

Kammer strömt, so wird infolge der geringen Leitfähigkeit des anwesenden Schwefeldioxyds die Temperatur der geheizten Meßdrähte sich über die der beiden in Luft befindlichen Vergleichsdrähte steigern, und damit wird die Wheatstone'sche Brücke aus ihrer Gleichgewichtslage gebracht. Es fließt ein Strom durch das Anzeige- und Registriergerät E und F, der nun genau in Prozenten Schwefeldioxyd geeicht werden kann.

In Bild 2 ist die Meßkammer des Apparates, welche die vier Drähte der Wheatstone'schen Brücke enthält,

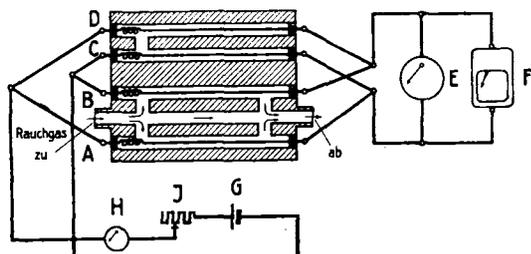


Fig. 1.

wiedergegeben in einem Schnitt durch den Analysegeber, ein für den rauhen Betrieb besonders ausgebildetes Instrument, das für diesen Fall natürlich besonders korrosionsfest gebaut ist. Auf der linken Seite trägt der Geber ein Filter, das zur Reinigung des eventuell verschmutzten Gases dient, rechts ist ein Strömungsmanometer angebracht, wodurch festgestellt werden kann, daß das zu prüfende Gas ständig durch den Apparat fließt. Die Analysenwerte selbst können von einem Drehspulgalvanometer, das den Betriebsverhältnissen angepaßt ist, abgelesen werden, oder es kann eine Registrierung mit einem Einkurven- oder Mehrkurvenschreiber erfolgen.

Durch eine besonders einfache Kunstschtaltung ist es gelungen, die geringe Abhängigkeit der Anzeige von der

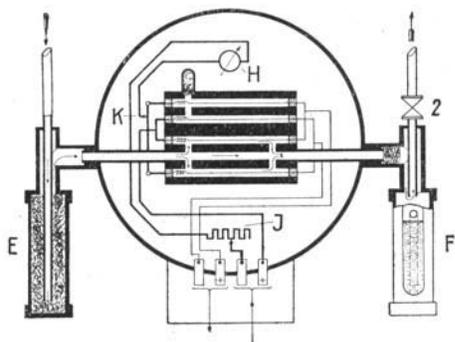


Fig. 2. Schnitt durch den Geber mit den Meßdrähten der Brückenschaltung.

Außentemperatur, die sich als störender Fehler hätte bemerkbar machen müssen, auszuschalten. Die Anzeige des Instrumentes ist abhängig von der Größe des Heizstromes, den man durch die Wheatstone'sche Brücke schiebt, weil die Temperatur der Meßdrähte selbst auch von dieser Stromstärke abhängt. Nun ist das Wärmeleitvermögen des Schwefeldioxyds etwas stärker temperaturabhängig, als das der Luft. Der Unterschied beider verringert sich mit zunehmender Temperatur. Deshalb wird sich auch der Ausschlag, den eine bestimmte Menge Schwefeldioxyd verursacht, verringern, wenn die Außentemperatur und damit die Temperatur des Meßklotzes sich erhöht. Dieser Wert ist an und für sich verhältnismäßig belanglos. Trotzdem wurde dieser kleine Fehler dadurch ausgeschaltet, daß bei erhöhter Temperatur infolge eines temperaturabhängigen Nebenschlußwiderstandes zur eigentlichen Meßkammer diese Meßkammer so temperaturabhängig mit

Strom gespeist wird, daß sich beide Effekte, die Stromempfindlichkeit der Anzeige und die Temperaturempfindlichkeit der Wärmeleitfähigkeitsmessung, genau kompensieren.

Um die Zuverlässigkeit der Methode zu prüfen, wurden Vergleichsanalysen zwischen der Anzeige des Apparates und einem der Reich'schen Methode im Prinzip ähnlichen Titrationsverfahren vorgenommen.

Messung der Wärmeleitfähigkeit

Reich'sche Titration

9,05% SO <sub>2</sub>	9,02% SO <sub>2</sub>
7,05% "	7,08% "
5,45% "	5,49% "

Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt. Es lassen sich danach auch unter den ungünstigsten Temperatur- und sonstigen Bedingungen stets genügende Übereinstimmungen — etwa 0,1—0,2% SO<sub>2</sub> — mit den üblichen titrimetrischen Verfahren auch von unübten Kräften erzielen.

Ein besonderer Vorteil erwächst dem Betriebsmann aus der Möglichkeit, den Schwefeldioxydgehalt seines Röstgases zusammen mit den Temperaturen seiner Öfen in der Kontaktfabrik auf einem einzigen Diagramm registrieren zu können. Im Gegensatz zu den zeitlich getrennten Analysen, die einen großen Aufwand erfordern und nur einen verhältnismäßig unsicheren Überblick über den Gang des Ofens geben, kann man im Zusammenhang mit den in Frage kommenden Temperaturen für die kleinste Zeiteinheit mittels des kontinuierlichen Verfahrens die Verhältnisse im Ofen genau verfolgen. Es ist auch zu hoffen, daß der Röstprozeß durch diese kontinuierliche Überwachung, die mit der geringsten zeitlichen Verzögerung die Analysenwerte dem Betriebsleiter direkt im Laboratorium übermittelt, so günstig beeinflusst wird, daß das unangenehme Auf- und Abschwanken der Konzentrationen und damit verbunden der Temperatur im Katalysator auf ein Minimum herabgedrückt werden kann.

[A. 40.]

## Die Polymerisation der fetten Öle<sup>1)</sup>.

Von Dr. HANS WOLFF, Berlin.

(Eingeg. 20./2. 1925.)

Die Ausführungen von Marcusson nötigen mich zu einer kurzen Darstellung meines Standpunktes, der nach den Darlegungen von Marcusson sonst von denen mißverstanden werden könnte, die meine Arbeiten über dieses Gebiet nicht kennen.

Marcusson führt unter Berufung auf seine Arbeiten und eine Meinungsäußerung von A. Grün und F. Wittka<sup>2)</sup> an, daß meine Auffassung der Polymerisation nicht haltbar sei. Da ich gerade immer nachzuweisen versucht hatte, daß die sogenannte Polymerisation der fetten Öle, insbesondere des Holzöles, eine noch nicht genau bekannte Reaktion sei, geht wohl schon daraus hervor, daß ich mir eine bestimmte Meinung von dieser Reaktion gar nicht gebildet habe. Meine Anschauung geht dahin:

Nach meinen Untersuchungen im Jahre 1913<sup>3)</sup> und den Resultaten der unter meiner Leitung angefertigten Dissertation<sup>4)</sup> von Cohen habe ich die wohl durch die Ergebnisse begründete Ansicht ausgesprochen, daß die Verdickung des Holzöles und anderer fetten Öle nicht eine unmittelbare Folge der Reaktion beim Erhitzen (um das Wort Polymerisation als zu mißverständlich auszuschalten) ist. Die Verdickung erfolgt nämlich erst dann, wenn die Reaktion, gemessen an der Höhe der

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 38, 148 [1925].

<sup>2)</sup> Z. f. d. dtsh. Öl- u. Fettind. 1924, 345.

<sup>3)</sup> Farben-Ztg. 1913, 1171.

<sup>4)</sup> Über die Polymerisation der trocknenden Öle, Berlin, Technische Hochschule.

Bromzahl (und des Brechungsindex), nahezu ihr Ende erreicht hat, und verläuft dann gerade in raschem Laufe, wenn die Änderung der Kennzahlen fast gleich 0 wird. Die Verdickung ist nur eine indirekte Folge der Reaktion, hervorgerufen durch die kolloide Beschaffenheit des Reaktionsproduktes. Als ich im Jahre 1913 in der Farbenzeitung, wohl zum ersten Male, bewußt die kolloidchemische Betrachtungsweise in die Frage der Ölverdickung einführte, sagte ich, daß die vorläufig noch unbekannte Reaktion (die vielleicht eine Polymerisation sei) Reaktionsprodukte bilde, deren kolloide Beschaffenheit dann die Gelbildung mit unverändertem Öl ermögliche.

Die neueren Untersuchungen über den Verlauf der Änderung der Kennzahlen und der gleichzeitigen Viscositätssteigerung haben durch die Inkongruenz der Kurven diese Anschauungen, die wohl heute von den meisten Kollegen geteilt wird, klar erwiesen. Auch Marcusson hat sich diese Anschauung zu eigen gemacht und durch seine wertvollen Untersuchungen Beiträge zu ihrer Festigung geliefert. Hierin dürfte kein wesentlicher Gegensatz bestehen.

Nun haben Versuche, den Umfang der tatsächlich verlaufenden Polymerisation festzustellen, dazu geführt, daß ich auf Grund der von Cohen und mir bestimmten Molekulargewichte der Fettsäuren verdickter Öle nach der Rastchen Methode annehmen mußte, daß die Polymerisation, wenn überhaupt, nur in bescheidenem Umfange stattfindet. Ich habe in Rostock ausdrücklich gesagt, daß vielleicht auch die geringen Mengen von Polymerisationsprodukten, die die Molekulargewichtsbestimmungen nicht erkennen lassen können, ausreichen, die kolloidchemischen Vorgänge auszulösen. Für den Rückgang der Bromzahl hatte ich nur als eine der vielen Möglichkeiten angedeutet, daß möglicherweise auch diese nur auf einem kolloidchemischen Vorgang beruhen könnte (ähnlich wie Harries und Nagel ihn beim Schellack aufgewiesen haben). Nicht aber habe ich gesagt, daß ich dies für zutreffend halte oder als „meine Ansicht“ angebe. Es lag mir nur daran, unter anderem auch dieses Problem bei der ausdrücklich von mir als noch nicht ausreichend geklärt bezeichneten Reaktion zur Diskussion zu stellen.

Ferner habe ich schon bei einer Antwort<sup>5)</sup> auf die Ausführungen von Grün und Wittka angeführt, daß unsere Molekulargewichtsbestimmungen bei sehr geringen Konzentrationen ausgeführt wurden, da sich gezeigt hatte, daß bei höheren Konzentrationen höhere und nicht regelmäßige Molekulargewichte erhalten wurden. Da nun die Möglichkeit einer Aggregation nicht nur auf sauerstofffreie Lösungsmittel beschränkt ist, sondern in jedem Lösungsmittel eintreten kann, besonders wenn die Konzentrationen zu hoch sind, so muß meiner Ansicht nach das niedrigste gefundene Molekulargewicht Geltung haben, falls nicht besondere Umstände, Molekülpaltungen u. dgl. nachweisbar sind.

Woher es kommt, daß andere Autoren bisher nicht die monomolekularen Werte erhalten haben, entzieht sich meiner Kenntnis. Ich möchte aber darauf hinweisen, daß in jüngster Zeit auch Bauer und Hugel<sup>6)</sup>, trotzdem sie nicht monomolekulare Molekulargewichte fanden, sondern höhere, auf Grund ihrer Untersuchungen doch im Grunde zu dem gleichen Ergebnis kommen wie ich, daß die sogenannte Polymerisation, richtiger der chemische Anteil des Verdickungsvorganges, eine noch nicht geklärte Reaktion sei. Es bestand nämlich ein Unterschied zwischen der Aufnahmefähigkeit für Halogen und für Wasserstoff. Bauer und Hugel teilen also die Skepsis gegen die landläufige Anschauung.

Nach allem, was bis jetzt bekannt geworden ist, erscheint es mir überhaupt sehr fraglich, ob man auf Grund der bei hochmolekularen Produkten von kolloider Beschaffenheit stets nur mit Vorsicht zu benutzenden Molekulargewichtsbestimmungen weiterkommen wird. Vielfach ist es wohl nur eine Frage der Definition der Begriffe, ob man sich für Polymerisation oder Aggregation entscheiden will, zumal wenn man die Vorstellung von Nebenvalenzen in die Betrachtung einführt.

Schließlich möchte ich noch anführen, daß es mir vor einiger Zeit gelungen ist, Öle, besonders das Holzöl, zu verdicken, letzteres bis zum typischen Gelatinieren, ohne daß die Brom-

zahl um mehr als wenige Einheiten sich geändert hätte. Pflichtgemäße Bindung hindert mich an der Ausführung von Einzelheiten. Damit wäre jedenfalls vollkommen erwiesen, daß die Verdickung nicht unbedingt an die chemische Reaktion gebunden ist oder wenigstens unter Umständen eintreten kann, bei denen sie nur einen Bruchteil der Ausdehnung angenommen hat, wie beim Verdicken durch Erhitzen. Die auf diese neue Art der Verdickung erhaltene Holzölgelatine ergab bei der Verseifung Fettsäuren mit der Jodzahl 150—157, gegenüber ursprünglich 164.  $\beta$ -Eläostearinsäure war nicht nachweisbar, so daß die bekannte sterische Umlagerung nicht in Frage kommt, die ja auch äußerlich schon eine ganz andere Erscheinung darstellt wie die Gelatinierung.

Auch durch Marcussons neue Publikation erscheint mir daher die sogenannte Polymerisation nicht restlos geklärt, und der von mir vor Jahren eingenommene Standpunkt scheint mir noch immer richtig zu sein, daß die Reaktion noch unbekannt ist. Mit Bauer und Hugel bin ich der Meinung, daß bis zur völligen Klärung noch viel Arbeit zu leisten ist. [A. 36.]

## Neuere Forschungen auf dem Gebiete der Papierleimung.

Autoreferat nach einem Vortrag auf der Hauptversammlung des „Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker und -ingenieure“ in Berlin, am 5. 3. 1925,

von Dr. RUDOLF LORENZ Tharandt i. S.<sup>1)</sup>

(Eingeg. 16./3. 1925.)

Auf der vorjährigen Hauptversammlung hat Dr.-Ing. Teicher über technische Nutzenanwendungen der kolloidchemischen Harzleimungstheorie<sup>2)</sup> bei Bekämpfung der durch hartes Betriebswasser verursachten Leimungsschäden vorgetragen. Die von Teicher empfohlenen kolloidchemischen Maßnahmen werden im allgemeinen als zweckmäßig anerkannt, in einigen Punkten jedoch einer theoretisch und experimentell begründeten Kritik unterzogen. Teicher rät bei Leimungsschwierigkeiten durch hartes Fabrikationswasser, „stark konzentrierte Leimmilch herzustellen, ja am besten, wo keine Qualitätsbedenken gegenüberstehen, die Harzseife direkt in den Holländer einzutragen, da jede größere Menge Wasser auch eine entsprechend größere Menge Härtesalze mitführt, die die Leimung schädigen“. Aus gleichem Grunde fordert Teicher, daß „die Holländer möglichst steif eingetragen werden“.

Verfasser kommt zur gegenteiligen Ansicht, daß nämlich durch höhere Konzentration die vorzeitige Flockung des Harzes nur gefördert wird. Kolloide Lösungen wie die Leimmilch im Holländer neigen desto mehr zu selbsttätiger Vergrößerung und Ausflockung und werden auch um so leichter durch Elektrolyte (z. B. Härtesalze im Betriebswasser) koaguliert, je konzentrierter sie sind. Gibt man gar nach Teichers Rat die zähe Harzseife ohne vorherige Bereitung einer Harzleimmilch in den Holländer, so kommt es erst recht zu keiner gleichmäßigen Vermischung mit der Fasermasse, da die Vergrößerung und Flockenbildung schon auf der Oberfläche der ungelösten Harzklumpen vor sich geht, die von dem harten Betriebswasser umspült werden.

Auch eine hohe Stoffdichte, die Teicher empfiehlt, scheint aus ähnlichen Gründen nicht ratsam. Denn nicht auf die Gesamtmenge des harten Wassers kommt es an, sondern lediglich auf die Konzentration der Härtesalze, d. h. ihre Menge in der Volumeinheit, in jedem Liter des Holländerwassers, technisch gesprochen: auf die Härtegrade des Fabrikwassers.

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 38, 190 [1925].

<sup>2)</sup> Vgl. Wo. Ostwald u. R. Lorenz, Koll. Z. 32, 119—137; 195—209; 33, 15—18. Ferner R. Lorenz, Kolloidstudien über die Harzleimung des Papiers, Verlag Otto Elsner, Berlin 1923.

<sup>5)</sup> Z. f. d. dtsh. Öl- u. Fettind. 1924, 631.

<sup>6)</sup> Chem. Umschau 1925, 13.