

oder Turbinen nur höchstens 20% der Dampfwärme ausgenutzt werden, so sind Maßnahmen, bei denen die Wärme des Dampfes, wie in den Verdampfanlagen vollständig oder sogar mit mehrfacher Wirkung ausgenutzt werden kann, von großer Bedeutung. Was in der Zuckerindustrie schon seit langen Jahren erreicht ist, wo der Brennstoffverbrauch allmählich von 20—25% der Rüben auf 6—8% herabgesetzt werden konnte, kann in ähnlicher Weise bei allen größeren Kraftanlagen erreicht werden, an die sich eine nutzbringende Verdampfanlage anschließen läßt. Und andererseits sollte es keine Verdampfanlage geben, für die hochgespannter Kesseldampf genommen wird, der durch Drosselung auf eine vielfach kleinere Spannung gebracht wird, wenn Gelegenheit vorhanden ist, diesen zunächst zur Krafterzeugung zu verwenden, und dann nur den Abdampf für die Verdampfung zu verwenden. [A. 69.]

## Über Cumaronharze<sup>1)</sup>.

Von ERNST STERN.

(Eingeg. 7.7. 1919.)

Der Grundkörper des Cumaronharzes ist das Cumaron  $C_6H_4\begin{array}{c} CH \\ \diagup \\ O \\ \diagdown \\ CH \end{array}CH$ , das Fittig und Ebert<sup>2)</sup> bei der Destillation

der Cumarilsäure mit Kalk entdeckten. Kraemer und Spilker<sup>3)</sup> entdeckten 1890 das Cumaron in der zwischen 168 und 175° siedenden Fraktion der leichten Steinkohlenteeröle. Zur Reindarstellung des Cumarons benutzten Kraemer und Spilker das Dibromid vom Schmelzpunkt 88°. Charakteristisch ist ferner das Pikrat, eine bei 102—103° schmelzende Additionsverbindung, die ebenfalls zur Reindarstellung benutzt worden ist. Das reine Cumaron ist ein bei —18° noch nicht erstarrndes Öl, das zwischen 168,5 und 169,5° siedet. Es ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Gegen Alkalien ist Cumaron außerordentlich beständig, es wird weder von wässriger, noch von alkoholischer Kalilauge angegriffen; selbst schmelzendes Kali läßt es im wesentlichen unverändert. Gegen Ammoniak und Anilin ist es bis 280° beständig. Hingegen ist die Aufspaltung des Cumarons durch 24stündiges Erhitzen mit konz. alkoholischem Kali auf 200° gelungen<sup>4)</sup>; dabei entsteht infolge der Cannizaroschen Reaktion o-Oxyphenyläthylalkohol und o-Oxyphenylessigsäure.

Neben dem Cumaron ist das Inden als wichtige Grundsubstanz des Cumaronharzes zu nennen. Das Inden  $C_6H_4\begin{array}{c} CH \\ \diagup \\ CH_2 \\ \diagdown \\ CH \end{array}CH$  ist von Kraemer und Spilker im Steinkohlenteer entdeckt worden<sup>5)</sup>. Man gewinnt es aus der Fraktion 175—185° des Schwerbenzols entweder als Pikrat (Schmelzpunkt 98°), das durch Wasserdampf im Gegensatz zu beigemengtem Naphthalinpicrat leicht zerfällt, oder bequemer als Indennatrium<sup>6)</sup>. Der Siedepunkt des reinen Indens liegt bei 182,2—182,4°; es erstarrt unter 0° zu Krystallen vom Schmelzpunkt —2° (Weissgerber l. c.).

Die Gruppe  $CH=CH$ , die beiden Verbindungen eigen ist, verursacht ihre große Reaktionsfähigkeit und die Eigenschaft, sich unter Bildung harzartiger Körper zu polymerisieren. Cumaron polymerisiert sich in geringem Maße schon ohne Katalysatoren; der Prozeß wird durch Säuren, besonders durch konz. Schwefelsäure, beschleunigt. Schon Fittig hatte beobachtet, daß ein Tropfen Schwefelsäure das Cumaron in eine feste, rötlichweiße amorphe Masse verwandelt. Bei vorsichtiger Anwendung der Schwefelsäure erhält man ein hellfarbiges Harz<sup>7)</sup>, das chemisch ein mehr oder weniger hochpolymerisiertes Gemisch von Cumaron und Inden und seinen Homologen ist. Auch das Inden polymerisiert sich unter ähnlichen Einflüssen wie das Cumaron leicht zu einer harzartigen Verbindung, dem Parainden; ferner ist es dadurch ausgezeichnet, daß es aus der Luft sehr leicht Sauerstoff aufnimmt<sup>8)</sup>. Neben dem Cumaron und

<sup>1)</sup> Mit Benutzung eines im Hann. Bezirksverein deutscher Chemiker gehaltenen Vortrages.

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. 216, 168 [1883].

<sup>3)</sup> Ber. 23, 78 [1890].

<sup>4)</sup> Stoecker, Kahler, Ber. 34, 1806 [1901].

<sup>5)</sup> Ber. 23, 3276 [1896].

<sup>6)</sup> Ber. 42, 569 [1909].

<sup>7)</sup> Fittig, Liebigs Ann. 226, 354 [1884]; Kraemer u. Spilker, Ber. 23, 81 [1890]; 33, 2257 [1900]; Stoecker, Liebigs Ann. 312, 244, 264; Kraemer, Ber. 36, 645 [1903].

<sup>8)</sup> Weger u. Billmann, Ber. 36, 640 [1903].

Inden unterliegen auch andere ungesättigte Verbindungen von Olefincharakter der Verharzung, vor allem das Styrol ( $C_6H_5$ , Siedepunkt 140°), das das polymere Metastyrol bildet, Cyclopentadien und Dicyclopentadien. Diese Harze bilden bei der Reinigung des Schwerbenzols die lästigen Säureharze, die besonders in minderwertigen Cumaronharzen mit enthalten sind. Sie sind im Gegensatz zu Cumaronharz in Aceton schwer löslich. Die Cumaronharze werden technisch bei der Reinigung der Schwerbenzole, also der zwischen 130—180° siedenden Fraktion des Leichtöles mit konz.  $H_2SO_4$  gewonnen. Sie sind in Schwerbenzol löslich und bleiben beim Abdestillieren der sog. Solventnaphtha als Rückstand übrig.

Der Polymerisationsvorgang wird wesentlich durch die Menge der Schwefelsäure und die Einwirkungstemperatur bestimmt. Ursprünglich wendete man 10% konz. Schwefelsäure an. Um helle und vor allem höher schmelzende Harze zu erhalten, hat es sich jedoch als wesentlich erwiesen, jede Überhitzung zu vermeiden und mit möglichst wenig Schwefelsäure zu polymerisieren. Nach den Vorschlägen von Wendorfer (D. R. P. 270 993, 281 432) genügen schon 0,25—0,40 Vol.-% konz. Schwefelsäure, um sehr hellfarbige und hochschmelzende Harze zu erhalten, wenn man dafür Sorge trägt, daß die Temperatur der Wässcher nicht über 40—50° steigt. Wenn Überhitzungen vermieden werden, trennt sich die Säureschicht von der Solventnaphtha leicht ab, und beim Neutralisieren der letzten Säurereste mit Natronlauge tritt keine Emulsionsbildung ein. Trotzdem bilden kleine Mengen schwefelsaures Natron eine häufige Verunreinigung der Cumaronharze, wodurch das Harz getrübt erscheint. Dieser Übelstand läßt sich nach einem Vorschlag der Firma F. H. Meyer dadurch vermeiden, daß man die Neutralisation mit wasserfreiem Alkali- oder Alkalicarbonaten unter Zusatz geringer Mengen Superoxyde ausführt. Die Salze sollen sich vollständig abscheiden, und es werden klare Harze gewonnen.

Es geht schon hervor, daß die Beschaffenheit der Cumaronharze von sehr vielen Faktoren abhängt; dieses erklärt den außerordentlich schwankenden Wert der im Handel befindlichen Harze. Cumaronharz ist kein einheitliches Harz, sondern ein Harzgemisch, dessen Schmelzpunkt im allgemeinen nicht über 65° hinausgeht. Wir müssen uns vorstellen, daß im Cumaronharz Mischungsreihen vorliegen, bei denen die eine Komponente, etwa das Cumaron, Lösungsmittel, und das Inden der gelöste Stoff ist. In Wirklichkeit tritt zu dem einen gelösten Stoff noch eine ganze Anzahl hinzu. So erklärt es sich, daß trotz der hoch liegenden Schmelzpunkte der reinen polymeren Verbindungen<sup>9)</sup> das Cumaronharz der Technik so leicht erweicht. Sorgt man durch zweckmäßige Wahl des Katalysators und Niedrighaltung der Temperatur dafür, daß der Polymerisationsvorgang sich nur auf wenige Komponenten erstreckt, so gelingt es, verhältnismäßig hochschmelzende und daher wertvollere Harze zu erhalten. Marcusson<sup>10)</sup> hat die Ursachen dieser Schmelzpunktneridrigung kürzlich genauer untersucht und ist dabei zu sehr bemerkenswerten Schlüssen gekommen.

Für den niedrigen Schmelzpunkt der Harze ist nach Ansicht von Marcusson eine unzureichende Polymerisation des Indens verantwortlich zu machen, wie sie besonders durch nicht ausreichend konz. Schwefelsäure eintritt. Die Verdünnung der Schwefelsäure wird dadurch verursacht, daß sie teilweise mit der Solventnaphtha unter Bildung von Sulfosäure und Wasser reagiert<sup>11)</sup>.

Der Polymerisationsvorgang des Cumarons ist umkehrbar. Wenn Cumaronharze unter gewöhnlichem oder besser verminderterem Druck destilliert werden, so erhält man zwischen 150 und 240° reichliche Mengen hellgelber bis goldgelber Öle, die im wesentlichen aus Cumaron oder sehr weit depolymerisiertem Paracumaron neben Inden, Hydrinden und kleinen Mengen Phenol bestehen. Läßt man auf dieses Cumaronöl, wie ich es im folgenden kurz nennen will, Kondensationsmittel und Katalysatoren einwirken, so erhält man je nach der Art des Katalysators feste Harze oder Öle, die in ihren

<sup>9)</sup> Paracumaron mit vierfachem Molekulargewicht, bei —18° erhalten, schmilzt oberhalb 200°; achtfach Paracumaron, bei gew. Temp. erhalten, oberhalb 100° (Stoecker, Liebigs Ann. 312, 237 u. f.); Truxen,  $C_{18}H_{12}$ , ein Polymerisat des Indens, schmilzt bei 365—368°. Nach Kraemer u. Spilker (Ber. 33, 2258 [1900]) schmilzt reines Cumaronharz bei 107—108°, Parainden oberhalb 200°.

<sup>10)</sup> Chem.-Ztg. 43, 93, 109, 122 [1919].

<sup>11)</sup> Wesentlicher als der von Marcusson angeführte Grund scheint mir der Umstand zu sein, daß im Cumaronharz Mischungsreihen vorliegen. Wenn es daher möglich wäre, spezifische Katalysatoren zu finden, die etwa nur das Cumaron polymerisieren, so würde man damit zweifellos zu einheitlichen, höher schmelzenden Harzen gelangen können.

Eigenschaften charakteristisch verschieden sind. In Tabelle 1 ist eine Anzahl Versuche zusammengestellt, die in der Absicht ausgeführt wurden, einen Überblick über die Wirksamkeit verschiedener Katalysatoren zu erhalten. Heubler<sup>12)</sup> hat schon vor langer Zeit festgestellt, daß Chloraluminium (2½%) verharzend wirkt. Ellis und Rabinowitz<sup>13)</sup> finden, daß wasserfreies Chlorzink sowie Zinntrichlorid bei 200° ohne Wirkung ist. Für Chlorzink finde ich diese Angabe bestätigt; auch Stoermer (l. c.) hat

Tabelle 1.

Katalysator	Konzentration %	Art der Einwirkung	Glasplattenaufstrich nach 24 Std.	Glasplattenaufstrich nach 48 Std.	Harzmasse bei gewöhnlicher Temperatur
$\text{AlCl}_3$	1	Luftbad 2 Std. 150°	nicht klebend weich		teigig
	2	"	"		"
	3	"	"		"
	4	"	nicht klebend hart		hart
	5	"	nicht klebend springhart		"
	5	Luftbad 2 Std. 140°	nicht klebender Lack	—	teigig
$\text{SnCl}_4$	1	"	wenig klebend	nicht klebend	Harz, rotbraun
	2	"	nicht klebend	"	"
	1	Luftbad 3 Std. 150°	nicht mehr streichbar	"	Harz
	2	"	"	Öl	ohne kondensierende Wirkung
$\text{SiCl}_4$	qual. Versuch	—	Öl	Öl	—
	5	2 Std. 150°	"	"	ohne Einwirkung
$\text{ZnCl}_2$	20	2½ Std. 140°	"	"	harzsaurer Bleimangan gefällt
	1	1 Std. 120° Ölbad	schwach klebend		harzsaurer Kobalt geschmolzen
$\text{POCl}_3$	2	"	"		harzsaurer Kobalt gefällt
	3	"	erhärtet	—	leinöls. Kobalt gefällt
	qual. Versuch	—	klebend, verharzt	—	Universalsikativ
$\text{HCl}$ gasf. $\text{S}_2\text{Cl}_2$	5	2 Std. 140°	Öl	Öl	harzsaurer Zink gefällt
	5	"	stark klebend	"	Amerikanisches Harz M
$\text{ZrOCl}_3$ $\text{H}_3\text{PO}_4$ 1,73 Naphthalinsulfosäure techn.	10	"	"	"	O-Versuch
	5	"	Öl	—	
	1	3 Std. 150°	"	—	
$\text{Kresolsulfosäure}$ $\text{KHSO}_4$	3	"	verharzt, klebend	—	stark verharzt
	5	"	nicht klebend	—	hartes Harz
	5	2 Std. 140°	klebend	schwach klebend	Öl

schon festgestellt, daß Chlorzink, in Eisessig gelöst, Cumaron absolut unverändert läßt. Hingegen ist Zinntrichlorid ein ausgezeichneter Katalysator, der bereits in einer Konzentration von 1% wirkt. Siliciumtrichlorid ist ohne polymerisierende Wirkung, auch Antimontrichlorid verändert Cumaronöl nicht, ebenso wenig wirkt gasförmige Salzsäure polymerisierend. Die Wirkung einzelner Chloride wie Aluminiumchlorid, Zinnchlorid, ist also durchaus spezifisch und hat mit der Abspaltung von Salzsäure nichts zu tun.

Bei Naphthalinsulfosäure ist die kondensierende Wirkung wohl nur auf die abspaltbare Schwefelsäure zurückzuführen, denn führt

<sup>12)</sup> Angew. Chem. 9, 319 [1896].

<sup>13)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 8, 797—801 [1916]. Chem. News 116, 104—107 [1917]. Angew. Chem. 32, 72 [1919].

man den Versuch mit ganz reiner Säure bei 120—150° durch, so bleibt die Wirkung aus.

Körper, die sich selbst polymerisieren, zeigen bisweilen auch die Eigenschaft der Autoxydation<sup>14)</sup> derart, daß Selbstpolymerisation als Folge der Autoxydation eintritt. Wenn man Cumaronöl in dünner Schicht der Einwirkung der Luft aussetzt, so tritt auch nach mehreren Tagen keine erkennbare Veränderung ein: das Cumaronöl verhält sich wie ein nicht trocknendes Öl und verharzt nicht. Ganz

Tabelle 2.  
Cumaronöl aus Harz Art 1; 1 Stunde 180° 4% Zusatz.

Bezeichnung des Zusatzes	Glasplattenaufstrich		Bemerkungen
	nach 24 Stunden	nach 48 Stunden	
harzsaurer Bleimangan gefällt	nicht klebend	völlig trock. u. hart	glänzender Lacküberzug
harzsaurer Kobalt gefällt	schwach klebend	schwach klebend	
harzsaurer Kobalt geschmolzen	schwach klebend	schwach klebend	
leinölsaurer Kobalt gefällt	nicht klebend	nicht klebend	teilweise ungelöst
Universalsikativ gew. (Handelsprodukt)	schwach klebend	nicht klebend	
borsaures Mangan	Öl	Öl	unlöslich in Cumaronöl
harzsaurer Zink O-Versuch	"	"	teilweise ungelöst

Cumaronöl aus Harz Art 2; 1 Stunde 190° 5% Zusatz.

Bezeichnung des Zusatzes	Glasplattenaufstrich			Bemerkungen
	nach 8 Stunden	nach 18 Stunden	nach 42 Stunden	
harzsaurer Mangan gefällt	fast trocken	} trocken, nicht klebend	hart	
harzsaurer Bleimangan gefällt	"		"	
harzsaurer Kobalt geschmolzen	schwach klebend	"	nicht klebend	Schicht nicht ausreichend hart
harzsaurer Kobalt gefällt	"	"	"	"
leinöls. Kobalt gefällt	Öl	Öl	Öl	größtenteils ungelöst
Universalsikativ	schwach klebend	"	nicht klebend	
harzsaurer Zink gefällt	Öl	Öl	Öl	ungelöst
Amerikanisches Harz M	"	"	"	
O-Versuch	"	"	"	

Cumaronöl aus Harz Art 1; 1 Stunde 180° 5% Zusatz.

Bezeichnung des Zusatzes	Glasplattenaufstrich		
	nach 20 Stunden	nach 41 Stunden	nach 66 Stunden
O-Versuch	Öl	Öl	Öl
harzs. Manganoxydul de Haen gefällt	g. schw. klebend Fingerabdruck noch sichtbar	nicht klebend	"
Trockenstoff C <sub>4</sub>	klebend	schw. klebend	nicht klebend
Trockenstoff C <sub>5</sub> (Handelsprodukt)	stark klebend	schw. klebend	"
Leinölsaurer Kobalt gefällt	klebend	ganz schwach nachklebend	" teilweise ungelöst
Harzsaurer Tonerde	Öl	Öl	Öl

anders ist das Bild, wenn man dem Cumaronöl Sauerstoffüberträger in kleinen Mengen einfügt; es nimmt dann die Eigenschaften eines trocknenden Öles an, wie aus den in Tabelle 2 angeführten Versuchen deutlich hervorgeht. Für die hier angeführten Versuche wurde Cumaronöl aus Cumaronharzen Art 1, 2 und 3 verwendet; man erhält aber genau die gleichen Ergebnisse mit Cumaronöl aus

<sup>14)</sup> Vgl. Engler u. Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation S. 179—180.

anderen Cumaronharzen, Art 6, 11, 16 usw., die ebenfalls geprüft wurden. Die Versuche zeigen, daß die Polymerisation des Cumaronöls durch Oxydationskatalysatoren, wie harzsaures Blei, harzsaures Mangan, eingeleitet werden kann. Es handelt sich um eine spezifische autoxydative Reaktion der gelösten Oxyde, denn die Wirkung fällt aus, wenn das Oxyd ungelöst bleibt wie beim borsauren Mangan und in einzelnen Fällen auch beim leinölsauren Kobalt; auch das gelöste Harz hat mit dem Oxydationsvorgang nichts zu tun, denn ein absichtlicher Zusatz von Harz ist ohne Einfluß. Der freiwillige Verharzungsvorgang in den Nullversuchen

Tabelle 3.  
Cumaronöl aus Harz Art 1; 1 Stunde 180° (Luftbad).

Katalysator	g/auf 5 g Cumaronöl	in %	Glasplattenaufstrich		
			nach 16 Stunden	nach 36 Stunden	nach 4 Tagen
harzsaures Blei- mangan gefällt	0,10	2	schwach klebend		
	0,20	4	nicht klebend; Fingerabdruck noch sichtbar		
	0,25	5	vollkommen trocken		
harzsaures Mangan gefällt	0,30	6			
	0,10	2	—	klebend	schwach klebend
	0,05	1	—	ölärtig	verharzt, klebend

oder in Versuchen mit indifferenten Zusätzen ist selbst nach 6 bis 8 Tagen nicht wesentlich fortgeschritten; die Schichten bleiben ölärtig und lassen nicht einmal eine geringe Verharzung erkennen. Wir haben also hier den Fall einer auffälligen Beschleunigung eines Polymerisationsvorganges durch einen Oxydationskatalysator. Die Rolle des Luftsauerstoffs kann man auch präparativ einfach nachweisen: 10 g Cumaronöl und 0,5 g gefälltes harzsaures Bleimangan wurden unter Durchleiten eines mäßigen Luftstromes 6 Stunden auf 50° erwärmt; es wurde ein außerordentlich zähes, kaum noch fließendes Öl von Firnischarakter erhalten, während das ursprüngliche Cumaronöl ein ganz leichtflüssiges Öl ist. Selbstverständlich legt diese Beobachtung auch den Gedanken nahe, Cumaronharz mit Hilfe von Oxydationskatalysatoren im Luftstrom zu härten oder unmittelbar dadurch zu gewinnen, daß man Solventnaphtha unter Durchleiten von Luft unter Zusatz von Oxydationskatalysatoren destilliert. Ebenso ist es prinzipiell möglich, linoxynähnliche, vielleicht zur Linoleumherstellung verwendbare Erzeugnisse, zu

Tabelle 4.

Leinölfirnis	Cumaronöl	Glasplattenaufstrich nach 22 Std.	Bemerkungen
100,00	—	schwach klebend	
95,24	4,76	„ „	
91,90	8,10	„ „	
87,00	13,00	„ „	Bei Wiederholung der Versuchsreihe waren die Mischungen bis einschl.
83,40	16,60	„ „	Mischungen bis einschl.
80,00	20,00	„ „	25 % Cumaronöl nach 18 Stunden trocken.
75,00	25,00	„ „	
70,00	30,00	„ „	
65,00	35,00	„ „	Öl
60,00	40,00	„ „	

gewinnen. In einer Kohlensäureatmosphäre bleibt der Trockenvorgang aus. Nach 22 Stunden waren Vergleichsproben, die an der Luft gelegen hatten, völlig zu einem harten Lack erhärtet, während die in der Kohlensäure aufbewahrten Proben sich wie ein nicht trocknendes Öl verhielten. Da immerhin die Möglichkeit bestand, daß die Kohlensäure mit harzsaurem Mangan unter Bildung von unlöslichem Mangancarbonat reagierte, wurde der Versuch in einer Wasserstoffatmosphäre wiederholt und zwar mit dem gleichen Ergebnis. Der Einfluß der Konzentration des Katalysators geht aus Versuchen hervor, von denen einige in Tabelle 3 mitgeteilt sind; man erkennt, daß unterhalb 2% die Wirkung stark verzögert ist, und daß der Zusatz zweckmäßig auf 4—6% zu bemessen ist. Diese Angaben beziehen sich auf gefälltes harzsaures Mangan und Bleimangan, dessen Mangan oder Bleimangangehalt etwa 10% beträgt.

Da im Verhalten des Cumaronöls und Leinöls eine gewisse Ähnlichkeit besteht, so war es naheliegend, Mischungen beider auf

ihr Verhalten zu untersuchen. Wie aus den in Tabelle 4—6 angeführten Versuchen hervorgeht, werden die Erscheinungen hier wesentlich verwickelter. Man sollte erwarten, daß ein normal trocknendes Cumaronöl mit einem innerhalb 24 Stunden trocknenden Leinöl Mischungen gibt, die sich ebenso verhalten. Das ist aber nicht der Fall; vielmehr ist man an gewisse Grenzen gebunden.

Mischungen von Leinölfirnis mit Cumaronöl bis zu 30% trocknen ohne wesentlichen Unterschied wie normaler Leinölfirnis; das Trockenvermögen von Cumaronöl wird andererseits durch verhältnismäßig geringe Zusätze von Leinöl stark verzögert, und die Schichten

Tabelle 5.

Cumaronöl- firis (6 % harzsaures Pb-Mn)	Leinöl- firis (in % des Cumaron- öles)	Glasplattenaufstrich		Kurze Zeit auf 210° er- hitzt und nach Erkalten ausgestrichen	
		nach 24 Stunden	nach 43 Stunden	nach 20 Stunden	nach 48 Stunden
5	0,5	10	schwach klebend	nicht klebend	—
5	1,0	20	nicht klebend	klebend	trocken; Schicht ist fehlerfrei
5	1,5	30	stark klebend. Die Schichten sind noch weich	—	—
5	2,0	40	stark klebend. Die Schichten sind noch weich	klebend	trocken, fehlerfrei
5	—	—	nicht klebend	—	—

verlieren an Ansehen. Durch Abänderung der Versuche gelingt es allerdings, diese Mängel zu beseitigen, jedoch war es bei dem augenblicklichen Mangel an wirklich einwandfreien Ölen nicht möglich, diese Frage erschöpfend zu beantworten, und sie bleibt daher besonderen Versuchen vorbehalten.

Zur Erklärung dieses eigenartlichen Oxydationsprozesses könnte man in erster Linie an das Inden denken, das nach Untersuchungen von W e g e r und B i l l m a n n (l. c.) sehr leicht Sauerstoff aufnimmt, und es ist sehr wohl möglich, daß diese Autoxydation eine Polymerisation zur Folge hat. Eine Gewichtszunahme des Trockenproduktes habe ich allerdings bisher nicht feststellen können. Eine 9 × 12-Platte trug einen Aufstrich im Gewicht von 0,114 g und wurde nach 55 Stunden wieder gewogen; das Gewicht war unverändert, obwohl die Schicht vollständig getrocknet war. Auch in

Tabelle 6.  
Cumaronöl aus Harz Art 1; 1 Stunde 210° Ölbad.

Cumaronöl %	Leinöl %	Trockenstoff	Glasplattenaufstrich	
			nach 17 Stunden	nach 41 Stunden
1	9	0,5 g harzsaures Bleimangan	trocken	trocken
2	8	„	ganz schwach nach- klebend	„
3	7	„	„	„
4	6	„	schwach nachklebend	schwach klebend
5	5	„	weich, fast ölärtig	„
6	4	„	ölärtig	„
7	3	„	nachklebend Fing- gerabdruck	nicht mehr nach- klebend
8	2	„	nachklebend noch sichtbar	„
9	1	„	ölärtig	schwach klebend
10	—	„	nicht klebend	nicht klebend

Nach 66 Stunden waren sämtliche Aufstriche trocken.

dem Verhalten von reinem Inden läßt sich ein sicherer Anhalt für diese Annahme nicht finden. Setzt man einem Cumaronöl, das normal in 18—24 Stunden trocknet, steigende Mengen von reinem Inden zu, so wird der Trockenprozeß deutlich verzögert; schon 10% Inden drücken die Trockenfähigkeit herab. Trotzdem scheint es mir wahrscheinlich, daß im Verhalten des Cumaronöls gegen Sauerstoff ähnliche Vorgänge anzunehmen sind, wie sie auch beim Leinöltrockenprozeß vorzuliegen scheinen<sup>15)</sup>. Weitere Aufklärung ist zu erwarten, wenn einzelne genauer definierte Fraktionen des Cumaronöls in dieser Richtung untersucht werden.

<sup>15)</sup> Vgl. z. B. Seeligmann-Zieke, Handb. d. Lack- und Firnisindustrie, S. 649 u. f.