

Über Zerschäumungsanalyse, II.

Von *Wo. Ostwald und Albrecht Siehr (Leipzig)*.

1. Bei der Fortführung unserer Versuche über Konzentrierung und Trennung von kolloiden und höher dispersen Systemen durch Zerschäumung¹⁾ ergab sich u. a. eine Verbesserung der Apparatur und Methodik. Wir beschreiben zunächst einen neuen, und wie weiter unten gezeigt werden wird, erheblich wirksameren Apparat für die Zerschäumungsanalyse. Fig. 1 zeigt eine besonders häufig benutzte Form der neuen Apparatur schematisch.

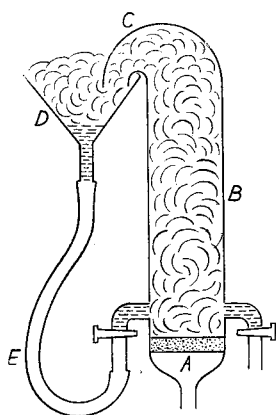


Fig. 1

Eine Schott-Fritte A ist durch ein weites Glasrohr B mit einem Vorstoß C verbunden. Das Auffanggefäß D steht durch einen Gummischlauch E mit dem unteren Teil der Zerschäumungsapparatur in Verbindung.

Vergleicht man die Arbeitsweise der neuen Apparatur mit der alten, so ergibt sich als der wichtigste Unterschied, daß im neuen Apparat die Versuchsflüssigkeit nicht nur einmal, sondern wiederholt und kontinuierlich von den Gasblasen durchperlt und damit entschäumt wird. Beim bisherigen Verfahren floß die im Schaum emporgerissene Flüssigkeit im Zerschäumungsrohr direkt wieder zurück. Beim neuen Apparat findet dies Zurückfließen außerhalb des Apparates statt, und die Schmelzflüssigkeit wird erst am unteren Teile des Zerschäumungsrohres wieder zurückgeführt. Die Flüssigkeit macht also einen Kreislauf durch, bei dem die Flüssigkeitsmengen im Seitengefäß teils durch ihre eigene Schwere, teils durch Ansaugen seitens des Gasstromes in den Kreislauf gebracht werden. Der im Trichter

gesammelte Schaum macht indessen diesen Kreislauf nicht mit. An und für sich schwimmt ja der Schaum auf der Flüssigkeit, und man kann durch Regulierung des Gasdruckes bereits verhindern, daß wesentliche Mengen des Schaumes von der Flüssigkeit wieder mitgerissen werden. In manchen Fällen klebt auch der Schaum bei geeigneter Beschaffenheit an den Trichterwänden fest und läßt die Flüssigkeit durch sich hindurch abfließen. Oder aber man verhindert das Mitreißen des Schaumes durch ein im Trichter angebrachtes Sieb, ein Koliertuch usw.

Die Vorteile dieses Verfahrens sind die folgenden:

Zunächst kann man mit viel größeren Gasgeschwindigkeiten zerschäumen als bisher. Das Verfahren arbeitet also zunächst viel schneller als das alte. Äußerlich erkennt man dies daran, daß bei den nunmehr angewandten Gasdrücken das ganze Volumen der Versuchsflüssigkeit sich im Zerschäumungsrohr in einen (sehr nassen) Schaum verwandelt, der in den Trichter gedrückt wird. Eine solche radikale Zerschäumung war beim alten Verfahren unmöglich, da dort bei derartig hohen Gasdrücken jede Trennung und Konzentrierung unwirksam gemacht worden wäre. Beim alten Verfahren mußte die Abfluggeschwindigkeit der unzersäumten Flüssigkeit stets größer sein als die Gasgeschwindigkeit, um einen Effekt zu erreichen, was hier nicht mehr nötig ist.

Ein zweiter und wesentlicher Vorteil besteht darin, daß in allen Fällen, bei denen schwer schmelzbare oder feste, z. B. Saponin-, Eiweißschäume gebildet werden, automatisch eine Anreicherung an den schaubildenden Stoffen eintritt. Entsteht der Schaum z. B. unter Koagulation eines vorher gelösten Eiweißkörpers, so wird jede neugebildete Schaumblase und damit jeder neu koagulierte Eiweißfilm von dem schon im Trichter befindlichen Schaum abgefangen. Es findet gleichsam ein Abfiltrieren derartiger bei der Zerschäumung entstandener Koagulate statt.

Eng damit verknüpft ist ein Trocknen des Schaumes durch diesen kontinuierlichen Prozeß. Die z. B. am Trichterrande herabströmende Flüssigkeit wirkt wie eine Wasserstrahlpumpe saugend auf den umgebenden Schaum. Im Falle eines Klebens des Schaumes an den Trichterwänden ist der Absaugeffekt noch drastischer. Man sieht schon äußerlich, wie der Schaum trotz weiteren

¹⁾ Wo. Ostwald und A. Siehr, *Kolloid-Z.* **76**, 33 (1936); A. Siehr, *Kolloid-Z.* **77**, 27 (1936); **78**, 156 (1937).

Kreislaufes der Flüssigkeit zusehends trockner wird. Er zerklüftet dabei gelegentlich.

Ebenfalls von Vorteil ist die anfangs erwähnte Tatsache, daß das ganze Flüssigkeitsvolumen im Schaumrohr praktisch in einen nassen Schaum verwandelt wird. Dies bedeutet eine besonders große Grenzschichtentwicklung bei gegebenem Flüssigkeitsvolumen, also besonders günstige Vorbedingungen für die Adsorption der schaumbildenden Stoffe in dieser Grenzschicht.

Zusammenfassend ergeben diese verschiedenen Vorteile nicht nur eine wesentliche Beschleunigung der Entschäumungseffekte (besonders für den Fall schwer schmelzbarer Schäume), sondern vor allen Dingen eine unvergleichlich vollständigere Trennung der Versuchsflüssigkeit in nur zwei Anteile. Beim früheren Verfahren hatten wir drei Fraktionen: Rückstand, Schaum und Spumat, beim vorliegenden Verfahren haben wir nur zwei Fraktionen: Rückstand und Schaum, wobei der Schaum bei den hier in Frage kommenden Fällen so wasserarm ist, daß er nicht mehr spontan zu einem Spumat zusammenschmilzt. Die schaumbildenden Stoffe werden also sehr viel stärker konzentriert als bisher. Die Schäume sind gelegentlich so trocken, daß sie schon bei Zimmertemperatur nach wenigen Stunden gepulvert werden können.

Altes Verfahren.

Kaliumstearatsol

Volumen der Ausgangslösung	600 ccm
Gasdruck	48 cm Hg
Zerschäumungsdauer	160 Min.
Volumen des Rückstandes	295 ccm
Volumen des Spumates*)	305 ccm
Fettsäuregehalt der Ausgangslösung	0,102 Proz.
Fettsäuregehalt des Rückstandes	0,012 Proz.
Anreicherung im Spumat auf das	1,6fache.

Natriumoleatsol

Volumen der Ausgangslösung	600 ccm
Gasdruck	48 ccm Hg
Zerschäumungsdauer	145 Min.
Volumen des Rückstandes	270 ccm
Volumen des Spumates	330 ccm
Fettsäuregehalt der Ausgangslösung	0,512 Proz.
Fettsäuregehalt des Rückstandes	0,493 Proz.
Anreicherung im Spumat auf das	1,3fache.

Im folgenden seien diese Verbesserungen an einigen konkreten Beispielen demonstriert.

2. Es wurden verdünnte Kaliumstearat- und Natriumoleatsol mit der alten und mit der neuen Apparatur durch Stickstoff (Griesheim) zerschäumt. Es wurden also Systeme untersucht, bei denen eine quantitative Zerlegung durch Zerschäumungsanalyse nicht durchführbar ist. Vergleicht man nur die Änderungen des Fettsäuregehaltes bei Ausgangslösung und Rückstand, so wird man keinen erheblichen Unterschied in der Wirksamkeit des neuen Verfahrens gegenüber der des alten feststellen können. Es soll jedoch gerade an diesen Beispielen gezeigt werden, daß die Volumverhältnisse von Ausgangslösung, Spumat und Rückstand für den Grad der Zerschäumung von ausschlaggebender Bedeutung sind.

Der Fettsäuregehalt der Lösungen wurde in der Weise bestimmt, daß je 100 ccm der Ausgangslösung und des Rückstandes in der Hitze bis zur deutlichen Rötung von Lakmuspapier mit verdünnter Schwefelsäure versetzt wurden. Die Lösungen wurden dann mit Äther ausgeschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen. Die ätherischen Lösungen wurden vorsichtig eingedampft und der Rückstand gewogen. Das Kaliumstearatsol war in der Hitze klar, bei Zimmertemperatur dagegen getrübt. Das Na-

Neues Verfahren.

Kaliumstearatsol

Volumen der Ausgangslösung	600 ccm
Gasdruck	70 cm Hg
Zerschäumungsdauer	15 Min.
Volumen des Rückstandes	575 ccm
Volumen des Spumates	25 ccm
Fettsäuregehalt der Ausgangslösung	0,102 Proz.
Fettsäuregehalt des Rückstandes	0,012 Proz.
Anreicherung im Spumat auf das	21,6fache.

Natriumoleatsol.

Volumen der Ausgangslösung	600 ccm
Gasdruck	70 cm Hg
Zerschäumungsdauer	15 Min.
Volumen des Rückstandes	560 ccm
Volumen des Spumates	40 ccm
Fettsäuregehalt der Ausgangslösung	0,512 Proz.
Fettsäuregehalt des Rückstandes	0,488 Proz.
Anreicherung im Spumat auf das	1,7fache.

Natriumlauratsol

Volumen der Ausgangslösung	600 ccm
Gasdruck	70 cm Hg
Zerschäumungsdauer	15 Min.
Volumen des Rückstandes	565 ccm
Volumen des Spumates	35 ccm
Fettsäuregehalt der Ausgangslösung	0,662 Proz.
Fettsäuregehalt des Rückstandes	0,403 Proz.
Anreicherung im Spumat auf das	7,5fache.

*) Das Volumen des Spumates wurde aus der Differenz zwischen dem Volumen der Ausgangslösung und des Rückstandes berechnet.

Oleatsol war in der Hitze und auch bei Zimmertemperatur klar.

W. Prosch²⁾ hatte in Zsigmondy's Laboratorium beim Na-Laurat im günstigsten Falle bei zweistündigem Durchsaugen von CO₂-freier Luft eine Anreicherung von 48 Proz. des Ausgangswertes im Schaume gefunden. Demgegenüber lieferte unsere Apparatur bei demselben Sol eine Anreicherung von 650 Proz. des Ausgangswertes in 15 Minuten.

3. Die folgenden Versuche verzichten auf einen Vergleich der beiden Apparaturen und bringen gleich Beispiele für die Wirksamkeit des neuen Verfahrens.

Bei den soeben beschriebenen Versuchen mit Seifensolen ist bemerkenswert der Einfluß der mechanischen Beschaffenheit des Schaumes, im besonderen der verschiedenen Schmelzbarkeit des Schaumes auf die Wirksamkeit des Verfahrens.

Beim Vergleich dieser drei Versuche ergibt sich deutlich der Einfluß der spontanen Schmelzbarkeit der Schäume. Nach 4 Stunden war der Stearatschaum pulverisierbar, der Lauratschaum zum Teil, der Oleatschaum vollständig geschmolzen. In der gleichen Reihenfolge betrug die Anreicherungs-effekte bei dem neuen Verfahren das 21,6fache, 7,5fache und 1,7fache. Die Schmelzbarkeit des Schaumes spielt also eine wichtige Rolle für den Wirkungsgrad des neuen Verfahrens.

Zerschäumung

von eiweißhaltigen Pflanzensäften.

a) Kartoffelfruchtwasser.

4. Besonders gute Beispiele für die Wirksamkeit der neuen Methodik ergaben Versuche zur Enteiweißung von pflanzlichen Fruchtwässern. Im folgenden sei zunächst die Enteiweißung von Kartoffelfruchtwasser näher beschrieben, und zwar zunächst mit dem früheren und dann mit dem neuen Zerschäumungsapparat.

Herstellung des Fruchtwassers: 500 g rohe, gut ausgewaschene Kartoffeln wurden mit einer Reibe von Hand zerkleinert und durch ein dichtes Leinentuch kolliert. Die Rübsel wurden mit 4 Liter dest. Wasser ausgewaschen³⁾. Nach 24stündigem Stehen wurde der klare Anteil des Fruchtwassers abgehebert und zerschäumt⁴⁾.

²⁾ W. Prosch, Z. D. Öl- u. Fettind. 1922, 451.

³⁾ Konzentrationsverhältnisse nach Sarre, in Handbuch der Stärkefabrikation von E. Parow (Berlin 1928), 499.

⁴⁾ Methodik und Apparatur vgl. W. Ostwald und A. Siehr, Kolloid-Z. 76, 33 (1936).

I. Zerschäumung mit Stickstoff. Es wurden 300 ccm Fruchtwasser mit dem früheren Apparat bei einem Gasdruck von ca. 70 cm Hg 3 Stunden lang zerschäumt. Es entstanden ca. 80 ccm Spumat und es blieben 190 ccm Rückstand übrig. Die fehlenden ca. 30 ccm Flüssigkeit befanden sich im Schaum. Der Eiweißgehalt von Spumat, Rückstand und Ausgangslösung wurde nach der Methode von Essbach bestimmt.

Eiweißgehalt: Ausgangslösung = 1,0 Promille
Rückstand = 0,8 Promille
Spumat = 1,0 Promille

Der aus den Konzentrations- und Volumverhältnissen berechnete Eiweißgehalt des Spumates + Schaumes betrug 1,9 Promille. Die Eiweißbestimmungen wurden 3 Stunden nach Beendigung der Zerschäumung an der nach dieser Zeit entstandenen Schmelzflüssigkeit ausgeführt. Der Unterschied zwischen berechnetem und gemessenem Eiweißgehalt im Spumat zeigt, daß in dieser kurzen Zeit praktisch überhaupt kein Schaum geschmolzen ist.

Da die drei Lösungen nach 24 Stunden eine verschieden starke Trübung zeigten, wurden die Eiweißbestimmungen nach 3 Minuten langem Zentrifugieren bei 3000 Umdrehungen pro Minute (1300 × Erdfeld) wiederholt.

Eiweißgehalt nach dem Zentrifugieren:
Ausgangslösung = 0,8 Promille
Rückstand = 0,7 Promille
Spumat = 1,0 Promille

Der Gehalt an löslichem Eiweiß zeigt jetzt bei den drei Fraktionen etwas schärfere Unterschiede, jedoch ist die Konzentrierung des Eiweißes im Spumat keineswegs befriedigend.

II. Zerschäumung mit Kohlendioxyd. Ähnliche Versuche wurden mit CO₂ durchgeführt, das sich bei der Enteiweißung von Harnen als brauchbar erwiesen hatte. 200 ccm Fruchtwasser wurden 2 Stunden lang mit der früheren Apparatur bei einem Gasdruck von ca. 70 mm Hg zerschäumt. Es entstanden 40 ccm Spumat und 140 ccm Rückstand. Der Eiweißgehalt der Lösungen wurde nach einer Stunde bestimmt.

Eiweißgehalt: Ausgangslösung = 1,0 Promille
Rückstand = 0,7 Promille
Spumat = 1,1 Promille

Eiweißgehalt nach 24 Stunden, Lösungen bei 3000 Umdrehungen pro Minute (1300 × Erdfeld) 3 Minuten lang zentrifugiert:

Ausgangslösung = 0,8 Promille
Rückstand = 0,5 Promille
Spumat = 1,1 Promille

Die Abnahme der Werte bei Ausgangslösung und Rückstand rührt daher, daß beim 24stündigen Stehen sich Eiweiß in zentrifugierbarer, also gröber disperser Form abgeschieden hatte.

Die Steigerung des Konzentrierungseffektes gegenüber den Versuchen mit Stickstoff ist zwar deutlich zu erkennen, jedoch ist dieser Effekt immer noch zu gering und die Zerschäumungsdauer viel zu lang, um eine Enteiweißung des Kartoffelfruchtwassers praktisch durchführen zu können.

Es wurde nun die neue Apparatur herangezogen, und zwar wurden 350 ccm filtriertes Fruchtwasser (4 Tage alt) 30 Minuten lang bei ca. 120 ccm Hg mit CO₂ zerschäumt. Es wurden dabei ca. 20 ccm Spumat und 320 ccm Rückstand erhalten. Die Eiweißbestimmungen wurden nach einer Stunde durchgeführt. Der nicht geschmolzene Schaum wurde durch Verrühren mit 1 ccm Äthyläther zerstört und mit dem flüssigen Anteil des Spumates vereinigt. Es bildeten sich zum Teil unlösliche Flocken, die durch Kolieren entfernt wurden. Das Filtrat wurde im Verhältnis 1:20 mit destilliertem Wasser verdünnt und auf Eiweiß untersucht. Das verdünnte Spumat hatte einen Eiweißgehalt von 0,3 Promille.

Eiweißgehalt: Ausgangslösung = 0,6 Promille
Rückstand = 0,2 Promille
Spumat (ber.) = 7,3 Promille
Spumat (Essbach) = 6,0 Promille

Es ergibt sich also eine Konzentrierung des Eiweißes im Schaum auf etwa das Zehnfache des Ausgangswertes, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß ein Teil des Eiweißes als grobdispers abfiltriert wurde und damit nicht zur Analyse gelangte.

Um die Kinetik des Entschäumungsprozesses zu untersuchen und um gleichzeitig festzustellen, ob die Reinigung des Rückstandes noch weiter getrieben werden kann, wurde nach Entfernung des Spumates in einer weiteren Zerschäumung der Eiweißgehalt des Rückstandes in Abhängigkeit von der Zerschäumungsdauer bestimmt.

Es wurden 300 ccm des Rückstandes 15 Minuten lang bei einem Gasdruck von etwa 120 ccm Hg mit CO₂ zerschäumt. Hierbei entstanden ca. 14 ccm Spumat und 275 ccm Rückstand, ein-

schließlich der für die Eiweißbestimmungen entnommenen 50 ccm.

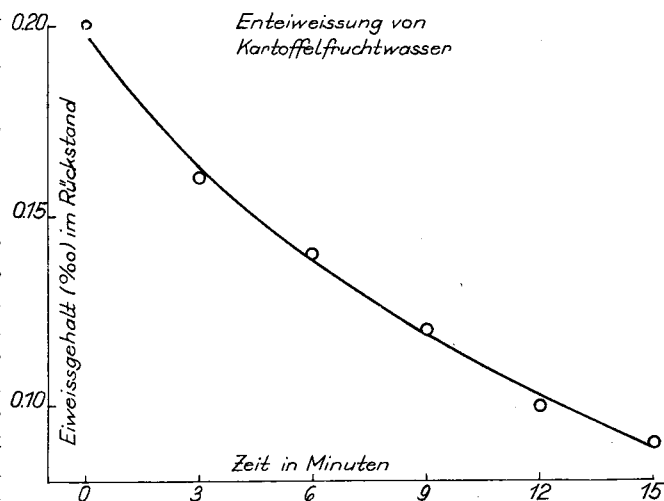


Fig. 2

Aus dieser Tabelle und der sie veranschaulichenden Fig. 2 ist zu ersehen, daß die Enteiweißung in den ersten Minuten bedeutend schneller vor sich geht als während der restlichen Entschäumungsdauer. Es lag daher nahe anzunehmen, daß der entstandene Schaum bei der innigen Berührung mit der zu entschäumenden Lösung teilweise wieder in Lösung geht.

Um dies nach Möglichkeit zu verhindern, wurde der Schaum nicht direkt in den Trichter geleitet, sondern in einem grobmaschigen Koliertuch aufgefangen. Es wurde bei diesen Versuchen von einem aus 500 g Kartoffeln und 8 Litern destilliertem Wasser hergestellten Kartoffelfruchtwasser ausgegangen, das nach 24 Stunden Stehen abgehebert und filtriert wurde. 500 ccm des klaren Fruchtwassers wurden bei einem Gasdruck von ca. 120 ccm Hg 6 Minuten lang zerschäumt, dann wurde das Koliertuch gewechselt und weitere 12 Minuten lang zerschäumt. Es entstanden hierbei 465 ccm Rückstand und etwa 5 ccm (!) Spumat. Der Eiweißgehalt der Ausgangslösung betrug 0,6 Promille. Der Eiweißgehalt des Rückstandes betrug nach 6 Minuten 0,1 Promille und nach insgesamt 18 Minuten 0,00 Promille. Der Rückstand schäumte beim Schütteln nicht stärker als z. B. eine gesättigte CaCl₂-Lösung.

Kartoffelfruchtwasser läßt sich also durch Zerschäumungsanalyse quantitativ vom Eiweiß befreien.

Zeit in Minuten	Promille Eiweiß im Rückstand
0	0,20
3	0,16
6	0,14
9	0,12
12	0,10
15	0,09

III. Enteiweißung von Zuckerrübenrohsaft⁵⁾). In gleicher Weise wurde ein Zuckerrübenrohsaft mit CO₂ zerschäumt, der aus 1 kg Zuckerrübenschnitzeln + 2 Litern Leitungswasser nach 24 stündiger Diffusion gewonnen worden war. Der Rohsaft wurde durch ein Leinentuch kolliert, und 600 ccm des schwarzbraunen Filtrates wurden 18 Minuten lang bei einem Gasdruck von ca. 120 cm Hg mit Kohlendioxid zerschäumt. Der Rübensaft zeigte begrenzte Schaumfähigkeit, d. h. die anfänglich sehr stark schäumende Flüssigkeit besaß nach einer Zerschäumungsdauer von 18 Minuten keinerlei Schaumfähigkeit mehr. Der Schaum konnte schon bei Zimmertemperatur nach einigen Stunden spontaner Trocknung pulverisiert werden. Der Eiweißgehalt von Ausgangslösung und Rückstand wurde nach der Methode von Essbach bestimmt.

⁵⁾ Wir möchten erwähnen, daß Dr. W. Meyer und Dr. R. Walter (Walsleben) mit einer von unseren in der ersten Arbeit beschriebenen Apparaturen während der Rübenkampagne 1936 bereits Zerschäumungsversuche mit 30 proz. Fabrik-CO₂ an Rübenrohsäften angestellt haben, und ebenfalls bis zur praktisch vollständigen Enteiweißung (Essigsäureprobe) gelangten. Mit der alten Apparatur dauerte die Zerschäumung etwa drei Stunden, gegenüber einer Zerschäumungsdauer von 18 Minuten mit unserer neuen Apparatur.

Das Volumen des Rückstands betrug 585 ccm. Der Eiweißgehalt der Ausgangslösung betrug 1,3 Promille, im Rückstand konnte nach der Methode von Essbach kein Eiweiß mehr nachgewiesen werden.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein neues Verfahren und eine neue Apparatur beschrieben, mit der die früher gefundenen Konzentrierungs- und Trennungseffekte wesentlich gesteigert werden können. Das Verfahren beruht auf einer Zerschäumung im Kreislauf, bei der der entstehende Schaum abfangen, konzentriert und entwässert wird.

2. Das Verfahren ist nur für schwer schmelzbare Schäume geeignet, z. B. für Eiweißschäume oder Stearatschäume, nicht jedoch für Oleatschäume.

3. Mit dem neuen Verfahren können pflanzliche Rohsäfte wie Kartoffelfruchtwasser oder Zuckerrübensaft vollständig, d. h. bis auf negative Essbach-Probe enteiweißt werden.

* * *

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung eines Stipendiums sowie für apparative Hilfsmittel für voranstehende Versuche.

Zur mathematischen Beschreibung der diffusen Doppelschicht.

Von Andr. Voet.

(Eingegangen am 9. Februar 1937.)

(Aus dem Anorgan.-chem. Laboratorium der Universität Amsterdam, Abteilung für Kolloidchemie.)

1. Die Theorie der diffusen Doppelschicht, welche von Gouy¹⁾ aufgestellt wurde, beschreibt die räumliche Ionenverteilung an einer Phasengrenze. Wir wollen einige Ergebnisse dieser Theorie näher betrachten.

A. Homogenes Kraftfeld.

Für den Spezialfall eines homogenen Kraftfeldes (ebene Doppelschicht)²⁾ ergibt sich für die

¹⁾ Gouy, C. R. Acad. Sci. **149**, 654 (1909).

²⁾ Selbstverständlich ist das Feld in der ebenen Doppelschicht, streng genommen, nur homogen im Bilde des molekularen Kondensators. Wir werden den Ausdruck beibehalten zum Unterschied zu nicht-ebenen Doppelschichtformen.

³⁾ In diesem Abschnitt wird das Ergebnis einiger Rechnungen H. Müller's, das an wenig bekannter Stelle publiziert ist [Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology **1**, 1 (1933)], ihrer Wichtigkeit wegen kurz wiedergegeben. Siehe auch G. S. Hartley, Trans. Faraday Soc. **31**, 31 (1935).

Ladungsdichte ϱ an der Phasengrenze folgende Beziehung³⁾:

$$\varrho = \frac{D}{4\pi} \zeta \kappa \frac{\sin h \frac{\psi}{2}}{\frac{\psi}{2}} \quad (1)$$

hierbei ist D die dielektrische Konstante des Mediums, welche die Ionen enthält, ζ die Potentialdifferenz an der Phasengrenze, κ ist der reziproke Wert der mittleren Dicke der Ionenatmosphäre, wobei

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{D kT} \sum n z^2.$$

e ist das elektrische Elementarquantum, k die Boltzmann'sche Konstante, T die absolute Temperatur, n die Ionenzahl pro Kubikzentimeter, während

$$\psi = \frac{ze}{kT} \zeta$$