

## Beitrag zur Chemie des Leinölstandöles und zur Verdickung von Zinkweißanreibungen mit Leinölstandöl.

Von Dr.-Ing. HANS KURZ, Wien.

(Eingeg. 13. März 1935.)

Aus dem chem. Laboratorium der Druckerei für Wertpapiere der Österr. Nationalbank.

Trotzdem über das Leinölstandöl schon ziemlich viel gearbeitet wurde, liegen an exakten Arbeiten nur sehr wenige vor. Die älteren Untersuchungen brachten nur die Veränderungen der Kennzahlen des Leinöles mit der Dauer und dem Grad des Erhitzens, was aber über die Art des dabei stattfindenden chemischen Vorganges nichts aussagt. Auffällig war dabei vor allem das Sinken der Jodzahl und das Steigen der Viscosität. Die Abnahme der Jodzahl führte *Fahrion*<sup>1)</sup> zur Annahme einer Polymerisation der mehrfach ungesättigten Säuren des Leinöles, die durch die Arbeiten *Marcussons* sichergestellt wurde. Die Erhöhung der Viscosität beim Standölkochen brachte *Wolff*<sup>2)</sup> zur Annahme einer kolloiden Reaktion, die jedoch durch seine Arbeiten keineswegs bewiesen werden konnte. Ebenso versuchten zahlreiche andere Bearbeiter die Kolloidnatur des Standöles nachzuweisen, jedoch ist dies mit experimentellen Mitteln bisher niemals gelungen.

Wohl die einzige exakte kolloidchemische Bearbeitung dieses Gebietes durch *Freundlich* und *Albu*<sup>3)</sup> ergab, daß sämtliche Methoden zum Nachweis kolloider Natur bei gekochtem Leinöl versagen.

Nun glaubt neuerdings *Lins*<sup>4)</sup> einen Beweis für die Kolloidnatur des Leinölstandöles erbracht zu haben, indem er durch Ultrafiltration zwei Fraktionen erhalten konnte, und nennt diese Methode zum Nachweis der Kolloidnatur eine exakte. Das kann aber nicht unwidersprochen bleiben. Denn einerseits gibt *Lins* selbst an, daß bei Verwendung von 50 cm<sup>3</sup> der von ihm benützten Lösung von Standöl in Terpentinersatz eine Verstopfung des Ultrafilters eintritt. Dies ist aber bestimmt auch schon der Fall, wenn er nur 10 cm<sup>3</sup> zur Ultrafiltration verwendet, wodurch das Filter zu einer semipermeablen Membran werden kann, die eine Zerlegung auch dann bewirkt, wenn es sich nicht um Teilchen kolloider Größenordnung handelt. Andererseits hat *Lins* die erhaltenen Fraktionen weder physikalisch noch kolloidchemisch charakterisiert. Es ist also in keiner Weise ersichtlich, wieso die Methode der Ultrafiltration exakt sein soll; sie bewirkt eine ebenso willkürliche Zerlegung, wie eine solche etwa die Trennung eines Gemisches mehrerer Flüssigkeiten durch Destillation in zwei willkürliche Fraktionen darstellt.

Auch der von *Lins* gebrachte Vergleich der guten Dispergierfähigkeit von Standöl und Gummi-arabicum-Lösungen für Pigmente gegenüber der schlechten Dispergierfähigkeit von Leinöl und Glycerin vermag keinen Anhaltspunkt für kolloide Eigenschaften des Standöles zu geben. Die Dispergierfähigkeit eines flüssigen Mediums ist neben dessen Viscosität durch seine chemischen Eigenschaften und seine Oberflächenspannung bedingt. Vom Glycerin wird wegen seiner hohen Oberflächenspannung, die fast der des Wassers gleichkommt, keine besondere Dispergierfähigkeit erwartet werden dürfen; beim Leinöl, dessen Viscosität sehr gering ist und etwa den 20. Teil der Viscosität von wasserfreiem Glycerin beträgt, wird die Dispergierfähigkeit, wie *Droste*<sup>5)</sup> gezeigt hat, durch Zusatz von Leinölfettsäuren, welche die Grenzflächenspannung bedeutend herabsetzen (s. *Gardner-Scheifele*, Untersuchungsmethoden, 1929), außerordentlich gesteigert.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 5, 172 [1892].

<sup>2)</sup> Diese Ztschr. 37, 729 [1924].

<sup>3)</sup> Diese Ztschr. 44, 56 [1931].

<sup>4)</sup> Diese Ztschr. 47, 564 [1934].

<sup>5)</sup> Farben-Ztg. 39, 469 [1934].

Auch die von *Krumbhaar*<sup>6)</sup> gefundene Tatsache, daß säurefreies Leinöl beim Erhitzen auf 280° unter solchen Bedingungen, wo die entstehenden Säuren beseitigt werden, in 3—4 h fest wird, beweist nichts für die Kolloidnatur des Standöles. Es ist wohl richtig, daß die entstehenden Säuren als Lösungsmittel wirken, doch nicht in der Art eines Peptisators, wie die Anhänger der Kolloidauffassung meinen, da deren Entfernung aus Standölen, wie gezeigt werden wird, keine Gelatinierung bewirkt, was *Krumbhaar* zeigen wollte, sondern sie mildern als Lösungsmittel die sonst wohl auftretenden pyrogenen Reaktionen, die bei so hochmolekularen Körpern und so hohen Temperaturen zu erwarten sind. Der Reaktionsverlauf wäre demnach bei Gegenwart eines Lösungsmittels ein anderer als bei Abwesenheit eines solchen, eine Tatsache, die nichts Befremdendes hat, da sie bei typisch nichtkolloiden Reaktionen sehr häufig ist. Gegen die Auffassung von sauer peptisierbaren Aggregaten im Standöl spricht auch die Tatsache, daß das „Gerinnen“ des Holzöles beim Erhitzen durch Naphthalin verhindert wird. Auch dieses verhüttet als Lösungsmittel den Eintritt pyrogener Reaktionen, die eine Gelatinierung vortäuschen.

Bei den Standölen und den daraus isolierbaren Produkten handelt es sich zunächst immer um hochviscose Flüssigkeiten, aus denen sich die letzten Reste von Lösungsmitteln selbst bei langdauerndem Erhitzen und Einwirkung von Vakuum nicht vollständig entfernen lassen. Deshalb ergeben Molekulargewichtsbestimmungen keine zuverlässigen Werte, da diese Lösungsmittelreste Siedepunkterhöhungen zu niedrig, Gefrierpunktsdepressionen zu hoch ausfallen lassen. Dies trifft auch bei den ursprünglichen Standölen zu, da diese von der Herstellung her noch flüchtige Zersetzungprodukte enthalten, die sich nicht restlos entfernen lassen. Darauf dürften wohl die Schwankungen in der Molekulgrößenbestimmung von Standölen zurückzuführen sein, auf welche insbesondere *Wilborn* und *Kittler*<sup>7)</sup> hingewiesen haben.

*Wolff* weist darauf hin, daß schon geringe Mengen kolloider Produkte die erheblichsten Zustandsänderungen in kolloiden Systemen bewirken<sup>8)</sup>, und führt als Beispiel Gelatine an, die bekanntlich schon in 1%iger wäßriger Lösung gelatiniert. Analoge Verhältnisse sollen nach seiner Meinung die Eigenschaften des Standöles bestimmen. Dagegen ist aber zu bemerken, daß einerseits ein kolloider Stoff im Standöl weder gefaßt noch überhaupt experimentell nachgewiesen werden konnte, andererseits, daß Standöl zwar hochviscos ist, aber auch bei noch so langem Aufbewahren unter Luftabschluß nicht gelatiniert, während kolloide Lösungen, die überhaupt zum Gelatinieren neigen, allmählich unter Durchschreitung eines viscosen Zustandes aus dem Sol in den Gelzustand übergehen. Hohe Viscosität ist aber durchaus nicht mit kolloidem Charakter verknüpft. Es sei nur daran erinnert, daß Glycerin beim Abkühlen sehr hochviscos wird, ohne zu kristallisieren, da geringe Mengen von Verunreinigungen, z. B. Wasser, die Kristallisation verhindern. Auch viele andere hydroxylhaltige Körper und andere Stoffe haben geringe Kristallisationsneigung und gehen unterhalb ihres Schmelzpunktes in eine viscose Form über, die oft spontan kristallisiert, oft aber äußerst stabil ist. Es sei erinnert an geschmolzenen Rohrzucker oder an Glas,

<sup>6)</sup> Chemiker-Ztg. 40, 937 [1916].

<sup>7)</sup> Farben-Ztg. 34, 2942 [1929].

<sup>8)</sup> Diese Ztschr. 37, 729 [1924].

Stoffe, die in ihrer viscosen Form als amorph, nicht aber als kolloid anzusprechen sind.

Wenn auch, wie oben erwähnt, Polymerisation beim Standölkochen durch die Arbeiten von *Marcusson* sichergestellt ist, so ist doch die Art der chemischen Veränderung des Leinöls beim Kochen durchaus nicht restlos aufgeklärt. Alle Versuche, kolloide Eigenschaften beim Standöl nachzuweisen, sind mißlungen. Die vorliegende Arbeit soll den Einfluß der freien Säuren, eines niedrig- und eines hochviscosen Anteils auf die Eigenschaften des Standöles und auf sein Verhalten gegenüber Pigmenten aufklären. In Verbindung mit den *Freundlichschen* ultramikroskopischen Untersuchungen wird der Beweis erbracht, daß von einer Kolloidnatur bei Leinölstandöl keine Rede sein kann.

Für die Versuche wurde ein Leinölstandöl (Lithographenfirmis) mit folgenden Kennzahlen verwendet:

S. Z. ....	17,5
D bei 20/20 .....	0,9663
$\eta$ bei 20° .....	75,0

Durch dreimaliges Ausschütteln mit der gleichen Menge Aceton wurde das Standöl in zwei Fraktionen zerlegt. Aus jeder Fraktion wurde die Hauptmenge des Acetons im siedenden Wasserbad abdestilliert, der Rest durch Erhitzen im Ölbad auf 200° unter Durchleiten von Kohlensäure vertrieben.

Extrakt:

S. Z. ....	38,2
D 20/20 .....	0,9495
$\eta$ bei 20° .....	4,7

Extrahiertes Öl:

S. Z. ....	9,2
D 20/20 .....	0,9720
$\eta$ bei 20° .....	213,0

Die Menge des Acetonlöslichen betrug 27%. 10,0 g Standöl wurden mit Aceton in einem Meßzylinder auf 50 cm<sup>3</sup> aufgefüllt und so lange geschüttelt, bis eine gleichmäßige Emulsion entstanden war. Nach vollständigem Klären der Schichten wurden von der Lösung 25 cm<sup>3</sup> abpipettiert; daraus wurde wie oben das Aceton vertrieben. Das Volum der Ölschicht betrug nach der Trennung 12,5 cm<sup>3</sup>. Es wird also vom Öl eine nicht unbeträchtliche Menge von Aceton aufgenommen. Daher ist eine vollständige Trennung von Acetonlöslichem und -unlöslichem nicht zu erwarten. Dies zeigt sich auch daran, daß konzentriertere Acetonlösungen, wie beim ersten Versuch, sich beim Zufügen von weiterem Aceton unter Ausscheidung von Öl trüben. Es ist also zunächst nicht recht ersichtlich, was durch die Trennung mit Aceton erreicht wird.

Es wurde nunmehr versucht, die Säuren aus dem Standöl zu entfernen.

68 g Standöl wurden mit 200 cm<sup>3</sup> Petroläther gelöst und mit der Lösung von 1 g KOH in 100 g 50%igem Alkohol ausgeschüttelt. Hierauf wurde zur Entfernung der gebildeten Kaliseifen zweimal mit je 80 g 50%igem Alkohol gewaschen. Die Petrolätherlösung ist nunmehr frei von Kaliseifen. Aus ihr wurde das Lösungsmittel wie oben vertrieben. Es bleibt ein Öl von:

S. Z. ....	3,3
$\eta$ bei 20° .....	938,0

52 g Standöl wurden wie vorher mit 1 g KOH behandelt. Man erhält ein Öl von:

S. Z. ....	0
$\eta$ bei 20° .....	1763,0

Die Viscosität des Standöles ist also vom Gehalt an freien Säuren ungemein abhängig. Um zu prüfen, ob eine weitere Erhöhung des Säuregehaltes dementsprechend die Viscosität des Standöles erniedrigt, wurde zu dem ursprünglichen Öl so viel von der extrahierten Säure zugesetzt, daß die S. Z. um 50% erhöht wird, das sind 4,3%. Es tritt eine Erniedrigung der Viscosität auf  $\eta$  (bei 20°): 49,9 ein.

Nach diesem Ergebnis war zu untersuchen, ob die niedrige Viscosität des Acetonextraktes vielleicht nur auf die relative Anreicherung an Säure zurückzuführen ist.

63,5 g Acetonextrakt wurden wie vorher mit 3,0 g KOH behandelt. Das Öl zeigt dann:

S. Z. ....	3,5
$\eta$ bei 20° .....	5,7

54,5 g des mit Aceton extrahierten Öles wurden mit 1,0 g KOH behandelt: das Öl zeigt:

$\eta$ bei 20° .....	4555,0
----------------------	--------

Damit ist dargetan, daß durch die Behandlung mit Aceton das Standöl in zwei deutlich unterschiedene Fraktionen zerlegt wird. Die eine Fraktion in einer Menge von 27% ist dünnflüssig und enthält relativ viel freie Säure, die deren Viscosität jedoch wenig beeinflußt. Die Hauptfraktion von 73% ist hochviscos und wird durch die in ihr enthaltene geringe Menge an Säure (etwa 4,6%) in ihrer Viscosität ungemein stark beeinflußt. Im Verhältnis dazu hat der dünnflüssige Anteil nur einen verschwindenden Einfluß auf die Viscosität des Standöles.

Ferner wurde die Refraktion der erhaltenen Produkte bestimmt:

Standöl, n <sub>D</sub> <sup>20</sup> .....	1,4854
Säuren .....	1,4656
Extrakt (säurefrei) .....	1,4825
Extrahiertes Öl (säurefrei) .....	1,4862

Die Viscositätsbestimmungen wurden nach der *Stokeschen* Methode mit Stahlgerätekugeln von 1,00 und 2,00 mm Dmr. in Jenaer Eprouvetten von 16 mm innerer Weite, die in einem Abstand von 100 mm mit ringförmigen Marken versehen sind, vorgenommen. Die Eichung der Kugeln erfolgte mit Hilfe von Ricinusöl, dessen Viscosität in einem Capillaryviscosimeter genau bestimmt worden war.

Zur Prüfung auf einen Gehalt des entsäuerten Öles an Kaliseifen wurde eine Reaktion verwendet, die bei anderen Untersuchungen aufgefunden und bisher nicht veröffentlicht ist. In Ölen gelöste Kaliseifen geben schon in sehr geringen Konzentrationen Fällungen mit Pikrinsäure. Als Lösungsmittel können Kohlenwasserstoffe, besonders Benzol, am vorteilhaftesten aber Chlorkohlenwasserstoffe, verwendet werden. Das Öl wird in etwa 10%iger Lösung, die Pikrinsäure in 2—3%iger Lösung verwendet. Es genügt der Zusatz von wenigen Tropfen Pikrinsäurelösung auf 10 cm<sup>3</sup> Öllösung. Dabei ergeben Seifengehalte von 1% im Öl sofortige Fällung, 0,1% Seife gibt eine schwache Trübung bei starker grüner Fluorescenz, 0,01% Seife gibt noch sofort deutliche Fluorescenz, während seifenfreie Öle keine Fluorescenz zeigen.

Daß die freien Säuren des Leinölstandöles die Viscosität ungemein stark herabsetzen, hat, wie schon erwähnt, nichts mit saurer Peptisation eines kolloiden Anteils zu tun, wie dies *Lins*<sup>9)</sup> auffassen will, sondern stellt nichts anderes dar als die Wirkung eines niedrigviscosen Lösungsmittels, wie sie auch in anderen Fällen, die typisch nichtkolloid sind, auftritt. So wird die Viscosität von wasserfreiem Glycerin schon durch wenige Prozente Wasser um mehr als das 10fache herabgesetzt<sup>10)</sup>.

*Freundlich* und *Albu*<sup>11)</sup> haben gezeigt, daß Leinölstandöl weder im Ultramikroskop noch im *Spiererschen* Dunkelfeldkondensor optisch aufgelöst wird. Dies war zwar noch nicht unbedingt beweisend gegen die Kolloidnatur des Standöles, weil der Unterschied des Brechungsvermögens der dispersen Phase und des Dispersionsmittels sehr gering sein konnte. Nun wurde aber gezeigt, daß als Lösungsmittel sowohl die freien Säuren als die niedrigviscosen Anteile fungieren, die sich im Brechungsvermögen genügend unterscheiden, so daß zumindest mit einem dieser Lösungsmittel der Unterschied ausreichend wäre, um eine optische Differenzierung im Ultramikroskop zu erreichen. In Ermangelung dieser Instrumente konnten Untersuchungen nicht vorgenommen werden, sie dürften aber kaum ein anderes Ergebnis erzielen lassen, als das schon früher von *Freundlich* erhaltenene.

<sup>9)</sup> a. a. O.

<sup>10)</sup> E. Müller, S. B. Akad. Wiss. Wien 133, (IIa) 133 [1924]; Chem. Ztrbl. 1925, II, 750.

<sup>11)</sup> a. a. O.

Wie wenig begründet die kolloidchemische Auffassung des Standöles ist und auf wie unsicheren Vorstellungen sie beruht, zeigt auch die der früher erwähnten Auffassung von Wolff gerade diametral gegenüberstehende Ansicht von Eibner<sup>12)</sup>, der durch Extraktion mit Amylalkohol aus Standöl bis zu 85% an niedrigdispersen Stoffen isolieren will, wogegen der Rest als hochdispers angesprochen wird. Hierbei ist auffallend, daß für ein Dispersionsmittel gar nichts mehr übrigbleibt, wenn nicht die 15% des hochdispersen Anteiles als solches gelten sollen. Also in einem Falle (Wolff) nur Spuren von kolloiden Stoffen, die das Verhalten des Standöles bestimmen sollen, im andern Fall (Eibner) die Hauptmenge kolloid!

Ohne theoretische Auslegung der gefundenen Tatsachen ergibt sich aus denselben zwangslös das Verhalten von Pigmentanreibungen mit Standöl, insbesondere der Verdickungserscheinungen mit Zinkweiß. Infolge seiner basischen Natur bindet das Zinkweiß die im Standöl enthaltenen freien Säuren. Ob dies eine chemische Bindung unter Seifenbildung oder eine adsorptive Bindung im Sinne der Auffassung von Droste<sup>13)</sup> ist, ist zunächst gleichgültig; in jedem Falle wird Säure aus dem Standöl entfernt, und es entsteht nach obigem ein Bindemittel von bedeutend erhöhter Viscosität. In bezug auf dieses zähflüssigere Bindemittel ist aber der notwendige Ölbedarf des Pigmentes nicht mehr annähernd erreicht, so daß mit der allmählichen Entfernung der Säuren durch das Pigment ein allmäßliches Verdicken eintreten muß, das bis zur vollständigen Verfestigung fortschreiten kann. Es ist also die Annahme einer kolloiden Auflösung von gebildeter Zinkseife für die Erklärung des Stockens nicht nötig und eine solche auch nicht begründet, solange sie nicht nachgewiesen ist. Nach Fischer u. Sauer<sup>14)</sup> soll ein Stocken von Farben immer dann eintreten, wenn die Bedingungen zur Entstehung eines solvatationsfähigen Kolloids gegeben sind. Sie bestimmen die Solvatationsfähigkeit einer gebildeten Metallseife durch Quellung der gestockten Farbe in Leinöl, Terpentinöl oder Benzol. Dagegen scheint jedoch Standöl die Zinkseifen überhaupt nicht zu solvatisieren, denn bei einer Aufschlämmung von Zinkweiß, selbst in einer Lösung von Standöl in 2 Teilen Benzol, war auch nach drei Monaten keine Veränderung zu bemerken, während in einer Aufschlämmung von Zinkweiß in einer Lösung von Standöl in 3 Teilen Benzol schon viel früher Gelatinierung eingetreten war. Soweit Leinöl-anreibungen in Betracht kommen, könnte die Erklärung von Fischer und Sauer u. U. das Richtige treffen, obzwar die von ihnen durchgeföhrten Modellversuche unter ganz anderen Bedingungen (Säuregehalte des Leinöls von etwa 40%) vorgenommen wurden, als dies bei der praktischen Verwendung der Fall ist.

Die hier gegebene Erklärung des Verdickens von Zinkweiß-Standöl-Anreibungen steht auch in bester Übereinstimmung mit der Tatsache, auf die schon von verschiedenen Seiten hingewiesen wurde, daß oft stärker saure Standöle weniger zum Verdicken neigen als Standöle von geringerem Säuregehalt. Das Zinkweiß wird, entsprechend seiner Gesamtoberfläche, eine bestimmte Menge von Säure binden; je größer der relative Säureentzug aus dem Öl ist, um so mehr wird dadurch dessen Viscosität erhöht und um so eher wird die Farbe stocken. Ist jedoch von vornherein das Standöl reich an freien Säuren, so wird die durch das Zinkweiß bewirkte Verringerung der Säuremenge relativ gering sein und daher kein Stocken bewirken. Übrigens steht auch diese Tatsache in Widerspruch zu der Annahme einer kolloiden Löslichkeit der Zinkseifen im Standöl, denn wenn eine solche Auflösung stattfinden würde, so müßten gerade stärker saure Standöle mehr zum Verdicken neigen, da-

durch die Auflösung der gebildeten Zinkseifen allmählich die gesamte Säure durch das Zinkoxyd, das ja auf jeden Fall im Überschuß vorhanden ist, gebunden würde. Man muß vielmehr annehmen, daß eventuell gebildete Zinkseifen in unlöslicher Form das Zinkoxyd umhüllen und dieses so vor der weiteren Einwirkung der Säuren schützen bzw. einen weiteren Entzug von Säure aus dem Standöl verhindern und so das Stocken hintanhalten.

Die hier ausgeführten Ansichten folgen direkt aus den Versuchen mit Leinölstandöl und Zinkweißanreibungen mit Leinölstandöl und sollen nicht das Verhalten anderer Bindemittel bzw. anderer Pigmente erklären. Es scheint nämlich durchaus nicht angängig, besonders aus irgendwelchen Modellversuchen, kritischer Nachprüfung nicht standhaltende Erklärungen für das Verhalten von Bindemitteln und Pigmenten im allgemeinen abzuleiten. Vielmehr ist das Verhalten der Bindemittel und der Pigmente zueinander ein völlig verschiedenes und deshalb gesondert zu studieren. So verdickt z. B. Zinkweiß mit Leinölstandöl meist schon nach kurzer Zeit, hingegen überhaupt nicht mit geblasenem Leinöl, während Tonerdehydrat mit geblasenem Leinöl sofort gallertig erstarrt, mit Standöl meist jedoch nicht die geringste Neigung zum Verdicken zeigt. [A. 32.]

### Zuschrift.

Zu Abschnitt 3: Die Ultrafiltration, welche von maßgebenden Forschern, wie Zsigmondy, Freundlich und Ostwald, nebenbei gesagt, immer mit der Dialyse zusammen behandelt wird, ist eine der Methoden, durch die Kolloide von Molekülen einwandfrei getrennt werden können. Bei Wahl geeigneter Filter kann man bekanntlich sogar Kolloide verschiedener Teilchengröße voneinander trennen.

Wenn ich bei meinen Versuchen bei 50 cm<sup>3</sup> einer Lösung von 4 Teilen Standöl und 6 Teilen Terpentinersatz eine Verstopfung des Filters erhielt, so hätte ich diese nicht erhalten bei Anwendung von 50 cm<sup>3</sup> einer Lösung von 4 Teilen Standöl und 46 Teilen Terpentinersatz; siehe hierzu Versuche, die in der Tabelle 3 meiner Arbeit wiedergegeben sind. Wenn ich eine halbdurchlässige Membran, die durch Verstopfung des Filters erreicht worden wäre, vorliegen gehabt hätte, dann hätte die Substanzmenge des Ultrafiltrates bei Versuch 3 der Tabelle 3 größer sein müssen als bei Versuch 1 der Tabelle 3.

Das Zusetzen des Filters und die eventuelle Entstehung der von Kurz angedeuteten semipermeablen Membran ist bei einer bestimmten cm<sup>3</sup>-Anzahl nur von der Konzentration der Standöllösung und von dem angewandten Druck bei der Ultrafiltration abhängig.

Zu Abschnitt 4: Ich brauche nur auf das Ergebnis meines in Abschnitt 6 der Seite 566 angeführten Versuches hinzuweisen, wo ich selbst an eine eventuelle Beeinflussung durch Herabsetzung der Grenzflächenspannung und eine eventuelle Erhöhung der Dispergierfähigkeit vor Ansatz des Versuches dachte. Es konnte gezeigt werden, daß bei Leinöl der Säurezahl 20 nur eine geringe Erhöhung der Dispergierfähigkeit von etwa 10—20% gegenüber dem Leinöl der Säurezahl 1 vorhanden ist. Die Erniedrigung der Grenzflächenspannung spielt also bei meinen Versuchen eine sehr untergeordnete Rolle, da ja bei einem Vergleich von Leinöl zu Standöl eine Erhöhung der Dispergierfähigkeit um etwa 2000% festzustellen ist. Daß auch die Viscosität eine untergeordnete Rolle spielt, zeigt folgender Versuch: Man verdünne Leinöl mit Terpentinersatz und ebenfalls Standöl mit Terpentinersatz wie 1:10. Die Teilchenzahlen verhalten sich trotz sehr genäherter Viscositäten noch immer wie mindestens 1:15. Man kann noch weiter verdünnen und somit die Viscositäten immer näher bringen und wird stets die großen Unterschiede in der Dispergierfähigkeit feststellen müssen.

Ich hoffe, hiermit die Situation hinreichend geklärt zu haben, obschon ich in der Lage wäre, noch mehrere Argumente anzuführen. Ich habe selbst an die Momente, die Herr Dr. Kurz als Gegenmomente anführt, vor Niederlegung meiner Resultate gedacht und durch entsprechende Versuche aus dem Wege geräumt.

Zum Schluß möchte ich noch erwähnen, daß Herr Dr. Kurz in seiner Arbeit nicht nur bei Erwähnung meiner Arbeiten,

<sup>12)</sup> Farben-Ztg. 35, 1101 [1930] sowie D. R. P. 546679.

<sup>13)</sup> Farben-Ztg. 39, 469 [1934].

<sup>14)</sup> Kolloid-Z. 1932, 71.

sondern auch bei fast allen angeführten Forschern das, was sein könnte, als ununschränkte Tatsachen hinstellt; für eine solche Methode dürfte die Kolloidchemie, besonders der ölichen Bindemittel, noch viel zu jung sein. Dr. Karl Lins.

### Entgegnung.

Um einer mißverständlichen Auffassung vorzubeugen, möchte ich feststellen, daß es mir vollständig fernliegt, die Methode der Ultrafiltration an sich als unexact zu bezeichnen. Hingegen kann ich eine Schlußfolgerung aus einer Ultrafiltration dann nicht für exakt halten, wenn weder das Ultrafiltrat noch der Filtrationsrückstand kolloidchemisch charakterisiert werden. — Übrigens ist es sehr wohl möglich, daß sich Standöl in einem Lösungsmittel kolloid auflöst, ohne darum selbst ein Isokolloid zu sein.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Fachgruppe für Wasserchemie und Abwasserfachgruppe der Deutschen Gesellschaft für Bauwesen.

Tagung am 12. und 13. April 1935 in Leipzig.

Diese Gemeinschaftstagung, die der Klärung der Frage der zweckentsprechendsten Nutzung häuslicher und gewerblicher Abfallstoffe gewidmet war, vereinigte mehr als 250 Fachgenossen.

Am 12. April d. J. führte eine **Besichtigungsfahrt** unter Leitung von Herrn Landrat Meister etwa 200 Teilnehmer auf die Beregnungs- und Berieselungsanlagen des Landkreises Delitzsch. Diese Anlage stellt die erste Gemeinschaftsarbeit zwischen Stadt und Land in größtmäßig Maßstäbe dar. Ein Teil der Abwässer der Stadt Leipzig, 60—80000 m<sup>3</sup> täglich, werden auf 13 km langem Wege mit Hilfe von eisernen und hölzernen Druckrohrleitungen von 1,10 m I. W. von der im Rosental gelegenen Kläranlage der Stadt Leipzig nach dem höchsten Punkte des 80000 Morgen großen Geländes, das die Abwassergenossenschaft des Kreises Delitzsch zur Verfügung gestellt hat, gedrückt. Diese große Fläche ist durch den Kreis verpachtet, und jeder Pächter hat dafür das Recht, Abwasser den mehr als 500 km langen, das gesamte Gebiet in jeder Richtung durchziehenden Gräben zu entnehmen. Die Rieselwassergabe schwankt in dem Gebiete zwischen 600 und 1700 mm im Laufe des Jahres. Begünstigend wirkt sich hier auf die Verwertung der Abwässer die Möglichkeit aus, daß jedem Pächter die 8fache Landmenge als eigentlich gepachtet zur Verfügung steht. Damit kann der Pächter in achtjährigem Wechsel Land in Nutzung nehmen, das in jedem Falle als praktisch jungfräulich angesprochen werden kann. Der Nutzen ist ein dementsprechend hoher. Außerdem kommt diesem Vorhaben die topographisch und klimatologisch günstige Lage zugute, nach welcher sich dieses Rieselgelände in einem nachweislich sehr trockenen Gebiete mit nur 400 mm durchschnittlicher Regenhöhe befindet, wovon sich die Teilnehmer der Besichtigungsfahrt bei dem derzeitigen strömenden Landregen allerdings nicht überzeugen konnten.

Die Abwässer unterliegen bei dem Vorgang der Verregnung und Verrieselung einer natürlichen Bodenfiltration durch zum Teil 12 m starke Bodenschichten. Das Grundwasser strebt dann den einzelnen Vorflutern, von denen die Mulde die größte ist, allmählich zu. Wenn auch dieses große Werk erst im vergangenen Jahre voll in Betrieb genommen wurde, so darf man schon lieute sagen, daß hierin eine Möglichkeit liegt, die im städtischen Abwasser vorhandenen Werte, insbesondere den Wassergehalt, der Landwirtschaft wieder nutzbringend zuzuführen. Selbstverständlich kann dieses Verfahren nicht beliebig verallgemeinert werden, doch scheint es überall dort anwendbar zu sein, wo wenig genutzte und wenig nutzbare Flächen in der Nähe von Großstädten in ausreichendem Umfange zur Verfügung stehen.

Am 13. April d. J. fand im großen Hörsaal des Anorganischen Instituts der Universität Leipzig (Professor Dr. Rassow) die eigentliche **Vortragstagung** statt, zu der entsprechend der volkswirtschaftlichen Bedeutung zahlreiche Vertreter der Ministerien, der Landes- und der Kreisbauernschaften sowie der städtischen Körperschaften, insgesamt rund 260 Personen, erschienen waren.

Zum Schlußsatz der Zuschrift möchte ich bemerken, daß ich mit Lins ganz einer Meinung bin, daß die Kolloidchemie der ölichen Bindemittel noch viel zu jung ist, um die zwischen ölichen Bindemitteln und Pigmenten auftretenden Erscheinungen befriedigend zu erklären. Bevor der Chemismus des Standöles nicht geklärt ist, wird auch eine Erklärung der physikalischen und chemischen Wechselwirkung zwischen Pigmenten und Standöl nicht möglich sein. Zur Gewinnung neuer Erkenntnisse haben Modellversuche nur einen sehr beschränkten Wert.

Dr. Hans Kurz.

### Entgegnung.

Demgegenüber ist festzustellen, daß man sehr wohl eine Schlußfolgerung über „Kolloid oder nicht kolloid“ aus einer Ultrafiltration selbst dann ziehen kann, wenn keine weitere Charakterisierung des Filterrückstandes bzw. des Ultrafiltrates erfolgt ist.

Dr. Karl Lins.

Domänenrat Kreuz, Dülmen: „Verwertung häuslicher und gewerblicher Abwässer durch Verrieselung“.

Im scharfen Gegensatz zu der unproduktiven Beseitigung der häuslichen Abwässer durch mechanisch, biologisch und chemisch betriebene Kläranlagen steht die produktive Verwertung der Abwässer durch Verregnung, Verrieselung und Fischteichanlagen. Die landwirtschaftliche Ausnutzung der Dungwerte der Abwässer bewahrt die Vorfluter vor Verunreinigung und deren schädlichen Folgen und schafft dafür eiweißhaltige Futterstoffe, an denen es in Deutschland mangelt. Der bei den Kläranlagen gebildete Schlamm wird zwar mitunter landwirtschaftlich genutzt, hält aber nur einen kleinen Bruchteil der im Abwasser enthaltenen Dungstoffe fest. 52% Phosphorsäure, 75% Stickstoff und 80% Kali verbleiben im Abwasser. Zu den Kosten solcher Anlagen kommt der volkswirtschaftliche Verlust, dem man durch landwirtschaftliche Verwendung des Abwassers steuern kann. Die Schwierigkeiten der landwirtschaftlichen Nutzung des Abwassers liegen in der Bereitstellung des erforderlichen Geländes. Landeskulturgenossenschaften und Rieselgemeinschaften haben in letzter Zeit dazu beigetragen, dieses Hemmnis zu beseitigen. Fehlt es aber trotz aller Bemühungen an solchen Flächen, so kann man durch Intensivierung der Bewirtschaftung die Abwasserverwertung auch auf kleinere Flächen beschränken, wobei man die Abwasserbelastung bis zu 250 Einwohner je ha treiben kann, ohne daß schädliche Einflüsse festzustellen sind. Dies gilt besonders, wenn man die Erzeugung von Futtermitteln ins Auge faßt. Ein 3—4-, unter Umständen 6maliger Graschnitt ist durchaus möglich.

In der Art der Aufbringung des Abwassers bestehen je nach Bodenbeschaffenheit und Geländeform mannigfache Unterschiede. Die künstliche Verregnung gestattet zwar die Dungstoffe eines Abwassers am besten zu nutzen, jedoch sind die Betriebskosten gegenüber allen anderen Verfahren am höchsten. Die altbekannte Stauberieselung, bei der  $\frac{1}{2}$  ha große Flächen wechselweise berieselten werden, besitzt viele Nachteile rein technischer Art und gestattet vor allem nicht den Anbau hochwertiger Erzeugnisse; außerdem ist hierbei eine Geruchsbelästigung nicht zu vermeiden. Die weiträumige Stauberieselung erfordert erheblich geringere Kosten; sie bewässert 10—15 Morgen große Flächen. Das gestaute Abwasser steht 20—30 cm hoch drei bis sechs Tage im Sommer und einige Wochen im Winter; dann wird das nicht versickerte Wasser abgelassen. Dieser Vorgang kann so oft wiederholt werden, wie es die Grasnarbe gestattet und die Düngung und Anfeuchtung erfordert. Am besten hat sich bisher die Hangberieselung bewährt, bei der das Abwasser einer Abteilung immer einer weiteren, etwas tiefer gelegenen Abteilung zugeleitet werden kann, bis die Ausnutzung der Dungstoffe vollständig ist. Schwierig und noch nicht genügend geklärt sind die Verhältnisse bei häuslichen Abwässern, denen gewerbliche Abwässer beigemengt sind. Weitere Versuche sind gerade hier notwendig. —

Dipl. Landwirt Dr. G. Schonnopp, Berlin: „Die Verregnung häuslicher und gewerblicher Abwässer“.

Um aus diesem an sich teuersten Verfahren der Abwasser-aufbringung wirtschaftliche Vorteile zu ziehen, ist es notwendig, sich den örtlichen Verhältnissen genau anzupassen. Mit Hilfe ortsfester und beweglicher Beregnungsanlagen vom kleinsten bis zum größten Ausmaße ist man in der Lage, den Pflanzen