

zur Anwendung gelangt. Hauptsächlich wird der Schwefelkohlenstoff zur Vulkanisation des natürlichen oder künstlichen Kautschuks verwandt. Früher sollen schwere unheilbare Störungen bei Gummiarbeitern vorgekommen sein. Heute bei den modernen Ventilationseinrichtungen sind fast alle etwa auftretenden chronischen Vergiftungen — die Berufskrankheiten durch Schwefelkohlenstoff — heilbar.

Die Erkrankungen an Hautkrebs¹⁾ durch Ruß, Paraffin, Teer, Anthracen, Pech und verwandte Stoffe finden sich am häufigsten bei den Schornsteinfegern und in Rußfabriken bei den mit dem Feststampfen und dem Transport des Rußes in Säcken beschäftigten Arbeitern. Seltener sind krebsige Hautveränderungen bei Arbeitern an der Destillation von Teer und Naphtha, sowie bei der Verarbeitung von Braunkohlen- und Steinkohlenteer, von Asphalt, Anthracen, Paraffin und deren Gemischen. Relativ häufig findet er sich auch in den Brikettfabriken, in denen Teer und Pech als Bindemittel zum Brikettieren verwendet werden. Schließlich ist der Hautkrebs bei Hochofenheizern der Grubenbetriebe nicht ganz selten beobachtet worden. Der gewerbliche Hautkrebs ist im allgemeinen relativ gutartig. Rechtzeitige Operation bringt gewöhnlich das Leiden zum Stillstand.

Das sind die Berufskrankheiten, deren Entschädigung durch die Verordnung vom 12. Mai 1925 gesetzlich festgelegt ist. Nur die Berufskrankheiten sind also entschädigungspflichtig, die durch Stoffe hervorgerufen wurden, die in der der Verordnung angefügten Liste aufgeführt sind und die ich besprochen habe. Alle anderen Erkrankungen fallen nicht unter die Verordnung. Ermittlungen über gewerbliche Vergiftungen durch Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd sind zurzeit im Gange. Ob diese Rundfrage zur Aufnahme dieser Gase in die Liste führen wird, läßt sich zurzeit noch nicht sagen.

Die Wohltaten der Verordnung werden voraussichtlich nur einem kleinen Kreise der Arbeiterschaft zugute kommen. Das ergab sich bereits aus der von der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie veranlaßten Krankenstatistik. Die verhältnismäßig große Zahl von Meldungen von Berufskrankheiten im ersten Halbjahr der Wirksamkeit der Verordnung spricht nicht gegen die Vermutung, da die größte Zahl der Fälle innerhalb der ersten acht Wochen völlig geheilt sein wird. Wenigstens ist nur ein einziger Bleifall von allen 295 Anmeldungen des Jahres 1925 entschädigungspflichtig geworden, während eine Anzahl weiterer Fälle am 31. Dezember 1925 noch nicht völlig geklärt waren. Und doch ist die Einbeziehung der Berufskrankheiten in die Unfallversicherung ein wichtiger Markstein in der Geschichte der Sozialversicherung — ein Markstein, der zeigt, daß moralisches Verantwortungsgefühl, Recht und Billigkeit auch in den heutigen schweren Zeiten die Bedenken überwunden haben, die einer, wenn auch nur geringen, Vermehrung der sozialen Lasten entgegenstanden. [A. 35.]

Über die Angreifbarkeit von Metallen durch Isolieröl-Harzmasse.

Von Dr. ST. REINER, Duisburg.

(Eingeg. 17. Febr. 1926.)

Die Frage des Alterns und die damit zusammenhängende Verschlechterung der Isolier- und Schalteröle wird zurzeit von einer Anzahl Autoren aus den verschiedenen Richtungen mit dem größten Eifer bearbeitet und erklärt. Mangel an Versuchen und Sorgfalt ist nicht

^{1a)} I. c., S. 46: Brückner, Erkrankungen durch Hautkrebs.

die Ursache, weshalb diese für die ganze elektrische Industrie so wichtige Frage noch nicht gelöst ist, vielmehr liegt es lediglich in der Natur der Öle, deren Alterungsprodukte teils kolloidalen, teils rein chemischen Charakter haben.

Im vergangenen Jahr sind eine Anzahl Arbeiten bekannt geworden, die diese Frage mit mehr oder weniger Glück behandelt haben. Die eigentlichen Ursachen der Verschlechterung wurden aber bis heute noch nicht einwandfrei festgestellt. Die Mineralöle sind nur teilweise gegen Oxydationsmittel beständig. In der sehr bemerkenswerten Arbeit von Stäger¹⁾ werden die Umstände, die bei der Untersuchung von oxydierten Ölen in Betracht kommen, erörtert, so daß hier näher darauf einzugehen überflüssig ist. Jedenfalls sind die üblichen Untersuchungsmethoden, wie die Bestimmung der Teerzahl und Verteerungszahl nicht geeignet zur Begutachtung von Transformator- und Isolieröl, da sie die entstandenen sauren Reaktionsprodukte nur einseitig erfassen. Einen bedeutenden Fortschritt zeigte die Arbeit von Evers²⁾. Er erkannte, daß Mineralöle ein disperses System darstellen mit mindestens zwei Phasen. Die eine Phase besteht aus einem Gemisch von niedrigmolekularen Kohlenwasserstoffen, und die zweite aus ähnlichen hochmolekularen Bestandteilen. Also im Prinzip vergleichbar mit einer kolloidalen Lösung von Gelatine in Wasser. Evers führt also die Veränderung, die die Mineralöle in Transformatoren und Schaltern erleiden, auf kolloidchemische Vorgänge zurück. Man muß ohne weiteres zugeben, daß die Alterung bzw. die Verschlechterung der Öle durch Capillarwirkungen stark beeinflußt wird, aber nach den Ergebnissen vorliegender Arbeit möchte man vielmehr zu der Annahme und den Beobachtungen von F. Frank³⁾ neigen, der die Alterung der Öle durch Metallkatalyse infolge Sauerstoffaddition erklärt, bzw. daraus, daß die Isolieröle Säuren abscheiden, eine Erscheinung, welche die Evers'sche Hypothese — Bildung von kolloidalen Körpern — bestätigt. Die Frage unter welchen Bedingungen und wie weit Öle und deren Oxydationsprodukte in eine kolloidale Form überzugehen vermögen, soll offen bleiben. Eins steht fest, daß ein Isolier- oder Schalteröl eine große Neigung besitzt, sich direkt mit Oxydationsmitteln zu vereinigen und dadurch seine dielektrischen Verluste erheblich zu erhöhen. Allein die Oxydationsprodukte, oder Verteerungsprodukte würden diese Verluste kaum erhöhen, wenn nicht gleichzeitig infolge Säurebildung ein Angriff auf das Metall erfolgen würde. Ohne Korrosion bzw. ohne Metallauflösung kann man sich die dielektrischen Verluste kaum vorstellen. Schirmowski⁴⁾ fand, daß rohe Naphthensäure mit einer Säurezahl 162 bei Zimmertemperatur Metalle mehr oder weniger angreift. Zweifelsohne sind Isolier- oder Schalteröle vollständig neutral, und nur Isolieröle haben manchmal höchstens eine Verseifungszahl von 1—3 infolge der geringen Fettsäuren, die sie bei der Herstellung künstlich erhalten, folglich kann ein Metallangriff nur während des Gebrauches des Öles infolge Säurebildung entstehen. Stäger erwähnt schon in der obigen Arbeit, daß die Oxydationsprodukte sehr verwickelter Natur sind, daß da hochmolekulare Säuren, alkohol-, aldehyd- und ketonartige Verbindungen festgestellt worden sind, die unter anderem weitere Reaktionen eingehen können.

¹⁾ Z. ang. Ch. 38, 476 [1925].

²⁾ Z. ang. Ch. 38, 659 [1925].

³⁾ Z. ang. Ch. 38, 1175 [1925].

⁴⁾ Hold e, Kohlenwasserstoffe u. Fette. S. 241, 1924.

Die reinen Naphthensäuren werden bisher als flüssige Monocarbonsäuren der Naphthene, Säuren von der Formel $C_7H_{12}O_2 - C_{25}H_{48}O_2$ erkannt.

Öle sind selten wasserfrei, vielmehr sind sie hygrokopisch. Je wasserärmer ein Isolieröl ist, desto geringere dielektrische Verluste weist es auf. Schon Spuren von Wasser können die Verlustkurve ungünstig beeinflussen. Wenn wasserhaltige Öle dann längere Zeit in Transformatoren angewandt werden, so haben wir von vornherein einen „Vermittler“ zwischen Öl und Strom, welcher die Umwandlung des Öles beschleunigt, wenn nicht verursacht. Es wurde schon erwähnt, daß die Alterung auf die Oxydation des Öles zurückzuführen ist. Ist es nicht möglich, daß das Wasser durch Ionisierung aktiviert wird und daß es den ersten Schritt zur Oxydation des Öles unternimmt? Man könnte anderseits zu der Annahme neigen, daß eine Säurebildung allein durch die direkte Oxydation des Öles möglich ist, und daß die Verschlechterung durch die Auflösung des Metallers erwirkt wird.

Nachstehende Arbeit hat diese Annahme teils bestätigt, da, wie es sich herausgestellt hat, eine Verschlechterung des Öles in geschlossenen Gefäßen nicht eintreten kann, vielmehr verbessert es sich hierbei. Die Arbeit

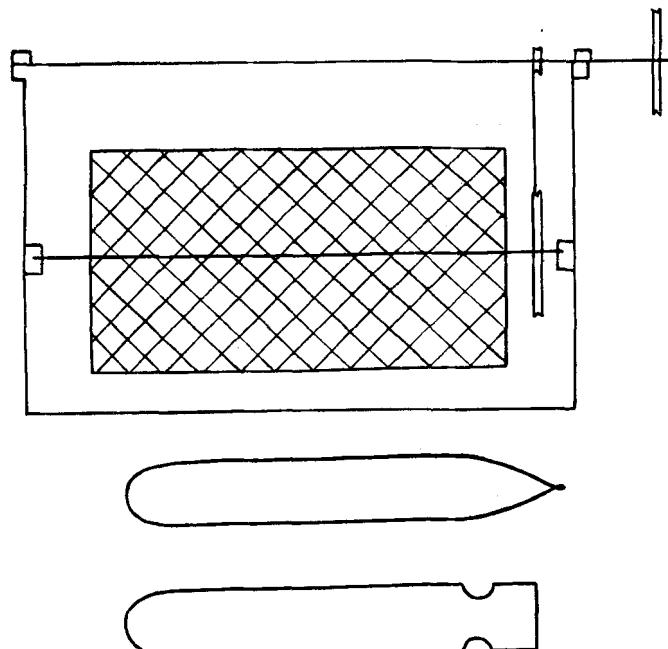


Fig. 1.

behandelt einige spezielle Fälle, und zwar die sogenannten Isolermassen, die aus Harz und Isolieröl hergestellt und in der Kabelindustrie in großen Mengen angewandt werden. Zunächst wurde die Frage gestellt, ob sich ein Isolieröl ohne Luftzutritt bei erhöhten Temperaturen verschlechtern kann, oder ob die Verschlechterung durch Feuchtigkeitsaufnahme in steigendem Maße herrührt. Im weiteren wurden verschiedene Massen untersucht, Isolieröle und Harze, die ebenfalls ohne Luftzutritt bei erhöhten Temperaturen längere Zeit geschüttelt wurden, um die Einwirkung der Wärme auf eine etwaige Selbstoxydation feststellen zu können. Wesentlicher waren die Versuche, die mit Öl, Masse und Harz einerseits und mit verschiedenen Metallen anderseits, namentlich mit Kupfer, Blei und Eisen durchgeführt wurden.

Apparatur.

Um konstante Versuchsbedingungen zu erzielen, wurde ein großer Ölbadthermostat mit 150 l Inhalt gebaut, in welchen eine

rotierende Schüttelvorrichtung hineingesetzt war. S. Fig. 1. Auf dem Drahtnetz waren die einzelnen Flaschen, die, um jede Undichtigkeit auszuschalten, zugelötet waren, mit Draht befestigt. Das Bad wurde mit einem elektrischen Tauchkörper direkt erwärmt und mit einem elektrischen Thermoregulator auf konstanter Temperatur gehalten.

Arbeitstechnik.

Wie schon oben erwähnt, dienten zu der Aufnahme der Proben Flaschen, die nach der Füllung zugeschmolzen wurden. Die jeweilige Harz-Öl-Masse wurde getrennt abgewogen, und zunächst wurde das Harz in feingepulvertem Zustand in die Flaschen gefüllt, gewogen, nachher das Öl, um eine Mischung vor dem Einsetzen in das Bad zu verhindern. Bei den Korrosionsversuchen wurde erst das Metall in Form von dünnen Platten eingewogen, nachher das Harz und zuletzt das Öl. Die so verarbeiteten Proben wurden auf dem Rührwerk befestigt und in das Bad getaucht. Die Temperatur betrug jedesmal 100°. Es wurden insgesamt drei Versuchsreihen und ein Kontrollversuch durchgeführt, deren Ergebnisse nachstehend zusammengestellt sind. Naturgemäß wurden das Öl und das Harz vorher und nachher genau untersucht, und Säurezahl und Wassergehalt bestimmt, und ferner bei dem reinen Öl die dielektrischen Verluste bei 5 kV und 50 Perioden in der Schering-Brücke⁵⁾ gemessen.

Erste Versuchsreihe.

Einfluß der Wärme auf Isolieröl und Masse mit verschiedenem Harzgehalt.

Tabelle 1 (Ausgangsmaterial).

Probe	Temperatur 100° Versuchsdauer 560 Stunden			Säurezahl
	Öl %	Harz %	Wassergehalt %	
1	100	—	0,052	—
2	60	40	0,048	45,449
3	65	35	0,040	44,045
4	70	30	0,035	42,643
5	75	25	0,036	41,521
6	—	100	0,002	185,78

Die Wasserbestimmung wurde nach der kürzlich veröffentlichten Methode⁶⁾ durchgeführt. Nach wochenlangem Schütteln wurden die Versuche unterbrochen und wiederum Wassergehalt und Säurezahl geprüft. Die Ergebnisse waren überraschend. Es stellte sich heraus, daß die Wassergehalte sich wesentlich vermindert haben, dagegen die Säurezahlen unverändert geblieben sind. Als die Flaschen noch in heißem Zustand geöffnet wurden, entstand ein kleiner Knall, da in den Flaschen infolge erhöhter Temperatur ein kleiner Überdruck des Wasserdampfes vorhanden war. Es ist ohne weiteres anzunehmen, daß das Wasser bei dem Öffnen der Flaschen verdampft ist. Die gefundenen Zahlen sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2 (nach dem Versuch).

Probe	Wassergehalt %		Säurezahl
	Wassergehalt %	Säurezahl	
1	0,008	—	—
2	0,004	45,448	44,045
3	0,003	42,642	41,521
4	0,003	—	185,780
5	0,002	—	—
6	—	—	—

Die Säurezahlen blieben völlig unverändert, was ohne weiteres zu erwarten war, da die Proben unter Luftabschluß geschüttelt wurden. Die Messung der dielektrischen Verluste bestätigt die Annahme, daß das Öl infolge Entwässerung besser geworden ist. Die nach-

⁵⁾ E. T. Z. 12 [1924].

⁶⁾ E. T. Z. 38 [1925].

stehende Fig. 2 zeigt die Verlustkurve vor und nach der Behandlung der Probe 1. Daraus geht ohne weiteres hervor, daß das Öl Veränderung erlitten hat, infolge der Entwässerung oder infolge einer Desoxydation, welcher Vorgang gleichzeitig mit der Entwässerung vor sich gehen konnte.

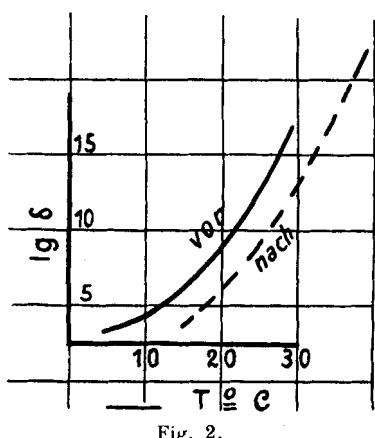


Fig. 2.

Als nächste Versuchsreihe wurden die schon erwähnten Korrosionsversuche durchgeführt, die ersten mit Blei und Kupfer, die zweiten mit Eisen.

Zweite Versuchsreihe.

Angriffsvermögen von Blei durch Isolieröl und Masse.

Tabelle 3 (Ausgangsmaterial).

Probe	Temperatur 100° Versuchsdauer 560 Stunden				
	Öl %	Harz %	Wassergehalt %	Säurezahl	Blei g
7	100	—	0,052	—	1,0200
8	60	40	0,047	45,447	0,9713
9	65	35	0,041	44,045	1,0091
10	70	30	0,033	42,642	1,0291
11	75	25	0,022	41,520	1,0047
12	—	100	0,002	185,77	0,7786

Nach angegebener Zeit wurden die Versuche abgebrochen, die Flaschen geöffnet, die Metallplättchen dem Gefäß entnommen und mit säurefreiem Benzin, ferner mit Alkohol und Äther gereinigt und gewogen. Tabelle 4 umfaßt die Ergebnisse.

Tabelle 4 (nach dem Versuch).

Probe	Wassergehalt %	Säurezahl	Blei g	Bleiverlust g	Bleiverlust %
7	0,008	—	1,0200	—	—
8	0,005	47,382	0,9657	0,0056	0,57
9	0,003	45,210	1,0049	0,0042	0,42
10	0,003	43,612	1,0249	0,0042	0,41
11	0,003	42,719	1,0008	0,0089	0,39
12	—	185,76	0,7612	0,0074	0,97

Die Ergebnisse waren nicht weniger überraschend als die ersten. Aus den Versuchen wurde einwandfrei festgestellt, daß reines Öl Blei nicht anzugreifen vermag, dagegen Harz beträchtliche Mengen Metall auflöst. Bei reinem Harz steigen die Metallverluste bis auf beinahe 1 %. Mechanische Reibungen kommen nicht in Frage, sonst hätte man bei reinem Öl ebenfalls Metallverluste feststellen können. Das ist aber nicht der Fall. Es kommt als aktives Agens nur die Harzsäure in Frage. Bevor aber die endgültigen Schlußfolgerungen mitgeteilt werden, sollen die weiteren Ergebnisse zusammengefaßt werden.

In der zweiten Versuchsreihe wurden noch weitere sechs Proben mit Kupfer angesetzt.

Tabelle 5 (Ausgangsmaterial).

Probe	Öl %	Harz %	Wassergehalt %	Säurezahl	Kupfer g
13	100	—	0,052	—	1,0078
14	60	40	0,047	45,447	1,2130
15	65	35	0,041	44,045	1,0292
16	70	30	0,033	42,642	1,0301
17	75	25	0,022	41,520	0,9876
18	—	100	0,002	185,77	1,3121

In der nachstehenden Tabelle sind die gefundenen Werte zusammengestellt.

Tabelle 6 (nach dem Versuch).

Probe	Wassergehalt %	Säurezahl	Kupfer g	Kupferverlust g	Kupferverlust %
13	0,008	0,01	1,0077	0,0001	—
14	0,006	47,321	1,2100	0,0080	0,14
15	0,004	45,001	1,0261	0,0031	0,10
16	0,003	43,024	1,0271	0,0030	0,09
17	0,003	42,210	0,9843	0,0083	0,083
18	0,001	185,76	1,3011	0,0120	0,38

Die Metallverluste sind auch in dieser Versuchsreihe erheblich. Öl greift also das Metall unter Luftabschluß kaum an. Die gefundene geringe Säurezahl dürfte eher auf einem Messungsfehler beruhen.

In der dritten Versuchsreihe wurde Eisen untersucht. Die Bedingungen waren genau dieselben wie bei den vorherigen Versuchen.

Dritte Versuchsreihe.

Angriffsvermögen von Eisen durch Isolieröl und Masse.

Tabelle 7 (Ausgangsmaterial).

Probe	Temperatur 100° Versuchsdauer 560 Stunden				
	Öl %	Harz %	Wassergehalt %	Säurezahl	Eisen g
19	100	—	0,052	—	1,3850
20	60	40	0,047	45,447	1,0020
21	65	35	0,041	44,045	1,0120
22	70	30	0,033	42,642	1,0000
23	75	25	0,022	41,520	1,2198
24	—	100	0,002	185,77	0,9819

Tabelle 8 umfaßt die Ergebnisse.

Tabelle 8 (nach dem Versuch).

Probe	Wassergehalt %	Säurezahl	Eisen g	Eisenverlust g	Eisenverl. %
19	0,007	—	1,3850	—	—
20	0,007	48,210	0,9971	0,0049	0,4
21	0,006	45,105	1,0094	0,0026	0,25
22	0,005	43,218	0,9974	0,0031	0,31
23	0,005	42,200	1,2170	0,0028	0,23
24	0,000	190,81	0,9616	0,0203	2,06

Die Ergebnisse waren noch überraschender als bei den vorherigen. Es gelang, in reinem Harz über 2 % Eisen in Lösung zu bringen und die Säurezahl zu erhöhen, welches eine Veränderung des Harzes bedeutet. Um diese Tatsache zu kontrollieren, wurde eine weitere Probe Harz mit Eisen angesetzt und über 700 Stunden bei 100° geschüttelt.

Kontrollversuchsreihe.

Tabelle 9.

Probe	Harz %	Säurezahl	Eisen	Eisen nachher	Eisenverlust g	Eisenverl. %
25	100	185,78	1,5262	1,4942	0,0320	2,09

Die gefundenen Zahlen bestätigen die vorherigen Ergebnisse. Auffallend ist dabei, daß die Verluste trotz längerem Schütteln nicht wesentlich stiegen, vielmehr scheint ein Gleichgewicht zwischen Harz und Eisen entstanden zu sein. Die Säurezahl stieg auch wesentlich, eine Folge der Polymerisation des Harzes. Ob sich eine wahre Lösung gebildet hat, in Form von harzsaurem Eisen oder in Form von essigsaurem Eisen — da das Harz stets geringe Mengen Essigsäure enthält — ist schwer zu entscheiden oder kann zurzeit noch nicht einwandfrei mitgeteilt werden. Jedenfalls kommt eine mechanische Reibung — wie schon oben erwähnt — nicht in Frage. Man könnte die Ergebnisse dahin zusammenfassen, daß eine Verschlechterung des Öles stets durch Metallkatalyse verursacht wird, welche wiederum durch eine Auflösung des Metalles im Harz erwirkt wird. Warum die aufgelösten Metallmengen in Masse mit verschiedenem Harzgehalt fast alle gleich sind — mit Ausnahme von Eisen, wo gewisse Gesetzmäßigkeiten zu erkennen sind — ist auch noch eine weitere Frage. Blei und Kupfer sind elektropositiver als Eisen, folglich ist es leicht möglich, daß die Auflösungsgeschwindigkeit und Menge durch die elektrolytische Spannungsreihe bestimmt ist.

Das Wasser ist als ein Oxydationsmittel anzusehen, welches fähig ist, allein schon die Verschlechterung einzuleiten. Wie weit andere Metalle von Harz-Öl-Gemischen angegriffen werden, soll noch weiter untersucht werden, ebenso die Frage, ob die Auflösung ionentheoretisch zu erklären ist.

Nachtrag.

Beim Lesen der Korrekturen der obigen Arbeit, erschien in dieser Zeitschrift¹⁾ eine sehr bemerkenswerte Abhandlung von Stäger über Isolieröle. Er behandelt ausführlich die Oxydationserscheinungen, die die elektrische Festigkeit der Isolieröle vermindern. Es wird eine Dauerprobe vorgeschlagen, da die bekannten Prüfungs-vorschriften meistens versagen. Vielleicht könnte die obige Arbeit als ein Beitrag zur Kenntnis bei der Beurteilung der Isolieröle dienen. [A. 37.]

Behandlung von sogenannten „Rush cases“

Von Dr. W. WESSEL, holl. Patentanwalt, Arnhem.
(Eingeg. 24. März 1926.)

Mit regem Interesse werden viele Erfinder und Patentanwälte von den interessanten Mitteilungen von Patentanwalt Dr. A. Mestern in der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ 1926 (5) Seite 151 ff. Kenntnis genommen haben. Ich erlaube mir jedoch eine kleine Bemerkung, da m. E. auf Seite 153 ein kleiner Irrtum unterlaufen ist. An genannter Stelle heißt es:

Während der vorzeitige Druck der im englischen Sinne bekannt gemachten (published) Anmeldung offensichtlich die Erteilung eines gültigen amerikanischen Patentes verhindert, ist dies bei einer deutschen veröffentlichten Anmeldung (laid open to public inspection) nicht der Fall.

Obschon ich bereits der Meinung war, daß nur erteilte Patente und nicht gedruckte Patente oder nicht gedruckte Patentanmeldungen bei nach zwölf Monaten nach der ersten Anmeldung in Amerika eingereichten Anmeldungen in Betracht kamen, habe ich bei einem bekannten amerikanischen Patentanwalt nähere Auskunft eingeholt. Aus dieser geht hervor, daß Dr. K. Michaelis in „Praktisches Handbuch des amerikanischen Patentrechts“ Seiten 94—95 die Sachlage richtig umschreibt:

¹⁾ Z. ang. Ch. 39, 308 [1926].

.... wer mehr als ein Jahr nach der Anmeldung von Patenten im Ausland verstreichen läßt, bevor er in Amerika anmeldet, kann hier ein Patent nur noch erhalten, wenn keine der vor mehr als einem Jahr eingereichten Anmeldungen bereits zum Patent gediehen ist.

Nicht die Bekanntmachung der Erfindung in irgend einer Druckschrift, sondern die wirkliche Erteilung des Patentes darf nicht vor der Erteilung (issue) des amerikanischen Patentes stattfinden.

Der amerikanische Patentanwalt schrieb mir:

The printing of the specification in England does not in any way affect the status of the U.S. case The English case does not become a patent until the sealing is effected, and so long as the U.S. patent issues before the date of sealing of the corresponding British Patent, the U.S. case is perfectly valid.

Auch in Holland werden die Anmeldungen bereits bei Auslegung gedruckt, doch die Erteilung findet, falls keine Einsprüche erhoben werden, erst vier Monate nach Bekanntmachung statt. Auch die gedruckten holländischen Anmeldungen sind an sich dem amerikanischen Patente nicht patenthindernd, falls die Erteilung des holländischen Patentes nur nicht vor „issuance“ des amerikanischen stattfindet.

Übrigens schließe ich mich dem Schlußsatze, daß es sich empfiehlt, wenn möglich auf eine Anwendung der Rule 63 f ganz zu verzichten, völlig an. [A. 62.]

Über chinesisches Holzöl.

Entgegnung an Herrn Ad. Grün, Schreckenstein.

Von W. NAGEL und J. GRÜSS.

(Eingeg. 20. März 1926.)

Zu den Ausführungen des Herrn A. d. Grün¹⁾ ist sachlich folgendes zu bemerken.

In unserer Arbeit schrieben wir, daß es nicht angängig sei, im Hinblick auf das Gerinnen des Holzöls die Abscheidung von Eläostearinsäureglycerid und das Festwerden durch Erhitzen zu trennen — weil nämlich, wie bekannt, das α -Glycerid in die β -Form übergeht, diese noch unterhalb der Gerinnungstemperatur schmilzt und sich polymerisiert.

Wir schrieben ferner, daß es nicht richtig sein könne, festgewordenes Holzöl ohne weiteres als Polymerisationsprodukt zu bezeichnen — weil es nämlich auch als Aggregationsprodukt aufgefaßt werden kann.

Wir legten unserer Untersuchung die bisher gültige Formel der Eläostearinsäure zugrunde — weil sie nämlich bisher als einwandfrei galt. Sie stützt sich auf den Ozonidabbau durch Majima und v. Schapirger. Die Methode galt bisher als der exakte Nachweis für die Lage von Doppelbindungen. Die Gründe von Boeseken und Ravenswaa y haben ihre Berechtigung, aber die bisherigen nicht minder. Selbst wenn man die Formel der Eläostearinsäure ändert, bleibt das Holzölproblem davon unberührt. Es heißt präzise gefaßt: Wie erklärt es sich, daß das flüssige Polymerisat ohne Veränderung seines Sättigungscharakters durch Erhitzen oder die Einwirkung chemischer Agentien reversibel in festen Zustand übergeführt werden kann. [A. 63].

Erwiderung auf die Entgegnung der Herren Dr. Nagel und Dr. Grüss.

Von AD. GRÜN.

(Eingeg. 25. März 1926.)

1. Die Konstitution einer ungesättigten Säure wird, abgesehen von der Struktur der Kohlenstoffkette, charakterisiert durch Zahl und Lage der Doppelbindungen.

2. Im vorliegenden Falle handelt es sich vor allem um die Zahl der Doppelbindungen, nämlich darum, ob die Eläostearinsäuren zwei oder drei Doppelbindungen enthalten.

¹⁾ Z. ang. Ch. 39, 381 [1926].