauf längerer Zeiträume erreicht als ohne Kolloidzusatz. Bei höheren Temperaturen ist die hemmende Wirkung der Kolloide naturgemäß geringer.

Von den einzelnen Kolloiden zeigt Gummi arabicum den schwächsten Einfluß, während Dextrin und noch mehr Gelatine und Agar die Ausfällung des Calciumcarbonats ganz beträchtlich verzögern.

2. Bei Bicarbonatlösungen ohne Zusatz von Kolloiden tritt unter Anwendung von erhöhtem Druck im Autoklaven der konstant bleibende Endpunkt der Enthärtung schon in dem Augenblick ein, wo die gewünschte Versuchstemperatur erreicht wird.

Der Einfluß der zugesetzten Schutzkolloide ist stark beeinträchtigt; die kolloidchemische Wirkung äußert sich jedoch noch darin, daß die ausgefällten Nieder-

schläge äußerst feinkörnig sind und sich nicht als fester Belag sondern als lockerer Schlamm absetzen.

Dagegen tritt eine chemische Wirkung einzelner dieser Stoffe oder ihrer Abbauprodukte in den Vordergrund.

a) Bei einem Gehalt von 0,8% Dextrin läßt sich im Autoklaven eine weitgehende Hydrolyse des Kolloids feststellen, dessen Abbauprodukte mit dem Ca-Ion dunkel gefärbte, wasserlösliche Verbindungen bilden, die 80 bis 85% des ursprünglichen CaO-Gehaltes an der Ausfällung verhindern. Die Entstehung von festem Kesselstein wird stark zurückgedrängt.

b) Bei Gelatine vollzieht sich bei erhöhtem Druck ein energischer Abbau, und die Bildung von wasserlöslichen Calciumverbindungen der Spaltungsprodukte nimmt im Lauf des vierstündigen Druckversuchs dauernd zu.

Beim Eindampfen der filtrierten Lösungen und Analysieren des Rückstandes zeigte sich nämlich, daß hier das Calcium nicht in Form des Carbonates vorliegt, da Kohlensäure gar nicht oder nur in Spuren, Ca<sup>++</sup> dagegen in beträchtlichen Mengen nachweisbar war.

c) Der Einfluß des Agar-Agars ist bei 10 Atm. bedeutend stärker als der der vorerwähnten Stoffe. Ein 0,2%iger Zusatz vermag die Gesamtmenge des Calciums in wasserlösliche Verbindungen überzuführen; ebenso wie bei Gelatine ist hier Carbonat nicht mehr anwesend.

d) Das Tannin geht in seiner Wirkung in dieser Richtung am weitesten, bei einem Druck von 10 Atm. vermag schon ein Zusatz von 0,1% die Ausfällung des Calciumcarbonats vollständig zu unterdrücken. Auch hier liegt eine chemische Umsetzung der Abbauprodukte mit Calciumcarbonat vor.

Bei einer praktischen Anwendung der genannten Kolloide ist als erschwerendes Moment die Verunreinigung des Kesselwassers durch die Abbauprodukte dieser Stoffe in Betracht zu ziehen. [A. 44.]

## Neuere Ansichten über die Vorgänge bei der Trocknung fester Öle.

Von Prof. JOHANNES SCHEIBER.

Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

(Eingeg. 24. Oktober 1927.)

Die übliche Auffassung des Trockenprozesses bei fetten Ölen geht dahin, daß die ursprünglich praktisch homogenen flüssigen Produkte infolge primär einsetzender chemischer Reaktion Veränderungen erfahren, in deren Verlauf sie mehr oder weniger schnell den Charakter kolloidaler Systeme erlangen. Von einer bestimmten Phase dieser Umwandlung an werden deshalb auch kolloidale Vorgänge erfolgen können, als deren typisches Ergebnis der sogenannte „Film“ anzusehen ist. Der große Vorteil dieser Betrachtungsweise liegt vor allem darin, daß das bekanntlich recht abgestufte Trockenvermögen der einzelnen Öle eine zwanglose Erklärung erfährt. Denn wenn die für tatsächliche Filmbildung vorauszusetzende kolloidale Beschaffenheit des vorher mindestens unzureichend dispersen Öls nur über den Umweg der geeigneten chemischen Veränderung erzielt werden kann, so muß natürlich die spezielle Reaktionsfähigkeit der jeweils vorliegenden Glyceride eine direkt maßgebende Rolle spielen.

In neuester Zeit<sup>1)</sup> wird nun die Meinung verfochten, daß die fetten Öle die für eintretende Filmbildung not-

wendige kolloidale Beschaffenheit gleich von vornherein besitzen. Damit wird die besondere chemische Natur der einzelnen Öle als maßgebender Faktor weitgehend ausgeschaltet, wenngleich ihr insofern ein Einfluß nachträglich zugeschrieben wird, als die eigentliche Verfestigung des in primärer Phase gebildeten Filmes das Ergebnis entsprechender chemischer Veränderungen sein soll<sup>2)</sup>.

Es bietet große Schwierigkeiten, die größere Berechtigung der einen oder anderen Auffassung zu beweisen. Da schon die Natur der bei der älteren Anschauung vorausgesetzten chemischen Primärprozesse stark umstritten ist, kann eine sichere Entscheidung über die kolloiden Vorgänge erst recht kaum erwartet werden. Man kann deshalb eigentlich nur indirekt und unter Berufung auf Analogien einwandfreier Art zum Ziele gelangen.

Wenn nun im folgenden dieser Versuch unternommen wird, so muß gleich von vornherein betont werden, daß trotz des Bestrebens größter Objektivität doch subjektive Auffassungen kaum vermeidbar sind, da die

[1926]; Kolloid-Ztschr. 40, 334 [1926]; A. V. Blom, Ztschr. angew. Chem. 40, 146 [1927]; Farbe und Lack 1927, 284.

<sup>2)</sup> A. V. Blom, Ztschr. angew. Chem. 40, 147 [1927].

<sup>1)</sup> L. Auer, Farben-Ztg. 31, 1240 [1925/26]; 32, 1729, 1790 [1926/27]; Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 33, 216