

Während bei 23 der 30 Verbindungsgruppen mehr als die Hälfte der Verbindungen und bei 7 Klassen sämtliche Verbindungen nach dem einfachsten Molekularverhältnis 1:1 zusammengesetzt sind, kommt dieses dagegen in Gruppe Nr. 12 überhaupt nicht vor und tritt auch in Gruppe Nr. 11 stark zurück. Die Molekülverbindungen dieser Gruppen weisen zumeist die Zusammensetzung 1:2 auf, und bei Nr. 12 wurden die interessanteren Verbindungen: 1 Triphenylcarbinol: 6- $\alpha$ -Naphthylamin und 6 Trimethylcarbinol: 1- $\alpha$ -Naphthylamin<sup>9)</sup> beobachtet.

Bei sämtlichen Verbindungsklassen — außer Gruppe 26 — ist bei weitem die Mehrzahl aller Verbindungen nach den Molekularverhältnissen 1:1 und 1:2 zusammengesetzt.

Aus den statistischen Berechnungen ergibt sich also die überraschende Tatsache, daß rein organische Molekülverbindungen vorwiegend (zu über 90%) nach den Molekularverhältnissen 1:1 und 1:2 zusammengesetzt sind, während alle anderen Verbindungsverhältnisse zurücktreten.

Diese Betrachtungen beziehen sich auf den kristallisierten Zustand. Will man auf Grund der beobachteten Tatsachen den Aufbau organischer Molekülverbindungen erklären, so muß man von ihrem Kristallaufbau ausgehen. Für diesen sind theoretisch zwei Möglichkeiten denkbar. Entweder sind die Gitterpunkte jeweils mit der geschlossenen Molekülverbindung besetzt, oder es finden sich in den Gitterpunkten die einzelnen Komponenten der Molekülverbindung. Nach Pfeiffer<sup>10)</sup> erklärt letztere Annahme in einfachster Weise das Vorherrschen der einfachen Verbindungsverhältnisse 1:1 und 1:2. Der Kristall einer Molekülverbindung  $A_1B_1$  bestände dann aus den Aufbauelementen  $\{AB_6\}$   $\{BA_6\}$  oder  $\{AB_8\}$   $\{BA_8\}$  oder  $\{AB_{12}\}$   $\{BA_{12}\}$ , je nachdem ob eine oktaedrische, eine kubische oder eine kubooktaedrische Gruppierung vorliegt. Für das Molekularverhältnis  $A_1B_2$  wäre z. B. die Anordnung denkbar  $\{AB_8\}$   $\{BA_4\}$ , für eine Molekülverbindung  $A_2B_3$  kämen die Aufbauelemente  $\{AB_{12}\}$   $\{BA_8\}$  in Betracht.

Um so größeres Interesse besitzen die selten beobachteten Molekülverbindungen komplizierterer Zusammensetzung. In ihnen dürfen wir wohl echte Komplexverbindungen organischer Moleküle vermuten, in denen die Gitterpunkte durch die geschlossenen Molekülverbindungen besetzt sind. Den Kristallaufbau einer derartigen Verbindung können wir z. B. folgendermaßen formulieren:  $[AB_6]$   $[AB_6]_8$ , indem jeder Komplex  $[AB_6]$ , von analogem Bau wie etwa  $[Ni(NH_3)_6]$ , einen Gitterpunkt einnimmt und symmetrisch von 8 anderen Komplexen  $[AB_6]$  umgeben ist.

Wir teilen also — unter Voraussetzung der Richtigkeit der Pfeifferschen Annahme — die rein organischen Molekülverbindungen in zwei prinzipiell voneinander verschiedene Klassen ein:

1. „Molekülverbindungen erster Art“, deren Kristall einen analogen Aufbau besitzt, wie der gewisser Verbindungen erster Ordnung<sup>11)</sup>, indem die Gitterpunkte von einzelnen Molekülen, also „Verbindungen erster Ordnung“, besetzt sind, und
2. „Molekülverbindungen höherer Art“, die ähnlich den anorganischen Komplexverbindungen aufgebaut sind, indem die Gitterpunkte des Kri-

<sup>9)</sup> R. Kremann und O. Wlk, Monatsh. 40, 213, 244 [1919].

<sup>10)</sup> P. Pfeiffer, Z. anorg. Ch. 112, 96 [1920].

<sup>11)</sup> Das sind alle Stoffe mit Molekülgitter-Struktur, wozu die Mehrzahl sämtlicher organischer Verbindungen gehört.

stalls von bestimmten Komplexen mehrerer Moleküle, also von „Verbindungen höherer Ordnung“, eingenommen werden.

Zu den „Molekülverbindungen höherer Art“ gehören nach unseren Untersuchungen die von Wieland und Sorgé<sup>12)</sup> entdeckten „Choleinsäuren“<sup>13)</sup>, bei denen typische Koordinationszentren und die Koordinationszahlen 4, 6 und 8 auftreten. Darüber wird in Kürze ausführlich berichtet werden<sup>14)</sup>.

In welche Klasse die einfach zusammengesetzten Molekülverbindungen einzuordnen sind, muß von Fall zu Fall durch das Experiment (Röntgen-Kristallanalyse) entschieden werden, da sehr wohl auch „Molekülverbindungen höherer Art“ der Molekularzusammensetzung 1:1, 1:2 usw. denkbar sind<sup>15)</sup>. [A. 61.]

## Zur Polymerisation des Holzöles.

Von Dr. HANS WOLFF, Berlin.

(Eingeg. 18. April 1926.)

Die Frage nach dem Reaktionsverlauf beim Erhitzen von Holzöl ist seit einiger Zeit Gegenstand eifriger Bearbeitung. Eine Einigung der verschiedenen Meinungen ist noch nicht erfolgt. Es mögen hier die Ergebnisse einiger Versuche kurz geschildert werden, die zwar nicht die Vorgänge beim Erhitzen betreffen, aber dennoch wohl bei der Aufstellung von Hypothesen über die Vorgänge beim Erhitzen nicht ganz außer acht gelassen werden können, da sie in nahem Zusammenhange mit diesen stehen dürften.

Eine kurze Übersicht über die Entwicklung der Ansichten über die Vorgänge bei der sogenannten Polymerisation des Holzöls erscheint zum Verständnis des folgenden notwendig:

Die erste Theorie stellte Kronstein<sup>1)</sup> auf, der annahm, daß eine von ihm als „mesomorph“ bezeichnete zweiphasige Polymerisation stattfindet. Erste Phase: Bildung eines Dimeren. Zweite Phase: Plötzliche Vereinigung des Dimeren mit noch vorhandenen Monomeren zum Polymeren. Die Holzölgeleatine sollte das unlösliche Polymere darstellen.

Diese wenig durch Versuche gestützte Theorie mußte aufgegeben werden, als ich nachwies, daß die Holzölgeleatine nicht unlöslich ist, sondern bedeutende Mengen an löslichen Bestandteilen enthielt und auch unverändertes Holzöl<sup>2)</sup>. Ferner fand ich, daß der in Benzol unlösliche Teil des eben gelatinisierten Holzöls noch in Leinöl gelöst werden kann, und daß dieses Gemisch beim Erkalten gelatinös erstarrt. Auch eine geringe Spaltung der Fettsäuren des Holzöls konnte ich nachweisen, da bei partieller Verseifung unter andern Fettsäuren von niedrige-

<sup>1)</sup> H. Wieland u. H. Sorgé, Z. physiol. Ch. 97, 1 [1916].

<sup>2)</sup> In diese Klasse organischer Molekülverbindungen gehören auch die Ammoniumsalzverbindungen des Thioharnstoffs, in denen Komplexe von Ammoniumradikalen und Thioharnstoff anzunehmen sind, vgl. P. Pfeiffer, „Organische Molekülverbindungen“, 131 [1922].

<sup>3)</sup> Vgl. die bisherigen Mitteilungen von H. Rheinboldt, Z. ang. Ch. 37, 834 [1924]. — Sitz.-Ber. der Naturw. Abteilung der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn, für 1924, 13—21 [1925].

<sup>4)</sup> Nach der Untersuchung von H. Mark, B. 57, 1820 [1924], C. 1925, I, 12, ist z. B. die monokline Modifikation des Tetrabromkohlenstoffs als „Homogene Molekülverbindung höherer Art“  $[(CBr_4)_2]$  zu bezeichnen; zu den „Heterogenen Molekülverbindungen höherer Art“ rechnen wir die Verbindungen [Desoxycholsäure,  $CH_3COOH$ ] und [Desoxycholsäure,  $(C_2H_5COOH)$ ].

<sup>5)</sup> Kronstein, B. 35, 4150 [1902].

<sup>6)</sup> H. Wolff, Farben-Ztg. 1912/1913, 1141.

rem Molekulargewicht gefunden wurden, als das Holzöl ursprünglich enthält.

Ich legte meinen Standpunkt dahin fest, daß das Holzöl beim Erhitzen nicht im eigentlichen Sinne polymerisiere, sondern daß eine noch unbekannte Reaktion eintrete und daß das Reaktionsprodukt mit dem unveränderten Öl ein kolloidales System bilde und, bei genügender Anreicherung an disperser Phase, ein Gel.

Fahrion<sup>3)</sup> schloß sich dieser Ansicht an, hielt aber die chemische Reaktion für eine Polymerisation, und die zur Bildung niedriger molekularer Fettsäuren führende Spaltung für eine unwesentliche Nebenreaktion.

Sehr anschaulich waren die Versuche von Schumann<sup>4)</sup>, der durch Erhitzen von Holzöl mit reichlichen Mengen von Naphthalin ein Produkt erhielt, das noch ölig war und eine in Petroläther unlösliche, aber in Benzol noch lösliche Substanz enthielt, die, auf 200° erhitzt, sofort erstarrte. In dieser Substanz sieht Schumann das Dimere, das beim Erhitzen ohne Erhöhung des Molekulargewichtes durch Komplexbildung fest werde. Diese letztere wäre also nichts anderes, als der von mir zuerst betonte kolloidchemische Vorgang.

Morell<sup>5)</sup> stellte durch Acetonbehandlung von bis zur Dickflüssigkeit erhitztem Holzöl fest, daß ein Teil dieses Reaktionsproduktes in Aceton noch löslich, ein anderer unlöslich ist. Der lösliche Teil soll das Dimere sein. Morell erwähnt ferner zuerst die Möglichkeit einer Umesterung der Holzölglyceride.

Fahrion<sup>6)</sup> stimmt mit Schumann (a. a. O.) dann in der Auffassung des in Benzol löslichen, aber in Petroläther unlöslichen Teils als Dimeres überein, erkennt aber an, daß die weitere Veränderung, die Komplexbildung, nichts anderes ist, als die von mir als Kolloidreaktion gekennzeichnete Phase des Prozesses.

Einen höchst wertvollen Beitrag lieferte dann Marcusson<sup>7)</sup>, der die Bildung von acetonunlöslichen Anteilen beim Verdicken bestätigte. Ferner bestätigte Marcusson auch wieder das schnelle Festwerden des acetonunlöslichen Anteiles, das er ebenfalls für einen Kolloidvorgang hält, für den Übergang von der Solform in die Gelform. Das acetonunlösliche Produkt wird von ihm nach Jodzahl und Molekulargewicht als dimeres Glycerid bezeichnet.

Einen weiteren Beitrag konnte ich dann mit Cohen liefern<sup>8)</sup>, indem wir zeigten, daß die Abnahme der Jodzahl beim Erhitzen des Holzöles sehr rasch verläuft, und zwar zunächst ohne allzu erhebliche Steigerung der Viscosität des Öles. Die Abnahme der Jodzahl wird dann sehr gering und verschwindet nahezu, wenn die rapide Steigerung der Viscosität erst beginnt. Daraus schlossen wir, daß die Verdickung des Öles nicht eine chemische Reaktion sein könne, sondern eine rein kolloidale Reaktion darstelle, und daß die chemische Reaktion, die erste Phase des Prozesses, ohne übermäßige Änderung der physikalischen Eigenschaften verläuft. Bei Bestimmungen des Molekulargewichtes der Fettsäuren aus verdicktem Holzöl fanden wir bei Anwendung der Methode von Rast aber nur die Werte, wie sie sich für das Monomere berechnen.

Dieser Befund konnte bisher nicht bestätigt werden<sup>9)</sup>. Eine mögliche Erklärung für diese Unstimmig-

keit soll am Schlusse gegeben werden. Eine bestimmte Erklärung für die von uns gefundenen monomeren Molekulargewichte gab ich nicht. Nur auf eine der denkbaren Erklärungen machte ich aufmerksam, daß man sich den gesamten Reaktionskomplex als Kolloidreaktion vorstellen könne, und daß die Abnahme der Jodzahl nicht unbedingt chemisch erklärt zu werden braucht, wie ja auch Harries und Nagel<sup>10)</sup> für den Schellack feststellen konnten, daß dessen Verseifbarkeit durch rein kolloide Veränderung aufgehoben wurde.

Von diesem Gedanken — lediglich als Arbeitshypothese — ausgehend, versuchte ich nun, die durch Erhitzen des Holzöles erreichte Verdickung auf anderem Wege durchzuführen. Ich griff dabei auf die von Marcusson<sup>7)</sup> gefundene Erscheinung zurück, daß Holzöl in Benzol gelöst durch Eisenchlorid fest wird. Marcusson hält diese Reaktion für eine Kondensation des Öles mit dem Kohlenwasserstoff. In der Meinung, daß hier eine Kolloidreaktion vorliegt, wandte ich kein Lösungsmittel an und verrührte Holzöl mit geringen Mengen wässriger Eisenchloridlösung. Dabei wurde das Öl viscoser, um schließlich in der typischen Weise zu gelatinieren. Weitere Versuche (teilweise in Gemeinschaft mit Cohen) zeigten, daß bei Zugabe äußerst geringer Mengen von Salzsäure die Verdickung und Gelatinierung wesentlich beschleunigt wurde. Dadurch kamen wir auf den Gedanken, daß auch Salzsäure allein den gleichen Prozeß hervorrufen könnte. Dies bestätigte sich denn auch. Die Arbeiten sind zum Teil vor mehr als einem Jahre ausgeführt und aus gewissen Gründen bisher nicht veröffentlicht worden. Inzwischen haben Nagel und Grueß<sup>11)</sup> ähnliche Beobachtungen publiziert. Allerdings verwenden sie ätherische Salzsäure und geben weder Jodzahl- noch Viscositätskurven an.

#### Versuchsanordnung:

Ungefähr 300 g Holzöl wurden mit 0,5—1,5 ccm Salzsäure ( $d = 1,125$ ) versetzt und mit einer Turbine gerührt. Die Raumtemperatur betrug bei den verschiedenen Versuchen zwischen 18° und 35°. Die Gelatinierungszeit war sehr wechselnd und konnte nicht in Beziehung zu der Menge der Salzsäure gebracht werden. Dagegen kürzte Erhöhung der Temperatur die Zeit bis zur Gelatinierung wesentlich ab.

Die folgenden Ergebnisse wurden bei drei Versuchen gefunden, die bei 30° ausgeführt wurden bei einem Zusatz von 0,2 % Chlorwasserstoff. Die Bedingungen waren, soweit ersichtlich, ganz gleich. Trotzdem waren die Gelatinierungszeiten verschieden (zwischen 8 und 22 Stunden). Auch Nagel und Grueß geben die Schwierigkeiten bei der Reproduktion ihrer Salzsäureversuche an.

Von Zeit zu Zeit wurden Proben genommen und auf Jodzahl und Viscosität geprüft. Die Bestimmung der Jodzahl geschah nach der Methode von Wijss, bei genau einer Stunde Einwirkung der Jodlösung. Gelegentlich wurden Kontrollen nach der Methode von Margoschies vorgenommen. Die Übereinstimmung war durchweg gut (bei Werten über 150 lag die Wijssche Jodzahl 4—5 Einheiten höher, wie sie ja auch höher als die Hübzahl ist).

Die Viscosität wurde mit einem Kugelfallviscosimeter nach Wolff-Irineu bestimmt. Die Fallzeit im rohen Holzöl (6,5 Sek.) wurde als Einheit gewählt. Das Holzöl hatte eine Viscosität von 32,2 Englergraden bei 20°.

Zum Vergleich wurde ein Erhitzungsversuch des gleichen Holzöles ausgeführt (Temperatur 200°). Zur

<sup>3)</sup> Fahrion, Farben-Ztg. 1912/1913, 2419.

<sup>4)</sup> Schumann, I. Ind. and ang. Chem. 1916, 5.

<sup>5)</sup> Morell, J. Soc. Chem. Ind. 1915, 140.

<sup>6)</sup> Fahrion, Farben-Ztg. 1914/1915, 799.

<sup>7)</sup> Marcusson, Z. ang. Ch. 33, 281, 284 [1920].

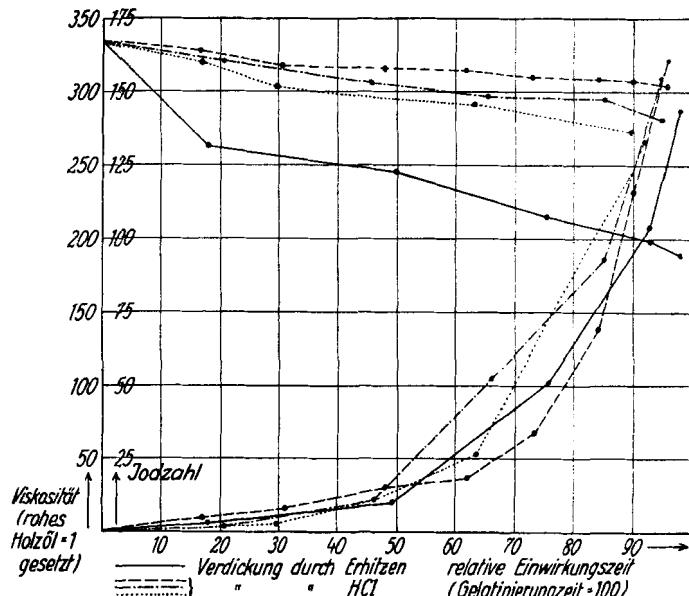
<sup>8)</sup> H. Wolff, Z. ang. Ch. 37, 729 [1924].

<sup>9)</sup> Grün und Wittka, Ztschr. dtsch. Öl- u. Fettind. 1924, 375; Marcusson, Z. ang. Ch. 38, 780 [1925].

<sup>10)</sup> Harries und Nagel, Kolloidztschr. 1923, 247.

<sup>11)</sup> Nagel und Grueß, Z. ang. Ch. 39, 10 [1926].

Darstellung der Ergebnisse sind in der folgenden Kurve die Zeiten auf der Abszisse abgetragen, aber nicht in absolutem Maße, sondern als Prozente der bei allen Versuchen gleich 100 gesetzten Gelatinierungszeit. Dadurch fallen Anfang und Ende der Viscositätskurven zusammen und der Verlauf der Kurven kann unmittelbar verglichen werden.



Man sieht, daß die Verdickung bei den Versuchen mit Salzsäure und beim Erhitzen ganz gleichartig verläuft. Die Kurven haben alle die typische „Kolloidform“. Beim Erhitzungsversuch ist die Abnahme der Jodzahl wieder, wie bei meinen früheren Versuchen, anfangs ganz bedeutend größer als später, wenn auch die Abnahme zu späteren Stadien des Erhitzen diesmal noch recht merklich ist.

Bei den Salzsäureversuchen ist die Abnahme der Jodzahl aber äußerst gering, in einem Falle (gestrichelte Linie) kann man die Jodzahl als nahezu konstant ansehen. Es ist hierdurch erwiesen, daß es möglich ist, das Holzöl zu verdicken, und zwar in demselben Verlaufe wie beim Erhitzen, ohne daß eine Polymerisation in merklichem Grade eintritt, die ja auf alle Fälle eine bedeutende Abnahme der Jodzahl hervorrufen müßte.

Die Verdickung kann also nicht die Folge der Polymerisation sein, wenn man auch zugeben wird, daß die größte Wahrscheinlichkeit besteht, daß bei eintretender Polymerisation die Bedingungen einer Koagulation günstig sein werden.

Daß eine chemische Veränderung des Holzöles durch die geringe Menge Salzsäure bei der niedrigen Temperatur eintritt, ist, glaube ich, nicht sehr wahrscheinlich. Möglich wäre allerdings sowohl eine Umesterung, als auch eine Umwandlung der  $\alpha$ -Eläostearinsäure in die  $\beta$ -Form. Daß aber diese Umwandlung die Verdickung herbeiführt, möchte ich ablehnen. Die Bildung von  $\beta$ -Eläostearinsäureglycerid verläuft nicht unter allmählicher Verdickung bis zur Gelatinierung, sondern unter kristallinischer Ausscheidung des Reaktionsproduktes. Es ist mir auch bisher nicht gelungen,  $\beta$ -Eläostearinsäure in irgendwie nennenswerten Mengen aus dem mit HCl behandelten Öl zu gewinnen. Diese Versuche sind aber noch nicht ganz abgeschlossen. Jedenfalls aber waren schon die ersten Fraktionen der Fettsäuren nach dem Schmelzpunkt  $\alpha$ -Eläostearinsäure.

Gemeinsam ist also den Vorgängen beim Erhitzen und beim Koagulieren des Holzöles durch Salzsäure die Viscositätsänderung, während ein Gegensatz zwischen

den Änderungen der Jodzahlen besteht. Unter Hinblick auf die von Nagel und Grueß (a. a. O.) gefundene Tatsache, daß unter gewissen Bedingungen durch Salzsäure eine Verflüssigung der Holzölgelatine stattfindet, besteht wohl die größte Wahrscheinlichkeit, daß die Veränderung durch Salzsäure ein rein kolloidchemischer Vorgang ist. Bei der Hitzekoagulation möchte ich dies nicht annehmen. Ausdrücklich möchte ich sagen, daß ich dies immer nur als eine der zu berücksichtigenden Möglichkeiten angegeben habe. Ich habe unter anderm ja auch darauf hingewiesen, daß selbst eine in kleinstem Ausmaße stattfindende Polymerisation die bedeutenden kolloidchemischen Veränderungen bereits bewirken könnte. Es ist aber keineswegs als gänzlich ausgeschlossen zu bezeichnen, daß unter verschiedenen Bedingungen (Salzsäurewirkung und Erhitzen) die Aggregation einmal zu einer Anordnung der Polyonen, um mich des Zsigmondyischen Ausdrucks zu bedienen, führen kann, bei der keine räumliche Behinderung der Reaktionsfähigkeit der Doppelbindungen stattfindet und ein andermal eine solche Zusammenlagerung der Mononen stattfindet, daß die Reaktionsfähigkeit aufgehoben wird, wie es beim Schellack der Fall ist (s. o.).

Auf keinen Fall ist das Maß der physikalischen Veränderung abhängig von der Menge der Reaktionsprodukte. Der Grad der Dispersion eines Reaktionsproduktes ist bei den Kolloiden viel wirkungsvoller als die Menge der dispersen Phase.

Eine ganz neue Beleuchtung erfährt das Problem aber meiner Ansicht nach durch die Versuche von Bauer<sup>12)</sup>. Dieser stellt fest, daß beim Erhitzen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Eläostearinsäure sich

1. flüchtige Produkte in der immerhin erheblichen Menge von etwa 6–8% bilden,
2. neutrale verseifbare Stoffe bilden,
3. die Verseifungszahl steigt, sich also Säuren von geringerem Molekulargewicht bilden.

Beim Erhitzen von Holzöl steigt zwar die Säurezahl nicht, doch hatte schon Kitt<sup>13)</sup> behauptet, daß dennoch eine Spaltung eintrete, die nur durch Anhydridbildung u. dgl. nicht durch Erhöhung der Säurezahl zum Ausdruck käme. Auf diese Möglichkeit habe ich dann später nochmals hingewiesen<sup>8)</sup>. Nimmt man dies an, so würde sich Bauers an reinen Eläostearinsäuren gemachter Befund sehr gut damit decken, daß ich bei der Holzölerhitzung die Bildung geringer Mengen Fettsäuren von der Säurezahl 351,6 und 395 bei einer Jodzahl von 19,8 und 11,5 feststellte<sup>2)</sup>.

Diese Befunde Bauers, wenn sie auch nicht das Glycerid, sondern die freien Säuren betreffen, sollten doch gegen die Auffassung des ganzen Prozesses als einer einheitlichen Reaktion bedenklich machen. Die bei Kolloiden schon an und für sich sehr wenig maßgeblichen Molekulargewichtsbestimmungen werden als Beweismittel damit ganz hinfällig.

Die verschiedenen und zum Teil scheinbar widersprechenden Befunde kann man vielleicht am besten durch folgende Auffassung in einen gewissen Einklang bringen:

Beim Erhitzen von Holzöl (oder trocknenden Ölen allgemein) gehen eine Reihe von chemischen Reaktionen vor sich, darunter auch Polymerisation. Gleichzeitig, aber im wesentlichen unabhängig von diesen eine Dispersionsänderung, die durch die Reaktionsprodukte je nachdem gehemmt oder gefördert werden kann. Der Zustand des Systems wird dabei weniger durch die

<sup>12)</sup> Bauer, Chem. Umschau 1926, 53.

<sup>13)</sup> M. Kitt, Chem. Revue 1905, 241.

Menge der Reaktionsprodukte beeinflußt werden, als durch den Grad der Dispersionsänderung. Er wird davon abhängen, ob bei den jeweiligen Bedingungen die chemische Reaktion oder die Kolloidreaktion schneller verläuft. Gleiche Viscosität bedingt noch nicht gleiche Zusammensetzung. Bei Salzsäurewirkung wird man eine schnelle Kolloidreaktion annehmen dürfen, während bei der Erhitzung die relative Beschleunigung des chemischen Prozesses oder der chemischen Prozesse nicht unwahrscheinlich ist.

Letzten Endes möchte ich auch heute noch sagen, daß die chemischen Reaktionen noch nicht geklärt sind und daß die Verdickung nicht die unmittelbare Folge derselben ist.

#### Zusammenfassung:

Daß die von mir erstmalig ausgesprochene Auffassung der Verdickung des Holzöles durch Erhitzen als Kolloidreaktion heute allgemein zugegeben wird, wird durch Aufzählung der wichtigsten Arbeiten gezeigt. Der von mir früher als noch unbekannt bezeichnete chemische Teil der Veränderung wird von den meisten als Polymerisation bezeichnet, daneben sollen auch Umesterungen, Umänderung der  $\alpha$ -Eläostearinsäure in die  $\beta$ -Form und auch Molekülspaltungen verlaufen. Es wird gezeigt, daß durch Behandlung mit äußerst geringen Mengen wässriger Salzsäure die gleiche physikalische Veränderung des Holzöles vor sich geht, wie sie beim Erhitzen eintritt, daß dabei aber die Abnahme der Jodzahl nur ganz gering ist. Damit wird der Standpunkt, daß die Verdickung ein reiner Kolloidvorgang ist, gestützt, um so mehr als Nagel und Grueß auch eine Verflüssigung der Holzölgelatine durch Salzsäure bewirken konnten (Analogien in der koagulierenden Wirkung kleiner Mengen Säuren und der peptisierenden größerer sind ja zahlreich vorhanden).

Die verschiedenen Ergebnisse bei der Untersuchung von erhitztem Holzöl lassen sich am besten durch die Annahme erklären, daß chemische Umänderung und Kolloidreaktion unabhängig voneinander verlaufen, und die Menge an chemischen Reaktionsprodukten davon abhängt, ob durch die jeweilige Einwirkung der chemische oder der Kolloidprozeß schneller verläuft. Der chemische Prozeß dürfte kein einheitlicher sein, sondern ein Komplex von Polymerisation, Spaltung, Umesterung und Konfigurationsänderung des Eläostearinsäureglycerids. Der Zustand des ganzen Komplexes wird aber weniger von der Menge an Reaktionsprodukten, als von deren Dispersionsgrad abhängen.

[A. 87.]

## Die Temperatur des aus einer Lösung entwickelten Dampfes.

Von DR. E. REISSMANN, Dessau.

(Eingeg. 29. April 1926.)

Zu den Einwendungen von Ziv.-Ing. B. Block in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> möchte ich entgegnen:

In den von mir mitgeteilten Versuchen<sup>2)</sup> SR 1 bis SR 10 wurde wegen der von Prof. Dr. Schreber erhobenen Einwendungen die Apparatur schrittweise verbessert. Den endgültigen Versuch stellt somit nur SR 10 dar. Es ist somit falsch, wenn Block die Versuche SR 8 und 9 zu seinen Einwendungen gegen das Endresultat benutzt. Ich wies auf S. 1042 ausdrücklich darauf hin, daß die Differenz von 0,7° in Versuch SR 8 sich erklärt aus einer Abkühlung des Dampfes in der oberen Hälfte der Siedeblase, die nicht mit Lösung erfüllt ist. Als dieser

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 39, 376 [1926].

<sup>2)</sup> Z. ang. Ch. 38, 1040 [1925].

Fehler im Versuch SR 10 abgestellt war, ergaben die Messungen:

Öl	Lösung	Dampf
126,2	126,5	126,3 °
126,3	126,3	126,3 °
126,3	126,2	126,2 °

Die Mittelwerte der letzten Viertelstunde:

126,28	126,36	126,26 °
--------	--------	----------

Übt man also eine Kritik, so steht nur die Zahl 126,26 ° zur Verfügung. Und wenn man will, kann man ja aus ihr den Beweis ziehen, daß der Dampf nicht 126,26 °, sondern — — 100 ° hat!

[A. 95.]

## Kolloidfilter.

Von L. ZAKARIAS, Staab bei Pilsen.

(Eingeg. 23. April 1926.)

Prof. Dr. Bechhold äußerte sich über mich in dieser Zeitschrift\*.

Demgegenüber antworte ich kurz:

1. Prof. Bechhold greift einen Geschäftsprospekt der Firma Zahradník in Prag über Polydyn-Filter an, nicht aber meine ihm gewiß nicht unbekannten Publikationen über Kolloidfiltration und Membrangesetze<sup>1)</sup>, um über mich unrichtige Angaben zu machen, womit ich eigentlich schon alles gesagt habe.

2. Ich kann auf Grund der mit Herrn Bechhold gepflogenen Korrespondenz vor jedem Forum den einwandfreien schriftlichen Beweis erbringen, daß ich selbst nach der Behauptung von Herrn Bechhold derjenige war, welcher Cellulosemembranen (aus Eisessigkolloidum usw.) auf porösen Porzellangeräten zu allerst in der für die Kolloidfiltration (oder die sog. Ultrafiltration) brauchbaren Form hergestellt habe. Die Bechhold-Königischen Geräte, welche übrigens durch die Schottischen Glasfilter, Zsigmondysches Membranfilter und Polydyn-Filter überholt sind, habe ich danach zuerst brauchbar gemacht. Prof. Bechhold möge in seiner Erwiderung den Lesern erklären, warum er in seiner Publikation über die Bechhold-Königischen Ultrafiltergeräte<sup>2)</sup> diese Tatsachen nicht anführt.

3. Im übrigen war in meinen Arbeiten über Kolloidfiltration diese technische Frage von untergeordneter Bedeutung, da ich hauptsächlich experimentelle Unterlagen für das Wesen der Kolloidfiltration geschaffen habe. Wer meine Arbeiten mit der Publikation des Herrn Bechhold diesbezüglich vergleicht, wird das Urteil über diese Angelegenheit ohne Herrn Bechhold und ohne mich fällen können. Auf die abfälligen persönlichen Bemerkungen des Herrn Bechhold gehe ich hier nicht ein, weil sie an der Tatsache nichts ändern.

[A. 98.]

## Erwiderung

von Prof. H. BECHHOLD, Frankfurt.

(Eingeg. 10. Juni 1926.)

Die von mir angegriffene Stelle lautet: „Herstellungs- vorschrift von Kolloidfiltern mit poröser und unglasierter Porzellanplatte stammte zuerst von L. Zakarias (Dermat. Ztschr., Aprilheft 1924). Sie wurde dann von Bechhold etwas modifiziert und vereinfacht“. — Durch diesen Satz wird beim Leser die Vorstellung erweckt, wie wenn ich der Nachahmer von Herrn Zakarias sei.

Daß Herr Zakarias nicht der Urheber der Anwendung von keramischen Massen für Ultrafiltergeräte ist, gibt er in zwar zweideutiger Form oben zu. Das Überziehen poröser Flächen mit Eisessigkolloidum für Zwecke der Ultrafiltration ist bekannt (Bechhold 1907, mit Kolloidum Wolfgang Ostwald 1918). — Daß die Bechhold-Königischen Ultrafiltergeräte erst durch Zakarias „im wesentlichen“ brauch-

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 39, 402 [1926].

<sup>2)</sup> Derm. Ztschr. Aprilheft 1924; Vortrag an der Hauptversammlung der Kolloidgesellschaft Sept. 1924; Kolloid.-Ztschr. 37, 1 [1925].

<sup>2)</sup> Z. ang. Ch. 29, 494 [1924].