

Zusammenfassung.

An der Flockung oder Bruchbildung der Hefe haben die elektrische Ladung der Zelle gegenüber dem Dispersionsmittel und Veränderungen dieser Ladung während der Gärung einen wesentlichen Anteil.

Als Ursache der Ladung können einerseits innere physiologisch-chemische Verhältnisse der Zelle, nämlich gegensätzliche Ladung des Zytoplasmas und der Kernbestandteile im Sinne R. S. Lillie's herangezogen werden. Andererseits kommen vom Standpunkt einer äußeren, physikalisch-chemischen Betrachtung aus, die in der Membran enthaltenen Kolloide hierfür in Betracht. Schließlich läßt sich auch die von Donnan gegebene und von Jacques Loeb experimentell gestützte Theorie der Membrangeleichgewichte für die Potentialdifferenz der Zelloberfläche gegen das Dispersionsmittel zur Anwendung bringen.

Die aus der gärenden Flüssigkeit an die Zelloberfläche adsorbierten Kolloidhäutchen sind als verkittende Substanzen für die Bruchbildung von Bedeutung.

Ruhende Hefe ist positiv oder amphoter geladen. Im Verlauf der Gärung mit Eintritt starker Sprossung tritt ausgesprochen negative Ladung auf, die gegen Ende der Gärung mit Eintritt der Flockenbildung wieder scharf in positiv umschlägt. Bei Staubhefen ist diese Umladung sehr undeutlich ausgeprägt.

Ein in der Praxis häufig beobachteter Fall der Umwandlung von Bruchhefen in Staubhefen ließ sich näher untersuchen und konnte auf Hunger, stärkeren Eiweißabbau und Sinken der (H⁺) zurückgeführt werden.

In methodischer Beziehung wurde in der Viskosimetrie ein geeignetes objektives Meßverfahren für die Intensität der Bruchbildung gefunden.

Ueber die Einwirkung von Alaun auf tierischen Leim.

Von A. Gutbier, E. Sauer und F. Schelling.

(Eingegangen am 24. März 1922.)

(Mitteilung aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.)

Lange schon vor der Begründung der wissenschaftlichen Kolloidchemie hat die Wechselwirkung zwischen Elektrolyten und kolloiden Systemen die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen. Waren es doch hauptsächlich praktische Fragen, wie die der Klärung von trüben Flüssigkeiten, die Veranlassung boten, diesen Erscheinungen nachzugehen. Auffällig aber ist, daß man in der Literatur eingehendere technische Arbeiten kolloidchemischer Art nicht allzu häufig antrifft, am wenigsten auf dem besonderen Gebiete der Herstellung von Leim. Die Arbeiten über Leim beziehen sich meist auf Wertbestimmungen, auf Viskositätsmessungen, auf Gallertfestigkeit und auf Schmelzpunktsfragen. Dagegen liegen zahlreiche, rein wissenschaftliche Untersuchungen über die Beeinflussung von Gelatine und Leim durch Elektrolyte vor, und der Inhalt der wichtigsten dieser Arbeiten kann ganz kurz folgendermaßen zusammengefaßt werden.

F. Hofmeister¹⁾ hat den Einfluß von Elektrolyten auf Gelatinelösungen und -gallerten

geprüft und jene bekannte Reihe aufgestellt, in der die Salze nach zunehmender Fähigkeit, den Quellungs Vorgang zu beschleunigen, eingeordnet sind wie folgt: Natriumsulfat, -tartrat, -zitrat, -azetat, -chlorid, -chlorat, -nitrat, -bromid. Er stellte ferner fest, daß diejenigen Elektrolyte, welche die Gelbildung befördern, auf die Quellbarkeit der Gelatine hindernd wirken und umgekehrt.

Von besonderer Bedeutung geworden sind die Untersuchungen von P. v. Schröder²⁾, der die Einflüsse der thermischen Vorgeschichte auf das Verhalten von Gallerten klar erkannt hat, Einflüsse, deren Nichtbeachtung die Ergebnisse mancher früheren Arbeit beeinträchtigt hat. So wissen wir heute, daß Gelatinelösungen beim Erhitzen folgenden Vorgängen unterworfen sind: 1. bei Ueberschreiten bestimmter Temperaturen einem nicht reversiblen Abbau, der, durch die Wirkung des heißen Wassers hervorgerufen, sich in ständiger Abnahme der Viskosität äußert, 2. einer umkehrbaren Sol- und Gelumwandlung, indem erstarrte Gelatinegallerte unter bestimmten Temperatur-

¹⁾ F. Hofmeister, Arch. exp. Pathol. u. Pharmacol. 27, 395 (1890); 28, 210 (1891). Vgl. hierzu auch noch Wo. Paull, Pflüger's Arch. 67, 219 (1897); 71, 333 (1898); K. Spiro, Hofmeister's Beiträge 5, 276 (1904);

Wo. Ostwald, Pflüger's Arch. 108, 563 (1905); 111, 581 (1906).

²⁾ P. v. Schröder, Zeitschr. f. physik. Chem. 45, 75 (1903).

bedingungen schmilzt und wieder fest wird, 3. einer thermischen Nachwirkung eben bei dieser Umwandlung insofern, als die Geschwindigkeit der Einstellung des Gel-Sol-Gleichgewichts erheblich kleiner ist als die Geschwindigkeit, mit der das Temperaturgleichgewicht erreicht wird. Weiter hat P. v. Schröder den Einfluß von Salzen auf die Viskosität untersucht und festgestellt, daß die meisten eine Erhöhung der inneren Reibung herbeiführen. Ordnet man die Ionen nach ihrer diesbezüglichen Wirksamkeit, so gilt für Anionen: $\text{SO}_4^{--} > \text{Cl}' > \text{NO}_3'$, für Kationen: $\text{Mg}^{++} > \text{Na}' > \text{Li}' > \text{NH}_4' > \text{K}'$, eine Reihenfolge, wie sie F. Hofmeister schon bei seinen Quellungsversuchen auffand. Bei Säuren und Basen zeigt sich das eigentümliche Verhalten, daß gewisse geringe Konzentrationen ein Maximum der Zähigkeit, stärkere Zusätze dagegen eine bedeutende Verminderung herbeiführen; in der Wärme beschleunigen diese Verbindungen den Abbau der Gelatine. Hinsichtlich der Wirkung auf die Gallertbildung ist noch zu erwähnen, daß sowohl Neutralsalze als auch Säuren und Basen von Einfluß sind, und zwar erhöhen Sulfate das Erstarrungsvermögen, während die meisten übrigen Verbindungen, z. B. Chloride, Nitrate, Säuren und Basen es verringern.

Levites³⁾ studierte den Einfluß von Salzen auf das Gelatinieren und wies nach, daß Ammonium-, Natrium-, Magnesium- und Zinksulfat den Vorgang beschleunigen, während die entsprechenden Halogenide und Rhodanide verzögernd wirken. Ferner berichteten S. Palitsch und E. Walter⁴⁾ über die Wirkung von Borsäure auf die Erstarrungsgeschwindigkeit von Gelatine, R. Ehrenberg⁵⁾ über Quellungs- und Diffusionsversuche von Gelatine-Salzmischungen, H. R. Procter⁶⁾ über die Einwirkung verdünnter Säuren und Salzlösungen auf Gelatine, Vorgänge, die für die Theorie des Gerbprozesses von Bedeutung sind, E. Lenk⁷⁾ zeigte, daß 20prozentige Gelatine in konzentrierten Salzlösungen stärker quillt als in verdünnten, und Wo. Pauli⁸⁾ wies nach, daß Salzteilchen die Bindung von Wasser und Gelatine auffällig verändern.

³⁾ Levites, Journ. russ. physik.-chem. Ges. 34, 110 (1902).

⁴⁾ S. Palitsch u. E. Walter, Biochem. Zeitschr. 47, 1 (1912).

⁵⁾ R. Ehrenberg, Biochem. Zeitschr. 53, 356 (1913).

⁶⁾ H. R. Procter, Kolloidchem. Beih. 2, 243 (1910).

⁷⁾ E. Lenk, Die Naturwiss. 1, 659 (1913).

⁸⁾ Wo. Pauli, Koll.-Zeitschr. 1, 38 (1908).

Wichtig ist schließlich auch noch der von Gokun⁹⁾ geführte Nachweis, daß die Viskosität von salzhaltiger und salzfreier Gelatine nicht nur von der Konzentration und der Temperatur abhängt, sondern sich auch als eine Zeitfunktion darstellt. Bei geringem Gehalt an Ammoniumnitrat nimmt z. B. die Viskosität von Gelatine anfangs allmählich zu, um dann konstant zu bleiben.

Die Arbeiten behandeln also im allgemeinen den Einfluß der Elektrolyte auf Quellung, Gelatinierung und Viskosität von Gelatine. Trotz des vorliegenden umfangreichen Materials läßt sich nur recht wenig auf die Praxis der Leim- und Gelatinefabrikation anwenden, wenn auch sicherlich die Leimindustrie mancherlei Anregungen durch diese Versuche empfangen hat. Die Gründe dafür, daß die Arbeiten nicht fruchtbarer für die Praxis waren, sind darin zu suchen, daß 1. bei den Untersuchungen meist Gelatine verwendet wurde. Und es ist nicht mit Bestimmtheit vorauszusehen, ob Leim sich in allen Beziehungen ebenso verhält wie Gelatine. Die vielfach verbreitete Ansicht, daß Leim sich nur dadurch von Gelatine unterscheidet, daß er mehr nichtkolloide Stoffe enthalte, ist sicher nur teilweise richtig. Denn genau wie Gelatine das Produkt der Einwirkung von Hitze und Wasser auf Kollagen ist, ist Leim das Produkt derselben Einwirkung auf Gelatine, mit anderen Worten dasjenige einer weiter fortgesetzten Hydrolyse. 2. Meist kamen nur verdünnte Gelatinelösungen zur Anwendung: für die Leimfabrikation ist aber in erster Linie das Verhalten höherer Konzentrationen (10 bis 30 Proz.) wichtig. 3. Trotz zahlreicher Versuche liegen eingehendere Prüfungen der Wirkung der einzelnen chemischen Verbindungen kaum vor.

* * *

Unsere eigenen Untersuchungen verfolgen den Zweck, die Einwirkung von Elektrolyten auf Leim zu studieren, soweit die Vorgänge mit der Leimfabrikation in Beziehung stehen. Deshalb werden wir uns bei der Durchführung unserer Arbeiten von dem Gesichtspunkt leiten lassen, daß wir nur solche Stoffe prüfen werden, die für die praktische Leimfabrikation von Bedeutung sind, und daß wir jederzeit feststellen werden, ob sich bei Lederleim und Knochenleim Unterschiede zeigen.

⁹⁾ Gokun, Koll.-Zeitschr. 3, 84 (1908).

1. Die Untersuchungsmethode.

Es war notwendig, über eine Untersuchungsmethode zu verfügen, die gestattet, in möglichst einfacher und doch zuverlässiger Weise Aenderungen des inneren Zustandes von Leimlösungen und -gallerten zu ermitteln. Für tierischen Leim kommen von solchen Verfahren in Frage die Bestimmung der Viskosität, des Schmelzpunkts der Gallerte, der Gallertfestigkeit und im Hinblick auf die Verwendung des Leims auch die Ermittlung der Kleb- oder Bindekraft.

Von diesen Methoden mußte auf die unmittelbare Messung der Bindekraft durch Probeleimungen von vornherein verzichtet werden, weil diesem Verfahren zu große Ungenauigkeit anhaftet und die Ausführung umständlich und zeitraubend ist¹⁰⁾. Die Frage nach der einwandfreien Ermittlung der Gallertfestigkeit scheint uns noch nicht endgültig gelöst zu sein. Was die Schmelzpunktsbestimmungen anbelangt, so sind unsere diesbezüglichen Untersuchungen noch nicht genügend weit fortgeschritten, um dieses Verfahren zur Grundlage wählen zu können.

So blieb denn nur die Viskositätsmessung übrig. Sie eignet sich nach allen bisherigen Erfahrungen ganz besonders für die Zwecke, die wir verfolgen, und so haben wir denn von dieser leicht, schnell und mit ausreichender Genauigkeit ausführbaren Methode in der vorliegenden Arbeit reichlich Gebrauch gemacht. Zu beachten ist jedoch, daß eine Aenderung der Viskosität nicht immer eine Aenderung der Klebkraft im gleichen Sinne im Gefolge haben muß; besonders wird eine Erhöhung der inneren Reibung durch chemische Zusätze in der Regel nicht eine Verbesserung der Qualität des Leims als Klebstoff verursachen.

Was die hier nötige Apparatur anlangt, so ist auch für technische Leimuntersuchungen das Engler'sche Viskosimeter im Gebrauch, und nichts hätte näher gelegen, als dieses Instrument auch für unsere Arbeit zu benutzen. Es verlangt aber für jede einzelne Messung mindestens 240 ccm Flüssigkeit, und so war seine Verwendung im vorliegenden Falle ausgeschlossen. Im wissenschaftlichen Laboratorium hat infolge seiner Einfachheit und Genauigkeit das Wi. Ostwald'sche Viskosimeter am meisten

Eingang gefunden, und so wurde es auch für unsere Versuche herangezogen. Für die Messungen 10prozentiger Leimlösungen indessen erwies sich die gewöhnliche Form dieses Apparats als ungenügend. Aus diesem Grunde wurde eine nach dem Vorschlage von E. Sauer abgeänderte Form mit 2 mm weiter Kapillare benutzt¹¹⁾.

II. Auswahl der Stoffe für die Versuche.

Mit Rücksicht auf die oben erwähnten Gesichtspunkte kommt nur eine begrenzte Anzahl von chemischen Verbindungen in Frage. Man kann diese Stoffe je nach ihrer Verwendungsart in bestimmte Gruppen einteilen, und wir wollen diejenigen unterscheiden, welche dienen zur:

- a) Klärung: Alaun, Phosphorsäure, Zinksulfat, Kalkmilch, Ei- oder Blutaibumin, Kasein;
- b) Bleichung: Schwefeldioxyd, Hyposulfit (Blankit), Wasserstoffperoxyd, Perborat;
- c) Konservierung: hauptsächlich Schwefeldioxyd, Formaldehyd, Borsäure, Borax;
- d) Färbung: meist schwerlösliche weiße Farbstoffe, wie Lithopone, Bleiweiß, Kreide, Bariumsulfat;
- e) Vorbereitung des Rohmaterials: hauptsächlich gebrannter Kalk in Form von Kalkmilch.

Aus ganz bestimmten Gründen haben wir unsere Untersuchungen mit dem *Alaun* begonnen. Die mit ihm ausgeführten Versuche besitzen besonderes praktisches Interesse, und die Erscheinungen, die bei der Einwirkung von Aluminiumsalzen auf Leim und verwandte Stoffe auftreten, sind noch recht ungeklärt, ebenso wie die Ansichten über die Möglichkeit einer Schädigung der Qualität des Leims durch Alaun sehr geteilt sind.

Bald zeigte es sich, daß die Bearbeitung dieser einzelnen Gruppe von Erscheinungen einen derartigen Umfang annahm, daß eine Untersuchung der übrigen Stoffe späteren Gelegenheiten vorbehalten bleiben muß. Eben dieser Umfang der Arbeit zwingt uns auch, uns bei der Beschreibung sehr kurz zu fassen und immer nur die entscheidenden Versuchsreihen mitzuteilen.

III. Anordnung und Ausführung der Versuche.

Wir verfahren ganz allgemein so, daß wir Leimlösungen von verschiedener Stärke mit Alaun-

¹⁰⁾ Durch neuere Untersuchungen von Rudeloff, Mitt. a. d. Mat.-Prüfungs-Amt Berlin-Lichterfelde 1919, Heft 1 und 2, ist übrigens ein Zusammenhang zwischen Viskosität und Bindekraft einigermaßen sicher nachgewiesen.

¹¹⁾ Ueber Viskositätsmessungen von Leim soll noch bei anderer Gelegenheit berichtet werden.

Lösungen von bestimmter Konzentration zusammengeben und diese Mischungen im Thermostaten auf bestimmte Temperaturen hielten. Die Viskosität der Leimlösungen wie der Mischungen wurde in der aus den Tabellen ersichtlichen Weise festgestellt und in gewissen Zeitabschnitten kontrolliert.

1. Herstellung der Leimlösungen.

Man wog bestimmte Mengen von grob-zerkleinertem Leim ab, übergieß sie im Meßkolben mit kaltem Wasser und ließ sie mehrere Stunden lang quellen. Dann verflüssigte man den Leim durch mäßiges Erwärmen, kühlte auf Zimmertemperatur ab und füllte mit Wasser bis zur Marke auf. Der Wassergehalt des lufttrockenen Leims muß berücksichtigt werden, wenn nicht identische Proben verarbeitet werden.

Während der heißen Jahreszeit wurde der quellende Leim in einen Kühlkasten mit ununterbrochenem Wasserzu- und -abfluß gebracht, da erfahrungsgemäß besonders Knochenleim bei heißer Witterung sehr empfindlich ist und schnell in eine durch Bakterien hervorgerufene übelriechende Zersetzung eintritt. Ueberhaupt ist es wesentlich, daß man den Leim immer zunächst kalt quellen läßt, ehe man erwärmt und so Verflüssigung bewirkt. Man hüte sich, bei dem Erwärmen über eine Temperatur von 65° hinauszugehen, da sonst Veränderungen in der Leimsubstanz auftreten¹²⁾.

2. Konzentration der Leimlösungen, der Alaunlösungen und der Mischungen.

Wir wählten bei der Herstellung der Einzelösungen derartige Konzentrationen an, daß beim Zusammengießen bestimmter Volumina Mischungen entstanden, die in bezug auf Leim 10-, 20- oder 30prozentig, in bezug auf Alaun $\frac{1}{2}$ - bis $\frac{1}{128}$ -normal waren. Um unnötige Wiederholungen zu vermeiden, benützen wir die leicht-verständlichen Abkürzungen, indem wir z. B. mit 10 Proz.-Leim eine 10prozentige Leimlösung, mit $\frac{1}{128}$ -n Alaun-20 Proz.-Leim eine Mischung bezeichnen, die in bezug auf Alaun $\frac{1}{128}$ -normal, in bezug auf Leim 20prozentig ist.

Leim- und Alaunlösungen müssen gut durchgemischt werden. Zu diesem Zwecke erwärmte man die miteinander gemengten Flüssigkeiten immer in derselben Weise, auf dem Wasserbade von 70° unter kräftigem Rühren eine Minute lang, wodurch man gleichzeitig dieselbe ther-

mische Vorgeschichte bei allen Lösungen — ein notwendiges Erfordernis für die Gewinnung vergleichbarer Werte — erreichte. Man ließ die Mischungen hierauf im Thermostaten auf die Messungstemperatur fünf Minuten lang abkühlen und führte nunmehr die ersten Bestimmungen durch. Dieser Wert ist in den Tabellen mit 0 bezeichnet.

3. Temperatur und Zeit.

Die verschiedenen Mischungen wurden bestimmte Zeiten lang auf 30°, 60° und 90° gehalten. Obwohl bekannt ist, daß bei Reaktionen, an denen kolloide Systeme beteiligt sind, die Zeit eine große Rolle spielt, hat man bei den Studium von Abhandlungen oft den Eindruck, als werde nicht genügend beachtet, daß die Zustandsänderungen wesentlich auch von der Einwirkungsdauer abhängen. Da ein gewisser Endzustand oft erst nach längerer Zeit sich einstellt, haben wir hierauf weitgehende Rücksicht genommen¹³⁾.

IV. Einwirkung von Alaun auf Leimlösungen ohne Niederschlagsbildung.

A. Versuche mit Lederleim.

Die Wechselwirkung zwischen Leim und Alaun äußert sich in zweierlei Art: Einmal tritt schon bei dem Zusammengeben der beiden Lösungen unter Aufhellung der Farbe eine Änderung der inneren Eigenschaften des Leims auf, und zum anderen ist die Einwirkung unter bestimmten Umständen von der Bildung eines Niederschlags begleitet.

Zunächst wurden die Vorgänge ohne Niederschlagsbildung verfolgt, und zwar an Mischungen, die in bezug auf Alaun $\frac{1}{2}$ -, $\frac{1}{4}$ -, $\frac{1}{16}$ - bzw. $\frac{1}{32}$ -, $\frac{1}{64}$ - und $\frac{1}{128}$ -normal waren. Die untersuchten Lederleime wiesen die gewöhnliche Durchschnittsbeschaffenheit auf, wie an den Bestimmungen von Wasser- und Aschegehalt festgestellt wurde.

Tabelle I.
t = 30°.

Normalität d. Alaunlösung	η
$\frac{1}{16}$	1,01
$\frac{1}{4}$	1,02
$\frac{1}{2}$	1,05

a) Die Viskosität von Alaunlösungen selbst nimmt, wenn auch nur wenig, propor-

¹²⁾ Vgl. L. Arisz, Kolloidchem. Beih. 7, 1 (1915).

¹³⁾ Vgl. Gokun, Koll.-Zeitschr. 3, 84 (1908).

tional der Konzentration zu (Tab. I); nach längerem Stehen der Flüssigkeiten wird keine Veränderung der inneren Reibung beobachtet. Da in der Regel diejenigen Salze, welche Viskositätserhöhend auf Wasser wirken, die Zähigkeit von kolloiden Systemen vergrößern, darf diese Erscheinung auch bei der nun folgenden Versuchsreihe erwartet werden.

b) 10 Proz. Lederleim, sowie $\frac{1}{2}$ -, $\frac{1}{4}$ - und $\frac{1}{16}$ -n Alaun-10 Proz.-Lederleim wurden auf Viskositätsänderung bei 30°, 60° und 90° während einer Reihe von Stunden untersucht (Tab. II und Fig. 1).

Tabelle II.
t = 30°.

Stunden	10 Proz.-Leim η	$\frac{1}{2}$ -n Alaun- 10 Proz.-Leim η	$\frac{1}{4}$ -n Alaun- 10 Proz.-Leim η	$\frac{1}{16}$ -n Alaun- 10 Proz.-Leim η
0	8,31		30,13	8,94
1	8,3		35,9	9,14
2	8,33	nicht meßbar.	36,3	9,17
3	8,34		36,1	9,17
4	8,31		35,3	9,08
5	8,2		34,6	9,12
6	8,12		34,11	8,98

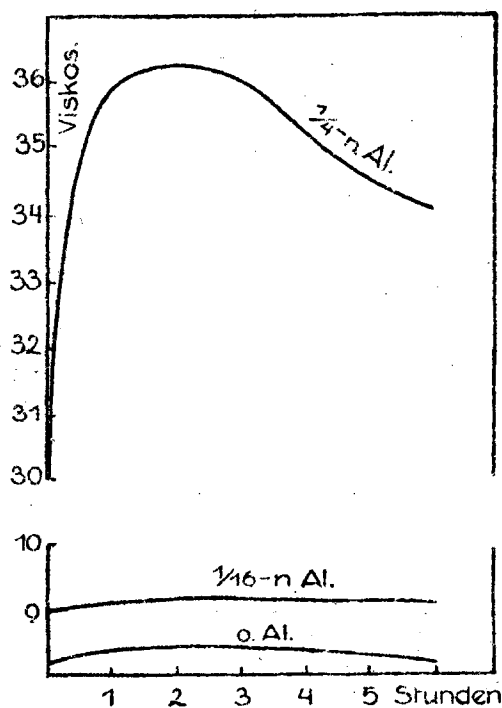


Fig. 1

Die Wirkung des Alauns auf den Lederleim tritt deutlich in Erscheinung. Zunächst ist Aufhellung zu beobachten, und bei etwas höherem Alaungehalt ist die Viskositätserhöhung so bedeutend, daß die Mischung gummiartig zäh wird. Aus diesem Grunde war die innere Reibung des $\frac{1}{2}$ -n Alaun-10 Proz.-Lederleims in obigem Falle nicht mehr meßbar.

Tab. II und Fig. 1 lehren, daß die anfängliche Viskositätserhöhung proportional der Alaunkonzentration ist. Bei $\frac{1}{16}$ -n Alaun-10 Proz.-Lederleim bleibt die innere Reibung nach einer Stunde annähernd konstant, während sie bei der in bezug auf Alaun $\frac{1}{4}$ -normalen Mischung in den beiden ersten Stunden stark ansteigt und dann wieder sinkt.

c) Um nun eine Versuchsreihe vollständig beobachten zu können, ließen wir die Alaunlösungen auf 5 Proz.-Lederleim wirken. Die bei 30° durchgeführten Messungen lieferten die in Tab. III und Fig. 2 zusammengestellten Ergebnisse.

Tabelle III.
t = 30°.

Stunden	5 Proz.-Leim η	$\frac{1}{2}$ -n Alaun- 5 Proz.-Leim η	$\frac{1}{4}$ -n Alaun- 5 Proz.-Leim η	$\frac{1}{16}$ -n Alaun- 5 Proz.-Leim η
0	3,11	4,66	3,82	3,41
0,5	3,11	5,34	3,95	3,31
1	3,07	5,81	4,09	3,34
1,5	3,05	6,08	4,1	3,34
2	3,03	6,33	4,2	3,3
3	3,1	6,7	4,31	3,32
4	3,1	6,9	4,5	3,32
5	2,98	7,3	4,55	3,33

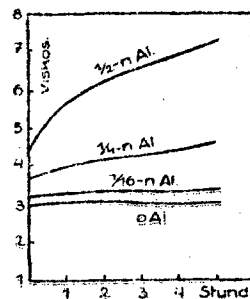


Fig. 2

Bei niedriger Konzentration an Lederleim haben also die Kurven einfacheren Verlauf. $\frac{1}{16}$ -n Alaun-10 Proz.-Lederleim verhält sich, abgesehen von einer nur wenig höheren Viskosität, ganz ähnlich dem 5 Proz.-Lederleim selbst.

Die übrigen Mischungen weisen während der fünfständigen Beobachtungsdauer stetiges Steigen der inneren Reibung auf.

d) Daß jedoch bei den folgenden Versuchen die Konzentrationen möglichst denen in der Fabrikation entsprechen sollten, wurde weiterhin Lederleim von 10 und 20 Proz. benutzt, dagegen die Alaunkonzentration zu $\frac{1}{8}$ -, $\frac{1}{32}$ - und $\frac{1}{128}$ -normal festgesetzt.

Wir ermittelten zunächst die Viskositätsänderungen bei 30°, 60° und 90° und fanden bei 30° folgendes (Tab. IV und Fig. 3).

Tabelle IV.
 $t = 30^\circ$.

Stunden	10 Proz.-Leim η	$\frac{1}{8}$ -n Alaun- 10 Proz.-Leim η	$\frac{1}{32}$ -n Alaun- 10 Proz.-Leim η	$\frac{1}{128}$ -n Alaun- 10 Proz.-Leim η
0	7,43	106,42	9,37	7,82
1	7,6		10,55	8,0
2	7,6		10,77	8,12
3	7,6		10,9	8,12
4	7,65		11,2	8,15
5	7,77		11,3	8,28
6	7,77		11,5	8,28
7	7,77		11,56	8,34
8	7,83	nicht mehr meßbar.	11,92	8,41
24	8,3		14,13	9,17

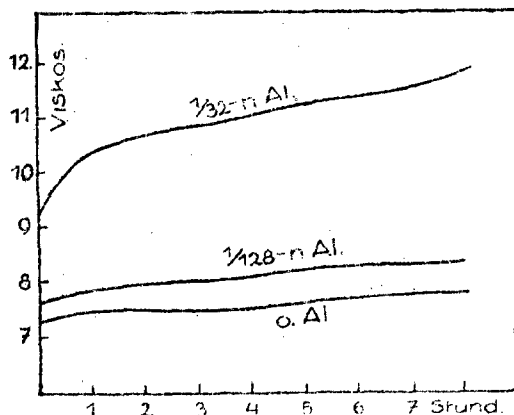


Fig. 3

Die Kurven zeigen ein stetiges Ansteigen der inneren Reibung. Unmittelbar nach dem Zusammengießen der Einzellösungen vergrößert sich die Viskosität ganz auffallend, und diese Tendenz wird im weiteren Verlaufe der Beobachtungszeit in geringem Maße beibehalten. Die Zähigkeit von $\frac{1}{8}$ -n Alaun-10 Proz.-Lederleim wächst derartig, daß die Mischung nach einer Stunde gallertartig erstarrt ist.

Bei 60° wurde folgendes (Tab. V und Fig. 4) festgestellt.

Tabelle V.
 $t = 60^\circ$.

Stunden	10 Proz.-Leim η	$\frac{1}{8}$ -n Alaun- 10 Proz.-Leim η	$\frac{1}{32}$ -n Alaun- 10 Proz.-Leim η	$\frac{1}{128}$ -n Alaun- 10 Proz.-Leim η
0	8,2		9,26	7,53
1	7,6	nicht meßbar	8,22	6,97
2	7,31		8,1	6,71
3	7,11		8,05	6,52
4	7,08		7,45	6,15
5	6,25	30,6	6,95	5,9
6	5,85	23,6	6,9	5,74

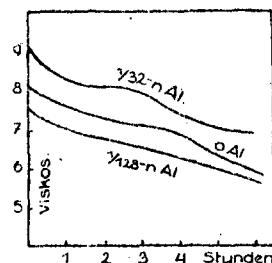


Fig. 4

Während der längeren Dauer der Erwärmung geht augenscheinlich eine Veränderung der Leimsubstanz vor sich: Bei $\frac{1}{32}$ -n Alaun-10 Proz.-Lederleim schieden sich schon nach drei Stunden, bei der reinen Lederleimlösung nach fünf Stunden kleine Flocken aus. Das kommt im Kurvenbilde deutlich zum Ausdruck. Nach fünfständigem Erwärmen auf 60° wird der vorher gallertartige $\frac{1}{8}$ -n Alaun-10 Proz.-Lederleim mehr und mehr dünnflüssig und damit der Messung zugänglich.

Die bei 90° durchgeführten Versuche lieferten folgende Ergebnisse (Tab. VI und Fig. 5).

Tabelle VI.
 $t = 90^\circ$.

Stunden	10 Proz.-Leim η	$\frac{1}{8}$ -n Alaun- 10 Proz.-Leim η	$\frac{1}{32}$ -n Alaun- 10 Proz.-Leim η	$\frac{1}{128}$ -n Alaun- 10 Proz.-Leim η
0	7,34	nicht meßbar.	10,09	7,55
1	6,2	4,4	7,0	6,1
2	5,43	3,3	6,0	5,29
3	4,99	3,2	5,28	4,78
4	4,77	2,9	4,97	4,68
5	4,51	2,7	4,66	4,46
6	4,1	2,3	3,82	4,1

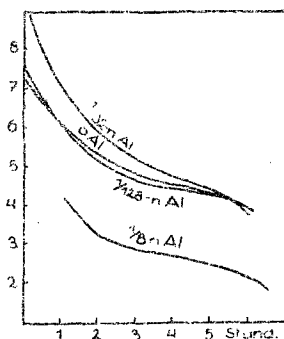


Fig. 5

Alaun in geringer Konzentration hat auf den Endwert der Viskosität bei dieser Temperatur wenig Einfluß: 10 Proz. Lederleim und $1/128$ -n Alaun-10 Proz.-Lederleim unterscheiden sich im Kurvenlaufe nicht wesentlich. Anders ist es bei den Mischungen, deren Alaungehalt bestimmte Konzentrationen überschreitet, denn hier verursacht die hohe Temperatur auffällige Veränderungen. Bei $1/8$ -n Alaun-10 Proz.-Lederleim wird starkes Sinken der inneren Reibung festgestellt, die weit unter die der anderen Mischungen fällt.

Hier muß also tiefgreifende Aenderung der Leimsubstanz, Abbau, eingetreten sein. Dies bemerkt man auch schon äußerlich an der Flüssigkeit, denn nach einstündigem Erhitzen auf 90° sammelte sich eine geringe Menge eines kristallinischen Niederschlags am Boden des Gefäßes an, gerade so viel, daß man eine qualitative Analyse davon ausführen konnte. Diese ergab Kalzium- und Kaliumsulfat, Gegenwart von Aluminiumverbindungen dagegen nicht. Die Aenderung des Gelatinierungsvermögens weist ebenfalls auf starke Wirkung eines größeren Alaunzusatzes hin: Beim Stehen über Nacht erstarrten die Mischungen mit Ausnahme des $1/8$ -n Alaun-10 Proz.-Lederleims, der also die Fähigkeit zu gelatinieren eingebüßt hat.

e) Im Anschluß an die Arbeitsweise in der Technik, wo die anfallenden Leimbrühen schon vor dem Eindampfen meist über 10 Proz. bis gegen 20 Proz. Gehalt aufweisen, haben wir die Versuche auch auf 20prozentige Lederleimlösungen ausgedehnt. Man verdünnte zu den Messungen die Proben auf 10 Proz., verfuhr aber im übrigen wie bei den vorherigen Versuchsreihen.

Bei 30° wurde folgendes (Tab. VII u. Fig. 6) beobachtet.

Die allgemeine, durch den Zusatz von Alaun hervorgerufene Viskositätserhöhung ist bei den

Tabelle VII

 $t = 30^\circ$

Stunden	20 Proz. - Leim η	$1/8$ -n Alaun-20 Proz. - Leim η	$1/32$ -n Alaun-20 Proz. - Leim η	$1/128$ -n Alaun-20 Proz. - Leim η
0	6,3	15,7	8,82	6,27
1	6,66		9,3	7,36
2	6,9	nicht meßbar.	9,8	7,8
3	6,89		10,1	8,0
4	6,74		10,15	7,85
5	6,49		10,0	7,41
6	6,2	30,8	9,86	7,0

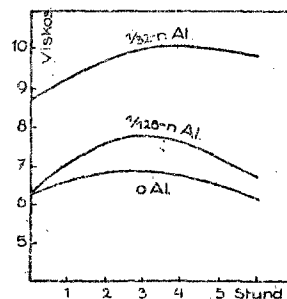


Fig. 6

auf 10 Proz. verdünnten Flüssigkeiten ungefähr die gleiche wie bei den 10 prozentigen Lösungen der vorigen Reihe. Nur der Einzelverlauf ist etwas verschieden. Auch hier ist $1/8$ -n Alaun-10 Proz.-Lederleim wieder gallertartig fest.

Beim Verdünnen auf 10 Proz. treten Erscheinungen auf, die das Bild etwas verschleiern. Entsprechend der Tatsache, daß man sich des Alauns bedienen kann, um Leim „wasserlöslich“ zu machen, ist eine mit Alaun versetzte Leimgallerte auch beim Erwärmen in Wasser sehr viel schwerer wieder zerteilbar als gewöhnlich. Damit steht im Zusammenhang, daß die Durchmischung und gleichmäßige Verteilung beim Verdünnen der 20prozentigen Flüssigkeiten viel längere Zeit braucht als bei reinen Leimlösungen.

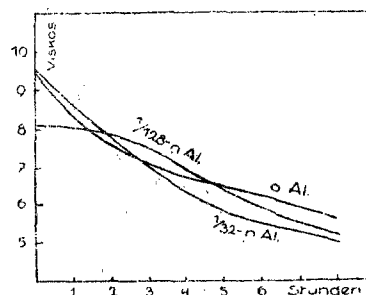


Fig. 7

Die bei 60° durchgeführten Versuche lieferten folgende Ergebnisse (Tab. VIII und Fig. 7).

Tabelle VIII.

t = 60°.

Stunden	20 Proz.-Leim η	$\frac{1}{8}$ -n Alaun- 20 Proz.-Leim η	$\frac{1}{32}$ -n Alaun- 20 Proz.-Leim η	$\frac{1}{128}$ -n Alaun- 20 Proz.-Leim η
0	9,3		9,4	8,0
1	8,4		8,6	7,9
2	7,2		7,8	7,8
3	7,0		6,95	7,36
4	6,6		6,2	6,9
5	6,4		5,7	6,4
6	6,1	nicht meßbar.	5,4	5,9
8	5,5		5,1	5,2

Hier weist $\frac{1}{32}$ -n Alaun-20 Proz.-Lederleim wesentlich geringere Viskosität auf als beim Parallelversuch der letzten Reihe. Bei den übrigen Proben treten nicht viel Unterschiede auf. Im besonderen ist auch hier wieder $\frac{1}{8}$ -n Alaun-20 Proz.-Lederleim zur Gallerte erstarrt.

Die Versuche bei 90° führten zu folgenden Werten (Tab. IX und Fig. 8).

Tabelle IX.

t = 90°.

Stunden	20 Proz.-Leim η	$\frac{1}{8}$ -n Alaun- 20 Proz.-Leim η	$\frac{1}{32}$ -n Alaun- 20 Proz.-Leim η	$\frac{1}{128}$ -n Alaun- 20 Proz.-Leim η
0	6,3	nicht meßbar.	6,93	6,7
1	5,54		6,0	5,36
2	5,11	5,36	5,6	4,77
3	4,61	4,53	5,13	4,24
4	4,1	3,81	5,43	3,6
5	3,7	3,32	3,29	3,12
6	3,2	2,7	3,31	2,5

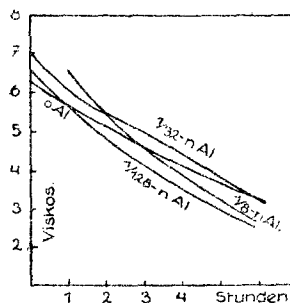


Fig. 8

Der Viskositätsabfall ist bei allen Flüssigkeiten ziemlich gleichmäßig, und nur $\frac{1}{8}$ -n Alaun-10 Proz.-Lederleim zeichnet sich abermals durch

stärkere Abnahme aus. Im Gefäß war wieder der vom Versuch der letzten Reihe her bekannte kristallinische Niederschlag zu sehen.

B. Versuche mit Knochenleim.

Nachdem bei früheren Arbeiten¹⁴⁾ recht wesentliche Unterschiede im Verhalten von Leder- und Knochenleim festgestellt worden waren, haben wir die Untersuchungen auch auf Knochenleim ausgedehnt. Die Präparate wiesen die gewöhnliche Durchschnittsbeschaffenheit¹⁵⁾ auf, und beim Vermischen der Leimlösungen mit Alaun wurde auch hier Aufhellung deutlich beobachtet.

a) Wir berichten zunächst über die Versuche mit 10 Proz.-Knochenleim.

Die Viskosität der verschiedenen Flüssigkeiten bei 30° war folgende (Tab. X und Fig. 9).

Tabelle X.

t = 30°.

Stunden	10 Proz.-Leim η	$\frac{1}{8}$ -n Alaun- 10 Proz.-Leim η	$\frac{1}{32}$ -n Alaun- 10 Proz.-Leim η	$\frac{1}{128}$ -n Alaun- 10 Proz.-Leim η
0	3,83	4,15	3,82	3,85
1	4,11	4,53	4,13	3,92
2	4,2	4,61	4,25	3,93
3	4,23	4,9	4,29	4,05
4	4,23	5,12	4,35	4,05
5	4,23	5,22	4,35	4,05
6	4,23	5,36	4,35	4,05

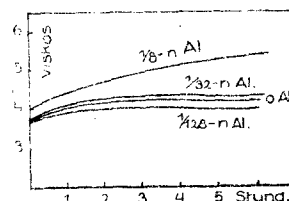


Fig. 9

Im allgemeinen kann man schon auf Grund dieser Versuchsreihe sagen, daß bei Knochenleim wesentlich höhere Alaunkonzentrationen nötig sind als bei Lederleim, um Viskositätsänderung herbeizuführen. Solch starke Wirkung wie Zähwerden bis zur Erstarrung tritt bei Knochenleim nicht auf.

¹⁴⁾ A. Gutbier, E. Sauer u. H. Brintzinger, Koll.-Zeitschr. 29, 130 (1921).

¹⁵⁾ Um gute Durchschnittsproben für die analytischen Untersuchungen des Materials zu erhalten, verfahren wir so, daß wir die Leimtafeln in der Mitte zersägen und mittelst einer Raspel gleichmäßig vom ganzen Querschnitt Spähne abnehmen.

Bei 60° wurden folgende Ergebnisse gewonnen (Tab. XI und Fig. 10).

Tabelle XI.
t = 60°.

Stunden	10 Proz.-Leim η	$\frac{1}{8}$ -n Alaun- 10 Proz.-Leim η	$\frac{1}{32}$ -n Alaun- 10 Proz.-Leim η	$\frac{1}{128}$ -n Alaun- 10 Proz.-Leim η
0	4,08	4,81	4,1	3,95
1	3,8	4,4	3,81	3,71
2	3,74	4,12	3,79	3,68
3	3,71	3,83	3,79	3,63
4	3,6	3,62	3,75	3,4
5	3,51	3,35	3,73	3,4
6	3,4	3,1	3,73	3,3

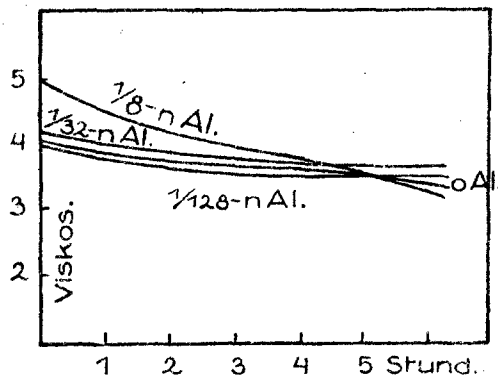


Fig. 10

In diesem Falle zeigt nur $\frac{1}{8}$ -n Alaun-10 Proz.-Knochenleim ein stärkeres Sinken der inneren Reibung.

Die bei 90° durchgeführten Versuche lieferten die in Tab. XII und Fig. 11 zusammengestellten Resultate.

Tabelle XII.
t = 90°.

Stunden	10 Proz.-Leim η	$\frac{1}{8}$ -n Alaun- 10 Proz.-Leim η	$\frac{1}{32}$ -n Alaun- 10 Proz.-Leim η	$\frac{1}{128}$ -n Alaun- 10 Proz.-Leim η
0	3,8	4,8	3,64	3,5
1	3,43	3,0	3,3	3,26
2	3,37	2,86	3,11	3,21
3	3,2	2,25	3,02	3,17
4	3,1	1,9	2,9	3,14
5	2,9	1,7	2,81	3,0
6	2,8	1,4	2,7	2,8

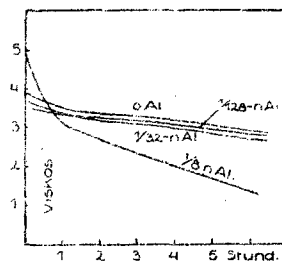


Fig. 11

Bei 90° und gewissen Alaunkonzentrationen geht eine erhebliche Hydrolyse des Knochenleims vor sich. Allgemein aber läßt sich sagen, daß Knochenleim gegen höhere Temperaturen und geringere Alaunkonzentrationen bei weitem nicht so empfindlich ist wie Lederleim.

b) Weitere, in oben beschriebener Weise durchgeführte Versuche erstreckten sich auf 20 Proz.-Knochenleim.

Bei 30° wurden folgende Beobachtungen gemacht (Tab. XIII und Fig. 12).

Tabelle XIII.
t = 30°.

Stunden	20 Proz.-Leim η	$\frac{1}{8}$ -n Alaun- 20 Proz.-Leim η	$\frac{1}{32}$ -n Alaun- 20 Proz.-Leim η	$\frac{1}{128}$ -n Alaun- 20 Proz.-Leim η
0	3,77	4,25	3,83	3,47
1	3,77	4,58	3,9	3,6
2	3,8	4,6	3,9	3,7
3	3,8	4,7	3,95	3,7
4	3,8	4,7	3,97	3,6
5	3,8	4,7	4,0	3,6
6	3,8	4,7	4,0	3,6

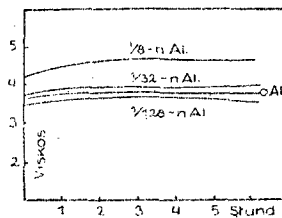


Fig. 12

Der Kurvenverlauf zeigt gegenüber demjenigen der 10 prozentigen Flüssigkeiten nicht viel Unterschiede.

Bei 60° stellte man folgendes fest (Tab. XIV und Fig. 13).

Tabelle XIV.
t = 60°.

Stunden	20 Proz.-Leim η	$\frac{1}{8}$ -n Alaun- 20 Proz.-Leim η	$\frac{1}{32}$ -n Alaun- 20 Proz.-Leim η	$\frac{1}{128}$ -n Alaun- 20 Proz.-Leim η
0	3,74	4,2	3,85	3,5
1	3,7	4,1	3,83	3,47
2	3,7	4,0	3,8	3,47
3	3,6	4,0	3,7	3,45
4	3,7	3,8	3,4	3,4
	3,55	3,3	3,4	3,35
	3,5	3,0	3,4	3,34

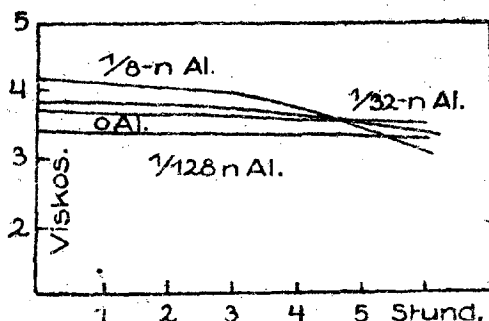


Fig. 13

Auch in diesem Falle ist nur wenig Unterschied gegenüber den 10prozentigen Lösungen zu bemerken.

Die Resultate der bei 90° durchgeführten Versuche sind in Tab. XV und Fig. 14 zusammengefaßt.

Tabelle XV.
t = 90°.

Stunden	20 Proz.-Leim η	$\frac{1}{8}$ -n Alaun- 20 Proz.-Leim η	$\frac{1}{32}$ -n Alaun- 20 Proz.-Leim η	$\frac{1}{128}$ -n Alaun- 20 Proz.-Leim η
0	3,6	4,2	3,7	3,5
1	3,5	4,0	3,8	3,4
2	3,3	3,6	3,6	3,35
3	3,2	3,3	3,53	3,3
4	3,17	3,0	3,2	3,3
5	3,1	2,8	3,2	3,2
6	3,0	2,5	3,1	3,2

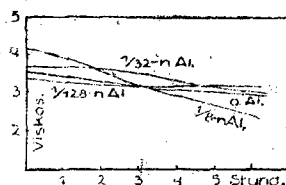


Fig. 14

Aus den Ergebnissen der Messungen von 20- und 10prozentigen Knochenleimlösungen kann geschlossen werden, daß die Wirkung des Alauns in der Hauptsache unabhängig von der Leimkonzentration ist. Und das stimmt mit Beobachtungen überein, die man bei dem Studium der Verflüssigung von Leim gemacht hat. Dort wurde nämlich gefunden, daß der nötige Zusatz des Verflüssigungsmittels, z. B. von Kalziumnitrat und anderen Salzen, unabhängig von der Leimmenge ist und daß es vielmehr nur darauf ankommt, das vorhandene Wasser in eine Salzlösung von bestimmter Konzentration umzuwandeln.

C. Wirkung der einzelnen Bestandteile des Alauns auf Leim.

An der Zusammensetzung des Alauns sind die drei Ionen Al^{+++} , K^+ und SO_4^{--} beteiligt, und in den wässrigen Lösungen dieses Elektrolyten tritt infolge hydrolytischer Dissoziation und Bildung von basischen Aluminiumverbindungen bzw. von Aluminiumhydroxyd auch H^+ auf. Man mußte sich deshalb die Frage vorlegen, welcher Bestandteil der Alaunlösung bei der Umsetzung mit Leim spezifische Wirkung äußert.

Wir versuchten zunächst, die Entscheidung in der Weise zu treffen, daß wir an Stelle von Alaun teils Aluminiumsulfat, teils Kaliumsulfat verwandten.

a) Aluminiumsulfat. — Man fügte zu 10 Proz.-Lederleim einerseits so viel gelöstes Aluminiumsulfat hinzu, daß die Mischung in bezug auf den Elektrolyten $\frac{1}{8}$ -normal wurde und verdünnte eine andere Probe der Leimlösung mit der der Aluminiumsulfatlösung entsprechenden Menge von destilliertem Wasser. Während die mit Aluminiumsulfat vermischte Flüssigkeit gelatinös erstarrt war, lief die nur mit Wasser verdünnte in 58,2 Sekunden im Viskosimeter ab.

In gleicher Weise wurde 10 Proz.-Knochenleim geprüft. Hier betrug die Durchlaufzeit der mit Wasser versetzten Probe 28,4 Sekunden, und die der mit Aluminiumsulfat vermischten 30,2 Sekunden.

b) Kaliumsulfat. — Die Versuche wurden nach den gleichen Grundsätzen angestellt. Bei der Messung der Durchlaufzeit fand man für Lederleim ohne Zusatz 56,2 Sekunden, mit Kaliumsulfat 58,6 Sekunden und bei den entsprechenden aus Knochenleim bereiteten Flüssigkeiten 28,2 bzw. 28,4 Sekunden.

Wie man sieht, ruft Kaliumulfat nur unwesentliche Viskositätssteigerung hervor. Dagegen übt Aluminiumsulfat oder einer der Be-

standteile seiner wässrigen Lösung spezifische Wirkung auf Leim aus.

Zur Prüfung dieses Ergebnisses mußten noch andere Wege eingeschlagen werden, und ein solcher bot sich zuerst in der

D. Dialyse von Alaun-Leim-Gallerten. dar, unter der Voraussetzung allerdings, daß das Aluminiumsulfat oder einer seiner Bestandteile mit dem Leim irgendwie in stabile Verbindung trat.

Wenn man Leimlösungen von höherer Konzentration durch Dialyse von Salzen befreien will, so läßt man zweckmäßig die Flüssigkeit erstarren und legt die zerkleinerte Gallerte in einen Behälter mit destilliertem Wasser, das man öfters erneuert. Die erstarrte Gallerte selbst stellt also in diesem Falle die Dialysiermembrane dar. Allerdings muß man sich darüber im klaren sein, daß derartige Gallerten nur kaltem Wasser gegenüber schwerlöslich sind, d. h., daß eine entsprechende Kühlung stattfinden muß. Eine gute Kühlung bietet wohl zugleich den Vorteil, die Zersetzung der Gallerte zu verhüten, kann aber — wohl deshalb, weil in jedem Leim mehr oder minder große Mengen von Nichtleimstoffen, wie Gelatosen, Peptone usw. vorhanden sind — den Uebertritt organischer Substanz in das Diffusat nicht vollständig hindern.

Wir verfahren dementsprechend so, daß wir 30 Proz.-Lederleim bereiteten und 100 ccm davon mit so viel Alaunlösung versetzten, daß das Gemisch in bezug auf den Elektrolyten $\frac{1}{10}$ -normal war. Nachdem die Flüssigkeit zur Erstarrung über Nacht gestanden hatte, schnitten wir die Gallerte in dünne Scheiben und dialysierten sie $2\frac{1}{2}$ Tage lang gegen häufig gewechseltes destilliertes, gut gekühltes Wasser.

Die schwach sauer reagierenden Diffusate wurden gesammelt und eingedampft. Nachdem man den Rückstand zur Entfernung der organischen Substanz schwach geglüht hatte, wurde die Menge der während der Dialyse herausdiffundierten anorganischen Bestandteile — bei einer dem Leim ursprünglich zugesetzten Alaunmenge von 1,4160 g — zu 0,6414 g ermittelt.

Die qualitative Analyse des Rückstands ergab die Anwesenheit von Kalium und von geringeren Mengen von Kalzium neben Sulfat, überraschenderweise aber das vollständige Fehlen von Aluminium. Dieses wird also bei der angewandten Alaunkonzentration von der Leimsubstanz quantitativ adsorbiert. Die quantitative Analyse lehrte, daß neben Kaliumsulfat

70,51 Proz. Kaliumsulfat im Rückstande vorhanden waren.

Nachdem unter den gleichen Konzentrationsbedingungen durchgeführte Kontrollversuche dasselbe Resultat lieferten, daß im Diffusat Aluminium nicht anzutreffen war, fügten wir bei weiteren Versuchen dem Leim erheblich größere Mengen von Alaun zu. So vermischte man 100 ccm 30 Proz.-Lederleim mit 5,01 g Alaun in Lösung, ließ erstarren und unterwarf die zerschnittene Gallerte sofort — also nicht, wie bei den vorigen Proben, erst nach mehrstündigem Stehen — einer dreitägigen Dialyse. Unter diesen Versuchsbedingungen reagierte das Diffusat deutlich sauer. Der Rückstand des Diffusats wog 2,1098 g und enthielt neben Kalium- und Kalziumsulfat, von denen das erstere vorherrschte, Aluminium in der geringen Menge von 1,55 Proz. Weit aus der größte Teil des Aluminiums bleibt also auch bei dieser hohen Alaunkonzentration von der Leimgallerte adsorbiert.

So erhebt sich denn die Frage, in welcher Form Aluminium mit dem Leim verbunden ist.

Von vornherein ist es wenig wahrscheinlich, daß Aluminiumsulfat als undissoziierte Verbindung in Betracht kommt, und keiner unserer Versuche hat denn auch irgend einen Anhalt hierfür geboten. Ebenso wenig wahrscheinlich ist es, daß die spezifische Wirkung dem Aluminiumion zugeschrieben werden muß, denn die deutlich saure Reaktion von Alaun-Leimlösungen weist darauf hin, daß die Leimsubstanzen keineswegs befähigt sind, die hydrolytische Dissoziation des Alauns zu beeinflussen derart, daß die Bildung basischer Aluminiumverbindungen aufgehoben würde. So drängt sich denn die Annahme auf, daß die basischen Aluminiumverbindungen und unter ihnen besonders das durch weitgehende hydrolytische Dissoziation gebildete Aluminiumhydroxyd für die Reaktion verantwortlich gemacht werden müssen.

Wir haben der experimentellen Lösung dieser Frage viel Zeit geopfert, da sie für die Leimfabrikation von ganz besonderem Interesse ist, und werden in einem späteren Kapitel der vorliegenden Arbeit (V, D) hierauf noch einmal zurückkommen. Als Ergebnis dieser Spezialuntersuchungen können wir aber schon jetzt mitteilen, daß es sich tatsächlich um kolloides Aluminiumhydroxyd und um jene kolloiden basischen Aluminiumverbindungen handeln muß, denn Versuche, die

mit „fertigem“ kolloiden Aluminiumhydroxyd an Stelle von Alaun durchgeführt worden sind, haben zu der Erkenntnis geführt, daß Aluminiumhydroxyd und die basischen Aluminiumverbindungen der für Leim wirksame Bestandteil des Alauns sind.

V. Fällungsvorgänge bei der Einwirkung von Alaun auf Leimlösungen.

Die Klärung des Leims mit Hilfe von Alaun ist derjenige Vorgang, welcher praktisch am meisten Bedeutung besitzt. Die Klärung beruht darauf, daß man in der Leimlösung einen Niederschlag zu erzeugen sucht. Und wer sich über die einschlägigen Verhältnisse experimentell unterrichtet, findet, daß es durchaus nicht genügt, irgend eine Fällung hervorzurufen. Vielmehr müssen ganz bestimmte Bedingungen eingehalten werden, und der Niederschlag muß ganz besondere Eigenschaften besitzen. Die Industrie verlangt, daß nach der Klärung die Flüssigkeit glasklar und durchaus frei von jedweder noch so feinen Trübung ist.

A. Versuchsbedingungen bei der Klärung.

Der Zusatz von Alaun muß in der Wärme erfolgen. Unsere Versuche in kleinem und großem Maßstabe lehren, daß sich die Klärung unterhalb 60° nicht mehr durchführen läßt: bei niedrigerer Temperatur wird die Leimbrühe zu dickflüssig, und der leichte, flockige Niederschlag kann sich dann nicht mehr absetzen. Als günstigste Temperatur wurde 80° bis 90° erkannt.

Der Alaun, dessen vorteilhafte Konzentrationsbedingungen weiter unten noch besprochen werden (V, B und F), kann in Lösung zugefügt werden, wirkt aber, wie besondere Versuche erkennen ließen, ebenso in fester Form. Beim Vermischen von Leim mit Alaun tritt spontan Aufhellung der Farbe ein, und weiter ist, besonders bei Lederleim, ein eigenartiger, schwach säuerlicher Geruch wahrnehmbar.

Zur Hervorrufung des flockigen Niederschlags bedarf es, wie die Erfahrung gelehrt hat, einer gewissen geringen Konzentration an Säure. Hierzu bewährt sich am besten die auch von uns benutzte Phosphorsäure.

Die Klärung wird so bewirkt, daß man nach Zusatz der Phosphorsäure und des Alauns die Leimlösung bei 80° bis 90° eine Zeitlang

kräftig rührt. In Bälde erscheinen kleine, dann immer größer werdende Flocken, die sich nach ungefähr einer halben Stunde zusammengeballt haben. Beim Stehen der Lösung in der Wärme setzt sich der Niederschlag nach und nach ab, und die überstehende Leimbrühe ist blank und klar.

B. Versuch einer Deutung des Klärvorgangs.

Leim ist bekanntlich kein einheitlicher Stoff. So könnte man geneigt sein, anzunehmen, daß Alaun aus dem Leim nur gewisse Bestandteile niederschlägt, besonders die Mucine, Stoffe, die in Sehnen und in der Kittsubstanz des reifen Bindegewebes vorkommen und zu den zusammengesetzten, durch Anfügung von kohlenhydrathaltigen Gruppen an die Proteine entstehenden Eiweißstoffen gehören¹⁶⁾. Die Mucine verursachen ein starkes, bei der Vakuumverdampfung recht lästiges Schäumen der Leimbrühe, und deshalb ist die Leimfabrikation bestrebt, derartige Stoffe möglichst vollständig zu entfernen¹⁷⁾. Jedoch kommen Mucine in geringer Menge in fast jedem Leim vor, und da sie weder klebende noch gelatinierende Eigenschaften besitzen und außerdem durch Alaun niedergeschlagen werden, wäre die obige Annahme von vornherein nicht von der Hand zu weisen. Indessen ergaben unsere Versuche, daß der Niederschlag in der gleichen Leimlösung durch Zusatz von Alaun beliebig oft hervorgerufen werden kann, wenn nur gewisse Bedingungen eingehalten werden. Es ist also die Leimsubstanz selbst, die an der Bildung des Niederschlags in irgend einer Form beteiligt ist.

Wir wollen davon absehen, ausführliche theoretische Erwägungen über die Niederschlagsbildung und über die Klärung anzustellen. Aber darauf möchten wir doch hinweisen, daß wohl ein enger Zusammenhang besteht zwischen Vorgängen in Alaunleimlösungen ohne Niederschlagsbildung und den mit einer Ausfällung verbundenen. Bei der Dialyse der einfachen Alaunleimmischungen zeigte es sich ja, daß die Aluminiumverbindungen, auch wenn äußerlich keine

¹⁶⁾ Die verschiedenen Mucine werden in der Leimfachliteratur alle unter dem Sammelbegriff „Mucin“ zusammengefaßt.

¹⁷⁾ Man macht zu diesem Zweck von der Leichtlöslichkeit der Mucine in Kalkwasser und Soda Gebrauch.

Veränderung in Form eines Niederschlags auftritt, doch an die Leimsubstanz adsorbiert sind. Bei dem Klärungsvorgange werden die kolloiden Adsorptionsverbindungen jedenfalls durch den Zusatz der Säure und die gleichzeitige Erwärmung so verändert, daß es zur Abscheidung eines Niederschlages kommt.

Was die Trübungsstoffe anbetrifft, so sind sie teils anorganischer, teils eiweißartiger Natur und befinden sich in der Leimbrühe im Zustande feinsten Suspension, der bis zur kolloiden Verteilung zu gehen vermag. Erzeugt man in solchen Flüssigkeiten einen beliebigen Niederschlag, etwa von Bariumsulfat oder anderen ähnlichen Stoffen, so hat dieser nur sehr geringe klärende Wirkung. Der durch den Zusatz von Alaun hervorgerufene Niederschlag muß also wesentlich anderer Natur sein. Er hat vor allem eine große Oberflächenenergie und wirkt dadurch adsorbierend auf die Trübungsstoffe ein, die so beim Zusammenballen und späteren Absitzen aus der Leimlösung entfernt werden.

Aber nicht nur Trübungsstoffe, sondern auch andere, z. B. färbende Verunreinigungen kann man durch Klärung, wenn nicht vollkommen, so doch größtenteils beseitigen. Jedem Leimfabrikanten ist die Tatsache bekannt, daß dunkelfarbige Leime aus den Vakuumapparaten herauskommen können. E. Sauer¹⁵⁾ hat einwandfrei festgestellt, daß es sich hierbei um Verunreinigungen durch kolloide Metalle handelt, in einem besonderen Falle z. B. um kolloides Kupfer, das den Leim schokoladebraun färbte. Dies rührte daher, daß die sauer reagierende Leimbrühe die kupfernen Wände des Apparates angegriffen hatte und die gebildeten Kupfersalze durch die schweflige Säure und das Hydrosulfit reduziert worden waren.

Um nun die klärende Wirkung des Alauns auf gefärbte Leime zu untersuchen, stellten wir Prüfungen mit Leimlösungen an, die Zusätze von kolloiden Farbstoffen, wie Berlinerblau, Kongorot usw. erhalten hatten. Dabei wurde festgestellt, daß der Farbstoff, vorausgesetzt, daß er in nicht zu hoher Konzentration zugegen war, zum größten Teil in den Niederschlag hineinging und auf solch verhältnismäßig einfache Weise aus der Leimlösung zu entfernen war.

Alle unsere Versuche weisen auf jene einfache Deutung des Klärvorganges hin, daß unter der Einwirkung

besonderer Bestandteile des gelösten Alauns kolloide Adsorptionsverbindungen entstehen, die, durch große Oberflächenenergie ausgezeichnet, adsorbierend auf die Fremdstoffe wirken und durch den Zusatz der Säure und die gleichzeitige Erwärmung so verändert werden, daß es zur Bildung und Abscheidung eines Niederschlages kommt.

C. Untersuchung und Natur des Niederschlags.

Um größere Mengen des Niederschlags zu erhalten, versetzten wir 500 ccm von zehnprozentigem Lederleim mit 9 g Alaun (Lösung I), was einer Alaunkonzentration von ungefähr $\frac{1}{8}$ -normal entspricht, und anderseits 500 ccm derselben Lederleimlösung mit 18 g Alaun (Lösung II), so daß also hier eine in bezug auf Alaun ungefähr $\frac{1}{4}$ -normale Mischung vorlag. Die beiden Mischungen wurden im Wasserbade auf 80° erwärmt und zur Ausflockung mit je 3 ccm zehnprozentiger Phosphorsäure versetzt. Nach ungefähr einer halben Stunde hatten sich die Niederschläge zusammengeballt. Als die Abscheidungen sich nach einigen Stunden in der Wärme vollständig zu Boden gesetzt hatten, hebte man die Leimbrühe vorsichtig ab und wusch die Niederschläge mit heißem Wasser gut aus. Dann brachte man sie auf gewogene Filter, trocknete sie bei 105° und erhielt hornartige graue Massen, die sich ohne Schwierigkeit pulvern ließen.

Aus Lösung I wurden 2,15 g (Präparat I), aus Lösung II 2,50 g Substanz (Präparat II) erhalten. Die Niederschlagsmenge ist also wiederum, und wie auch noch an anderen Beispielen übereinstimmend nachgewiesen wurde, nicht unmittelbar abhängig von der Alaunkonzentration.

Beide Präparate wurden auf ihren Gehalt an Stickstoff nach Kjeldahl's Verfahren, an Aluminium und an Schwefelsäure, und zwar mit folgenden Ergebnissen untersucht. Präparat I enthielt 10,53 Proz. N, 8,67 Proz. Al und Sulfat nur in Spuren; Präparat II wies einen Gehalt von 9,07 Proz. N, 16,21 Proz. Al und 0,62 Proz. SO_4 auf.

Der Stickstoffgehalt der beiden Präparate ist also etwas verschieden, geringer aber als im Leim selbst. Der Aluminiumgehalt von Präparat I beträgt ungefähr die Hälfte von demjenigen des Präparats II. Stöchiometrische Verhältnisse liegen bei den Niederschlägen nicht

¹⁵⁾ E. Sauer, Koll.-Zeitschr. 17, 130 (1915).

vor, ein Kriterium, das auf Adsorptionsverbindungen hinweist. Die geringen Sulfatmengen sind offenbar durch Adsorption an den Niederschlägen zurückgehalten.

D. Einwirkung von kolloidem Aluminiumhydroxyd auf Leim.

Da, wie oben (IV, D) auseinandergesetzt worden ist, die in Alaunlösungen vorhandenen kolloiden basischen Aluminiumverbindungen und besonders das kolloide Aluminiumhydroxyd anscheinend die Hauptrolle bei den in Rede stehenden Vorgängen spielen, lag es nahe, unmittelbar die Einwirkung eines solchen „fertigen“ kolloiden Systems auf Leimlösungen zu studieren.

Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung von kolloidem Aluminiumhydroxyd nach dem Verfahren von Th. Graham¹⁹⁾ bereitet durch Peptisation von frisch bereitetem Aluminiumhydroxyd mit $\frac{1}{10}$ n Salzsäure. Das Präparat wies an kolloider Phase 0,08 Proz. auf.

In einer größeren Reihe von Einzelversuchen wurden je 25 ccm von zehnprozentigen Leimlösungen einesteils mit je 5 ccm des kolloiden Aluminiumhydroxyds, andernteils mit je 5 ccm destillierten Wassers vermischt. In ersteren Fällen war deutlich immer eine Aufhellung zu erkennen.

Um die sonst beobachteten Erscheinungen ein wenig näher zu präzisieren, greifen wir aus unseren Versuchen das folgende Beispiel heraus.

Gearbeitet wurde wieder mit Lederleim und Knochenleim. Als man nun zunächst die Viskosität der Mischungen maß, ergab sich, daß die Durchlaufzeit der nur mit Wasser verdünnten Lederleimlösung 40,4 Sekunden, die der mit kolloidem Aluminiumhydroxyd versetzten 47,0 Sekunden betrug. Bei der Knochenleimlösung waren die entsprechenden Befunde 21,3 und 21,5 Sekunden. Wieder ist also bei Lederleim eine in Anbetracht der niedrigen Konzentration des kolloiden Aluminiumhydroxyds erhebliche Vergrößerung der inneren Reibung festzustellen, bei Knochenleim dagegen nur eine geringe. Wenn das kolloide Aluminiumhydroxyd in der Hitze zugesetzt wird, entsteht unter den angegebenen Konzentrationsbedingungen ein flockiger weißer Niederschlag von ähnlichem Aussehen und Eigenschaften wie der durch Alaun erzeugte. Wird der Nieder-

schlag abfiltriert und die Viskosität des Filtrats gemessen, so findet man bei Lederleim eine etwas kürzere Durchlaufzeit als ursprünglich, im angezogenen Beispiele nämlich 40,0 Sekunden. Dies rührt daher, daß der Niederschlag und auch wohl das Filter Leimsubstanz adsorbierten.

Da, wie wir noch zeigen werden, die Alaunklärung unter Umständen eine Schädigung der Leimqualität mit sich bringt, würde eine Klärung mit kolloidem Aluminiumhydroxyd günstiger sein. Ehe es aber möglich sein wird, ein solches Verfahren empfehlen zu können, sind noch viele Laboratoriumsversuche nötig, und besonders muß eine Möglichkeit gefunden werden, sehr viel höherprozentige Systeme von kolloidem Aluminiumhydroxyd herstellen zu können, als dies bisher gelingt. Wir fanden in einer Reihe von Versuchen, die die Klärwirkung unseres Präparats ermittelten, daß in dünnen Leimlösungen in der Wärme wohl flockige Niederschläge auftreten, die jedoch noch keine befriedigende Klärung herbeiführen. Versuche dieser Art sind sehr zeitraubend, doch haben wir sie in Angriff genommen, denn darüber hegen wir keinen Zweifel, daß das kolloide Aluminiumhydroxyd der für die Klärung des Leims wirksame Bestandteil des Alauns ist. Und da nebenbei auch die Wasserstoffionenkonzentration einen gewissen Betrag aufweisen muß, um die Abscheidung zu befördern, müssen wir versuchen, gegen Säuren verhältnismäßig unempfindliche, höherprozentige Präparate von kolloidem Aluminiumhydroxyd zu gewinnen.

E. Einfluß der Alaunkonzentration auf die Menge des Niederschlags.

Für die Leimfabrikation ist auch die Beantwortung der Frage wichtig, ob sich die Menge des Niederschlags durch steigenden Zusatz von Alaun beliebig erhöhen läßt, und ob und welche Gesetzmäßigkeiten hier feststellbar sind.

Folgende mit verschiedenen Alaunkonzentrationen und mit Lederleim angestellten Versuche orientieren über diese Verhältnisse.

I. Wir vermischten 100 ccm 10prozentigen Leim mit 10 ccm 20prozentiger Alaunlösung, verdünnten mit 30 ccm Wasser und setzten 1 ccm 10prozentiger Phosphorsäure hinzu.

II. Bei der zweiten Mischung waren die Verhältnisse so gewählt, daß auf 100 ccm 10prozentigen Leim 20 ccm 20prozentiger Alaunlösung, 20 ccm Wasser und 1 ccm 10prozentiger Phosphorsäure kamen.

III. Die dritte Mischung bestand aus 100 ccm 10prozentigem Leim, 30 ccm 20prozentiger

¹⁹⁾ Th. Graham, Liebig's Ann. 121, 1 (1862); 135, 65 (1865).

Alaunlösung, 10 ccm Wasser und 1 ccm 10-prozentiger Phosphorsäure.

Die Niederschläge, in der früher beschriebenen Weise in der Hitze erzeugt, unterschieden sich schon äußerlich etwas voneinander. Die Abscheidungen bei den Versuchen I und II waren stark voluminös, bei Versuch III dichter und heller. Andererseits war nur die Flüssigkeit von Versuch I hell und klar, die von Versuch II dagegen etwas und die von Versuch III stark getrübt. Wir ließen, um vollständiges Absetzen zu ermöglichen, die Lösungen über Nacht stehen und konstatierten am andern Morgen, daß die Gallerte um so geringere Festigkeit aufwies, je höher der Alaungehalt der Flüssigkeit ursprünglich war. Lösung III war beinahe dünnflüssig, ihre Leimsubstanz also am meisten verändert.

Die einzelnen Abscheidungen wurden wie früher isoliert und, damit die Behandlung in dieser Beziehung vollkommen identisch war, mit der gleichen Menge Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen bei 150° lagen an Rückstand vor bei Versuch I: 0,0281 g, bei Versuch II 0,0557 g, bei Versuch III: 0,0032 g.

Die Menge des Niederschlags läßt sich somit durch immer weitere einseitige Steigerung des Alaunzusatzes nicht beliebig vermehren, und infolgedessen ist die Aufstellung von Gesetzmäßigkeiten ausgeschlossen. Eine Reihe von übereinstimmenden Versuchen ergab, daß von gewissen, allgemein bisher noch nicht genau ermittelten Gehalten ab ein Teil des Alauns in der Flüssigkeit verbleibt, ohne sich an der Fällungsreaktion zu beteiligen. So auch hier bei Versuch III, denn bei Versuch II betrug die Menge des Niederschlags sehr bedeutend viel mehr als im dritten Falle bei weit höherem Alaungehalt.

Daß die Abscheidungen selbst wiederum wechselnde Mengen von Aluminium enthielten, geht aus den Analysen hervor, die folgende Werte lieferten: Präparat I: 20,64 Proz.; Präparat II: 38,96 Proz.; Präparat III: 37,50 Proz. Al.

F. Versuche zur Feststellung der günstigsten Alaunkonzentration für die Klärung.

Bei der technischen Klärung des Leims kommt es nicht nur darauf an, überhaupt einen klärenden Niederschlag zu erzeugen, sondern dieser Zweck muß auch mit dem geringstmöglichen Aufwand an Chemikalien erreicht werden. Hohe Alaunkonzentrationen wirken, wie

wir sahen, beeinträchtigend auf die Gallertfestigkeit von Leim und sie würden unnötig hohe Kosten nebenbei verursachen.

In einer Reihe von Versuchen haben wir den Verlauf der Klärung bei verschiedenen Konzentrationen von Knochen- und Lederleim, Alaun und Phosphorsäure geprüft.

a) 10 Proz. Knochenleim. — Wir stellten drei Alaun-Leimmischungen mit 10 Proz. Knochenleim her so, daß Lösung I 0,71 Proz., Lösung II 1,42 Proz., Lösung III 2,13 Proz. Alaun enthielt, und setzten je 1 ccm zehnprozentiger Phosphorsäure zu. Die Versuche, in oben beschriebener Weise durchgeführt, ergaben folgendes:

Aus der ersten Mischung schieden sich unter Trübung der Flüssigkeit kleine Flöckchen erst nach 1½ Stunden aus. — Die zweite Lösung ließ schon nach einer Viertelstunde leichte Flöckchenbildung erkennen. Nach einer halben Stunde war aus der trüb gewordenen Flüssigkeit ein voluminöser Niederschlag ausgeschieden, und nach 1½ Stunden war vollständige Klärung erfolgt. — Bei Versuch III lag schon nach einer Viertelstunde eine voll geklärte Flüssigkeit vor.

Die Farbe der Niederschläge war etwas verschieden, und zwar bei Präparat II mehr weißlich, bei Präparat III schmutzig grau. Letzteres ist ein Zeichen für gute Klärung, und die aus diesen Versuchen sich ergebende Tatsache, daß ein Niederschlag um so besser klärt, je schneller er ausfällt, wird durch zahlreiche Kontrollversuche im kleinen Maßstabe und auch durch die technischen Erfahrungen bestätigt.

Ferner wurde noch die Menge des Niederschlags bei Versuch II zu 0,5775 g, bei Versuch III zu 0,4155 g ermittelt. Abermals war somit die Abscheidung bei der geringen Alaunkonzentration reichlicher erfolgt.

Schließlich haben wir Teile der geklärten Leimbrühen mit Kaliumnitrat und Natriumkarbonat verascht und die von organischer Substanz befreiten Rückstände nach den Regeln der analytischen Chemie qualitativ untersucht. In beiden Fällen (II und III) konnten reichliche Mengen von Aluminiumhydroxyd isoliert werden, d. h. bei diesen Alaunkonzentrationen bleibt ein erheblicher Teil des Salzes in den Lösungen zurück. Daß hierdurch die Klebkraft des Leims sehr verringert wird, werden wir noch zeigen.

b) 15 Proz. Knochenleim. — Für Flüssigkeiten dieses Gehalts hatte man mit den obigen Alaunkonzentrationen nicht den gleich günstigen Erfolg. Der Niederschlag bleibt in

allen Fällen flockig und in der Mischung suspendiert, so daß also Klärung nicht eintritt.

e) 20 Proz. Knochenleim. — Hier trat bei abermals denselben Alaunkonzentrationen nicht einmal Flockenbildung ein.

Aus diesen Resultaten, die wir noch durch andere Versuche bestätigt sahen, muß geschlossen werden, daß Leim, Alaun und Säure in ganz bestimmtem Mengenverhältnis zu stehen haben, wenn ein klärender Niederschlag hervorgerufen werden soll. Trotz vielfacher einschlägiger Versuche war es uns bisher aber nicht möglich, bestimmte Gesetzmäßigkeiten hierfür ermitteln zu können. Es bleibt daher nichts anderes übrig, als jeweils empirisch die günstigsten Bedingungen herauszufinden.

Dementsprechend haben wir uns bemüht, solche für die Klärung günstigste Verhältnisse für zehnprozentige Leimlösungen unter Anwendung möglichst niedriger Alaunkonzentrationen und wechselnder Phosphorsäuremengen zu ermitteln. Dabei wurden Alaunkonzentrationen von 0,1 bis zu 0,4 Proz. gewählt und zu ihnen die optimalen Mengen Phosphorsäure aufgesucht. Ohne Zusatz von Säure war kein Niederschlag zu erzielen.

Man verfuhr allgemein so, daß man 100 ccm der Alaun-Leimmischung bei 80° auf dem Wasserbade mit 0,2 ccm zehnprozentiger Phosphorsäure versetzte und fünf Minuten lang lebhaft rührte. Man wartete eine Minute und gab, wenn kein flockiger Niederschlag auftrat, weitere 0,2 ccm der 10 prozentigen Phosphorsäure hinzu, rührte wieder fünf Minuten lang und wartete abermals eine Minute. So wurde fortgefahren, bis Klärung tatsächlich erfolgte.

a) Knochenleim. — Auf Grund unserer Versuche stellten wir fest, daß die Klärung von 100 ccm zehnprozentigem Knochenleim sich am besten bei 0,4 Proz. Alaun und 0,8 ccm zehnprozentiger Phosphorsäure vollzieht.

In Tabelle XVI ist das Verhalten zehnprozentiger Knochenleimlösungen von 0,1 bis 0,4 Proz. Alaun bei Zusatz von 0,8 ccm zehnprozentiger Phosphorsäure auf 100 ccm Flüssigkeit zusammengestellt.

Bei den Mischungen mit 0,1 Proz. Alaungehalt war nach drei Stunden immer nur ganz außerordentlich geringe Flöckchenbildung festzustellen, und hier führte auch ein vermehrter Zusatz von zehnprozentiger Phosphorsäure bis

zu 1,6 ccm keine Abscheidung herbei. Unter eine Konzentration von 0,2 Proz. Alaun durften wir also bei den vorliegenden Leimlösungen nicht heruntergehen. Die Zeitdauer der eintretenden vollständigen Klärung nimmt zu in der Richtung von 0,4 bis 0,1 Proz. Alaun. Und wenn man alle wirtschaftlichen Faktoren berücksichtigt, so folgt, daß die obigen Angaben betr. der günstigsten Klärungsbedingungen zu Recht bestehen.

Tabelle XVI.

10 Proz.- Knochenleim mit Proz. Alaun	Niederschlag bei 0,8 ccm zehnprozentiger H ₃ PO ₄ nach Stunden			
	1/2	1	3	6
0,1	0	0	minimale Flöckchen	keine Klärung
0,2	0	0	leichte Flöckchen	Klärung
0,3	voluminös Lös. trüb.	Lösung trüb	Klärung	—
0,4	volle Klärung	—	—	—

b) Lederleim. — Für 100 ccm 10prozentigen Lederleim wurde die günstigste Alaunkonzentration zu 0,3 Proz. und der Zusatz von zehnprozentiger Phosphorsäure zu 1,6 ccm aufgefunden. Unter diesen Bedingungen war vollständige Klärung nach 25 Minuten erreicht.

Daß Lederleim mehr Säure braucht als Knochenleim, ist darauf zurückzuführen, daß bei der Fabrikation von Knochenleim in der Regel schon schweflige Säure zugesetzt wird, während Lederleim im Gegensatz dazu oft noch geringe Mengen von Kalk enthält, der vom Leimleder mit großer Zähigkeit zurückgehalten wird.

Der Vollständigkeit halber wurde noch untersucht, welche Wirkung Phosphorsäure allein auf Leimlösungen auszuüben vermag.

Entsprechend den oben beschriebenen Versuchen ließen wir wirken: a) 1,6 ccm reine zehnprozentige Phosphorsäure auf 100 ccm zehnprozentigen Lederleim und b) 0,8 ccm der Säure auf 100 ccm zehnprozentigen Knochenleim. Hierbei zeigte sich, daß bei den verschiedenen geprüften Sorten von Lederleim erst nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade mehr oder weniger große Niederschlagsbildung auftrat. Die nähere Untersuchung der Abscheidung lehrte aber, daß ein solcher Niederschlag gänzlich verschieden von einem ist, der von der Einwirkung von Alaun und Phosphor-

säure herrührt. Die hier beobachteten Abscheidungen kommen dadurch zustande, daß die Leimsubstanz durch das länger andauernde Erhitzen auf dem Wasserbade Veränderung erfährt. So tritt Zersetzung des Leims ein, und die Elektrolyte reagieren nunmehr mit der Phosphorsäure²⁰⁾. Bei den verschiedenen Sorten von Knochenleim war außer einer geringen Menge von Bodensatz keine Niederschlagsbildung wahrzunehmen.

G. Untersuchung der geklärten Lösungen.

Für die Anwendung der Alaunklärung in der Praxis ist weiter von ausschlaggebender Bedeutung, festzustellen, ob von den zugesetzten Chemikalien ein größerer Teil in der Lösung verbleibt und damit in das Fertigfabrikat übergeht.

Zwei Proben von Knochenleim und eine von Lederleim wurden deshalb vor und nach der unter oben mitgeteilten Bedingungen erfolgten Klärung auf ihren Gehalt an Asche, Aluminium und Gesamtsäure²¹⁾ untersucht (Tabelle XVII).

Tabelle XVII.

Leimsorte	Proz. Asche		Proz. Al		Proz. Gesamtsäure	
	vor der Klärung	nach der Klärung	vor der Klärung	nach der Klärung	vor der Klärung	nach der Klärung
Knochenleim A	2,29	2,00	—	0,01	0,58	0,53
Knochenleim B	0,18	0,16	—	0,01	0,27	0,26
Lederleim	0,20	0,13	—	Spur	0,35	0,32

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei allen Leimsorten der Aschegehalt durch die Klärung um ein sehr geringes vermindert wird. In den geklärten Flüssigkeiten sind nur unbedeutende Mengen von Aluminium vorhanden, und die Gesamtsäure hat durch die Niederschlagsbildung keine wesentliche Abnahme erfahren.

H. Einfluß der Klärung auf die Qualität des Leims.

In allererster Beziehung für die Praxis wichtig und entscheidend ist die Erkenntnis, wie die

²⁰⁾ Kontrollversuche ergaben, daß sehr reine Gefatine und zehnprozentige Phosphorsäure in Verhältnissen, die den oben angewandten entsprechen, 6 Stunden lang auf 80° erhitzt werden konnten, ohne daß äußerlich eine Veränderung zu bemerken gewesen wäre. Alaun und Phosphorsäure von ebensolchen Konzentrationen reagieren in Abwesenheit von Leim ebenfalls nicht unter Bildung eines Niederschlags.

²¹⁾ Bei dem „Säuregehalt vor der Klärung“ ist die zugesetzte Phosphorsäure mitbestimmt,

Güte des Leims durch die Klärung beeinflusst wird. Der Beantwortung dieser Frage haben wir denn auch ganz besonders unser Interesse zugewandt, und so sind verschiedene Untersuchungen in Angriff genommen worden. In der vorliegenden Arbeit versuchten wir, die Frage zu lösen durch Viskositätsmessungen, indem wir die Durchlaufzeiten der Flüssigkeiten ermittelten 1. vor dem Zusatz der Klärchemikalien, 2. unmittelbar nach dem Ausflocken des Niederschlags und 3. nach beendeter Klärung, d. h. vollständiger erfolgter Abscheidung.

Wie gezeigt wurde, sind in den geklärten Leimlösungen nur sehr geringe Mengen von Aluminiumverbindungen enthalten, wenn der Prozeß in entsprechender Weise, chemisch kontrolliert, richtig durchgeführt worden ist. Solche geringe Quantitäten von Aluminiumverbindungen können wohl ein wenig, niemals aber in ausschlaggebender Weise auf die Viskosität einwirken, und sie vermögen das Bild von dem inneren Zustande der Leimlösungen nicht zu verschleiern. Die Viskosität ist für Vergleichszwecke als hinreichend zuverlässiger Maßstab für die Qualität anzusehen.

Wird in der Großindustrie geklärt, so müssen die Behälter bis zum vollständigen Absitzen des Niederschlags mindestens 10 Stunden noch in der Wärme stehen und unsere diesbezüglichen Versuche ergaben, daß man hierbei günstig zwischen 70 und 80° arbeitet. Auf diese Verhältnisse war naturgemäß auch bei unseren folgenden Untersuchungen Rücksicht zu nehmen, und so arbeiteten wir folgendermaßen.

Wir erhitzen je 100 ccm der zehnprozentigen Leimlösung drei Minuten lang auf 80°, kühlen ab und bestimmten die Durchlaufzeit bei 30° (Messung I). Dann fügten wir der Flüssigkeit 0,3 g Alaun und 1 ccm zehnprozentiger Phosphorsäure hinzu; erhitzen die Mischung eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade auf 80° und entnahmen, nachdem der Niederschlag sich zusammengeballt hatte, vorsichtig eine Probe, deren Durchlaufzeit bei 30° wir ermittelten (Messung II). Die Mischung wurde weiter unter Rückfluß 10 Stunden lang auf 80° erhalten; dann erfolgte nach dem Abkühlen eine letzte Messung der Durchlaufzeit bei 30° (Messung III).

a) Knochenleim. — Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle XVIII zusammengestellt.

Tabelle XVIII.

Leimsorte	Konzentrat. Proz.	Messung I Sekunden	Messung II Sekunden	Messung III Sekunden
A	10	25,0	25,4	20,0
B	10	24,4	24,6	20,2
B	15	36,0	37,4	29,0

Die Durchlaufszeit nach Bildung des Niederschlags unterscheidet sich nur wenig von derjenigen der Flüssigkeiten vor der Klärung. Sie ist wohl in geringem Maße erhöht, doch führen wir dies unseren obigen Darlegungen gemäß auf die Anwesenheit jener kleinen Mengen von Aluminiumverbindungen in den Lösungen bei Messung II zurück. Wir glauben, man kann annehmen, daß sich die Viskosität und damit die Qualität des Leims während der Zeit der Niederschlagsbildung doch verhältnismäßig recht wenig geändert hat.

Ein anderes Bild aber bekommen wir, wenn wir die Durchlaufzeiten der geklärten Leimlösungen nach dem zehnstündigen Stehen bei hoher Temperatur betrachten. Hier ist eine ganz bedeutende Verringerung der Viskosität gegenüber dem Anfangswert eingetreten. Die Ursache hierfür und für die dadurch bedingte Verschlechterung der Qualität des Leims kann nur darin gesucht werden, daß der Säuregehalt und das lange Stehen der Mischungen bei 80° ungünstig wirken.

Die letztere Annahme ist chemisch einwandfrei und bedarf nach unserer ganzen Kenntnis vom Wesen der Hydrolyse keiner Entscheidung mehr. Aber der Einfluß von Säure auf die innere Reibung von Leimlösungen mußte geprüft werden.

An einem ganz einfachen Beispiele konnten wir erkennen, daß Zusatz von Säure tatsächlich die Viskosität von Leimlösungen wesentlich verringert. Wir bereiteten eine 10 prozentige Knochenleimlösung und ermittelten deren Durchlaufzeit bei 30° zu 24,4 Sekunden. Die Flüssigkeit wurde in zwei Teile geteilt und der eine für sich, der andere nach Zusatz von so viel reiner Phosphorsäure, daß die Mischung 1 Proz. von ihr enthielt, acht Stunden lang auf 80° erhitzt. Als man dann abkühlte und die Durchlaufzeiten bei 30° bestimmte, ergaben sie sich für die erste Probe zu 21,4 Sekunden, für die mit Phosphorsäure versetzte zu 20,0 Sekunden.

b) Lederleim. — Die Resultate der Messungen finden sich in Tabelle XIX.

Tabelle XIX.

Leimsorte	Konzentrat. Proz.	Messung I Sekunden	Messung II Sekunden	Messung III Sekunden
A	10	36,0	34,2	27,0
B	10	34,8	34,0	35,4
C	10	38,2	37,6	28,6

Die höhere Empfindlichkeit des Lederleims Zusätzen gegenüber zeigt sich auch bei diesen Versuchen wieder. Nach zehnstündigem Stehen bei 80° ist die Viskosität solcher Präparate erheblich mehr abgefallen als bei Knochenleim.

Auch hier haben wir den Einfluß von Säure und Temperatur allein unter den oben angeführten Bedingungen festgestellt und bei Lederleim eine weit ungünstigere Wirkung gefunden. Die zehnprozentige Lösung wies anfangs eine Durchlaufzeit von 36,2 Sekunden und nach achtstündigem Erhitzen auf 80° von nur noch 31,4 Sekunden auf. Die Durchlaufzeit der mit Phosphorsäure versetzten und ebenfalls acht Stunden lang auf 80° erhitzten anderen Probe betrug 27,6 Sekunden.

Aus diesen Versuchsergebnissen läßt sich schließen, daß Alaun als solcher, da er bei richtig geleitetem Klärprozesse zum größten Teile aus der Flüssigkeit wieder entfernt wird, kaum eine nennenswerte Schädigung hervorruft. Sekundär wird jedoch durch den zur Klärung erforderlichen Säuregehalt und das zum Absetzen des Niederschlags nötige lange Stehen der Flüssigkeiten bei höherer Temperatur eine ungünstige Beeinflussung der Leimqualität herbeigeführt.

Zur Beseitigung dieser schädigenden Umstände könnte man empfehlen, entweder nach eingetretener Ausflockung die Säure mittelst Alkalis abzustumpfen oder die Temperatur auf 60 bis 65° herunterzusetzen.

Was den ersten Vorschlag anlangt, so gelingt es tatsächlich auch im Großbetriebe, durch geeignete Zusätze während des Klärvorgangs den Säuregehalt und damit die Schädigung der Leimqualität auf ein Mindestmaß herabzusetzen. Bezüglich des zweiten Vorschlags können wir aus einer noch im Gange befindlichen Untersuchung schon heute erwähnen, daß die Leim-

substanz bei 60 bis 65° kaum verändert wird und daß die Leimlösung bei diesen Temperaturen noch dünnflüssig genug ist, um das Absetzen des Niederschlags zu ermöglichen,

Bleiben jedoch infolge Verwendung unrichtiger Mengenverhältnisse noch Reste von Alaun im geklärten Leim zurück, so vergrößert dies die Viskosität, ohne natürlich eine Verbesserung der Leimqualität herbeizuführen. Im Gegenteil nimmt die Klebkraft stark ab, und das Quellungsvermögen vermindert sich: der Leim erleidet eine Art von Gerbung.

Eine Schwierigkeit bildet bei allen Klärprozessen die rationelle Verwertung des Klärrückstandes. Bei der technischen Klärung läßt man den Niederschlag möglichst vollständig absitzen und zieht die klare Lösung ab. Der übrig bleibende, trübe und dickflüssige Rückstand besteht aber immer noch zur Hauptmenge aus Leim. Eine vollständige Trennung der Leimflüssigkeit von dem festen Niederschlag ist z. B. mit Hilfe von Filterpressen undurchführbar, da die feinen Flocken entweder durch das Tuch hindurchgehen oder es verstopfen. Letztere Erscheinung tritt auch bei Anwendung von Leimfiltern mit Baumwollfilterplatten ein. Möglicherweise sind jedoch mit den neueren Filtriervorrichtungen, die sich besonders für kolloide Stoffe eignen, bessere Erfolge zu erzielen. Man müßte dann den Klärrückstand mit heißem Wasser stark verdünnen und die wenigstens zum größten Teile vom Niederschlag befreite Flüssigkeit wieder in die Fabrikation zurückleiten. Wir schlagen vor, neben dem Kolloidfilter von H. Plauson²²⁾, das sich zur Abtrennung von kolloiden Stoffen aus Lösungen im Großbetriebe eignen soll, die Filtrierzentrifuge nach dem Gee-System²³⁾ zu prüfen.

VI. Bestimmung der Schaumzahl.

Das bei manchen Leimsorten auftretende Schäumen ist sowohl während der Fabrikation — besonders beim Eindampfen in der Luftleere — als auch später bei der Verwendung des Leims recht störend. Aus diesem Grunde haben wir geprüft, wie der Klärvorgang auf die Schaumfähigkeit wirkt. Unseren Versuchen nach hat die Alaunklärung den Nachteil, die Schaumfähigkeit von Leimbrühen zu erhöhen.

Folgendes Verfahren wurde angewandt²⁴⁾. Man brachte 50 ccm von zehnprozentiger Leimlösung in einen graduierten, 100 ccm fassenden Meßzylinder mit Glasstöpsel, ließ eine halbe Stunde lang im Wasserbade bei 50° stehen und schüttelte dann eine Minute lang kräftig und gleichmäßig durch. Hierauf setzte man den Zylinder in das Wasserbad zurück und las die Höhe der Schaumschicht ab, sobald der Meniskus der darunter befindlichen Flüssigkeit den Teilstrich 40 ccm erreicht hatte. Der so gefundene Wert ist die „Schaumzahl“.

Wir ermittelten die Schaumzahl a) der ursprünglichen Leimlösung (Messung I), b) der geklärten Flüssigkeit (Messung II), c) der mit 0,3 Proz. Alaun versetzten Leimlösung ohne Niederschlagsbildung (Messung III) und d) der mit Phosphorsäure allein vermischten Leimlösung (Messung IV).

a) Knochenleim. — Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle XX zusammengestellt.

Tabelle XX.

Messung	Schaumzahl
I	35
II	45
III	35
IV	30

Die Schaumfähigkeit von Knochenleim nimmt also durch die Klärung beträchtlich zu, im vorliegenden Falle um ungefähr 28 Proz. Diejenige eines mit Alaun versetzten Leims ist gleich der der ursprünglichen Lösung, nur bleibt hier der Schaum lange (etwa eine Viertelstunde) bestehen. Zusatz von Phosphorsäure verringert die Schaumfähigkeit.

b) Lederleim. — Hier wurden die in Tabelle XXI verzeichneten Werte gefunden.

Tabelle XXI.

Messung	Schaumzahl
I	23
II	39
III	35
IV	15

Die Schaumfähigkeit des Lederleims wird durch Klärung weit mehr beeinflusst als die des Knochenleims: im vorliegenden Falle ist sie gegenüber derjenigen der ursprünglichen Flüssigkeit um ungefähr 70 Proz. gestiegen. Phosphorsäure allein erniedrigt die Schaumzahl

²²⁾ H. Plauson, Chem.-Ztg. 1920, 657.

²³⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 621 (1921).

²⁴⁾ Fels, Kunstdünger- und Leimztg. 1910, 176.

beträchtlich; während Alaun allein sie ebenso beträchtlich erhöht.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Bei der Wechselwirkung zwischen Alaun und Leim treten zwei äußerlich verschiedene Vorgänge auf:

a) starke Steigerung der Viskosität ohne sichtbare Veränderungen,

b) bei höherer Temperatur in schwach saurer Lösung Bildung eines Niederschlags, der klärende Wirkung besitzt.

2. Zusatz von Alaun bewirkt sowohl bei Knochenleim als auch bei Lederleim zunächst und sogleich Aufhellung der Farbe. Bezüglich der Empfindlichkeit Alaun gegenüber unterscheiden sich die beiden Leimsorten wie folgt:

a) Bei gewöhnlicher Temperatur wird die Viskosität von Lederleim selbst bei ganz geringer Konzentration längere Zeit beträchtlich erhöht. Bei Knochenleim ist eine höhere Alaunkonzentration nötig, um nennenswerte Viskositätssteigerung herbeizuführen.

b) Bei höherer Temperatur wird an Lederleim mit der Dauer der Einwirkung fortgesetztes Sinken der Viskosität proportional der Temperatur und der Alaunkonzentration beobachtet. Knochenleim ist gegenüber höherer Temperatur und Zusatz von Alaun viel stabiler als Lederleim.

3. Von den Bestandteilen des Alauns üben die in den wässrigen Alaunlösungen vorhandenen kolloiden basischen Aluminiumverbindungen und das kolloide Aluminiumhydroxyd spezifische Wirkung auf den Leim aus. Daneben kommt auch noch die durch die hydrolytische Dissoziation bedingte Wasserstoffionenkonzentration in Betracht.

4. Mit nicht zu übermäßig großen Mengen von Alaun vermischte Leimgallerten halten bei der Dialyse das Aluminium quantitativ zurück und lassen nur die anderen Bestandteile des Alauns neben den im Leim enthaltenen Elektrolyten herausdiffundieren.

5. Der im Interesse der Klärung von Leimbrühen durch Alaun in Gegenwart von Phosphorsäure erzeugte Niederschlag gehört zur Klasse der kolloiden Adsorptionsverbindungen. Er enthält Leim und Aluminium in wechselnden Mengenverhältnissen, hat eine bedeutende Oberflächenenergie und entwickelt dementsprechend bedeutende Klärkraft.

6. Je schneller der Niederschlag ausfällt, um so besser klärend wirkt er.

7. Fällung tritt nur ein, wenn ganz bestimmte Mengenverhältnisse der beteiligten Stoffe angewandt werden.

8. Die Menge des Niederschlags läßt sich durch immer weitere einseitige Steigerung des Alaungehalts nicht beliebig vermehren.

9. Die günstigsten Bedingungen zur Bildung des Niederschlags müssen durch systematische Untersuchungen für jede Leimkonzentration und Leimart festgestellt werden. Sie wurden für 10prozentige Lösungen von Lederleim und Knochenleim ermittelt.

10. Nach einer richtig durchgeführten Klärung befindet sich in der Leimbrühe nur eine ganz geringe Menge von Aluminium. Man beobachtet sogar eine, allerdings sehr geringe Abnahme des Aschegehalts. Dagegen enthält die Flüssigkeit nach der Klärung die gesamte zugesetzte Menge von Säure.

11. Durch die mittelst Alaun bewirkte Klärung ist, nach der Abnahme der Viskosität zu schließen, eine gewisse Schädigung des Leims in bezug auf seine Qualität bedingt. Diese Schädigung wird nicht durch die Klärreaktion an sich herbeigeführt, sie ist vielmehr sekundärer Natur. Die zur Klärung notwendige Säuremenge im Verein mit der ebenfalls zum Absitzen der Niederschläge nötigen, verhältnismäßig lange dauernden Erwärmung der Flüssigkeiten verursachen Hydrolyse des Leims. Die Folge davon ist die Bildung von Nichtleimstoffen und damit die Verschlechterung der Qualität. Lederleim erweist sich als viel empfindlicher als Knochenleim, bei dem die Schädigung weniger hervortritt.

12. Diese Befunde lassen die Anwendung der Klärung hauptsächlich bei Knochenleim geraten erscheinen, um so mehr, als bei diesem die schädlichen Nebenwirkungen des Klärvorganges durch die geeigneten beschriebenen Maßnahmen auf ein Mindestmaß herabgedrückt werden können.

13. Die für die Vakuumverdampfung wichtige Schaumfähigkeit wird durch die Alaunklärung erhöht, und zwar bei Lederleim beträchtlich mehr als bei Knochenleim.

14. Die Frage nach der rationellen Verwendung des Klärrückstands ist noch nicht befriedigend gelöst. Vielleicht bietet die Anwendung eines der neueren Filtrierverfahren die Möglichkeit, im Großbetriebe die anhaftende Leimlösung von dem Niederschlage zu trennen.