

Durch die durchgehende Anwendung der Endung -ium werden die drei Arten der Salze der organischen Basen in einheitlicher Weise bezeichnet:

Freie Base:	Chinin
R·HCl	Chininiunichlorid
(R·H) ₂ SO ₄	Chininiumsulfat
RCH ₃ Br	Chininmethylbromid.

[A. 192.]

Zur Frage des Trocknens fetter Öle.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Fettchemie auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Nürnberg von A. EIBNER, München.
(Eingeß. 5.9. 1926.)

I. Versuch der Gruppenteilung fetter Öle nach anstrichtechnischen Verwendungseigenschaften.

Der Forschungsgegenstand des Öltrocknens steht noch in Bearbeitung. Diese hat noch nicht jene Erfolge erzielt, die gestatten würden, der Industrie der trocknenden Öle, dem Handwerk, der Kunst und Bilderkunde die erwarteten Fortschritte zu ermöglichen. Ursache dieses Mangels ist das bisherige Vorwiegen der nahrungsmittelchemischen Untersuchung fetter Öle und ungenügender Durchbildung der anstrichtechnischen. Im folgenden ist der Anteil der Versuchsanstalt für Maltechnik an der Technischen Hochschule München an den internationalen Forschungen auf diesem Gebiete kurz geschildert.

Geht man von dem über die chemische Zusammensetzung fetter Öle bisher bekannten aus, so beobachtet man Mangel an Übereinstimmung der daraus ableitbaren Verwendungseigenschaften einzelner Gruppen dieser Öle mit den aus der Praxis ihrer anstrichtechnischen Anwendung sich ergebenden, derart, daß nicht ausnahmslos die an ungesättigten Glyceriden mit Höchstzahl an Doppelbindungen ein Maximum enthaltenden Öle die besttrocknenden zu sein scheinen, sondern sogar zu den schlechtrocknenden zählen können, wie die Trane. Daher und infolge anstrichtechnischer Auswirkung der Isomerie der ungesättigten Fettsäuren ist die Jodzahl kein absolutes Maß zur maltechnischen Wertbestimmung fetter Öle.

Bild 1 erläutert die erwähnte Unstimmigkeit: In der linken Reihe müßten hiernach die raschest und besttrocknenden fetten Öle die Trane sein, weil sie Clupanodonsäure mit fünf Doppelbindungen enthalten, außerdem müßten hiernach die chinesischen Holzöle zu den mohnölartigen Ölen zählen, weil sie als Haupttrockenprinzip das Glycerid einer Säure mit zwei Doppelbindungen enthalten die α -Elaeostearinsäure, ein Isomeres des Trockenprinzipes der mohnölartigen Öle, wovon in der Versuchsanstalt nachgewiesen wurde, daß sie anstrichtechnisch anormal trocknen. Die rechte Bildreihe zeigt hingegen die Trane an letzter Stelle; die chinesischen Holzöle den Leinölen übergeordnet. Diese Reihe ist erstellt aus den Ergebnissen der praktischen Prüfung der betreffenden Öle nach anstrichtechnischen Eigenschaften.

Bild 1. Gruppenteilung der pflanzlichen und tierischen fetten Öle.

I. Nach der chemischen Zusammensetzung.

Einteilungsgrund: Gehalt an Höchst- oder niedrigst ungesättigten Glyceriden oder Oxyglyceriden.

II. Nach Verwendungseigenschaften:

Einteilungsgrund: Trockengeschwindigkeit, Größe der Stoffverluste hierbei, Eigenschaften der Filme.

1. Trane: Clupanodonsäure mit fünf Doppelbindungen enthaltende.

1. Leinölartig trocknende: Rasch und unter geringsten Stoffverlusten trocknend; nicht wiedererweichend; Filme unschmelzbar; schwer löslich; Farbenaufstriche auf Mennigegrund, angerieben mit demselben Öl, nicht springend; Chinesische und japanische Holzöle; Perilla - Okumi - Leinöle; Hollunderbeeröle.

2. Leinölartige: Linolensäure mit drei Doppelbindungen enthaltende: Perilla- (Okumi-) Pluknetia - Leinöle, Hollunderbeer-, Wallnuß-, Fichtensamen-, Kiefern samen-, Sojabohnen-, Rüb-, Hanföle.

2. Mohnölartig trocknende: Langsam und unter großem Stoffverluste trocknend; Film spontan wiedererweichend; schmelzbar; löslich. Farbenaufstriche beim Trocknen auf Mohnölmenigegrund rasch und stark springend (Früh sprung). Walnuß-, Fichtensamen-, Kiefern samen-, Soja-, Hanf-, Mohn-, Sonnenblumenöle.

3. Mohnölartige: Linolensäurefreie; α - und β -Linolsäure enthaltende: Mohn-, Sonnenblumen-, Oliven-, Mandelöle.

3. Olivenölartig trocknende: Nur durch ölfremde Katalyse trocknend: Rüb-, Oliven-, Mandelöle.

3 a. Elaeostearinsäurehaltige: Chinesische und japanische Holzöle.

4. Oxsäuren enthaltende: Ricinus-, Traubenkernöle.

4. Trane; obwohl Clupanodonsäure enthaltend, nicht ohne besondere Behandlung trocknend und dann anormal.

5. Ricinusölartige; obwohl Monooxysäuren enthaltend, nicht trocknend.

Die rein chemische Einteilung fetter Öle nach den Graden des Ungesättigtseins ihrer Glyceride ist demnach kein anstrichtechnisch voll brauchbares Wertbestimmungsprinzip. Zumindest war es nötig, bei jeder Ölgruppe zuerst die Gehalte an den höchst ungesättigten und mindest ungesättigten Glyceriden zu erfassen. Deshalb wurde in der V. A. damit begonnen, die quantitative Analyse der Haupttypen fetter Öle¹⁾ durchzuführen. Daß auch diese Maßnahme nicht die erforderlichen anstrichtechnischen Unterscheidungen lieferte, ergeben die enormen Qualitätsunterschiede zwischen Ölen mit den Haupttrockenprinzipien α -Linolsäure oder α -Elaeostearinsäure, d. h. Mohnölen und Holzölen. Hier liefert die Jodzahlbestimmung keine Entscheidung mehr. Es liegt anstrichtechnische Wirkung der Stellungsisomerie vor. Hieraus erhellt der Wert der Technischen Einheitsmethoden neben den chemischen und als Ergänzung derselben der Gruppenteilung der fetten Öle nach maltechnischen Verwendungseigenschaften.

¹⁾ A. Eibner u. B. Wiebelitz: Über Verwendung unterschiede von Lein- und Mohnöl. Chem. U. 31.

II. Kinetischer Trockenverlauf.

a) Unstetigkeit.

Das alte Verfahren der gravimetrischen Ermittlung des Trockenverlaufes fetter Öle im Aufstrich (Glastafelverfahren nach W e g e r) leidet deshalb unter dem Mangel, einen stetigen Vorgang vorzutäuschen, weil die Wägungen bis vor kurzem nur alle 24 Stunden ausgeführt wurden. Bild 2 zeigt in der oberen Kurve den Verlauf

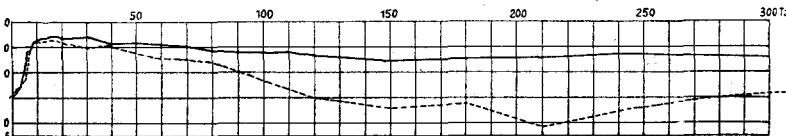


Bild 2.

des Trocknens eines frischen Leinöls bekannter Herkunft innerhalb 300 Tagen. Sie kennzeichnet den für Leinöle typischen geringen mittleren Stoffverlust während des Trocknens. Die W e g e r s ch e n Kurven zeigten den Trockenverlauf nur während der ersten 60 Tage. Bild 2 zeigt, daß der w a g e r e c h t e Ver l a u f des sog. absteigenden Astes der Leinölkurve tatsächlich eine typische Erscheinung des Leinöltrocknens ist, und zwar die wertvollste für den Zeitraum eines Jahres. Leinöle erleiden also beim Trocknen die geringsten Stoffverluste zum Unterschied von den Mohnölen und mohnölatigen Ölen, bei welchen die Stoffverluste derart stark werden, daß die absteigenden Äste der Trockenkurven stark gegen die Wagerechte geneigt sind.

In der Versuchsanstalt wurden, um den Trockenvorgang genauer kennen zu lernen, zum ersten Male die Wägungen während des Antrocknens stündlich ausgeführt; später zur Vereinfachung täglich dreimal in möglichst gleichen Abständen. Hierdurch ergab sich, daß der Kurvenverlauf auch tagsüber unstetig ist. Bild 3 zeigt

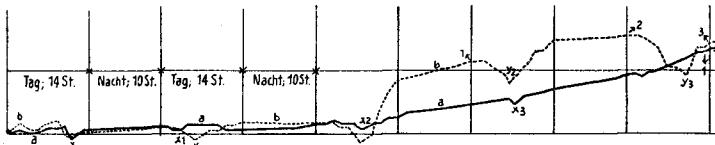


Bild 3.

diesen Verlauf innerhalb $4\frac{1}{2}$ Tagen. Kurve (a) ist zur besseren Erkennung desselben im direkten Tageslicht erstellt. Kurve (b) im zerstreuten. In beiden, besser in (a) treten an jedem Tage zwischen 12 und 2 Uhr Knicke (X, Y) nach abwärts auf, also Maxima an Stoffverlust. Von da bis zum Abend steigt die Kurve täglich. Der Anstieg des folgenden Tages ist größer als jener des vorhergegangenen. Dadurch entsteht in je 24stündiger Wägung ein scheinbar stetiger Verlauf der Trockenkurven. Während der ersten zwei Tage schleicht die Kurve nur an. Diese Zeit ist die Incubations- oder Inductionszeit, in welcher der Widerstand der Doppelbindungen gegen die Sauerstoffanlagerung durch Autokatalyse noch nicht überwunden ist. Dieser Verlauf der Trockenkurven wurde an einer größeren Anzahl von Lein-, Mohn- und Holzölen festgestellt. Er zeigt, daß das natürliche Öltrocknen Funktion der Lichtintensitäten eines Tages ist und wie dabei die Stoffverluste entstehen. Früher glaubte man, sie traten nur am absteigenden Ast der Trockenkurve auf, also nach Ablauf des Haupttrockenvorganges bis zum klebefreien Antrocknen. Jetzt ist der Verlauf klarer erkannt. Er ist von Anfang an tägliche Gewichtsabnahme bis mittags 2 Uhr; von da ab bis zum Abend Aufnahme, welche jene des vorigen Tages überragt. Nach dem klebefreien Antrocknen (Scheitelpunkt der alten sog. Sauerstoffauf-

nahmekurven) überwiegt die tägliche Gewichtsabgabe je nach Ölart. Diese Kurven sind also nicht Sauerstoffaufnahmekurven allein, sondern Sauerstoffauf- und Stoffabgabekurven, und da sie unstetig sind, nicht der Ausdruck eines eindeutigen katalytischen Vorganges, der einem Maximum zustrebt, also keine Kurven, sondern Linienzüge. Schon G e n t h e drückte diese Verhältnisse durch die Äußerung aus, über der Sauerstoffaufnahmekurve liege eine Verbrennungskurve. Im weiteren Verlauf der Betrachtung der Trockenorgänge fetter Öle erkennt man, daß mit diesen beiden Kurven noch andere Gewichtsaufnahmekurven zusammenfallen, d. h. daß der natürliche Trockenorgang fetter Öle nicht nur unstetig ist, sondern auch beträchtlich kompliziert, jedenfalls nicht Sauerstoffaufnahme allein.

b) Chemische Wasseraufnahme beim Öltrocknen.

In der Versuchsanstalt wurde nämlich festgestellt, daß Aufstriche frischer, fetter, trocknender Öle aber auch nichttrocknender auf Glas ihre ursprünglich niedrigen Säurezahlen erhöhen. Der Unterschied zwischen beiden ist, daß bei den trocknenden nach der Induktionszeit, also etwa vom zweiten Tage ab, die Säurezahlen sprungartig ansteigen und bis zum An- und Durchtrocknen innerhalb der ersten zwei Jahre bis zu einem für jede Ölart typischen Maximum ansteigen, um dann stillzustehen. Das sprungartige Ansteigen der Säurezahlen findet statt in der Zeit vom Klebebeginn bis zum klebefreien Antrocknen. Dadurch wurden die steigenden Säurezahlen von Aufstrichen trocknender Öle zu anstrichtechnischen Kennzahlen, also zum Qualitätsbestimmungsmittel fetter trocknender Öle. Bild 4 zeigt, daß man hiernach nicht nur Holz-, Lein- und Mohnöle voneinander unterscheiden kann, sondern daß sich hieraus eine Reihe absteigender Verwendungsfähigkeit dieser Öle ergibt, deren Bestehen auch durch andere Beobachtungen bestätigt ist. Dieses Bild zeigt aber auch, daß Firnis gegenüber frischen Ölen eine potenzierte Art desselben Antrocknens aufweisen, während bei den Standölen eine Trockenart ersichtlich wird, die von jener der frischen Öle und Firnis stark verschieden, sich dem Verhalten der sog. nichttrocknenden Öle nähert. Hier ist kein sprungartiges Ansteigen der Säurezahlen zu beobachten, sondern schwach und langsam ansteigendes.

Bild 4. Ansteigen der Säurezahlen von Aufstrichen fetter Öle auf Glas.

	Holzöl	Leinöl	Mohnöl	Leinölfirnis	Standöl	Olivöl (alt)
0. Tag	3,82	3,04	7,7	5,6	31,3	14,5
1. Tag	6,59	4,2	—	72,6	—	—
2. Tag	—	5,08	—	—	—	—
3. Tag	7,4	—	24,1	71,8	31,6	20,8
4. Tag	—	45,10	—	—	—	—
5. Tag	7,91	—	—	—	—	—
6. Tag	—	—	57,1	74,6	38,5	20,8
7. Tag	—	57,4	—	—	—	—
8. Tag	5,41	—	—	—	—	—
9. Tag	—	—	63,5	74,4	41,7	20,5
11. Tag	7,59	—	—	—	—	—
12. Tag	—	—	100,0	75,2	47,8	22,6
14. Tag	6,05	—	—	—	—	—
21. Tag	17,07	—	—	—	—	—
24. Tag	25,11	—	—	—	—	—
34. Tag	41,07	—	—	—	—	—
60. Tag	—	191,8	—	—	—	—
127. Tag	59,76	—	221,0	—	—	—
2 Jahre	—	185,9	—	—	—	—

Diese Tafel zeigt, daß innerhalb 60 Tagen das chinesische Holzöl nur ein Fünftel der Säuerung des Leinöls

erreichte. Dagegen hatte das Mohnöl sich schon am 12. Tage etwa doppelt so stark gesäuert als das Leinöl. Da chemische Wasseraufnahme fetter Öle beim Trocknen unter stufenweise begrenzter Hydrolyse offenkundiger Verwendungsfehler ist, weil die entstandenen freien Säuren anormal trocknen und die Gelbildung stören, so ergibt sich, daß, wenn man hiernach das Leinöl noch normal trocknend nennt, das Mohnöl ein zweifellos anormal trocknendes Öl ist; das Holzöl dagegen ein normaler als Leinöl trocknendes. Nach den bisherigen Feststellungen zieht sich diese Säuerung der Öle im Aufstrich bis in das zweite Jahr hinein, um dann abzuheben. Die dabei auftretenden Säuerungsbeträge führen nur zur Bildung von Di- und Monoglyceriden. Glycerinaustritt wurde auch bei Mohnölfilmen nicht beobachtet. (Vgl. Mulders Theorie des Trocknens fetter Öle). Die Entdeckung des Steigens der Säure-

schadlos, da der gequollene trübe Film dadurch wieder klar wird und nach dem Trocknen an Elastizität nicht verloren hat. (Unterschied gegenüber den minderwertigen Harzen.) Die physikalische Wasseraufnahme der Ölfilme beim Trocknen wirkt also anstrichtechnisch weniger anormal, als die chemische, soweit es sich um den Öl- und Farbfilm selbst handelt; anormal aber in bezug auf den zu bedeckenden Werkstoff, der, wenn er Holz ist, unter dem gequollenen Farbfilm selbst quillt und wenn er Eisen ist, dadurch zum Rosten gebracht werden kann. Die neuzeitliche Auffassung, daß Ölfarbenanstriche keinen absoluten Schutz für die zu bedeckenden

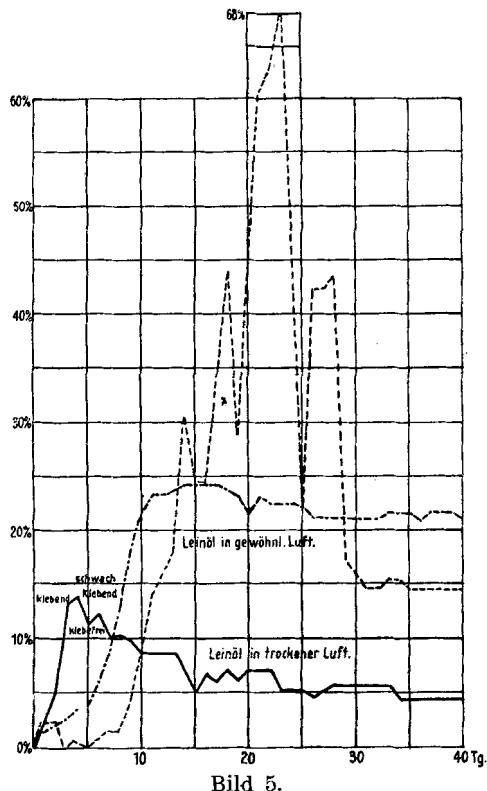
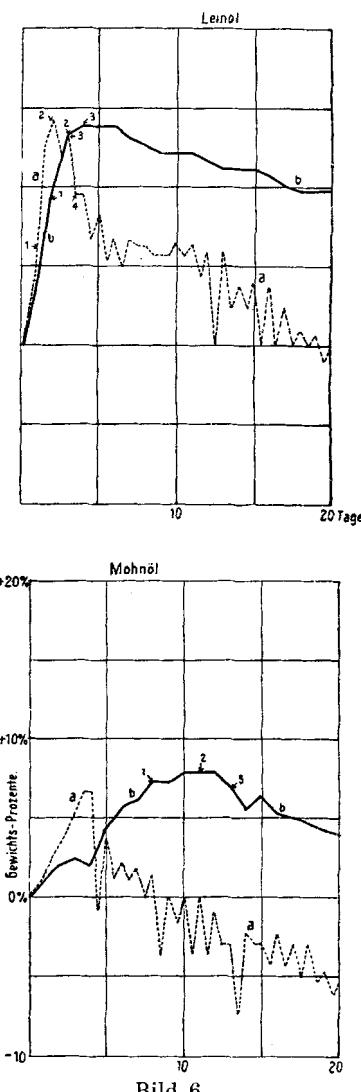


Bild 5.

zahlen beim Trocknen führte neben anderen Beobachtungen zur Aufstellung der Gruppenteilung der fetten Öle nach der rechten Reihe des Bildes 1. Sie lieferte aber nach Bild 4 auch Einblick in das Wesen des Trocknens von Ölfirnissen und in die Ursachen des auffallenden Unterschiedes zwischen diesen und den Standölen in bezug auf Trockenart.

c) Physikalische Wasseraufnahme beim Öltrocknen

Beim Antrocknen wird das Isokolloid (fettes Öl) zum Kolloid und daher durch Wasser quellbar. Diese Erscheinung ist nachweisbar, wenn man Ölaufstriche auf Glas in mit Wasser beschicktem Exsiccator trocknen läßt. In Bild 5 ist die hochanstiegende Kurve jene dieses Aufstriches; die mittlere stammt von demselben Öl, das an Luft von gewöhnlichem Feuchtigkeitsgehalt trocknete; die unterste ist die Trockenkurve desselben Öls in trockener Luft. Die starken Knicke der ersten Kurve entstanden während des Wagens und zeigen, wie ihr horizontal verlaufendes Ende, daß die Quellung von Leinölfilmen durch Wasser rasch zurückgeht und zwar



Stoffe liefern, ist also gerechtfertigt. Doch berücksichtigte die elektrochemische Eisenschutztheorie nicht, daß nicht nur Farbstoffe eines Ölfarbenbindemittels rostfördernd wirken können, sondern auch das Bindemittel.

d) Natürlich und künstlich anormales Trocknen fetter Öle.

Aus dem über die chemische und physikalische Wasseraufnahme fetter Öle beim Trocknen erwähnten ergibt sich, daß dieses anstrichtechnisch keineswegs normal ist. Es gibt aber auch ein künstlich oder fahrlässig erzieltes annormales Trocknen; jenes im direkten Sonnenlichte. Bild 6 zeigt die bedeutend nachteiligen Folgen bei den beiden Typen unter normalen atmosphärischen Verhältnissen technisch noch normal oder schon anormal trocknender fetter Öle, dem Lein- oder Mohnöl. Dieses trocknet außer infolge zu hoher Säuerung deshalb anormal, weil

der angetrocknete Film der spontanen Synärese unterliegt; also dem Wiederkleben werden; ferner schmelzbar, leicht löslich ist und weil beim Trocknen zu starke Stoffverluste eintreten, welche sich am starken Abfall des absteigenden Astes der Trockenkurve kennzeichnen und bei den Mohnölfarbenaufstrichen den Frühsprung verursachen. Bild 6 zeigt aber, daß im direkten Sonnenlichte auch die Leinölkurve Mohnöl-gestalt annimmt, d. h., daß dabei die Stoffverluste so stark werden, wie bei Mohnölaufstrichen im zerstreuten Tageslichte. Außerdem tritt dabei ebenfalls Synärese auf, also noch weitere Mohnölähnlichkeit. Diese Qualitätsverschlechterung der Leinöle unter der abnormalen Trockenbedingung des direkten Sonnenlichtes ist auf rein chemischem Wege nicht restlos erklärbar. Hier ergänzen das Urteil kolloide Betrachtungen, die auch beim Leinöltrocknen Scheintrocknen als den primären Vorgang voraussetzen. Beim Mohnöl wird naturgemäß im direkten Sonnenlichte der Abfall des absteigenden Astes noch steiler als beim Leinöl. Unter diesen abnormalen Umständen gelangt das Mohnöl überhaupt nicht mehr zum Antrocknen, wird also künstlich zum nichttrocknenden Öl. Der Umstand, daß auch das Trocknen in trockener Luft abnormal verläuft (Bild 5) und zwar abnormaler als in zu feuchter, zeigt, daß die physikalische Wasseraufnahme fetter Öle beim Trocknen eine im Übergang vom Isokolloid zum Kolloid begründete natürliche Eigenschaft derselben ist, womit die Malerei und mehr noch die Anstrichtechnik bei Außenarbeit zu rechnen hat. Daher ist es ein technischer Erfolg, in der Versuchsanstalt jenes Öl gefunden zu haben, das die chemische und auch physikalische Wasseraufnahme beim Trocknen im geringsten Grade aufweist, das chinesische Holzöl. Dies war durch Jodzahlbestimmungen nicht ermittelbar.

Die nach dem gravimetrischen Verfahren erhaltenen Kurven der Trockenvorgänge setzen sich also zusammen aus Sauerstoffaufnahme-Stoffverlust-, chemischen und physikalischen Wasseraufnahmekurven. Sie sind daher nicht mehr als „Sauerstoffaufnahmekurven“ zu bezeichnen, sondern als graphischer Ausdruck der Trockenvorgänge oder als Trockenkurven, wobei dem Begriff Kurve nicht die mathematische Bedeutung des Bildes eines einzelnen periodischen Vorganges zukommt.

Diese Feststellungen der Versuchsanstalt haben nicht unwesentlich dazu beigetragen, die Kenntnis der kinetischen Vorgänge beim Öltrocknen zu erweitern. Ziel dieser Forschung ist sichere Unterscheidung der Gruppen der fetten trocknenden Öle nach anstrichtechnischen Verwendungsunterschieden. Diese ist nicht erreichbar, so lange auch der Chemismus des Öltrocknens und seine Begleiterscheinung, die kolloide Natur der Ölfilme, sowie ihre Unterschiede hiernach weder einzeln genau bekannt sind, noch die Art ihres genetischen Zusammenhangs.

Daher war zunächst die Autoxydations-theorie des Öltrocknens zu studieren. Gegenwärtig hat sich die Engler-Weißbergsche Theorie der Sauerstoffaufnahme in molekularer Form gegenüber der Fokinischen Hypothese hemimolekularer Aufnahme durchgesetzt. Auch erstere Theorie ist indes keine einheitliche mehr, sondern erfuhr Konkurrenz durch die Hypothesen vom Auftritt von Polymerisation oder Isomerisation beim Öltrocknen. Derart darf die Gesamthypothese über den Chemismus des Öltrocknens nicht stehen bleiben. Industrie und Anwender verlangen hier quantitative Belege, da anstrichtechnisch verschiedenartige Ergebnisse zu er-

warten sind, je nachdem beim Öltrocknen Polymerisation und Isomerisation die Autoxydation überwiegen oder umgekehrt. Daher wurden die Untersuchungen auch auf dieses Gebiet ausgedehnt.

III. Zum Chemismus des Öltrocknens.

a) Zur Frage des Auftrittes von Polymerisation hierbei.

Zahlreiche Beispiele spontaner oder leicht künstlich erzielbarer Polymerisation bei aliphatischen und aromatischen Verbindungen sowie Verwechslung der Verdickungsvorgänge beim Stand- oder Dickölkochen, Blasen der Öle, oder beim langfristigen Eindicken derselben bei gewöhnlicher Temperatur veranlaßten dazu, auch beim natürlichen Öltrocknen den Eintritt von Polymerisation neben Autoxydation zu einer Zeit anzunehmen, die auf diesem Gebiete noch nicht streng zwischen Polymerisation, Kondensation und Gelbildung zu unterscheiden wußte; zu einer Zeit also, in welcher kolloide Betrachtung dieser Trockenvorgänge noch nicht eingesetzt hatte.

Die Bilder 7, 8 und 9 veranschaulichen den größeren Teil der über Polymerisation beim Öltrocknen durch Fahrion zusammengestellten Hypothesen. Als Beispiel ist der Hauptbestandteil der Leinöle, das Dilinoleninolsäureglycerid von Davidsohn und Schmidinger²⁾ unter der Annahme des Eintrittes intramolekulärer Polymerisation gewählt, als der wahrscheinlicheren.

Bild 7. Polymerisation unter Bildung von Kohlenstoffvierringen.

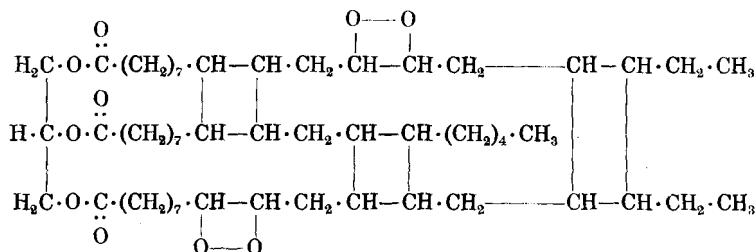


Bild 8. Polymerisation unter Annahme des Zusammentretens von Doppelbindungen Peroxydgruppen.

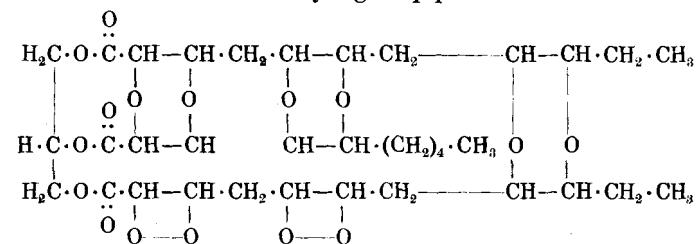
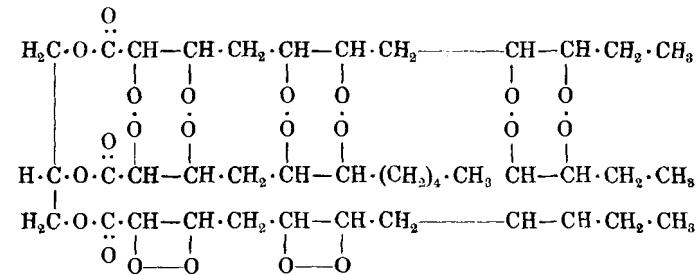


Bild 9. Polymerisation unter Annahme des Zusammentretens von Peroxydgruppen miteinander.



Aus den Formeln der Bilder 7, 8 und 9 ergibt sich folgendes:

²⁾ Eibner u. Schmidinger: Erste quantitative Analyse eines Leinöles. Chem. U. 31, 293 [1923].

1. In allen besteht das Zahlenverhältnis des Eintrittes der angenommenen Polymerisationsart zum Übrigbleiben von Peroxydgruppen 3 : 2. Also ergibt sich für das Beispiel Dilinolenlinolsäureglycerid, daß beim natürlichen Öltrocknen der alleinige Eintritt von Polymerisation einer der drei angenommenen Arten ausgeschlossen ist, was vorauszusehen war. Wichtig ist hier aber das quantitative Verhältnis. Dieses spricht zugunsten der Hypothese, daß neben Autoxydation auch Polymerisation stattfinden kann. Sie ergibt hier aber Überwiegen letzterer über erstere, wofür der experimentelle Beweis noch fehlt. Außerdem wurde an die maltechnischen Folgen hauptsächlicher Polymerisation beim Öltrocknen nicht gedacht, die Löslichkeit bleibt des Ölfilmes in den üblichen Ölfarbenverdünnungs- und Bilderpulzmitteln ist.

2. Die drei Annahmen bedingen anstrichtechnisch ungleichartige Folgen. Nach dem, was bisher über den Trockenvorgang fetter Öle bekannt ist, ist sein größter natürlicher Fehler die dabei eintretende teilweise Selbstverseifung, d.h. die Schwächung der Glyceridbindung hierbei, die sich in leichterer Verseifbarkeit der Oxyne gegenüber jener der Öle kundgibt. Dieser Schwächung entgegenzuwirken, war Aufgabe des technischen Eingriffes in den Trockenvorgang. Aus den Erfahrungen über Standöle ergibt sich, daß jene Art von Polymerisation, die zur Kohlenstoff-Vierringbildung führt, die größte Festigkeit des Glyceridmoleküls beim Öltrocknen erbringen würde. Daher stellt Bild 7 einen von diesem Standpunkte aus wünschenswerten Zustand dar; die Bilder 8 und 9 weniger wünschenswerte Zustände, weil die Brückensauerstoffbindung keinesfalls fester ist als die Kohlenstoffringbildung.

3. Der Vorgang nach Bild 7 macht Eintritt von extramolekularer Polymerisation im Sinne der Vierringbildung unmöglich und erlaubt nur Eintritt derselben nach den Bildern 8 und 9. Daher besitzt der Gedanke des Eintrittes von Kohlenstoffpolymerisation geringeren praktischen Umfang als jener der Polymerisation der Peroxydgruppen untereinander.

4. Bild 8 setzt die Annahme des Zusammentritts ungleichartiger Polymerisationselemente (Kohlenstoff-doppelbindungen und Peroxydgruppen voraus; eine Schwäche gegenüber der einheitlichen Annahme nach Bild 7. Doch ist hier Eintritt extramolekularer Polymerisation im einen oder anderen Sinne möglich. Das gleiche gilt bei Bild 9.

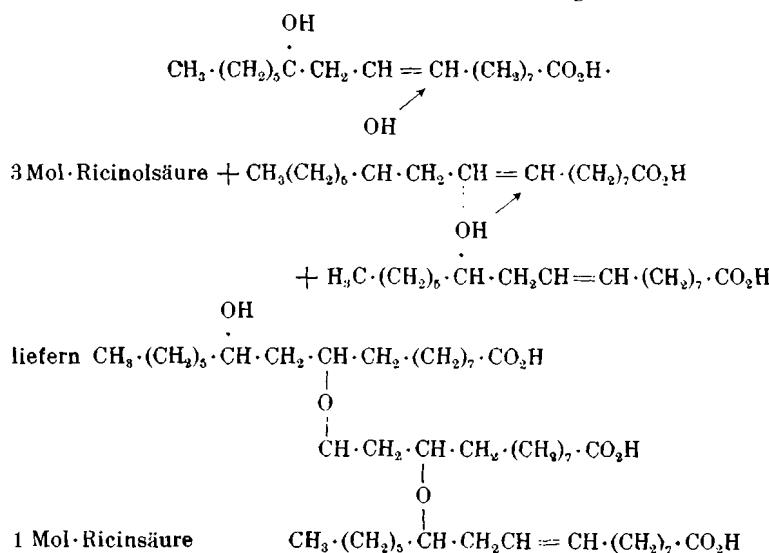
5. Die Annahmen nach 7 bis 9 setzen quantitatives Überwiegen der intermolekularen Polymerisation über die extramolekulare voraus.

Aus diesen Erwägungen ergibt sich der hypothetische Charakter der bez. Annahmen Fahrions beim Fehlen quantitativer Unterlagen offensichtlich. Zunächst war die Frage zu beantworten, ob beim Öltrocknen die Polymerisationsgeschwindigkeit nach der einen oder der andern genommenen Art groß genug ist, um praktisch einzutreten. Wenn das, was beim Standölkochen eintritt, Polymerisation im Sinne des Bildes 7 ist, so muß man voraussetzen, daß sie beim Öltrocknen nicht auftritt, denn es bedarf des Erhitzen des Leinöles auf über 200° während mehrerer Stunden, um jene Abnahme der Jodzahlen und das Verschwinden der Hexabromidzahlen zu erwirken, als deren Ursache man den Auftritt von Kohlenstoffvierringen voraussetzt.

In der Versuchsanstalt ergab sich Gelegenheit, anlässlich einer Untersuchung über Ricinusöl³⁾, die Frage

über Konstitution der Ricinsäure zu behandeln. Sie ist bestimmt ein Polymeres der Ricinolsäure, entsteht aber nicht von selbst, sondern durch starke Wärme-wirkung auf dieselbe. Auf Grund der Kennzahlen der Ricinsäure wurde folgende Konstitution derselben als wahrscheinlich angenommen:

Bild 10. Entstehung und Konstitution der Ricinsäure nach E. Müning.



Diese Formel weist Brückensauerstoffatome ähnlicher Art auf, wie sie Fahrion nach Bild 8 beim natürlichen Öltrocknen auftretend annimmt. Sie kennzeichnet aber einen Vorgang, der schon mehr als Kondensation zu bezeichnen ist; nicht als Polymerisation im Begriffssinne. Die Annahme nach Bild 9 ist Analogieschluß aus der Formel des Acetonsperoxydes nach Baeeyer und Villiger⁴⁾.

Wenn nun schon die trimolekulare Ricinsäure aus der natürlichen Ricinolsäure nur auf pyrogenem Wege erzielbar ist, so ist anzunehmen, daß beim natürlichen Öltrocknen Polymerisation zu Kohlenstoffvierringen noch weniger stattfindet, als Zusammentritt von Peroxydgruppen mit Doppelbindungen, oder ersterer untereinander. Auf dem Gebiete der Glyceride führen Analogieschlüsse nicht zu sicheren Unterlagen für Aufstellung von Theorien über die Art der chemischen Trockenvorgänge. Die Forschung ist jetzt auch hier in das Stadium der quantitativen Feststellungen eingetreten. Es entsteht also die Frage: Tritt beim natürlichen Trockenvorgang neben Autoxydation auch Polymerisation auf; in welchen Beträgen bei den einzelnen Ölgruppen; oder fehlt sie bei allen.

Das experimentelle Mittel zum Nachweis des Eintritts von Polymerie, die Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann hat sich in den letzten Jahren bei derart komplizierten Stoffen, wie Filmen aus fetten Ölen als unsicher erwiesen. Obwohl die im Jahre 1921 in der Versuchsanstalt an Ölfilmen zum ersten Male vorgenommenen Molekulargewichtsbestimmungen unzweifelhafte Monomerie ergeben hatten⁵⁾ und anderseits solche in- und ausländische Forscher bei Stand- oder Dickölen ebenso unzweifelhafte Polymerie dargelegt hatten, mehrten sich in den letzten Jahren die Zweifel an der Behelflichkeit der Beckmannschen Verfahren

³⁾ A. Eibner u. E. Müning: Chem. U. 32, Heft 16/17: 18/19.

⁴⁾ B. 32, 3632 [1889].

⁵⁾ Eibner: Über fette Öle. S. 47.

für den vorliegenden Zweck. Die inzwischen eingetretene Unterscheidung zwischen intra- und extramolekularer Polymerisation (Marcusson) rückte diese Angelegenheit vorwärts. Es ergibt sich ohne weiteres, daß man nicht Eintritt der extramolekularen ohne jenen von intramolekularer annehmen kann. Doch sind beide an diagnostischem Werte wesentlich verschieden. Die extramolekulare Polymerisation wird durch Verseifung teilweise zerstört; die intramolekulare nicht. Daher ging Normann dazu über. Molekulargewichte nurmehr von freien Filmsäuren zu bestimmen. Doch wirkt auch hier der unzulässige Analogieschluß von den Standölen auf die Ölfilme noch nach und ließ die vorgefaßte Meinung bestehen, es müsse auch beim natürlichen Öltrocknen Polymerisation auftreten. Inzwischen waren die Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung revidiert und durch Rast⁷⁾ ein solches eingeführt worden, das einheitlichere Ergebnisse liefert. Dieses wurde in der Versuchsanstalt in letzter Zeit auf freie Filmsäuren aus frischen Ölen und auf Standölsäuren angewendet. Die Ergebnisse zeigen

Bild 11. Molekulargewichte aus freien Säuren aus frischen fetten Ölen, Ölfilmen und Standölen nach H. Munzert⁸⁾.

Aus frischem Leinöl M = 280,9.	Aus dessen Film M = 361,7;
Beifür Hexaoxylinolensäure: 365.	
-, Leinölstandöl M = 357,7.	Aus dessen Film M = 480,5;
-, frischem Holzöl —	" M = 373,2
Ber. für Tetroxyelaeostearinsäure 334.	
-, Holzölstandöl (Tolkyol) —	Aus dessen Film M = 516,6.
-, Holzölgelatine:	" M = 730,4.
-, β-Elaeostearinsäureglycerid M = 280,0.	" M = 357,7
Ber. 334.	

Hieraus ergibt sich: 1. Auch nach dem Rastschen Verfahren war unter Anwendung der freien Filmsäuren nicht nachweisbar, daß beim natürlichen Trocknen frischer Öle neben Autoxydation noch Polymerisation auftrete und zwar nicht bei den Lein-Holzölfilmäuren und bei jenen des Filmes aus β-Elaeostearinsäureglycerid. Letzteres Ergebnis ist das bemerkenswerteste, weil es sich hier um eine einheitliche Filmsäure handelt, die aus dem Film von reinem, umkristallisiertem Glycerid erhalten war.

2. Nach dem Rastschen Verfahren war dagegen Eintritt von Molekulargewichtserhöhung nachweisbar bei den Säuren aus Holzölstandöl (Tolkyol) und aus Holzölgelatine. Dagegen bleibt der Auftritt von Polymerisation beim Leinölstandöl noch unsicher, da die Säuren aus dessen Film nur eine Überhöhung von etwa 100 Einheiten über das Molgewicht der Standölsäuren aufweisen, die ihrerseits ein Molgewicht zeigen, das kaum 100 Einheiten höher ist als jenes der freien Standölsäuren. Leinölstandöle sind daher noch genauer zu untersuchen. Es entspricht aber dem Gesamtcharakter des chinesischen Holzöls, daß die Säuren seines Standöls und jene der Gallerte unzweifelhafte Erhöhungen des Molekulargewichts aufweisen; ein weiterer Hinweis auf die anstrichtechnische Brauchbarkeit dieses Öls. Das Hauptergebnis dieser Bestimmungen ist, daß die Hypothese vom Eintritt der Polymerisation neben Autoxydation beim natürlichen Öltrocknen so lange als unsicher zu gelten hat, bis aus Filmen frischer Öle freie Säuren mit unzweifelhaft erhöhtem Molgewicht isoliert sind.

⁸⁾ Chem.-Ztg. 1907, 188, 211; Scheibe u. Wouvel: Z. ang. Ch. 36, 353 [1923]; Liesche: ebenda S. 355.

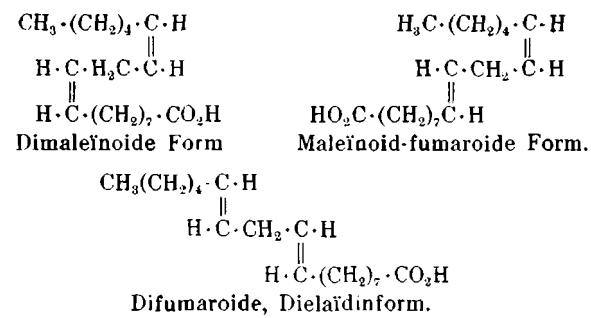
⁷⁾ B. 1922, 1051.

⁹⁾ Über chemische u. kolloide Vorgänge bei der Oxynbildung. Inaug. Dissert., München 1925.

b) Zur Frage des Auftritts von Isomerisation beim natürlichen Öltrocknen.

Hier kommt nur die geometrische Isomerie ungesättigter Säuren vom Typ der Fumar-Maleinsäureisomerie in Betracht. Es wird also angenommen, daß beim natürlichen Öltrocknen die bei ungesättigten Fettsäuren bisher nur künstlich erzwungene Elaidinreaktion von selbst auftrete, und zwar unter Lichtwirkung, da Wärme wirkung hierbei kaum in Betracht kommt. Über die Zahl der hierbei möglichen Isomeren gibt Bild 12 für jene der Linol- und Elaeostearinsäurereihe Aufschluß:

Bild 12. Zur geometrischen Isomerie bei ungesättigten Fettsäuren. Mögliche Formen bei Linol- und Elaeostearinsäure.



Bei Linolensäure sind sechs Formen möglich usw. Welche derselben die Natur bevorzugen würde, wenn sie sich dieser Reaktion beim Öltrocknen bediente, läßt sich aus ihrer Vorliebe für Schaffung der symmetrischen Konfiguration bei den Ölsäuren und soweit bis jetzt bekannt, bei den übrigen ungesättigten Fettsäuren als Trägern des Trocknens fetter Öle schließen. Nach Marcusson⁹⁾ ist die Elaidinform die energieärmere, und besitzt daher die fumaroide Konfiguration. Diese würde sich also beim Öltrocknen bilden. Sie muß beim Leinöl innerhalb dreimal 24 Stunden auftreten; beim Leinölfirnis in 6–8 Stunden, wenn sie für das Öltrocknen wirksam werden soll. Da alle ungesättigten Fettsäuren flüssig sind, bis auf die α-Elaeostearinsäure, so läßt sich die Frage des Auftritts von Isomerie beim natürlichen Öltrocknen nur am Holzöl experimentell behandeln. Über die Isomerisationsgeschwindigkeit des α-Elaeostearinsäureglycerides durch Lichtwirkung wurden Untersuchungen schon von Ratjé¹⁰⁾ angestellt. Sie ergaben am dritten Tage noch keine Umwandlung; zu einer Zeit also, nach welcher frisches chinesisches Holzöl längst getrocknet ist. Die Feststellung von Normann, daß die Kaliseifenlösung der α-Elaeostearinsäure einiger Stunden der Belichtung bedarf, bis sie sich zu isomeren beginnt, ist hier weniger behelflich, da es sich um ein Derivat des Glycerides selbst handelt. In der Versuchsanstalt nach Ratjé angestellte Versuche bestätigten dessen Ergebnisse¹¹⁾. Aus einem Film frischen Holzöls, das kein β-Glycerid enthielt, ließ sich nach dem Verseifen zwar noch α-Elaeostearinsäure isolieren, aber keine β-Säure. Marcusson betrachtet die bekannte Trübung, welche beim Antrocknen von Aufstrichen frischer Holzöle auftritt (Eisblumenbildung), als durch Ausscheidung von durch Lichtisomerie entstandenem kristallinischen β-Glycerid bedingt. Diese Kristalle

⁹⁾ Z. ang. Ch. 33, 231 [1920]; 35, 543 [1922]. Ztschr. f. Öl- u. Fettind. 1923, 162.

¹⁰⁾ Dissert. Kiel 1909.

¹¹⁾ Eibner, Merz u. Munzert: Zur Kenntnis der chines. Holzöle. Chem. U. 31, 69 [1924].

müßten unter dem Mikroskop sichtbar werden, da sie beim reinen β -Elaeostearinsäureglycerid schon unter der Lupe deutlich werden.

Bild 13 zeigt in etwa 1000 facher Vergrößerung einen Film aus frischem Holzöl ohne Spur von Kristallbildung. Die vermeintlichen Kristalle, welche von der Seite gesehen das Glitzern der trüben Holzölfilme verursachen, sind makroskopische und mikroskopische Runzeln oder Falten. Auch das reine β -Elaeostearinsäureglycerid trocknet in Acetonlösung auf Glasplatten unter Faltenbildung an. Hier kann Isomerisation nicht mehr auftreten.



Hieraus ergibt sich, daß auch für den Auftritt von Lichtisomerie beim Öltrocknen quantitative Beweise noch nicht vorliegen.

Die Falten- und Runzelbildung beim Trocknen des chinesischen Holzöles ist keine diesem typische Eigenschaft, sondern eine allgemeine aller trocknenden fetten Öle. Der Unterschied ist nur ein gradueller, Funktion einerseits der Trockenenergie des betreffenden Öles, andererseits der Schichtdicke. Erstere ist bei den chinesischen Holzölen infolge der Konfiguration der α -Elaeostearinsäure gegenüber jener der α -Linolsäure derart groß, daß hier das Runzeln schon in dünner Schicht auftritt. Deshalb liefern diese Runzeln und Falten den optischen Effekt diffuser Lichtzerstreuung, also weiße Trübung. Makroskopische Runzeln dicker Leinölfirnisfilme u. dgl. sind naturgemäß durchsichtiger.

C. Zur Frage der Konstitution der sogenannten Oxyglyceride der Ölfilme.

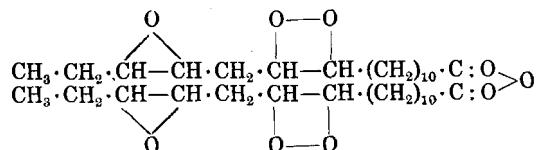
Nach der chemischen Theorie der Oxynbildung gehen die nach anfänglicher physikalischer Aufnahme des Luftsauerstoffes durch das Öl (Adsorption) auftretenden Peroxyglyceride möglicherweise über Ketoxyglyceride in wahre Oxyglyceride über, also die Glyceride jener Oxsäuren, welche Hazura durch Permanganatoxydation aus den ungesättigten erhielt, nämlich Dioxy-, Tetroxy- und Hexaoxystearinsäure einschließlich der möglichen Isomeren. Bis jetzt wurden in fetten Ölfilmen weder

Ketoxyglyceride¹²⁾ noch wahre Oxyglyceride aufgefunden. Letztere hätten nicht entgehen können, da die daraus durch Verseifung erhältlichen obengenannten Oxsäuren infolge ihrer physikalischen Eigenschaften leicht zu reinigen und charakterisierbar sind. Beginnend mit M u l d e r und F a h r i o n haben zahlreiche Chemiker mit bisher negativem Erfolge diese Theorie zu stützen gesucht. Keiner fand wahre Oxsäuren. In den letzten Jahren wurde dieser Gegenstand in der Versuchsanstalt eingehend behandelt¹³⁾. Auch hier konnten keine kristallisierten Oxsäuren isoliert werden. Schon die Niedrigkeit der von Ölfilmen erhältlichen Acetylzahlen deutet darauf hin, daß beim Öltrocknen keine beträchtliche Menge an wahren Oxyglyceriden entsteht, ferner die von den Eigenschaften echter Oxsäuren völlig abweichenden der freien Ölfilmsäuren, jener schwarzbraunen Sirupe, die bis jetzt allen Versuchen widerstanden, daraus feste analysierbare Stoffe zu erhalten: Einzelheiten folgen in besonderer Veröffentlichung. Hier sei noch darauf verwiesen, daß die Untersuchung des Ricinusöles (l. c.) in der Versuchsanstalt den indirekten Beweis lieferte, daß in fetten Ölfilmen nicht einmal wahre Monoxydsäuren als Glyceride vorkommen.

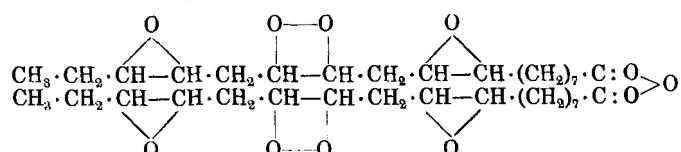
Auch hier hat die rein chemische Forschung über Oxyn unrichtigen Analogieschluß gezogen, indem sie auf Grund der künstlichen Herstellung wahrer Oxsäuren durch H a z u r a deren quantitative Entstehung bei der Oxynbildung annahm. Daß diese Auffassung schon weite Kreise gezogen hat, zeigt unter anderm ein Versuch aus dem Jahre 1909, eine Linoxyntformel aufzustellen. Die betreffende russische Untersuchung wurde in Deutschland durch F a h r i o n u. U b b e l o h d e nur auszüglich bekannt. Eine durch die Versuchsanstalt angefertigte Übersetzung brachte die interessante Arbeit von E. O r l o w¹⁴⁾ hierüber dem Verständnis näher.

Bild 14. Die Linoxyntformeln nach E. Orlow.

A. Für den löslichen Teil.



B. Für den unlöslichen Teil.



Eingehende Kritik dieser Formeln findet an anderer Stelle statt. Hier ist darauf zu verweisen, daß Orlow noch auf dem Boden der M u l d e r schen Theorie steht, da er das lösliche und unlösliche Linoxynt noch Anhydride sein läßt. Für die Frage der chemischen Zusammensetzung der Oxyn sind diese Formeln aber insofern interessant, als sie keine Oxsäuren aufweisen, sondern nur Peroxyd- und Monoxydgruppen. Orlow steht also sowohl auf dem Boden der E n g l e r - W e i ß b e r g schen, als der F o k i n schen Theorie der Sauerstoffanlagerung beim Trocknen fetter Öle. Sind auch hier die Peroxyd-

¹²⁾ H o l d e u. M a r c u s s o n , B. 36, 2657 [1903].

¹³⁾ Zur Kenntnis der Oxyn I: A. Eibner u. E. Münnig, Chem. U. 32, 16/17; 18/19. Gg. Ried, Dissert., Zur Zusammensetzung des Linoxynt, München 1924.

¹⁴⁾ Journ. Russ. Phys. Chem. Soc. 1910, 650. Ubbelohde, Bd. II.

gruppen als Primärprodukte gedacht, dann bilden die Monoxydgruppen Sekundärprodukte. Die Orlowischen Formeln versuchen also erstmals die durch Fahrion festgestellte Tatsache zu erläutern, daß Ölfilme noch die Peroxydreaktion liefern. In der Versuchsanstalt wurde festgestellt, daß diese Reaktion noch nach Jahren auftritt. Dadurch ist gekennzeichnet, daß das Reifen der Oxyne zum chemischen, kolloiden und anstrichtechnischen Fertigzustand ein jahrelang dauernder Vorgang ist. Um so schematischer war die erwähnte Hypothese vom Übergang der Peroxydverbindungen in wahre Oxyverbindungen gefaßt, wobei die Zeitfrage unerörtert blieb. Bei allen Fehlern, welche die Orlowischen Formeln aufweisen, sind sie die ersten, welche darzustellen versuchen, daß Oxyne keine Fertigprodukte sondern auch Gemische von Primär- und Sekundärprodukten sind, deren letztere man infolge der enormen Schwierigkeiten ihrer Untersuchung noch nicht chemisch zu charakterisieren imstande ist und noch weniger kolloidchemisch. Hier ist Weiterbildung des Versuches von Fahrion, der Trennung der die Peroxydreaktion liefernden und nicht liefernden Oxynsäuren nötig. Diesbezüglich ist auf eine von Orlow gefundene Reaktion zu verweisen. Die Oxyntsäuren reduzierten hiernach in alkalischer Lösung Quecksilbersalze. Es ist festzustellen, ob diese Reaktion nur durch die Peroxyde verursacht ist, oder auch durch eigentliche Oxynsäuren, also durch einen Teil jener Bestandteile der verseiften Ölfilme, deren Zusammensetzung noch unbekannt ist; ferner ob bei der Oxynebildung Zusammenschluß der Peroxydgruppen stattfindet.

Die Frage des Öltrocknens liegt demnach heutzutage trotz langjähriger internationaler Arbeit derart, daß nicht einmal ihr Chemismus eindeutig feststeht, weil die Natur der sogenannten Oxyglyceride der Oxyne noch nicht ermittelt ist. Die Lösung dieser Frage bildet aber die Grundlage für jene zu erststellende praktisch brauchbare Gruppenteilung der fetten trocknenden Öle nach Verwendungseigenschaften, deren Erscheinung die Kunstmalerei und Bilderkunde ebenso sehr herbeisehnt, wie die Industrie und das Handwerk. Einstweilen sind durch die Versuchsanstalt scharfe Verwendungsunterschiede zwischen Lein-, Mohn- und Holzöl bekannt geworden, die das lange verkannte chinesische Holzöl an die erste Stelle der trocknenden Öle setzen. Sie zeigten, daß dieses beim Trocknen rascher schwerlösliche Gele ausbildet als die Leinöle; während Mohnöle diesbezüglich an letzter Stelle stehen. Diese Untersuchungen haben also jene von H. Wolff ergänzt, welche die Bedeutung kolloider Vorgänge beim Öltrocknen erkennen ließen: Im Gegensatz zu Wolff erkennen wir aber in letzteren nicht selbständige Vorgänge, sondern durch die Autooxydation als Primärreaktion eingeleitete. Es gibt also eine Gelbildung nicht nur durch Erhitzen wie beim Leinölstandöl, mehr noch beim chinesischen Holzöl, sondern auch eine solche durch Autooxydation beim natürlichen Öltrocknen. Die schärfere Ermittlung der Qualitätsunterschiede dieser Gele, die bis zu den lederartigen unschmelzbaren Filmen der Holz- und Leinöle führt, ist also nächste Aufgabe der Oxynforschung.

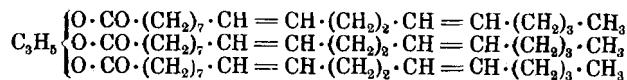
Als einer der Verwendungsfehler der fetten trocknenden Öle wurde ihre stufenweise begrenzte Verseifung beim An- und Durchrocknen bezeichnet. Das chinesische Holzöl erwies sich hierin dem Leinöl als überlegen, weil es beim Trocknen in derselben Zeit sich nur ein Fünftel so stark säuert als Leinöle. Ein normales trocknendes Öl wäre also jenes, das unverseifbar wäre, also kein Glycerid.

Es gibt ein solches natürliches Öl: der Japanlack.

Nach außerordentlichen Schwierigkeiten gelang es Majima¹⁵⁾, die Konstitution seines Hauptbestandteiles, des Hydrourushiol, zu ermitteln. In Bild 15 ist versucht, chinesisches Holzöl mit dem Hydrourushiol zu vergleichen:

Bild 15. Vergleich des chinesischen Holzöles mit den Bestandteilen des Hydrourushiol nach Majima.

Chinesisches Holzöl.



Hydrourushiol.

Komplex A. $(\text{OH})_2 : \text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_{14} \cdot \text{CH}_3$
 Komplex B. $(\text{OH})_2 : \text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}_3$
 Komplex C. $(\text{OH})_2 : \text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$
 Komplex D. $(\text{OH})_2 : \text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_3$
 (hypothetisch)

Das Hydrourushiol ist daher ein Gemenge von vier Komplexen, wovon die drei ersten bekannt; der vierte als wahrscheinlich vorhanden angenommen wird. Diese Komplexe sind Benzolderivate mit aliphatischen ungesättigten Seitenketten, also unverseifbar. Letztere sind die Träger der Trockenfähigkeit des Japanlackes unter Sauerstoffaufnahme. Wasser kann hier nicht säuernd wirken, sondern nur physikalisch unter Filmquellung aufgenommen werden. Jetzt wird verständlich, weshalb auch das Trocknen des Japanlackes in feuchter Luft zu erfolgen hat. Ferner müssen die Seitenketten der Komplexe B und C, besonders des letzteren, stärkere Trockenprinzipien als die Elaeostearinsäure des chinesischen Holzöles, weil hier nicht zwei, sondern vier Methylengruppen sich zwischen den Doppelbindungen befinden. C zeigt jene endständige Methylengruppe, die man bei fetten Ölen längst suchte, um den Auftritt von Ameisensäure beim Trocknen des Mohnöles zu erläutern. Hier sah sie Majima auftreten. Wenn auch noch der Komplex D gefunden wird, so stellt er eine benzolsubstituierte Linolensäure dar. Diese Massierung energischer Trockenprinzipien im Japanlack ist Ursache seiner vorzüglichen Eigenschaften als Überzugsmaterial. Hier gibt es beim Trocknen weder partielle Verseifung, noch nennenswerte Stoffverluste; also keine zum Springen führenden Schwundbeträge der Aufstriche. Die beiden Hydroxylgruppen der Benzolkerne können ebenfalls sauerstoffübertragend wirken, wenn sie orthoständig sind. Es wäre interessant, zu ermitteln, ob der Japanlack beim Trocknen wahre Oxyverbindungen liefert und dadurch das Problem der Oxyne fetter Öle von anderer Seite aus löst. Ferner liegt es jetzt nahe, einen synthetischen Japanlack herzustellen, eine Aufgabe der Kunstharzfabrication, die, wenn sie nicht an den Kosten scheitert, lösenswert ist.

IV. Zur Kolloidnatur der Oxyne.

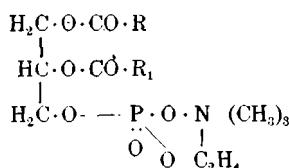
Die heutzutage, besonders in Deutschland entscheidend wirtschaftliche Frage des Eisenschutzes fordert die Lösung der Oxynefrage in möglichst kurzer Zeit. Es ist darauf zu verweisen, daß sie nur durch verstärkte Anwendung der Kolloidlehre lösbar ist. Daher ist nicht nur zu ermitteln, wie das Isokolloid fettes Öl durch den Trockenvorgang zum Kolloid wird, sondern wie sich

¹⁵⁾ B. 40, 4392 [1907]; 42, 1419, 3664 [1909]; 45, 2727, [1912]; 46, 4080 [1913]; 48, 1593, 1606 [1915]; 53, 1907 [1920]; The Oil and Colour Trades Journ. 1923, 1088: Über Tonkinbalsam.

diese Kolloide bei den einzelnen Ölgruppen anstrichtechnisch, also kolloid voneinander unterscheiden. Um dieses zum Kolloidwerden des fetten Öles zu erläutern, ist auf eine jüngst vollendete Arbeit der Versuchsanstalt über Bestandteile und das emulgierende Agens im Eidotter¹⁶⁾ zu verweisen. Es wurde ermittelt, daß dort nicht das Vitellin sondern das Lecithin (Kephalin) jenes ausgezeichnete emulgierende Agens darstellt, wodurch der Eidotter zum besten natürlichen Emulsionsbindemittel wurde.

Nach den synthetischen Arbeiten von Grün u. Limpächer¹⁷⁾ ist die Konstitution des Lecithins (Kephalins) erschlossen.

Bild 16. Lecithinformel.



Das Lecithin ist also sowohl Glycerid, als Phosphorsäure- und Cholinderivat; oder zweifach veresterte Glycerinphosphorsäure in Verbindung mit Cholin. An Fettsäureresten wurden gefunden: Arachidonsäure, α-Linolsäure und gesättigte Säuren. Der Name Lecithin ist daher Sammelbegriff für eine Anzahl gemischtsäuriger Glyceridphosphorsäure-Choliderivate.

Diese Verbindungen sind ausgesprochene Kolloide. Als Glyceridderivate müßten sie wasserunlöslich sein; als Glycerinphosphorsäure- und Cholinderivate sind sie eminent wasserlöslich. Das Ergebnis der chemischen Verbindung dieser kolloidverschiedenartigen Komplexe, von welchen der Glyceridkomplex den übrigen in bezug auf Unlöslichkeit im Wasser durchaus entgegengesetzt ist, ist jene ausgeprägte Kolloidnatur, welche die Lecithine zu wahren Leimen macht und zwar in kaltem Wasser dispers löslichen. Gerade durch diese Doppel-natur zwischen Glycerid und wasserlöslichem Stoff aber werden die zu ausgezeichneten Emulgentien für Öl in Wasser. Ihre Öl-natur läßt sie den Ölanteil der Emulsion festhalten; ihre Wasserlöslichkeit das Wasser.

Fettes Öl nimmt im Aufstrich beim Trocknen Wasser chemisch und physikalisch auf und wird dadurch vom Isokolloid zum Kolloid, d. h. es wird Lecithin ähnlich, jedoch nicht derart stark kolloid, wie dieses. Die Nutzanwendung dieses Vergleiches ist folgende: Beständen sämtliche Oxyne fetter trocknender Öle, wie die alte chemische Theorie des Öltrocknens annimmt, eindeutig aus Glyceriden der Di-Tetra-Hexaoxystearinsäuren, d. h. aus Glyceriden zunehmend in Wasser löslicher Fettsäuren, so wären sie noch lecithinähnlicher als sie sind und daher vielleicht sehr gute Emulgentien, keinesfalls praktisch brauchbare Ölfilme. Dann wäre die Möglichkeit, mit fetten trocknenden Ölen brauchbare Eisenschutzfarben zu erzielen, noch weit geringer, als sie tatsächlich ist. Daraus ergibt sich die Annahme, daß die Oxyne keine wahren Oxyglyceride sind. Zum Beweis der Richtigkeit konnte bisher nur folgender Versuch unternommen werden: Dioxyxystearinsäure wurde mit Glycerin verestert. Das entstandene Glycerid zeigt nicht entfernt Ähnlichkeit mit einem Ölfilm. Es ist eine fast weiße salbenartige Paste ohne Elastizität. Seine Seife ist fast farblos, während

diejenigen der Oxyne tiefbraun sind. Daher findet also nicht die hier angenommene Carboxylisomerisation statt. Dieser Versuch wird durch Veresterung von Sativin- und Linusinsäure ergänzt werden. Die Natur hat offenbar zweckmäßig die Umbildung der Peroxyde der fetten Öle nicht bis zur Entstehung wahrer Oxyglyceride fortgeführt. Das Ricinusöl zeigt ferner, mit welch negativem Erfolg für das Trocknen dies geschehen wäre. Wenn nun also beim Öltrocknen allgemein Polymerisation und Isomerisation nicht auftritt; auch Bildung wahrer Oxyglyceride nicht, Eintritt von Peroxydbildung dagegen nachgewiesen ist und wie schon Fahrion nachwies und die Versuchsanstalt bestätigte, daß im fertigen Film die Menge an noch vorhandenen Peroxyden gering ist, daß diese aber unerwartete Beständigkeit besitzen, so darf man annehmen, daß der weitaus größere Teil davon eine Umwandlung erfuhr, die noch unerforscht ist. Ob Orloow mit der Annahme recht hat, daß sie in Monoxyde übergingen, läßt sich zurzeit nicht entscheiden. Das Studium der Reaktion der Oxyne mit Quecksilbersalzen wird vielleicht Aufschlüsse liefern. Es bleibt noch die Frage zu lösen, ob beim Öltrocknen an Stelle von Polymerisation gewisse Kondensationen eine Rolle spielen, wie die Bildung von Disäuren nach Salway¹⁸⁾, oder von Glyceridanhydriden. Jedenfalls könnte es sich hier nur um verseifbare derartige Komplexe handeln, weil die freien Filmsäuren frischer Öle sich als monomolekular erwiesen.

Der Ausgangsgedanke dieser Betrachtungen, der Versuch der Gruppenteilung der fetten Öle nach anstrichtechnischen Verwendungseigenschaften wird erst dann fruchtbar werden, wenn bekannt ist, woraus Oxyne bestehen und wie sich jene der Hauptgruppen fetter trocknender Öle anstrichtechnisch voneinander unterscheiden. Diese Aufgabe ist durch eine die Strukturchemie mit der Kolloidlehre verbindende Arbeitsweise lösbar. [A. 147.]

Die Bedeutung einer bestimmten Regulierung der Luftfeuchtigkeit in den textiltechnischen Betrieben.

Auf der Nürnberger Hauptversammlung in der Fachgruppe der Farben- und Textilchemie vorgetragen
von JULIUS OBERMILLER, M.-Gladbach.
(Eingeeg. 4.9. 1925.)

Die Einhaltung eines bestimmten, innerhalb gewisser Grenzen gleichbleibenden Feuchtigkeitsgehaltes der Luft ist für die verschiedenartigsten Industriezweige von Wichtigkeit. In besonderem Maße gilt dies für eine Anzahl von textiltechnischen Betrieben, und zwar einerseits für die Färbereien und die Zeugdruckereien, und andererseits für die Spinnereien und Webereien.

In den Färbereien werden von den offenen Färbbädern oder Färbeapparaten dauernd große Mengen von Wasserdampf an die Luft abgegeben, so daß die Aufnahmefähigkeit der Luft für die Feuchtigkeit dort bald erschöpft ist. Die Folge ist eine vor allem in den kälteren Monaten durch die von außen her zudringende Abkühlung sehr gesteigerte und bis zur undurchdringlichsten Nebelbildung führende Dampfansammlung in den Räumen, die höchst belästigend wirkt und den Arbeitsbetrieb aus den verschiedensten Gründen zu stören vermag.

Die zur Beseitigung dieses Nebels bis jetzt getroffenen Maßnahmen bestehen in einer reichlichen Lufterneuerung, die bis zu 20- und 25mal in der Stunde zu erfolgen

¹⁶⁾ H. Tittel, Zur Kenntnis der Temperabindemittel; Über die natürliche Eidotteremulsion; Inaug.-Dissert., München 1925.

¹⁷⁾ Chem. Ztg. 1923, 786; Chem. U. 31, 228 [1924].

¹⁸⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 39, 324.