

Vier Netze.

Die Stickoxydausbeuten bei verschiedenen Temperaturen und Gasgeschwindigkeiten.

Nr. der Tabellen	Nr. der Versuche	Versuchsdauer in Minuten	Kontaktsystem		Gasgemisch vor dem Kontakte						Gasgemisch hinter dem Kontakte								Leistung	
			Temperatur	Volumen der eintretenden Luft in cbm/St.	NH <sub>3</sub> in Prozent	NH <sub>3</sub> -Volumen in ccm/Std.	Gesamtvolumen des Gasgemisches in cbm/St.	Berührungsdauer des Gasgemisches mit dem Kontakt in Sekunden	Volumen des nichtabsorbierten Gasgemisches in ccm (tc)	Volumen des absorbierten NO in ccm (VNO)	Gesamtvolumen des zu analysierenden Gemisches in ccm (tc + VNO)	$\frac{1}{b} - 1,25$	NO-Ausbeute in Prozent	NO-Konzentration im Gasgemisch in Vol.-Proz.		des Gesamtkontaktes an HNO <sub>3</sub> in kg/St.	1 qcm des Kontaktes an HNO <sub>3</sub> in g/St			
														des Kontaktes	der Luft			Nach der Theorie	Nach der Analyse	
P <sub>1</sub> - P <sub>2</sub> = 40 m/Min.																				
XII	59	48	388	197	125,3	3,40	4,42	129,7	0,00046	46 146	1 159	47 305	28,15	68,9	3,65	2,45	8,66	12,2		
	58	48	469	200	„	5,25	6,95	132,3	0,00046	46 369	2 182	48 551	17,80	79,4	5,65	4,49	15,72	22,3		
	60	46	582	203	„	7,65	10,38	135,7	0,00045	45 107	3 654	48 861	11,82	88,3	8,45	7,47	26,15	37,0		
	61	50	645	209	„	9,05	12,47	137,8	0,00044	45 689	4 394	50 083	9,79	85,8	10,22	8,77	30,45	43,1		
	62	50	731	205	„	11,55	16,38	141,7	0,00043	45 023	4 644	49 667	7,40	68,9	13,57	9,35	32,15	45,5		
P <sub>1</sub> - P <sub>2</sub> = 50 m/Min.																				
XIII	63	50	489	198	140,5	5,4	7,99	148,0	0,00040	49 609	2 427	52 036	17,27	80,5	5,78	4,66	18,32	25,9		
	64	40	564	192	„	7,05	10,61	150,6	0,00040	44 963	3 388	48 351	12,87	89,8	7,81	7,01	27,18	38,4		
	65	44	604	213	„	7,45	11,28	151,3	0,00039	46 186	3 674	49 860	12,17	89,7	8,20	7,37	28,80	40,7		
	66	60	666	206	„	9,25	14,28	154,3	0,00039	46 912	4 928	51 840	9,56	90,8	10,45	9,50	36,90	52,2		

Wir können folgendes feststellen:

1. Auf den Verlauf der Ammoniakoxydation üben einen entscheidenden Einfluß aus: a) die Natur der Kontaksubstanz, b) der Charakter der Reaktionsoberfläche der letzteren, c) die Temperatur, bei welcher der Prozeß sich abspielt, und d) die Berührungsdauer des Gasgemisches mit dem Katalysator.

2. Das Temperaturoptimum und die Berührungsdauer des Gemisches mit dem Katalysator sind bestimmt durch die Natur der Kontaksubstanz, den Charakter und die Größe der Reaktionsoberfläche, mit welcher der Katalysator mit den reagierenden Gasen in Berührung kommt, und zum Teil durch die Ammoniakkonzentration im Gemisch. Bei Anwendung von Kontaksubstanzen mit großer Aktivität und stark entwickelter Berührungsoberfläche verschiebt sich das Intervall der günstigen Temperaturen, sowie die Berührungsdauer nach der Seite der Herabsetzung.

3. Die besten Stickoxyd-Ausbeuten sind zu erzielen bei einer Kontaksubstanz von möglichst großer Aktivität und von möglichst stark entwickelter Reaktionsoberfläche, d. h. in dem Falle, wo das Temperaturoptimum und die Berührungsdauer des Gemisches mit dem Katalysator die kleinsten Werte aufweisen; dabei ist natürlich der Einfluß der schädlichen Reaktionen bedeutend herabgesetzt.

4. Die Leistungsfähigkeit des Kontaktes kann sehr beträchtlich erhöht werden. Dies läßt sich erreichen: a) durch Anwendung einer Kontaktschicht von großer Dicke mit entsprechender Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit, b) durch Erhöhung der Ammoniakkonzentration in dem eintretenden Gemisch. In dem einen wie in dem anderen Falle müssen Maßnahmen getroffen werden, um die bei der Reaktion sich ausscheidende überschüssige Wärme aus dem Apparat zu entfernen.

[A. 130.]

## Über Umesterung beim Erhitzen von Fettsäureglyceriden mit Harzsäuren.

Von Dr. K. PISTOR, Biebrich a. Rh.

(Eingep. 11./9. 1925.)

Die chemischen und physikalischen Vorgänge bei der Ölackbereitung, insbesondere bei der Verkokung von Harzen mit fetten Ölen, sind seit langem Gegenstand theoretischer Erörterungen und praktischer Versuche

gewesen. Trotzdem dieser Prozeß die Grundlage einer bedeutenden Industrie bildet, sind die in der Literatur vorhandenen Arbeiten eigentlich nur spärliche Hinweise auf die verschiedenen Möglichkeiten des Verlaufs. Eine restlose Aufklärung liegt noch in weiter Ferne. Vielleicht können die Versuche, über die ich berichten will, und die im wissenschaftlichen Laboratorium der Harzabteilung der Chemischen Fabrik Dr. K. Albert ausgeführt wurden, zur Erreichung dieses Zieles beitragen.

Abgesehen von kolloidchemischen Vorgängen müssen bei der Einwirkung von Harzsäuren, die einen Hauptbestandteil der meisten Lacke ausmachen, auf die aus Glyceriden, also Estern, bestehenden fetten Öle bei den hohen Verkokungstemperaturen auch rein chemische Umsetzungen stattfinden. Es lag nahe, als erste Möglichkeit einer Reaktion zwischen Triglyceriden und Säuren einen Austausch der Säurereste, eine sogenannte „Umesterung“ anzunehmen. Umesterungsreaktionen sind in neuerer Zeit ausführlich von E. Fischer<sup>1)</sup> und besonders von A. Grün<sup>2)</sup> beschrieben worden. Während E. Fischer die Umesterung an einfacheren Derivaten des Glykols und Glycerins, an Benzoaten, Acetinen, Salicylinen beweist, erörtert Grün die Reaktion an den Glyceriden der höheren Fettsäuren. Grün bezeichnet diese Reaktion direkt als „eine dem Ionenaustausch völlig analoge, wenn nicht identische“. Ähnlich drückt sich auch E. Fischer aus.

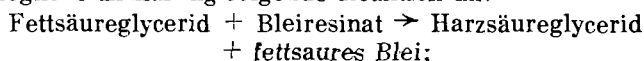
Fischer behandelt jedoch ausschließlich die Wechselwirkungen zwischen Estern und Alkoholen — Mono- und Diglyceride sind beides zugleich —, nicht aber die Einwirkung von Säuren auf die Ester. Sinngemäß muß aber auch diese Reaktion dem Ionenaustausch verglichen werden können; auch bei der Einwirkung von Säuren auf Ester wird ein Austausch von Alkyl und Acyl stattfinden können bzw. unter geeigneten Bedingungen sogar stattfinden müssen. Die Synthese von Glyceriden durch Umsetzung von Glycerindisulfid mit Fettsäuren nach Grün ist ein Beispiel hierfür<sup>3)</sup>. Für diese Anschauung eine weitere Stütze zu erbringen, ist mir dadurch gelungen, daß ich die Umesterung zwischen Säuren und Glyceriden in dem praktisch wichtigen Fall der Ein-

<sup>1)</sup> B. 53, 1634 [1920].<sup>2)</sup> B. 54, 290 [1921], dort auch weitere Literaturangaben über Umesterung.<sup>3)</sup> Grün, B. 38, 2284 [1905].



wirkung von Harzsäuren auf Fettsäureglyceride als tatsächlich vorhanden nachweisen und weitgehend quantitativ verfolgen konnte.

Der Gedanke an derartige Umsetzungen bei der Ölackbereitung ist nicht neu und wurde schon von verschiedenen Forschern ausgesprochen. So führt H. Wolff<sup>4)</sup> in einer Untersuchung über Firnistörungen als eine mögliche Erklärung folgende Reaktion an:



ferner konnte er aus einem Harzlack ein gemischtes Harzsäure-Fettsäureglycerid isolieren. Auch M. Ragg<sup>5)</sup> sieht in einer Umesterung die Möglichkeit zur Klärung der sich abspielenden Vorgänge, wenn er auch den experimentellen Nachweis nicht erbringt. In jüngster Zeit hat sich endlich H. Scheiber<sup>6)</sup> an Hand eines reichen Versuchsmaterials mit der Frage befaßt. Er kommt im Prinzip ebenfalls zur Annahme eines Austauschs der Säurereste im Glyceridmolekül. Er formuliert die Reaktion allerdings als „Verseifung des Glycerids durch Harzsäure und Bindung der letzteren an den freiwerdenden Alkohol“, eine Deutung, die wenig Wahrscheinlichkeit hat, da ja das zu einer solchen Reaktion nötige Wasser fehlt.

Im Gegensatz zu den Umesterungen E. Fischers und A. Grüns, die mit relativ beständigen Verbindungen arbeiteten, mußte bei der Umesterung zwischen den in der Hitze zerfallenden Harzsäuren der Kopale oder des Kolophoniums<sup>7)</sup> und den Glyceriden des Leinöls oder Holzöls, die in der Praxis der Lackfabrikation überwiegend in Frage kommen, die Veränderung der Komponenten selbst zunächst bestimmt und besonders in Rechnung gestellt werden.

Es wurden deshalb Kolophoniumsorten verschiedenster Provenienz auf ihr Verhalten beim Erhitzen auf 250° geprüft; aus den Säurezahlen der Rückstände und Destillate (es destillieren Wasser, Harzöl, etwas Harzsäure; Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd gehen flüchtig) nach 68 Stunden wurde der Zerfall der Harzsäure, ausgedrückt in Prozenten der ursprünglich vorhandenen, errechnet. Es wurde dabei das Molekulargewicht der Abietinsäure zu 302,34 zugrundegelegt.

	Span. Kolophon. Excelsior	Französ. FG	Amerikan. FG	Amerikan. Wurzel- harz
Ursprüngl. S. Z. des Harzes	164,6	179,0	169,8	164,0
S. Z. nach 3stündiger Er- hitzung . . . . .	159,4	167,3	155,9	139,2
nach 20 St. . . . .	147,8	157,3	142,2	113,6
nach 68 St. . . . .	127,4	128,5	97,8	108,0
Zerfall Harzsäure in % der ursprüngl. vorhandenen	21,5 <sup>8)</sup>	25,6	38,1	33,5

Die Zahlen bei dreistündiger Erhitzung bewegen sich in normalen Grenzen. Erst bei längerer Erhitzung tritt die Zersetzung der Harzsäure deutlich in Erscheinung. Der Verlauf der Säurezahlabnahme ist nicht gleichmäßig und kontinuierlich und für die einzelnen Harze verschieden, doch wird die Abnahme mit der Zeit geringer. Ein 144 Stunden erhitztes spanisches Harz Excelsior zeigte noch die Säurezahl 86,2; das entspricht

etwa dem Zerfall von 50 % der Harzsäure. Auch reine Abietinsäure verhält sich durchaus analog.

Um die Art des Zerfalls zu ermitteln, wurden die beim Erhitzen auftretenden Gase für das Beispiel des Kolophoniums sowohl gewichts- wie gasanalytisch bestimmt und übereinstimmend die Abspaltung von etwa 1 Mol Kohlendioxyd auf 2 Mol Abietinsäure festgestellt. Daneben wurde Kohlenoxyd gefunden. Für das Auftreten von Abietinsäureanhydrid in nennenswerter Menge konnte kein Anhaltspunkt gefunden werden. Die erhitzten Harze hatten nur niedrige Esterzahlen.

Nach unseren Versuchen tritt der Zerfall in bestimmten Temperaturstufen nach bestimmten Richtungen ein. Bei 250° wird in der Hauptsache Kohlendioxyd abgespalten, während mit steigender Temperatur die Kohlenoxydabspaltung zunimmt, und bei der Harzödestillation schließlich Kohlendioxyd und Kohlenoxyd etwa im Verhältnis 1:1 gebildet werden. Die eingehende Erörterung dieses Gegenstandes muß einer besonderen Veröffentlichung vorbehalten bleiben.

Durch weitere Versuche konnten wir feststellen, daß die Menge der zerfallenden Abietinsäure innerhalb enger Grenzen gleich bleibt, gleichgültig, ob man mit oder ohne Fettsäureglycerid erhitzt.

Es wurde auf diese Vorgänge deshalb so ausführlich eingegangen, weil sie deutlich zeigen, wie wenig zuverlässig die Schlüsse sind, die man direkt aus dem Gang der Säurezahlen beim Verkochen von Harzsäuren mit Fettsäureglyceriden ziehen würde und umgekehrt, wie wichtig es ist, auch das Verhalten der einzelnen Körper unter gleichen Bedingungen vorher festzulegen.

Ein ausgeschmolzener Kongokopal und ein saures Albertol (Type 112 M), auf 250° erhitzt, zeigten folgenden Gang der Säurezahlen:

Erhitzungsdauer in Stunden	Kongokopal	Albertol 112 M
0	86,4	157,8
5	83,4	146,4
11	82,9	142,8
35	73,6	109,6
59	64,8	104,0

Man erkennt die gleiche abfallende Tendenz der Säurezahlen. Die für Kolophonium gegebene Erklärung dürfte auch hier gelten. Auch für harten Manilakopal konnte H. Wolff<sup>9)</sup> beim Ausschmelzprozeß das Auftreten von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd beweisen. Es ist natürlich nicht einzusehen, warum beim Weitererhitzen des Kopals, das ja nur ein gemildertes Ausschmelzen darstellt, eine andere Reaktion eintreten soll.

Bei dem fast neutralen (und bei hohen Temperaturen ausgeschmolzenen) Albertol 111 L ist die Abnahme der Säurezahl naturgemäß gering.

Von den Glyceriden wurden Tristearin und Leinöl verarbeitet. Tristearin ist, abgesehen von den nach Grün möglichen intramolekularen Umlagerungen, gut hitzebeständig; es spaltet sich selbst bei 50stündigem Erhitzen auf 250° kaum und gibt in dieser Zeit nur 0,5 % der Gesamtfettsäure ab. Dadurch ist es für Versuche sehr geeignet. Ganz anders verhält sich dagegen Leinöl. Alle beim Standölkochen bekannten Erscheinungen treten natürlich auch bei den Bedingungen der Umesterung ein. Der Gehalt an freier Fettsäure steigt und die Viscosität nimmt zu. Die Bildung freier Fettsäure bleibt bei normalen Bedingungen — wenn Überhitzung vermieden wird — in engen Grenzen und ist dann für die Umesterung ziemlich belanglos; das von uns verwendete Leinöl mit der Säurezahl 1,6 hatte nach 50stündigem Erhitzen auf

<sup>4)</sup> Ch. Ztg. 27, 1089 [1921/22].

<sup>5)</sup> Farbenzeitung 26, 2335 [1920/21].

<sup>6)</sup> Farbe und Lack 30, 16 [1925]. Vgl. dazu Ref. Wolff, Chem. U. 32, 68 [1925].

<sup>7)</sup> Ruzicka u. Schürz, C. 95, I, 41 [1924].

<sup>8)</sup> Auch die Destillate sind sauer deshalb ist Zerfall nicht gleich 21,5 % von 164,6!

<sup>9)</sup> Farbenzeitung 29, 2039 [1924].



250° im Kohlendioxydstrom die mittlere Säurezahl (Rückstand und Destillat) 10. Dagegen kann die zweite Erscheinung insofern zu Verwicklungen führen, als sich Dickölglyceride wahrscheinlich anders verhalten als normale Leinölglyceride. Auf alle Fälle wird dadurch bei Verwendung von Leinöl jede Reaktion, die Erhitzung bedingt, von vornherein unübersichtlicher.

Im System Harzsäure + Fettsäureglycerid tritt nun, wie schon erwähnt, Umesterung auf. Der Grad der Umesterung ist gekennzeichnet durch die Menge der freier werdenden Fettsäure und ist in hohem Maße abhängig von den Versuchsbedingungen, d. h. Temperatur, Zeit, Massenverhältnis und Apparatur.

Als Versuchsmaterial wurden verwendet:

Harzkomponenten: Abietinsäure, Kolophonium, ausgeschmolzener Kongokopal, saures Albertol (Type 112 M), fast neutrales Albertol (Type 111 L).

Fettkomponenten: Tristearin, Lackleinöl (hell, entschleimt).

Zur Durchführung der Versuche ist zu bemerken: Die Harze wurden mit dem Öl (Fett) zum Teil sechs Stunden, zum Teil länger erhitzt, und zwar im Kohlensäurestrom, einerseits um Oxydationen tunlichst zu vermeiden, andererseits, weil dadurch auch über der Schmelze lagernde Fettsäuredämpfe abgedrängt werden, eine Wirkung, von der in der Praxis vielfach Gebrauch gemacht wird. Die bei allen Versuchen auftretenden Fettsäuren destillieren zum Teil schon im Kohlensäurestrom ab; der in der Schmelze verbleibende Anteil wurde durch Destillation unter stark vermindertem Druck (etwa 1 mm) von den Glyceriden getrennt. Die in Betracht kommenden Fettsäuren sind unter diesen Bedingungen unzersetzt destillierbar. In dem Destillat, das fast alle freien Fettsäuren enthielt, da die Destillationstemperatur entsprechend gewählt war, wurden Fett- und Harzsäuren nach der Wolff-Schulz'schen Veresterungsmethode<sup>10)</sup> getrennt und bestimmt. Um den Grad der durch Erhitzen überhaupt erreichbaren Umesterung zu bestimmen, wurden verschiedene Versuche mit extrem langer Verkochungsdauer und übermäßigem Harzsäureüberschuß durchgeführt.

Da sich das Holzöl in bezug auf die angedeutete Reaktion in einem informatorischen Versuch dem Leinöl durchaus analog verhielt, wurde es vorläufig nicht in den Kreis der Betrachtungen einbezogen.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die angeführten Versuche nur einen Bruchteil des im Verlauf der letzten Jahre in dem wissenschaftlichen Laboratorium der Harzabteilung der Chem. Fabr. Dr. Kurt Albert angesammelten Materials darstellen; die restlose Veröffentlichung widerspricht vorläufig dem Betriebsinteresse. Es ist, ja allgemein bekannt, daß einem Chemiker in der Industrie in dieser Beziehung gewisse Grenzen gesetzt sind.

Aus den bisher angeführten Versuchen und Resultaten ergibt sich ohne weiteres, daß die Reaktion zwischen Harzsäuren und Fettsäureglyceriden mit Tristearin am übersichtlichsten und genauesten zu verfolgen ist. Die folgende Zusammenstellung veranschaulicht wohl am besten den Grad der Umesterung (s. obige Tabelle):

Deutlich ist zu erkennen, daß es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt; sie unterliegt dem Massenwirkungsgesetz. Tatsächlich kann sie auch unter geeigneten Bedingungen fast quantitativ in die Richtung Fettsäureglycerid + Harzsäure  $\rightarrow$  Harzsäureglycerid + Fettsäure geleitet werden.

Für das System Kolophonium- sowie Kopal- und Albertol-Leinöl ergibt sich ein dem System Abietinsäure-Tristearin ganz ähnliches Bild. Auf die geringe Menge

Nr.	Harz	Öl	Verh. Harz : Öl	Dauer d. Umest. i. Std.	Temperatur i. Grad.	in Freiheit ges. Fettsäure in % der Gesamtfettsäure
1	Abietinsäure . .	Tristearin	1 : 3	50	250	18,31
2	"	"	2 : 3	50	250	26,55
3	"	"	1 : 1	50	250	31,4
4	"	"	5 : 1	144	250	57,3 — 65
5	Kolophonium .	Leinöl	2 : 1	6	280	31,44
6	"	"	1 : 1	6	280	11,67
7	Ausgeschmolz.	"	2 : 1	50	250	49,06
8	Kongokopal . .	"	2 : 1	6	280	38,53
9	"	"	1 : 1	6	280	13,3
10	Albertol 112 M	"	2 : 1	50	250	23,2
11	Albertol 111 L	"	2 : 1	50	250	3,3

durch das Albertol 111 L in Freiheit gesetzte Fettsäure muß besonders hingewiesen werden.

Wie man sieht, tritt also die Umesterung zwischen Harzsäuren und Glyceriden immer, jedoch ganz nach den Bedingungen in verschiedenem Ausmaße, ein. Auch bei der Einwirkung von Fettsäuren auf Harzester wurde Umesterung nachgewiesen.

Es erhebt sich nun die Frage der Bedeutung dieser Befunde für die Praxis der Lackfabrikation. In welchem Grade und in welcher Weise beeinflußt die Umesterung die Güte eines Lackes? Welche Nutzenanwendungen sind daraus zu ziehen?

Der Grad der Umesterung wird unter den normalen Bedingungen der Lackfabrikation nicht sehr hoch sein. Kolophonium löst sich spielend in heißem Leinöl; auch die Lösung eines gut ausgeschmolzenen Kopsals erfolgt relativ rasch, so daß wohl in keinem Falle die Zeitdauer unserer Versuche erreicht wird. Ferner ist das Verhältnis Harz : Öl in den meisten Fällen eher kleiner wie größer als 1 : 1. Die tatsächliche Umesterung wird daher gering sein. Da aber beim Lackkochen ein Entweichen der entstehenden Fettsäure wenig in Frage kommt, wird die Folge der Umesterung das Verbleiben freier Fettsäure im Lack sein, ein Umstand, der die Güte der Lacke nicht erhöht. Schon beim Standölkochen sucht man den Fettsäuregehalt durch Rinnen im Helm oder einen Kohlendioxydstrom möglichst niedrig zu erhalten, weil er eben das Produkt verschlechtert. Ebenso ungünstig ist aber ein höherer Fettsäuregehalt auch im Lack. Er kann hier unangenehmen Geruch, langsames Trocknen und unter Umständen auch Ausscheidungen und Trübungen durch Fällung von Metallen aus den Trockensstoffen hervorrufen. Die Umesterung bedingt auch einen höheren, unerwünschten Verbrauch von Leinöl. Man wird entgegenhalten, daß die angeführten Übelstände trotzdem die Herstellung zufriedenstellender Lacke zulassen; das ist wohl richtig, es fragt sich nur, inwieweit man Lacke durch Auswertung unserer Versuche verbessern kann. Die Acidität des Kolophoniums und der Kopal- ist auf alle Fälle als ein schwerer Mangel zu bezeichnen, auch dann, wenn man von dem Stocken der entsprechenden Lacke mit basischen Farben usw. ganz absieht. Um dem letzteren Übelstand abzuweichen, ist schon Veresterung z. B. des ausgeschmolzenen Kongokopsals vorgeschlagen und auch angewendet worden, doch dürften die gewonnenen Lacke nicht allzu hell sein. Hartharzester wiederum, die kaum Fettsäure in Freiheit setzen können, sind für viele Zwecke wegen ihrer Unbeständigkeit gegen Feuchtigkeit nicht genügend. Albertol 111 L und alle anderen öllöslichen Albertoltypen und Kunstharze, die weitgehend neutral sind, weisen diese Mängel nicht auf, sondern vereinigen mit dem Vorzug der Härte, Beständigkeit, Helligkeit und Neutralität den Vorzug, beim Verarbeiten mit fetten Ölen nur wenig oder gar keine Fettsäure in Freiheit zu setzen.

<sup>10)</sup> Chem. Ztg. 38, 382 [1914]. Berechnung jedoch mit den bekannten wirklichen Molekulargewichten.



Auch bei Verarbeitung ganz neutraler Harze mit Öl kann theoretisch, wenn die Harze nur Ester irgend welcher Säuren sind, Säureaustausch stattfinden, doch wird dabei keine Fettsäure frei. E. Fischer hält Acylwanderungen innerhalb eines Glycerids für leicht möglich. In verschiedenen Fällen ist auch der Acyltausch zwischen Paaren einsäuriger Glyceride nachgewiesen<sup>11)</sup> und technisch angewendet<sup>12)</sup>. Man könnte annehmen, daß die Reaktion auch schon bei niedrigerer Temperatur, vielleicht sogar schon beim Lösen von Harz in Öl oder bei langem Lagern dieser Lösungen auftritt. Der Nachweis der dabei entstehenden Harzsäure = Fettsäure = Mischglyceride steht mit Ausnahme des Wolffschen Fundes noch aus, noch mehr die Klärung ihres Einflusses auf die Eigenschaften eines Lackes.

Wir synthetisierten deshalb — ausgehend von Fettsäuremono- und Diglyceriden — gemischte Harzsäure-Fettsäureglyceride, welche Harz- und Fettsäure im Verhältnis 2 : 1 und 1 : 2 enthielten. Diese Mono-Fettsäure-Di-Abietinate und Di-Fettsäure-Mono-Abietinate wurden nun mit Benzin und Trockenstoff zu Lacken verarbeitet und im Aufstrich mit Lacken verglichen, welche die gleichen Mengen Harz- und Fettsäureester, jedoch in Form einsäuriger Glyceride, also z. B. als Harzester und Leinöl, enthielten.

Es zeigte sich nun, daß die Lacke ausgemischtsäurigen Glyceriden gegenüber denen aus Gemischen einsäuriger Glyceride in bezug auf die wichtigsten Lackeigenschaften — Trockenzeit, Härte, Elastizität, Wasser- und Soda-beständigkeit — nur ganz geringfügige Unterschiede zeigten, anstrichtechnisch also gleichwertig waren.

Diese Erscheinung wurde sowohl bei gemischtsäurigen Estern des Kolophoniums, wie eines sauren Albertols festgestellt.

Aus diesem Grunde ist das unbequeme lange Lagern von Öllacken, das „Reifenlassen“, soweit damit eine Verbesserung durch rein chemische Umsetzungen im Lack erreicht werden soll, zwecklos. Notwendig ist die Reife freilich, wenn man durch sie eine Verbesserung durch rein physikalische Vorgänge, also das Absetzen irgendwelcher schwebender Bestandteile, Verunreinigungen, ausgefallener fettsaurer Salze erreichen will, oder auch, wenn die Gefahr kolloid-chemischer Veränderungen, z. B. des Ausflockens von Kopalbestandteilen, wie es als Folge ungenügenden Ausschmelzens auftreten kann, besteht.

Den letzterwähnten Übelständen begegnet man wohl am besten durch Verwendung von Harzen, die neutral sind, keine Fettsäuren in Freiheit setzen, sich klar lösen — also keine Verunreinigungen enthalten dürfen —; und den Zufälligkeiten des Ausschmelzungsprozesses nicht unterworfen sind.

All diesen Anforderungen genügt aber kein einziges Naturharz. Wohl aber ist es gelungen, wie das Beispiel des Albertols 111 L und anderer öllöslicher Albertole zeigt, Kunstharze herzustellen, die unter Vermeidung der Verwendungsnachteile der Naturharze deren Vorzüge in erhöhtem Maße in sich vereinigen — ich denke hier neben den im Zusammenhang mit der Umesterung geschilderten Vorzügen auch an das hohe und innerhalb der einzelnen Typen konstante Molekulargewicht der Kunstharze, wie es Prof. Eibner erst jüngst in einem Gutachten über das Albertol 111 L feststellte.

Je mehr die Kenntnis der Zusammensetzung der

Rohstoffe und der bei der Verarbeitung eintretenden Umsetzungen und Veränderungen fortschreitet, destomehr wird es gelingen, auch in der Lackindustrie durch Kombination der geeignetsten Rohstoffe die besten Fertigprodukte zu erzielen. [A. 206.]

## Analytisch-technische Untersuchungen.

### Zur analytischen Bestimmung geringer Mengen anderer Elemente in Wolfram.

Von K. AGTE, H. BECKER-ROSE, G. HEYNE, Berlin.

Die Nachforschungen nach den Faktoren, welche die Wolframmetall- und Drahteigenschaften beeinflussen können, haben veranlaßt, daß die analytische Bestimmung geringer Mengen anderer Elemente neben Wolfram eingehend studiert wurde.

Zunächst wurden die aus der Literatur bekannten Analysenwege einer genauen Nachprüfung unterzogen und, wo es erforderlich erschien, neue Untersuchungsmethoden ausgearbeitet.

So weit es ging, war hierbei der Gesichtspunkt maßgebend, daß der Hauptbestandteil, also hier die Wolframsäure, bei der Trennung nicht in fester Phase zurückbleiben soll, während die zu bestimmende Beimengung in Lösung oder in gasförmigen Zustand übergeführt wird. Denn anderenfalls liegt stets die Gefahr vor, daß die Beimengung zurückgehalten und analytisch nur zum Teil erfaßt wird. Entweder wurde also die Wolframsäure in Lösung gehalten und die Beimengung ausgefällt, in einigen Fällen auch colorimetrisch bestimmt, oder die Wolframsäure wurde durch chemische Umsetzung in leichtflüchtige Chloride umgewandelt und als solche verdampft, wobei die Beimengungen zurückblieben. Bei einigen Nichtmetallen (Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel u. a.) gelang es bisher noch nicht, oder nur unvollkommen, dieses Prinzip durchzuführen.

Die Beimengungen des Wolframs können entweder durch die chemische Zusammensetzung des als Ausgangsmaterial dienenden Scheelits bedingt sein, oder beim fabrikatorischen Verarbeitungsprozeß hinzutreten.

#### I. Untersuchung des Scheelits.

##### a) Literaturangaben.

Der Analysenweg, den Arnold<sup>1)</sup> bei seinen diesbezüglichen Analysen anwandte, ist für die metallischen Elemente der Gang einer quantitativen Vollanalyse, und für die untersuchten Metalloide besteht er in Spezialreaktionen. Es fehlen aber Angaben über einige wichtig erscheinende Elemente wie z. B. Vanadin, vor allem aber über die Erze, aus denen die untersuchten Wolframsäuren hergestellt wurden. Außerdem schwankten die angegebenen Zahlenwerte erheblich.

##### b) Angewandte Methode.

In großen Zügen ist Arnolds Analysenvorschrift benutzt worden. Zur Untersuchung gelangen je 25 g Scheelit. Der Aufschluß des Scheelits erfolgt durch Schmelzen mit etwa 3 g Natriumcarbonat und 4 g Kaliumcarbonat pro g Scheelit. Der Rückstand wird mit Salzsäure behandelt, und der Rest wieder mit Soda und Pottasche geschmolzen, endlich nochmals in Königswasser gelöst. Es verbleibt unter 0,01 % Rückstand. Mit den vereinigten Lösungen wird eine Vollanalyse ausgeführt. Die Schwefelwasserstoffgruppe wird in schwach salzsaurer Lösung gefällt, wobei die Wolframsäure durch Weinsäure in Lösung gehalten wird. Vor Untersuchung der Schwefelammoniumgruppe wird die Wolframsäure durch Ein-

<sup>11)</sup> Grün, Limpächer, Huber, Z. ang. Ch. 38, 827 [1925].

<sup>12)</sup> D. R. P. 417 251. Ölwerke Germania und Dr. W. Normann.

<sup>1)</sup> Arnold, Z. anorg. Ch. 88, 74, 333 [1914].