

besitzt teilweise kolloiden Charakter und setzt sich daher nicht in Form eines festen Belags an den Wandungen des Gefäßes an; er bleibt vielmehr als feiner Schlamm im Wasser suspendiert oder sammelt sich in loser Form am Boden des Gefäßes an.

V. Zusammenfassung.

1. Der Zusatz von hydrophilen Kolloiden, besonders solcher, die eine Schutzwirkung auf unbeständige Sole ausüben, beeinflußt in starkem Maße den Verlauf der thermischen Enthärtung bicarbonathaltiger Wässer. Die zu den Versuchen herangezogenen Stoffe, wie Gelatine, Gummi arabicum, Agar-Agar, Dextrin, Tannin, machen ihre Schutzwirkung dahin geltend, daß sie je nach ihrer Natur die Bildung evtl. das Wachstum der Kristallisationskeime von Calciumcarbonat mehr oder weniger stark hemmen und so die Ausfällung desselben verzögern.

In allgemeinen wird zu Beginn des Versuchs die Abscheidung von Calciumcarbonat ganz unterdrückt; hat dieselbe jedoch einmal eingesetzt, dann schreitet sie verhältnismäßig schnell fort. Der Endwert wird bei wesentlich höheren Härten und nach Verlauf langerer Zeiträume erreicht als ohne Kolloidzusatz. Bei höheren Temperaturen ist die hemmende Wirkung der Kolloide naturgemäß geringer.

Von den einzelnen Kolloiden zeigt Gummi arabicum den schwächsten Einfluß, während Dextrin und noch mehr Gelatine und Agar die Ausfällung des Calciumcarbonats ganz beträchtlich verzögern.

2. Bei Bicarbonatlösungen ohne Zusatz von Kolloiden tritt unter Anwendung von erhöhtem Druck im Autoklaven der konstant bleibende Endpunkt der Enthärtung schon in dem Augenblick ein, wo die gewünschte Versuchstemperatur erreicht wird.

Der Einfluß der zugesetzten Schutzkolloide ist stark beeinträchtigt; die kolloidchemische Wirkung äußert sich jedoch noch darin, daß die ausgefällten Nieder-

schläge äußerst feinkörnig sind und sich nicht als fester Belag sondern als lockerer Schlamm absetzen.

Dagegen tritt eine chemische Wirkung einzelner dieser Stoffe oder ihrer Abbauprodukte in den Vordergrund.

a) Bei einem Gehalt von 0,8% Dextrin läßt sich im Autoklaven eine weitgehende Hydrolyse des Kolloids feststellen, dessen Abbauprodukte mit dem Ca-Ion dunkel gefärbte, wasserlösliche Verbindungen bilden, die 80 bis 85% des ursprünglichen CaO-Gehaltes an der Ausfällung verhindern. Die Entstehung von festem Kesselstein wird stark zurückgedrängt.

b) Bei Gelatine vollzieht sich bei erhöhtem Druck ein energischer Abbau, und die Bildung von wasserlöslichen Calciumverbindungen der Spaltungsprodukte nimmt im Lauf des vierstündigen Druckversuchs dauernd zu.

Beim Eindampfen der filtrierten Lösungen und Analysieren des Rückstandes zeigte sich nämlich, daß hier das Calcium nicht in Form des Carbonates vorliegt, da Kohlensäure gar nicht oder nur in Spuren, Ca²⁺ dagegen in beträchtlichen Mengen nachweisbar war.

c) Der Einfluß des Agar-Agars ist bei 10 Atm. bedeutend stärker als der der vorerwähnten Stoffe. Ein 0,2%iger Zusatz vermag die Gesamtmenge des Calciums in wasserlösliche Verbindungen überzuführen; ebenso wie bei Gelatine ist hier Carbonat nicht mehr anwesend.

d) Das Tannin geht in seiner Wirkung in dieser Richtung am weitesten, bei einem Druck von 10 Atm. vermag schon ein Zusatz von 0,1% die Ausfällung des Calciumcarbonats vollständig zu unterdrücken. Auch hier liegt eine chemische Umsetzung der Abbauprodukte mit Calciumcarbonat vor.

Bei einer praktischen Anwendung der genannten Kolloide ist als erschwerendes Moment die Verunreinigung des Kesselwassers durch die Abbauprodukte dieser Stoffe in Betracht zu ziehen.

[A. 44.]

Neuere Ansichten über die Vorgänge bei der Trocknung fetter Öle.

Von Prof. JOHANNES SCHEIBER.

Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

(Eingeg. 24. Oktober 1927.)

Die übliche Auffassung des Trockenprozesses bei fetten Ölen geht dahin, daß die ursprünglich praktisch homogenen flüssigen Produkte infolge primär einsetzender chemischer Reaktion Veränderungen erfahren, in deren Verlauf sie mehr oder weniger schnell den Charakter kolloidalen Systems erlangen. Von einer bestimmten Phase dieser Umwandlung an werden deshalb auch kolloidale Vorgänge erfolgen können, als deren typisches Ergebnis der sogenannte „Film“ anzusehen ist. Der große Vorteil dieser Betrachtungsweise liegt vor allem darin, daß das bekanntlich recht abgestufte Trockenvermögen der einzelnen Öle eine zwanglose Erklärung erfährt. Denn wenn die für tatsächliche Filmbildung vorauszusetzende kolloidale Beschaffenheit des vorher mindestens unzureichend dispersen Öls nur über den Umweg der geeigneten chemischen Veränderung erzielt werden kann, so muß natürlich die spezielle Reaktionsfähigkeit der jeweils vorliegenden Glyceride eine direkt maßgebende Rolle spielen.

In neuester Zeit¹⁾ wird nun die Meinung verfochten, daß die fetten Öle die für eintretende Filmbildung not-

wendige kolloidale Beschaffenheit gleich von vornherein besitzen. Damit wird die besondere chemische Natur der einzelnen Öle als maßgebender Faktor weitgehend ausgeschaltet, wenngleich ihr insofern ein Einfluß nachträglich zugeschrieben wird, als die eigentliche Verfestigung des in primärer Phase gebildeten Filmes das Ergebnis entsprechender chemischer Veränderungen sein soll²⁾.

Es bietet große Schwierigkeiten, die größere Berechtigung der einen oder anderen Auffassung zu beweisen. Da schon die Natur der bei der älteren Anschauung vorausgesetzten chemischen Primärprozesse stark umstritten ist, kann eine sichere Entscheidung über die kolloiden Vorgänge erst recht kaum erwartet werden. Man kann deshalb eigentlich nur indirekt und unter Berufung auf Analogien einwandfreier Art zum Ziele gelangen.

Wenn nun im folgenden dieser Versuch unternommen wird, so muß gleich von vornherein betont werden, daß trotz des Bestrebens größter Objektivität doch subjektive Auffassungen kaum vermeidbar sind, da die

[1926]; Kolloid-Ztschr. 40, 334 [1926]; A. V. Blom, Ztschr. angew. Chem. 40, 146 [1927]; Farbe und Lack 1927, 284.

²⁾ A. V. Blom, Ztschr. angew. Chem. 40, 147 [1927].

vorliegenden und im Rahmen dieser Betrachtung als maßgeblich zu erachtenden Ergebnisse einander teilweise widersprechen. Das gilt insbesondere für die wichtige Frage, ob Leinöl bzw. Mohnöl bei der Filmbildung die Mitwirkung des Sauerstoffs voraussetzen oder nicht. Während L. Auer³⁾ die Mitbeteiligung des Sauerstoffs deshalb ablehnt, weil er Filmbildung auch unter dessen Ausschluß erzielt habe, kann auf Grund eigener Versuche vorläufig nur betont werden, daß Ausschaltung des Sauerstoffs das Ausbleiben der Filmbildung zur Folge hat. Ähnliches hat auch H. Wolff⁴⁾ festgestellt, allerdings mit der Einschränkung, daß gelegentlich Öle aufzutauen schienen, welche sich abnormal verhielten bzw. unter Luftabschluß trockneten. Vor allem ist aber zu bedenken, daß nicht nur eine Feststellung erklärt werden soll, sondern eine Vielheit von Erscheinungen. Deshalb wird diejenige Hypothese, welche die Mehrheit der Tatsachen zwangslässig zu erfassen erlaubt, mindestens als Arbeitshypothese den Vorzug verdienen.

In den letzten Jahren sind eine ganze Reihe von neuen Beobachtungen gemacht, welche für die Diskussion des aufgeworfenen Problems von Wichtigkeit erscheinen.

An erster Stelle ist hier der Untersuchung von J. Böseken und H. J. Ravenswaay⁵⁾ über die Elaeostearinsäure zu gedenken, deren Triglycerid bekanntlich das Verhalten des Holzöls praktisch bestimmt. Auf Grund der früheren Forschungen⁶⁾ wurde die Säure bekanntlich als isomere Linolsäure mit dem ungesättigten System $\cdots \text{CH} : \text{CH} . \text{CH}_2 . \text{CH}_2 . \text{CH} : \text{CH} \cdots$ angesehen, obwohl dies im Widerspruch zum Brechungsindex stand, der mit 1,510-1,520 den höchsten Wert erreichte, der überhaupt bei setten Ölen festgestellt wird (Leinöl zeigt gewöhnlich Werte zwischen 1,484-1,487). Die Notwendigkeit, das Holzöl auf Grund der vermeintlichen Struktur seines Hauptglycerids als „Mohnöl“ ansiehen zu müssen⁷⁾, war gleichfalls nicht mit dem tatsächlichen Verhalten des Produkts in Einklang zu bringen, was schon vor mehreren Jahren A. Eibner⁸⁾ veranlaßt hat, „Holzöle“ als Typ für sich hinzustellen. Die falsche Formulierung der Elaeostearinsäure hat die rationelle Beurteilung der Trockenphänomene überaus erschwert.

Böseken und Ravenswaay haben nun den einwandfreien Nachweis dafür erbracht, daß auf Grund der Molekularrefraktion und des Aufnahmevermögens für Wasserstoff Elaeostearinsäure als eine dreifach ungesättigte Verbindung, d. h. als isomere Linolensäure zu gelten hat, bei welcher die drei Doppelbindungen überdies konjugiert sind. Das wirklich vorhandene ungesättigte System ist also gemäß $\cdots \text{CH} : \text{CH} . \text{CH} : \text{CH} . \text{CH} : \text{CH} \cdots$ zu schreiben. Die Zugehörigkeit der Elaeostearinsäure zur Linolensäurerreihe hat auch A. Grün⁹⁾ bestätigt. Weiterhin hat auch H. P. Kaufmann¹⁰⁾ zu zeigen vermocht, daß an Stelle

³⁾ Vgl. Ann. 1. 4) Privatmitteilung.

⁵⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 44, 241 [1925]; Chem. Ztbl. 1926, I, 132.

⁶⁾ Vgl. z. B. bei A. Grün, Analyse der Fette und Wachse, Berlin 1925, Bd. I, 20.

⁷⁾ A. Eibner, Fette, Öle, München 1922, S. 271; siehe auch Ztschr. angew. Chem. 39, 38 [1926].

⁸⁾ Fette, Öle, München 1922, S. 272.

⁹⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 381 [1926]; die Einwände von M. Ishio, Chem. Ztbl. 1926, I, 3594, beruhen auf völliger Verkennung der Art, in welcher konjugierte Systeme Halogen bzw. Wasserstoff addieren.

¹⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1393 [1926]; siehe daselbst auch bezüglich der Anlagerung von Rhodan.

der üblichen zwei Doppelbindungen (Jodzahl) sämtliche drei zu der Halogenaddition (Brom) befähigt sind, wenn man eine Aktivierung durch Uviolettlicht vornimmt.

Die Zusammensetzung der „typischen“ Öle¹¹⁾ stellt sich also nunmehr folgendermaßen dar:

	Elaeo-	Linolen-		
Typisches Öl	stearinsäure	säure	Linolsäure	Ölsäure
Holzöl . . .	über 80%	—	—	4-5%
Leinöl . . .	—	22,8%	58,9%	4,5%
Mohnöl . . .	—	—	58,5%	28,3%
Mandelöl . . .	—	—	—	über 80%

Aus dem Verhalten des Mandelöls ergibt sich, daß Ölsäure als Trocknungsfaktor praktisch ausscheidet, weshalb der „wirksame“ Grad der Ungesättigtheit eines Öles lediglich auf Grund des Gehaltes an den mehrfach ungesättigten Fettsäuren errechnet werden darf. Dabei ergibt sich für Holzöl die Wertziffer 100, für Leinöl 77,5, für Mohnöl 48,3 und Mandelöl 0. Holzöl steht also auch diesbezüglich jetzt an erster Stelle.

Obwohl Untersuchungen über die Zusammensetzung des Linoxyns bzw. die Grenzwerte der Sauerstoffaufnahme fähigkeit für die Trockenvorgänge nur bedingt Aufschluß geben können, sei doch einiger entsprechender Arbeiten gedacht. So hat G. W. Ellis¹²⁾ auf Grund der neuen Leinölformel von A. Eibner und Schmidinger¹³⁾ die theoretische Zusammensetzung des „Linoxyns“ zu $C_{57}H_{98}O_{20}$ berechnet, was mit dem Ergebnis zahlreicher Filmanalysen in Einklang stehen soll. Die Filme waren bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Nach klebfreiem Trocknen wurden die unverändert gebliebenen Anteile des Öls mit Petroläther entfernt. Daß tatsächlich der Sauerstoffaufnahme eine Grenze gesetzt ist, ergibt sich vor allem aus den Arbeiten von S. Coffey¹⁴⁾, bei denen Sauerstoff bei 100° C. unter gleichzeitiger Absorption der flüchtigen Abbauprodukte zur Einwirkung gelangte. Die erzielten Werte lassen erkennen, daß Linolen- und Linolsäuren für jede Doppelbindung je 1 Mol Sauerstoff anzulagern vermögen, wobei sehr wahrscheinlich Peroxyde gebildet werden. Dies Ergebnis bestätigt frühere Befunde und steht vor allem auch mit der von A. Eibner festgestellten Tatsache in Einklang, daß die Jodzahl des Leinölfilms schnelle Erniedrigung bis gegen den Nullwert erfährt¹⁵⁾, was interessanterweise auch für den Clupanodonsäurefilm seitens A. Eibner und Semmelbauer¹⁶⁾ beobachtet ist. Neu erscheint bei den Coffey'schen Versuchen indes die Ermittlung des auf die Abbauprodukte entfallenden Sauerstoffanteils. Ferner der gut gelungene Versuch zur Analyse des Leinöls auf Grund der Oxydationswerte.

Was die Aufnahmefähigkeit des Holzöls für Sauerstoff angeht, so liegt hierüber eine Arbeit von F. H. Rhodes und T. T. Ling¹⁷⁾ vor, welche den an sich bekannten autokatalytischen Charakter des Öls von neuem festgestellt und im übrigen dargetan hat, daß das

¹¹⁾ Vgl. A. Eibner, Ztschr. angew. Chem. 39, 38 [1926].

¹²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 44, 401 [1926]; Chem. Ztbl. 1926, II, 125.

¹³⁾ Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 30, 293 f. [1923].

¹⁴⁾ Journ. Oil and Colour Chemists' Assoc., London, 1923, 2 ff.; vgl. das Referat in Farben-Ztg. 29, 1458 [1923/24]; siehe auch Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 28, 253 [1921].

¹⁵⁾ Fette, Öle, München 1922, S. 119.

¹⁶⁾ Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 31, 189 [1924].

¹⁷⁾ Ind. engin. Chem. 17, 508 [1925]; Chem. Ztbl. 1925, II, 699; siehe auch Farbe u. Lack 1927, 309.

rohe Öl bedeutend mehr Sauerstoff aufnimmt als das gekochte Öl.

Dieser Befund, dem sich die Ergebnisse der Jodzahlbestimmung durchaus anpassen, kann eine befriedigende Deutung nur durch Annahme einer Wärmedopolymerisation erfahren. Ob und inwieweit sie eintritt, hat zu vielfachen Diskussionen geführt. Vor allem hat H. Wolff¹⁸⁾ darauf hingewiesen, daß die Molekulargewichtsbestimmung der verdickten Öle bzw. der aus ihnen isolierten Säuren nicht die erforderliche Zuverlässigkeit aufwiese, da z. B. die Konzentration einen Einfluß besäße, weshalb nicht die höchsten, sondern die niedrigsten Werte als die richtigeren anzusehen wären. Das vorliegende Material, welches für die eintretende Polymerisation zu deuten ist, ist jedoch so umfangreich, daß die größere Wahrscheinlichkeit dafür spricht, wenngleich ihr Ausmaß im Einzelfall nicht überschätzt werden sollte. Vor allem hat J. Marcusson¹⁹⁾ eine ganze Reihe von Beobachtungen mitgeteilt, die man nicht als zufällige ansiehen kann. Es darf nicht übersehen werden, daß die chemische Konstitution der fetten Öle die für eintretende Wärmedopolymerisation notwendigen strukturellen Voraussetzungen erfüllt. Damit ist keineswegs die Notwendigkeit besonders weitgehender Polymerisationen betont, indem bei der Größe der Glyceridmoleküle schon Bildung von Dimeren oder gar Trimeren Komplexe entstehen läßt, deren Größe die verhältnismäßig Hochpolymeren niedrigmolekularer Ausgangsprodukte gegebenenfalls übertrifft, mindestens aber erreicht. Deshalb aber bieten z. B. gerade Viscositätsmessungen nur bedingte Anhaltspunkte, da gegebenenfalls schon verhältnismäßig wenig Prozente höherer Polymerer vom Charakter lyophiler Kolloide die Fließbarkeit des Systems weitgehend mindern können. Wenn deshalb zwischen Zunahme der Verdickung und Abnahme der Jodzahl keine Proportionalität beobachtet wird, so kann das eigentlich weniger überraschen als das Gegenteil. Im übrigen muß auch berücksichtigt werden, daß gerade die Wärmedopolymerisation besonders leicht zu Gleichgewichten führt, die ziemlich weitgehend nach der Seite des Monomeren verschoben sein können, sofern die Temperatur über ein gewisses Ausmaß steigt. Außerdem müssen die „Polymeren“ auch durchaus nicht gerade durch Regulärvalenzen zwischen den Grundkomplexen ausgezeichnet sein; es genügen vielmehr ebensogut auch „Nebenvalenzen“²⁰⁾, deren Auftreten schon deshalb berücksichtigt werden muß, weil der Wiederzerfall Polymerer in Monomere ohne vorherige Lockerung ursprünglich gegebenenfalls festerer Bindungen gar nicht vorstellbar ist.

Die Beobachtungen also, daß die „Polymerisationsprodukte“ in Wirklichkeit verhältnismäßig reich an nicht umgewandelten Monomeren sein können, sind an sich kein Beweis für Nichteintritt der Polymerisation. Zu berücksichtigen ist ja auch die schon aus rein strukturellen Gründen zu fordernde weitgehende Ab-

¹⁸⁾ Vgl. z. B. Farben-Ztg. 30, 1263 [1924/25]; 31, 2235, 2292 [1925/26]; Ztschr. angew. Chem. 39, 767 [1926]; siehe auch Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 31, 98 [1924]; 33, 70 [1926]; ferner K. H. Bauer, ebenda 29, 1 [1922]; 32, 3 [1925]; A. Eibner, ebenda 31, 69 [1924]; E. Fonrobert und F. Pallauf, ebenda 33, 41 [1926]; Pfahler, ebenda 33, 173 [1926]; R. S. Morrell, Journ. Soc. Chem. Ind. 43, 362 [1924]; W. Nagel und J. Grüß, Ztschr. angew. Chem. 39, 10 [1926]; siehe auch A. Grün und Wittka, Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. 44, 275 [1924].

¹⁹⁾ Ztschr. angew. Chem. 38, 148, 780 [1925]; 39, 476 [1926].

²⁰⁾ J. Scheiber, Farbe u. Lack 1926, 296.

stufung des Polymerisationsvermögens bei den verschiedenen typischen Ölen. Holzöl ist vermöge seiner konjugierten Gruppe ausgesprochen polymerisierbar. Die Theorie läßt voraussehen, daß das Produkt schon bei mäßiger Einwirkung von Wärme im Sinne eintretender Polymerisation umgewandelt werden muß. Und wenn man diese Art der bekanntlich überaus leicht eintretenden Veränderung nicht als vollen Beweis gelten lassen will, so muß doch die Tatsache der weitgehenden Veränderlichkeit durch bekannte Polymerisationskatalisatoren, deren J. Marcusson²¹⁾ sowie H. Staudinger und H. A. Bruson²²⁾ eine ganze Anzahl als wirksam erkannt haben, den Anschluß des Holzöls an andere polymerisationsfähige Systeme sicherstellen. Wenn deshalb F. H. Rhodes²³⁾ auf Grund eingehender Prüfungen für die Verdickung des Holzöls Dimere, für die weiterhin einsetzende Gelatinierung aber noch höhere Polymerate verantwortlich macht, so erscheint das durchaus verständlich. Natürlich handelt es sich dabei auch immer um Gemische, wie sie übrigens dem Charakter eines Wärmedopolymerats auch durchaus angepasst sind. Bemerkenswert ist, daß die Gelatinierungswärme zu 6 cal/g bestimmt werden konnte, was durchaus innerhalb der Grenzen liegt, die auch für andere Koagulationswärmen gefunden sind (kolloidales Eisenhydroxyd 2 cal/g, kolloide Kieselsäure 12 cal/g). Die chemische Reaktion der Molekülvergrößerung wird also von einem gewissen Anreicherungspunkt der Polymeren an durch das kolloidale Phänomen der Koagulation abgelöst. Dies ist aber grundsätzlich genau die gleiche Folge von Vorgängen, wie man sie für das Trocknen nach der chemisch-kolloidalen Auffassung anzunehmen hat.

Die Beeinflussung anderer Öle durch Wärme muß gegenüber derjenigen des Holzöls weit zurücktreten, ohne daß man im übrigen berechtigt wäre, selbst der Doppelbindung der Ölsäure Aktionsfähigkeit im Sinne eintretender Polymerisation abzuerkennen. Bemerkenswerterweise spricht aber selbst das doch bis zur Verfestigung durch Wärme verdickte Leinöl nicht mehr auf Polymerisationskatalysatoren an, wie z. B. die Möglichkeit der Bestimmung von Holzöl in Gemischen mit Leinöl usw. durch Jodlösung nach J. Marcusson²⁴⁾ beweist. Ähnliches gilt nach eigenen Versuchen auch für Zinnchlorid usw.

Während die Wärmedopolymerisation fetter Öle grundsätzlich wohl allgemein angenommen wird, besteht über eine Polymerisation beim Trockenprozeß eine weitergehende Unsicherheit, doch lassen sich aus den Arbeiten von J. Marcusson²⁵⁾ Hinweise darauf entnehmen. Auch haben z. B. A. Eibner und R. Asquin²⁶⁾ die überraschende Feststellung gemacht, daß sogar „Olivenöle“ bei entsprechender Erregung durch ultraviolettes Licht zum direkten normalen Trocknen gebracht werden können. Weiterhin hat P. Slansky²⁷⁾ durch neue Versuche die schon von Mulder sowie F. Sachser²⁸⁾ festgestellte Beschleunigung der Trocknung durch indifferenten Materialien weiter geprüft, wobei eine katalytische Ober-

²¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 33, 234 [1920].

²²⁾ LIEBIGS Ann. 447, 110 [1926].

²³⁾ Vgl. Farbe u. Lack 1927, 310.

²⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 478 [1926].

²⁵⁾ Vgl. z. B. Ztschr. angew. Chem. 39, 476 [1926].

²⁶⁾ Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 33, 29 [1926].

²⁷⁾ Ebenda 31, 277, 281 [1924].

²⁸⁾ Farben-Ztg. 16, 542 [1910/11]; Farbe u. Lack 1925, 168.

flächenwirkung konstatiert worden ist, die der Oberflächenentwicklung parallel geht. Diese beiden Beobachtungen können kaum anders als im Sinne einer Polymerisation gedeutet werden. Für Licht ist ein solcher Effekt von vornherein sehr naheliegend, zumal der selektive Charakter der Photomerisation bekannt ist. Es besteht auch für die Oberflächenwirkung ein ziemlich direkter Beweis, indem z. B. Bleicherden sich häufig als sehr wirksame Polymerisationskatalysatoren erwiesen haben²⁹⁾.

Umfangreiche Untersuchungen über die sogenannten „Oxynne“ liegen von A. Eibner mit Münnzing³⁰⁾, Ried³¹⁾ und Munzert³²⁾ vor, als deren hauptsächliches Ergebnis anzusehen ist, daß die sogenannten „Oxysäuren“ sehr wahrscheinlich Umwandlungsprodukte primär gebildeter Peroxydverbindungen darstellen. Überdies spielt in diesen Substanzen, die trotz vieler Mühe nicht kristallisiert erhalten werden können, die Hydroxylgruppe wahrscheinlich nur eine Nebenrolle.

Besonderes Interesse haben des ferneren die Arbeiten über die beim Holzöloxyd auftretende Eisblumenbildung. Abgesehen davon, daß die früher geäußerte Ansicht, das Phänomen könne mit der Umwandlung des α -Glycerids in die β -Form zusammenhängen, als endgültig abgetan gelten darf, steht auch die Runzel- bzw. Faltennatur der Oxynhaut fest. Aus den Untersuchungen von W. Schmidt³³⁾, H. Wolff³⁴⁾, L. Aufer³⁵⁾, O. Boecking³⁶⁾, A. Eibner und Schwaiger³⁷⁾ usw. ergibt sich ferner, daß die Erscheinung durch eine Reihe ganz einfacher Maßnahmen glatt zum Verschwinden gebracht werden kann. So bleibt sie unter folgenden Umständen gegebenfalls aus: im Dunkeln, im Exsikkator, unter Glasglocken, bei Vermeidung von Zugluft³⁸⁾, in sehr dünner Schicht, in Anwesenheit von Katalysatoren usw. Besonders bemerkenswert ist vor allem der Einfluß sogenannter „Antioxygene“, die Eisblumenbildung zu verhindern vermögen³⁹⁾; vgl. unten.

Die bekannte Beschleunigung des Trockenprozesses fetter Öle durch Sikkative haben L. L. Steele⁴⁰⁾, sowie A. Eibner und F. Pallau⁴¹⁾ zur Aufstellung neuer Wirkungsreihen veranlaßt. Hierbei rangieren in beiden Fällen Kobalt und Mangan an der Spitze; hingegen ist die Bewertung des Bleies auffällig, da es Steele noch hinter Eisen und Kupfer stellt, während es bei Eibner und Pallau als ziemlich wirksam erscheint. Sehr wahrscheinlich spielt die Ausbildung unlöslicher Seifen hierbei eine Rolle. Dies kann vor allem auch aus Versuchen von S. Coffey⁴²⁾ gefolgt werden, welche nur für Kobaltoxyd eine als katalytisch anzusehende Wirkung ergaben, während schon Mangantiborat, noch stärker Bleiacetat und erst

²⁹⁾ Vgl. J. Houben-H. Meerwein, Methoden organ. Chem., Bd. II, 603.

³⁰⁾ Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 32, 153, 166 [1925].

³¹⁾ Ebenda 32, 233 [1925]. ³²⁾ Ebenda 33, 188 [1926].

³³⁾ Farben-Ztg. 29, 1261 [1923/24].

³⁴⁾ Ebenda 29, 1105 [1923/24]. ³⁵⁾ Ebenda 31, 1625 [1925/26].

³⁶⁾ Ebenda 31, 1910 [1925/26].

³⁷⁾ Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 33, 77 [1926].

³⁸⁾ Vgl. hierzu auch O. Merz, Farbe u. Lack 1926, 332, 343.

³⁹⁾ Vgl. z. B. H. Rebs, Farbe u. Lack 1926, 128.

⁴⁰⁾ Ind. engin. Chem. 16, 957 [1924]; Chem. Ztrbl. 1924, II, 2709.

⁴¹⁾ Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 32, 81, 97 [1925]. ⁴²⁾ Vgl. Anm. 14.

recht Bleioxyd Verzögerungen der Sauerstoffaufnahme veranlaßten, so daß die theoretischen Maximalwerte nur langsam oder gar nicht erreicht wurden (Bleioxyde). Coffey folgert hieraus, daß eine eigentliche katalytische Wirkung nicht vorzuliegen scheine; es dürfte aber verfrüht sein, einen solchen Schluß ziehen zu wollen, zumal die Art der Wirkung bei den verschiedenen Zusatzstoffen eine andersartige sein wird. Dies darf vor allem aus den umfangreichen Untersuchungen von F. H. Roddes mit mehreren Mitarbeitern über die trocknungsbeeinflussende Rolle der üblichen Pigmente gefolgert werden. Diese erstreckten sich mit C. R. Burr und P. A. Webster⁴³⁾ sowie J. D. Cooper⁴⁴⁾ auf Eisenpigmente, mit R. A. Mathes⁴⁵⁾ auf Zinkoxydfarben und mit H. E. Goldsmith⁴⁶⁾ auf die schwarzen Pigmente. Als beschleunigende Einflüsse der Filmbildung haben sich hierbei Verseifungen und Oberflächenwirkung geltend gemacht. Voraussetzung ist aber die Anwesenheit eines gut wirkenden Sikkativs (Kobalt) und das Ausbleiben einer Adsorption desselben oder auch des Autokatalysators durch das Pigment. Die schlechte Trocknung schwarzer Farben ist z. B. weniger der Ausschaltung des Lichtes als der Adsorption der Katalysatoren zuzuschreiben. Auch bei Ockerpigmenten ist Ähnliches zu beobachten. Interessant ist die neuere Feststellung der Aktivierung von z. B. Kobalt-sikkativ durch geringe Bleimengen (z. B. bleihaltiges Zinkoxyd). Nach Quincke und K. Kämpfhausen^{47a)} hängt der Wirkungsgrad der Sikkative auch von der Art des Öls ab.

Während die üblichen Sikkative meist als positive Katalysatoren anzusprechen sind, müssen andere Stoffe als negative Katalysatoren gelten. Hierbei handelt es sich um Produkte, die durchweg „antioxygen“ wirken, also die Neigung autoxydationsfähiger Körper zur Sauerstoffaufnahme wirksam verhindern. Zu betonen ist, daß derartige Produkte auch das Polymerisationsvermögen weitgehend aufheben⁴⁷⁾ können.

Die eingehendere Untersuchung der negativen Katalyse ist Gegenstand zahlreicher Arbeiten von Ch. Moureu und Ch. Dufrassee⁴⁸⁾. Als besonders wirksame Antioxygene sind zunächst die verschiedenen Phenolkörper erkannt worden, denen sich dann späterhin noch zahlreiche andere Produkte zugesellen ließen. So haben vor allem M. Smith und R. E. Wood⁴⁹⁾ eine ganze Reihe wirksamer Substanzen aufgezählt, unter denen sich außer Phenolen auch Aldehyde, Alkohole, Terpene, Salze, Metalle, Basen, Ketone, Amine usw. befinden. Die Wirkung insbesondere der Phenole auf fette Öle ist von Moureu und Dufrassee⁵⁰⁾ als eine konservierende erkannt worden, d. h. die mit geringen Phenolzusätzen (unter 1%) vermischteten Öle zeigen keine Neigung zum Ranzigwerden usw. Die Hemmung der Oxydation von Leinöl durch Phenole haben

⁴³⁾ Ind. engin. Chem. 16, 960 [1924]; Chem. Ztrbl. 1924, II, 2709.

⁴⁴⁾ Ind. engin. Chem. 17, 1255 [1925]; Chem. Ztrbl. 1926, I, 1486.

⁴⁵⁾ Ind. engin. Chem. 18, 30 [1926]; Chem. Ztrbl. 1926, I, 2411.

⁴⁶⁾ Ind. engin. Chem. 18, 566 [1926]; siehe auch Farben-Ztg. 31, 2669 [1925/26].

^{47a)} Farbe u. Lack 1927, 314.

⁴⁷⁾ J. Houben-H. Meerwein, Methoden organ. Chem., Bd. II, S. 604.

⁴⁸⁾ Vgl. insbesondere Compt. rend. Acad. Sciences 169, 621, 705, 885, 1068 [1919]; 170, 26 [1920]; 174, 258 [1922] usw.

⁴⁹⁾ Ind. engin. Chem. 18, 691 [1926].

⁵⁰⁾ Vgl. Engl. Pat. 181 365.

W. Rogers jr. und H. St. Taylor⁵¹⁾ untersucht. Hierbei wurde festgestellt, daß die Wirkung bei niedriger Temperatur größer ist als in der Wärme. Weiterhin ergab sich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Trockenmittel und Oxydationsverzögerer ein unabhängiges Verhalten beider Zusätze.

Die schon oben angedeutete Tatsache der normalen Auftrocknung des gewöhnlichen Holzöls in Anwesenheit der Antioxygene hat Verfasser veranlaßt, zusammen mit H. Hildebrandt⁵²⁾ die Filmbildung des Holzöls und anderer Öle in Abhängigkeit von der Sauerstoffaufnahme zu prüfen. Hierbei ergab sich das bemerkenswerte Resultat, daß der Holzölfilm ohne praktische Gewichtsvermehrung entsteht, wenngleich eine gewisse Mitwirkung des Sauerstoffs nicht in Abrede zu stellen ist, wobei aber zweifellos rein katalytische⁵³⁾ Einflüsse im Spiele sind. Die später hin zu beobachtende Gewichtsvermehrung des Filmes ist eine reine Autoxydationserscheinung, die mit den zur Filmbildung selbst führenden Prozessen nichts zu tun hat. A. Eibner und Schwaiger⁵⁴⁾ haben bei Feststellung der Trockenkurven des Holzöls in Abwesenheit von Antioxygenen und lediglich unter normalen Trockenbedingungen den Trockenpunkt in das untere Drittel des aufsteigenden Astes und höchstens bis zu dessen Hälfte verlegt. Aber hierbei hat die Autoxydation schon weitgehende Fortschritte gemacht, da der Trockenpunkt mit dem Nullpunkt praktisch zusammenfällt.

Bei Leinöl wirken antioxygene Zusätze auf lange Zeiten. Gleichzeitig bleibt aber auch jedes Trocknen aus. Erst nach einer gewissen Zeit, die von Art und Menge des benutzten Antioxygens abhängt, findet ein Anstieg des Gewichtes statt, worauf dann wie gewöhnlich Trockenpunkt und maximale Gewichtszunahme ungefähr zusammenfallen. Bei Mohnöl liegen die Verhältnisse analog; nur wird hier die Trockenzeit noch weit länger hinausgezögert.

Die Wirkungsdauer der Antioxygene ist also eine begrenzte. Das ist auch schon von Mourieu und Dufrassee festgestellt. Die Ursache ist darin zu sehen, daß der Antikatalysator allmählich selbst der Zerstörung durch Sauerstoff anheimfällt. Dies gibt auch die Möglichkeit einer Erklärung für die Wirkungsweise. Sehr wahrscheinlich nämlich verhält sich das Antioxygen als Acceptor gegenüber dem aus dem autoxydationsfähigen Stoff entstehenden Peroxyd. Während aber bei positiver Katalyse der Acceptor gegenüber dem autoxydationsfähigen System als Oxydationsmittel auftritt, dieses also oxydativ verändert, reagieren hier das der Hälfte seines Sauerstoffs beraubte autoxydationsfähige System und der durch Oxydation veränderte Acceptor unter Ausbildung unwirksamen, d. h. molekularen Sauerstoffs. Diese vom Verfasser schon vor einiger Zeit⁵⁵⁾ entwickelte Vorstellung ist kürzlich auch von Mourieu und Dufrassee⁵⁶⁾ als wahrscheinlichste Erklärung angegeben.

Die negative Katalyse bietet mehrfache Möglichkeiten praktischer Ausnutzung. So erlaubt sie z. B. eine

⁵¹⁾ Journ. physical Chem. 30, 1334 [1926]; Chem. Ztrbl. 1927, I, 683.

⁵²⁾ Die Arbeit erscheint demnächst als Dissertation.

⁵³⁾ Vgl. C. Engler, Ber. VIII. intern. Kongr. angew. Chem. New York, Bd. 25, 661 [1912].

⁵⁴⁾ Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 33, 77 [1926].

⁵⁵⁾ Farbe u. Lack 1927, 27.

⁵⁶⁾ Rev. gén. Caoutchouc 4, 3; Chem. Ztrbl. 1927, II, 985.

⁵⁶⁾ Rev. Gén. Caoutchouc 4, 3; Chem. Ztrbl. 1927, II, 985.

weitgehende Verbesserung von Kautschukwaren⁵⁷⁾, Tinten⁵⁸⁾, Druckfarben usw., Verhütung des Ranzigwerdens fetter Öle⁵⁹⁾, der Verlängerung der Lebensdauer von Anstrichen⁶⁰⁾ usw. Nach Taradore⁶¹⁾ verhindern die Antioxygene auch die Entzündung fein verteilter leicht oxydierbarer Öle.

Betrachtet man nun unter Berücksichtigung der vorstehenden Ausführungen den Trockenvorgang bei fetten Ölen, so mag zunächst geprüft werden, wie weit dessen Erklärung unter Heranziehung rein kolloidchemischer Vorstellungen möglich ist. Unzweifelhaft muß der typische Vorgang, nämlich die Filmbildung selbst, als Koagulation betrachtet werden, d. h. als ein kolloidchemischer Vorgang. Maßgebend ist also, ob die fetten Öle die für eintretende Koagulation erforderliche Eignung besitzen können.

Frühere Feststellungen über ihren kolloidalen Charakter haben ergeben, daß innerhalb gewisser Grenzen Dispersität vorhanden ist. So führen z. B. H. Vollmann⁶²⁾ und W. Schlick⁶³⁾ Versuchsergebnisse an, die in diesem Sinne zu deuten sind. Als disperse Phasen kommen Fremdstoffe, wie Schleim usw., oder aber gewisse Glyceride schwerlöslicher Beschaffenheit in Betracht. Schleim usw. kann durch Erhitzen zur Koagulation gebracht werden („Brechen“ der Öle), läßt sich aber auch durch starke Abkühlung ausflocken⁶⁴⁾. Schwer lösliche Glyceride pflegen sich bei längerer Abkühlung ebenfalls auszuscheiden⁶⁵⁾. Da aber das Trockenvermögen roher und raffinierter Öle keine grundsätzlichen Unterschiede aufweist, dürften die eben erwähnten dispersen Phasen für die Filmbildung kaum eine maßgebliche Bedeutung besitzen.

Hinzu kommt aber der weitere Umstand, daß die vorstehenden Ursachen eventueller Dispersität bei allen Ölen unterschiedslos vorhanden sind. Wenn man deshalb mit L. Aufer⁶⁶⁾ den fetten Ölen den Charakter lyophiler Sole zuerteilen will und die Filmbildung als Gaskoagulation ansieht, so sollten eigentlich die Abstufungen im Trockenvermögen der fetten Öle weitgehend verschwinden. Es spricht deshalb kaum für die rein kolloidale Auffassung, daß zwischen Art und Grad des Filmbildungsvermögens und dem maßgebenden strukturellen Aufbau der verschiedenen Öle eine unverkennbare Abhängigkeit besteht. Es ist zuzugeben, daß gelegentlich ein Öl auf Grund besonderer Vorgesichte eine solche Umbildung erfahren haben mag, daß direkte Koagulation zur Auslösung gebracht werden kann. Sicherlich aber ist das nicht die Regel. Es bietet auch Schwierigkeiten, sich andere Folgen der Auerschen Grundannahme zu eigen zu machen. So soll z. B. die Gewichtszunahme des Leinöls usw. beim Trocknen eine reine Adsorption darstellen; noch bedenklicher ist die Annahme, daß die Veränderung der Konstanten (Säurezahl, Jodzahl, gegebenenfalls Molekulargewicht) gleichfalls die Folge der kolloidchemischen Umwandlungen sei.

⁵⁷⁾ Vgl. Ann. 49.

⁵⁸⁾ Chem.-Ztg. 1926, 812.

⁵⁹⁾ Engl. Pat. 181 365 von Mourieu und Dufrassee.

⁶⁰⁾ J. Scheiber, Farbe u. Lack 1927, 26.

⁶¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 182, 61 [1926].

⁶²⁾ Ztschr. angew. Chem. 38, 337 [1925].

⁶³⁾ Farben-Ztg. 27, 1439, 1511, 1872 [1921/22].

⁶⁴⁾ Niemann, D. R. P. 163 056 [1904].

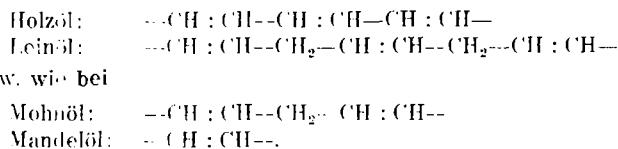
⁶⁵⁾ Auf diese Weise sind z. B. Trane weitgehend von gesättigten Glyceriden zu reinigen.

⁶⁶⁾ Zum Beispiel Farben-Ztg. 31, 1240 [1925/26].

Was sodann die Vorstellungen von A. v. Blom⁶⁷⁾ angeht, so beruhen sie auf der Voraussetzung der Ausbildung sogenannter „Keime“. Verfasser hat sich bereits früher zu dieser Theorie der Filmbildung geäußert⁶⁸⁾ und hat vor allem darauf hingewiesen, daß die Bildung derartiger Keime, die ursprünglich nicht vorhanden sind, kaum anders als auf chemischem Wege denkbar sei. Blom hat demgegenüber seine ursprünglichen Ausführungen erweitert⁶⁹⁾ und dabei für die Keimbildung ein Schema gegeben, das vom Molekül ausgehend über „Polymerisate“, „Kondensate“ bzw. „Aggregate“ zum „Keim“ selbst führt. Damit aber erscheint zugegeben, daß chemische Primärvorgänge das Maßgebende sind, denn die erwähnten Zwischenstufen der Keimbildung sind doch unzweifelhaft Produkte einer chemischen Reaktion. Daß aber nach Eintritt einer solchen die Dispersität des Systems eine Erhöhung erfahren kann und wird, ist niemals bestritten worden.

Man wird deshalb unter dieser Voraussetzung die Ausführungen von Blom als zweifellos recht interessanten Versuch zur Deutung der speziell kolloidal-chemischen Phänomene der Filmbildung ansehen dürfen. Die chemischen Primärprozesse aber verlangen andere Vorstellungen.

Ausgangspunkt derartiger Betrachtungen des Verf., die er schon vor einiger Zeit näher dargelegt hat⁷⁰⁾, ist der Umstand, daß die „typischen“ Öle, auf die man sich beschränken darf, in ihren Besonderheiten maßgebend durch den Besitz folgender Gruppen charakterisiert sind:



Da hier nach nur das Holzöl eine direkt im Sinne leichter Polymerisation erregbare Gruppe⁷¹⁾ (noch dazu in maximaler Ausbildung!) besitzt, findet das tatsächliche Verhalten dieses Öls eine restlose Erklärung: es muß leicht und weitgehend polymerisierbar sein, wenn es dem Einfluß der Wärme (auch im Vakuum!)⁷²⁾ unterworfen wird, und im übrigen auch auf andere typische polymerisationsfördernde Agentien ansprechen, wie tatsächlich zu beobachten ist. Da die Entstehung von „Aggregaten“, d. h. einer Art von „Molekülverbindungen“, bzw. „Polymerisation“ der geradezu vorgezeigte Weg zur Ausbildung der für eintretende Filmbildung notwendigen „Keime“ ist, so wird im Hinblick auf die direkt ideale Eignung des maßgeblichen Systems die „Trocknung“ innerhalb kürzester Zeiten erfolgen müssen. Versuche mit H. Hildebrandt haben ergeben, daß hierzu etwa 12 Minuten bei ungefähr 100°C ausreichen. Besonders bemerkenswert ist endlich, daß Einverleibung von „Antioxygenen“ die Filmbildung nicht hindert, woraus auf die ausgeprägte Polymerisationssterenz des konjugierten Systems zu schließen ist.

⁶⁷⁾ Ztschr. angew. Chem. **39**, 146 [1927]; Farbe u. Lack **1927**, 284.

⁶⁸⁾ Farbe u. Lack **1927**, 135. ⁶⁹⁾ Ebenda **1927**, 284.

⁷⁰⁾ Farbe u. Lack **1926**, 295; **1927**, 75, 135; vgl. A. Eibner, ebenda **1926**, 378, 403; H. Wolff, ebenda **1927**, 134.

⁷¹⁾ Vgl. Herzog und Kreidtl, Österr. Chemiker-Ztg. **24**, 76 [1921]; **29**, 216 [1926]; Ztschr. angew. Chem. **35**, 465, 641 [1922]; **36**, 471 [1923]; Chem.-Ztg. **1925**, 119; Metallbörse **16**, 2241, 2279 [1926].

⁷²⁾ H. Wolff, Kolloid-Ztschr. **27**, 184 [1920].

Weiterhin beweist dies aber auch, daß irgendeine maßgebliche oxydative Änderung der reaktionsfähigen Gruppe entbehrlich ist.

Auch die besonderen Eigenschaften des Films finden ihre Erklärung. So kann seine „Durchtrocknung“, der auch bei langer Aufbewahrung in geschlossener Flasche keine Wiedererweichung folgt (A. Eibner), nicht überraschen, ebensowenig die Unschmelzbarkeit. Die oxydative Beeinflussung, d. h. der Abbau, muß minimal sein, wie die bekannte Beständigkeit der Anstriche auf Holzölbasis und die von A. Eibner⁷³⁾ festgestellte geringe Erhöhung der Säurezahl des alternden Films beweisen. Wenn natürlich auch ein disperses System vorliegt, so muß dies doch eine verhältnismäßige Gleichartigkeit aufweisen, weshalb die Anquellung mit Wasserdampf besondere strukturelle Elemente nicht hervortreten lassen wird, wie dies auch Stern⁷⁴⁾ beobachtet hat.

Die Trocknungsgeschwindigkeit des Holzölständöls muß gegenüber der des nichterhitzten Öls eine Zunahme aufweisen. Die für den gewöhnlichen Film und den Standölfilm in Betracht kommenden „Keime“ sind nämlich die gleichen, d. h. Polymerisate ein und derselben Grundsubstanz. Wenn deshalb durch Wärme bereits eine teilweise Polymerisation bewirkt ist, so erleichtert dies das Größenwachstum noch.

Ein völlig anderes Bild ergibt sich nun aber beim Leinöl. Dessen Systeme sind nicht direkt reaktionsfähig, mindestens nicht leicht erregbar. Deshalb bedarf es zur Erzwingung von Polymerisation einer recht energischen Wärmeeinwirkung, die noch mehr Stunden erfordert als das Holzöl Minuten braucht, um sogar noch viel weitgehender verändert zu werden. Unter normalen Bedingungen vermag das Leinöl von sich aus als „Keime“ geeignete Polymerisate nicht hervorzubringen. Es bedarf hierzu vielmehr der Wirkung des Sauerstoffs. Aus unzähligen Versuchen ergibt sich, daß dieser von dem Öl leicht und weitgehend aufgenommen wird, wobei primär die Bildung von Peroxyden stattfindet. In welcher Weise diese sich nun weiter verändern können, ist z. B. von A. Eibner mit Munzert⁷⁵⁾ zusammenfassend dargestellt. Aber die immer vermuteten Oxysäuren sind nicht zu fassen gewesen. Sicherlich sind die Umsetzungen recht mannigfaltige, wie vor allem auch aus dem Auftreten recht beträchtlicher Mengen von flüchtigen Abbauprodukten (Kohlendioxyd, Ameisensäure, Essigsäure, Aldehyden usw.) zu schließen ist⁷⁶⁾, die einen in verschlossener Flasche aufbewahrten Film wieder zum Zerlaufen bringen, während er an der Luft schwindet.

Da die Umwandlung der Peroxyde im Sinne einer Molekülvergrößerung erfolgen muß, andernfalls aber die Bildung der Keime nicht erklärlch erscheint, hat der Verf. auf eine Reaktion hingewiesen, die z. B. in der Chemie der Terpene als allgemein gültig anerkannt ist. Es handelt sich dabei um die Umbildung einer zwischen zwei Doppelbindungen bzw. einer Doppelbindung und einer Brückenbindung⁷⁷⁾ befindlichen

⁷³⁾ Fette, Öle, München 1922, S. 79 f.; siehe auch Ztschr. angew. Chem. **39**, 39 [1926].

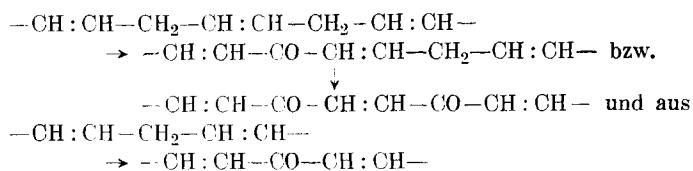
⁷⁴⁾ Zum Beispiel Farbe u. Lack **1927**, 2.

⁷⁵⁾ Vgl. Anm. 32.

⁷⁶⁾ Auch Wasserstoffsuperoxyd ist beobachtet; vgl. G. F. A. Stutz, H. A. Nelson und F. C. Schmitz, Ind. engin. Chem. **17**, 1138 [1925]; Chem. Ztbl. **1926**, I, 1324.

⁷⁷⁾ Vgl. z. B. über den Übergang von Pinen in Verbenon durch Antoxydation A. Blumann und O. Zeitschel, Ber. Dtsh. chem. Ges. **46**, 1178 [1913].

Methylengruppe zur Carbonylgruppe. In Übertragung dieses Prozesses auf die im Leinöl vorliegenden Systeme würde man aus



erwarten können. Die oxydierten Gruppen würden sich aber jetzt im Sinne der Anschauungen von Herzog und Kreidl als aktionsfähig im Sinne eintretender Polymerisation verhalten. Daß tatsächlich die zwischen Doppelbindungen eingeschaltete Methylengruppe zu Reaktionen führt, die sonst nicht beobachtet werden, ergibt sich nicht nur aus dem Verhalten der Terpene, sondern auch aus Beobachtungen an den Fettsäuren selbst. So hat z. B. K. H. Bauer⁷⁸⁾ festgestellt, daß Benzopersäure sich gegenüber einfach ungesättigten Säuren ganz anders verhält als gegenüber Linol- und Linolensäure. Als Ursache wird dabei Oxydation der zwischen die ungesättigten Bindungen eingeschalteten Methylengruppen angenommen.

Es bietet keine Schwierigkeit, sich die Ausbildung reaktionsfähiger Systeme auch über die Peroxyde direkt vorzustellen. Gleichgültig aber, ob man bis zu einer Entscheidung die eine oder andere Deutung vorziehen mag, immer ergibt sich, daß ohne gleichzeitigen Stoffabbau das aktionsfähige Zentrum nicht gebildet wird, da der für die Keimbildung maßgebliche Reaktionsablauf nur einer von mehreren sein wird. Bei Linolensäure sind natürlich die Bedingungen noch günstigere als bei Linolsäure. Deshalb wird Leinöl sich auch entsprechend leichter umwandelbar zeigen müssen wie Mohnöl. Bei diesem kommt außerdem der ungünstige Einfluß des Ölsäureanteiles hinzu, der im Filmgel die Rolle eines latent fixierten Dispergierungsmittels spielt, dessen Wirkung sofort in Erscheinung tritt, wenn der fortschreitende oxydative Abbau, der natürlich an den Linolsäurekomplexen (bzw. deren Umwandlungsprodukten) angreift, die Menge der filmaufbauenden Elemente so weit gemindert hat, daß die Lyophilie der restlichen Phasen nicht mehr ausreicht.

Die Eigenschaften der Filme entsprechen durchaus der vermuteten Bildungsweise. Während der Leinölfilm etwa innerhalb eines Jahres in geschlossener Flasche zerläuft, tritt dieses bei Mohnölfilmen schon nach etwa zwei Monaten ein. Das Hart- und Durchtrocknen kann beim Leinölfilm gerade noch erfolgen, weil er praktisch keine Ölsäureglyceride aufweist. Trotzdem bedarf er zur Erreichung des Zustandes der Unschmelzbarkeit weit längerer Zeiten als der Holzölfilm, der fast sofort als durchgetrocknet gelten darf. Mohnölfilme sind immer löslich; die schnelle Anreicherung der Abbauprodukte selbst unter normalen Verhältnissen, wo weitgehende Verflüchtigung möglich ist (gesteigerter Stoffschwund), macht sich denn auch im bald wieder erfolgenden Erweichen bemerkbar. Beim Anquellen mit Wasser usw. zeigt sich nach Stern, daß die Filme aus Bestandteilen recht unterschiedlichen Verhaltens aufgebaut sind. Kurz, das Gesamtbild entspricht in allen Einzelheiten durchaus dem, was rein theoretisch zu erwarten ist.

Das gilt auch für die Standöle. Da unzweifelhaft die Wärme im Sinne einer ohne vorherige Sauerstoff-

beeinflussung stattfindenden Polymerisation wirkt, nimmt die Zahl der noch für Anlagerung von Sauerstoff in Betracht kommenden Doppelbindungen ab. Die Aufstriche müssen also ein verlangsamtes Trocknen zeigen, weil die Ausbildung der Keime erschwert wird⁷⁹⁾; gleichzeitig aber ändert der Film auch seinen Charakter, indem er nämlich wegen der vermindernten Angreifbarkeit durch Sauerstoff beständiger wird. Tatsächlich zeigen Standölfilme auch von Mohnölen Unschmelzbarkeit.

Olivenöle (Mandelöle) besitzen mangels ausreichender Aktivität kein reguläres Trocknungsvermögen mehr. Das schließt indes keinesfalls aus, daß bei Anwendung eines geeigneten Erregers dennoch Polymerisation erfolgt, was die von A. Eibner und Raspui beobachtete Filmbildung unter Einfluß ultravioletter Strahlen erklärt. Auch sogenannte extramolekulare Katalyse, d. h. Mitwirkung gewisser Pigmente und Trockenstoffe, bewirkt nach A. Eibner⁸⁰⁾ eintretendes Trocknen. Ob hierbei ausschließlich Polymerisation im Spiele ist oder noch andere Faktoren, kann vorläufig nicht entschieden werden.

Von den Sikkativen werden wahrscheinlich nicht alle im gleichen Sinne wirken⁸¹⁾, mindestens einige aber, darunter speziell Kobalt, als Katalysatoren. Damit ist ihre Rolle bei der Filmbildung leicht zu verstehen, da nur Selektivität im Sinne der besonderen Begünstigung gerade der maßgeblichen Oxydationsprozesse angenommen zu werden braucht. Es wird auch klar, warum die Wirkung an ein Optimum gebunden ist. Denn nicht jede Oxydation ist günstig, sondern nur die in einer bestimmten Richtung verlaufende. Wirken also die Zusätze im Sinne einer vorzeitigen Ausbildung von Abbauprodukten, so muß das direkt (verlangsame Trocknung) oder indirekt (nachträgliches Wiedererweichen) Nachteile zeitigen. Derartige Übelstände werden aber desto eher zu erwarten sein, je größer der Zusatz an Katalysator war.

Von Blohm ist die Ansicht ausgesprochen, daß die Sikkative infolge Seifenbildung keimvermehrend wirken. Das erscheint unwahrscheinlich, da sonst die Wirkung an den basischen Charakter des Metalls gebunden wäre, was die besonders große Wirkung gerade des Kobalts sicher nicht erklärt. Allerdings darf man der Seifenbildung nicht jede Wirkung absprechen. Nur wird sie immer an das Vorhandensein großer Mengen basischer Stoffe gebunden sein, wie man aus gewissen Beobachtungen an Farben schließen muß.

Es unterliegt natürlich keinem Zweifel, daß die hier vorgetragenen Anschauungen noch mehrfach verbessерungsbedürftig sind. Als Arbeitshypothese wird jedoch der chemisch-kolloidalen Betrachtungsweise auf Grund des bisherigen Materials der Vorzug vor der kolloidchemischen Auffassung gegeben werden müssen; denn die Möglichkeit, die Eigenschaften irgendeines Öles einzigt und allein auf Grund der chemischen Zusammensetzung angeben zu können, darf nicht unterschätzt werden. Eine Hypothese soll nicht nachträglich erklären, sondern soll die Möglichkeit der Vorhersage gewähren. Die rein kolloidchemische Beurteilung der in Betracht kommenden Phänomene läßt eine solche Möglichkeit nicht zu. [A. 117.]

⁷⁸⁾ Nach A. V. Blohm, Ztschr. angew. Chem. 39, 146 [1927], soll auch erschwerete Wanderung eine Rolle spielen.

⁷⁹⁾ Fette, Öle, München 1922, S. 10 f.

⁸⁰⁾ Vgl. z. B. Roch, Ztschr. angew. Chem. 24, 80 [1911].