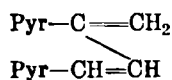


Wenn diese Formel auch zunächst fast allgemein abgelehnt wurde — man gab der Willstätterschen Formulierung des Hämins den Vorzug —, so hat sie doch ihn selbst und auch andere Forscher zu zahlreichen Experimenten angeregt. Vor allem wurde sie für Hans Fischer, dessen anfängliche Versuche dahin gingen, Verbindungen vom Typus der Willstätterschen Formel zu synthetisieren, schließlich die Grundlage zu seinen eleganten Synthesen der Porphyrine und vor allem des Hämins.

Die Abänderungen, die William Küster später an seiner Häminformel vornahm, so die Annahme einer Gruppierung



statt zweier Vinylgruppen, und die radikalartige Formulierung des Hämins waren nicht recht glücklich.

Leider kann auf die zahlreichen Einzelarbeiten Küsters über den Blutfarbstoff und seine Derivate, so auf seine Esterifizierungs- und Halogenisierungsversuche, seine Arbeiten über die Wertigkeit des Eisens im Hämochromogen und Hämin, seine

Arbeiten über die Art der Bindung zwischen Globin und Hämochromogen usw., so wichtig sie auch an sich sind, hier nicht näher eingegangen werden, dagegen müssen wir noch kurz seine Arbeiten über die Gallenfarbstoffe streifen. Wohl das wichtigste Ergebnis seiner Studien auf diesem Gebiete ist die schon frühzeitig gefundene Tatsache, daß der am besten charakterisierte Gallenfarbstoff, das Bilirubin, dem man nach H. Fischer die Formel  $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{N}_4$  zuerteilt, bei der Oxydation mit Chromsäure, ebenso wie das Hämin, die beiden Hämatinsäuren liefert. Küster hat so als erster die physiologisch bedeutsame, konstitutionelle Verwandtschaft von Blutfarbstoff und Gallenfarbstoff bewiesen. Spätere Forschungen haben diesen Zusammenhang noch weiter vertieft.

Die hier gegebene kurze Schilderung des Lebenswerkes William Küsters konnte naturgemäß nur lückenhaft sein. Ich hoffe aber, daß sie dazu beitragen wird, die Erinnerung an einen Mann wachzuhalten, der unter meist schwierigen äußeren Bedingungen Großes für unsere Wissenschaft geleistet hat. [A. 109.]

## Eine einheitliche Theorie des Trockenvorgangs und der Wärmepolymerisation fester Öle.

Von Dr. B. SCHEIFELE, Heidelberg.

(Eingeg. 13. April 1929.)

Die Verwendung der fetten trocknenden Öle für sich oder in Verbindung mit Harzen oder Pigmenten als Anstrichstoffe beruht auf ihrer Fähigkeit, nach Ausbreitung in dünner Schicht fest zu werden und dadurch einen „Film“ zu bilden. Dieses für die Firnis- und Lackindustrie wesentlichste Merkmal, das Trockenvermögen, ist schon seit einigen Jahrzehnten der Gegenstand vieler Untersuchungen<sup>1)</sup>, ohne daß bisher eine einheitliche Auffassung und Erklärungsweise für den Ablauf der Trockenvorgänge besteht. Die Ursachen für das Fehlen einer einheitlichen Auffassung liegen zum Teil darin, daß sich einerseits im Laufe der Jahre ein mehrfacher Wechsel der Betrachtungsweise (rein chemische, kolloidale und chemisch-kolloidale Theorien) vollzog, und daß andererseits Trockentheorien vielfach nur auf Grund von Versuchsergebnissen eines engen Teilabschnitts des Trocknungsprozesses oder gar auf Grund von unter recht undefinierten Bedingungen ausgeführten Versuchen aufgestellt worden waren. Da die moderne Forschung über den Aufbau der Materie zu der Erkenntnis geführt hat, daß zwischen chemischen und physikalischen Vorgängen keine scharfen Grenzen bestehen, bzw. daß vielfach beide Vorgänge untrennbar miteinander verknüpft sind, so muß eine Theorie, die eine Vielheit der beim Trockenprozeß auftretenden Erscheinungen zwanglos erklären soll, sowohl chemische als auch physikalische Gesichtspunkte aufweisen<sup>2)</sup>.

Im Gesamtgebiet der fetten Öle lassen sich nach Eibner<sup>3)</sup> 3 Gruppen unterscheiden: trocknende (Holzöl, Leinöl), halbtrocknende (Mohnöl) und nichttrocknende (Mandelöl) Öle. Die Zusammensetzung der für die einzelnen Gruppen typischen Öle geht aus der nachstehenden Tabelle hervor.

Typisches Öl	Elae stearinsäure (3 konjug. Doppelbind.) %	Linolensäure (3 Doppelbind.) %	Linolsäure (2 Doppelbind.) %	Ölsäure (1 Doppelbind.) %
Holzöl . .	über 80	—	—	4—5
Leinöl . .	—	22,8	58,9	4,5
Mohnöl . .	—	—	58,5	28,3
Mandelöl .	—	—	—	über 80

Außerdem enthalten diese Öle als Triglyceride noch etwa 50% Glycerin und einen geringen, für ihr Verhalten im allgemeinen unwesentlichen Prozentsatz an anderen Fettsäuren, wie Stearin-, Palmitin-, Myristin- und Arachinsäure, sowie an unverseifbaren Stoffen. Ein Blick auf die Tabelle läßt sofort erkennen, daß zwischen dem Grad des „Ungesättigtseins“ und der Trockenkraft eines Öles ein ursächlicher Zusammenhang besteht. Die Zahl der im Triglyceridmolekül vorhandenen Doppelbindungen nimmt vom Holzöl nach dem Mohnöl hin ab, und ebenso verhält es sich mit dem Trockenvermögen. Holzöl ist von allen bekannten fetten Ölen das am besten trocknende, und Mandelöl trocknet unter den üblichen Bedingungen überhaupt nicht. Schon früher wurde beobachtet, daß zwischen der Jodzahl eines Öles und dessen Trockenfähigkeit Beziehungen bestehen. Aber dadurch, daß dabei der Grad des Ungesättigtseins mit der Jodzahl des Öles identifiziert wurde, mußten diese Zusammenhänge notwendigerweise im ganzen unklar bleiben. Die Jodzahl ist nämlich nur ein, und zwar bei Vorhandensein von konjugierten Doppelbindungen nicht einmal ein zuverlässiges Kriterium für die Zahl der im Molekül vorhandenen Doppelbindungen. Der Grad des Ungesättigtseins hingegen ist nicht allein durch die Zahl der Doppelbindungen, sondern auch durch räumliche Lagerung bedingt. Unter der räumlichen Lagerung sind die bereits von A. Eibner unterschiedenen Isomeriearten<sup>4)</sup> der Fettsäuren und Glyceride zu verstehen: Entfernung der Doppelbindung von der Carboxylgruppe (Ortsisomerie der Fettsäuren), gegenseitige Lage der Doppelbindungen im Fettsäurerest (Stellungsisomerie der Fettsäuren), Entfernung der Doppelbindung vom Molekelzentrum (geometrische Isomerie wie bei Fumar- und Maleinsäure) sowie gegenseitige Lagerung der drei Fettsäurereste im Glyceridmolekül (Glyceridisomerien). Ebenso wie zwischen dem Trockenvermögen und dem Grad des Ungesättigtseins besteht nun auch eine Parallelität zwischen der letzteren Eigenschaft und der so-

genannten Polymerisierbarkeit der trocknenden Öle durch Wärme. Beim Erhitzen der Öle, sowohl unter Luftzutritt als auch in indifferenten Gasatmosphäre (Kohlensäure, Stickstoff), tritt eine Zunahme der Viskosität, des spezifischen Gewichts und des Brechungsindex sowie eine Abnahme der Jodzahl und der Hexabromidzahl ein. Gleichzeitig erhöht sich auch die Säurezahl des Öles. Der Grad der hierbei eintretenden Veränderung der einzelnen Konstanten ist bei dem einzelnen Öl eine Funktion von Temperatur und Erhitzungsdauer. Die Ordnung dieser Wärmereaktion ist bisher noch nicht aufgeklärt. Zur Verfolgung der Reaktion sind Molekulargewichtsbestimmungen recht wenig geeignet, da die zweifellos hochmolekularen Reaktionsprodukte im Lösungsmittel teilweise zerfallen. Ebenso liefern die Jodzahlbestimmungen kein brauchbares Kriterium. Auffallenderweise ist das vielleicht einzig brauchbare Kriterium, die Veränderung der Viskosität, bisher noch wenig quantitativ verfolgt worden<sup>6)</sup>. Durch die bisherigen Untersuchungen ist wenigstens die oben genannte Parallelität zwischen dem Grad der Ungesättigtheit und der Verdickung durch Wärme sichergestellt, derart, daß das ungesättigte Holzöl sich am schnellsten verdickt, während das gesättigte und nicht trocknende Mandelöl nur ganz geringe Viskositätszunahme beim Erhitzen aufweist.

Aus der Wirkungsweise der nach Zahl und Lage für die hier vorliegenden Reaktionen so wichtigen Doppelbindungen läßt sich nun in einfacher Weise eine einheitliche Theorie ableiten, die nicht nur alle bisher beobachteten Erscheinungen des Trockenvorgangs und der „Wärmepolymerisation“ in befriedigender Art erklärt, sondern auch für die weitere Forschung Anhaltspunkte liefert.

Doppelbindungen erfordern nach den thermochemischen Messungen zu ihrer Trennung mehr Energie als einfache Bindungen<sup>6)</sup>. Diese Stellen sind der Sitz von freien oder teilweise freien elektrischen Ladungen. Von ihnen gehen elektrische Kraftfelder aus, die in den Raum hinausragen und anziehende Kräfte auf die Nachbarmoleküle ausüben. Da die Kohlenstoffverbindungen sogenannte homöopolare Verbindungen sind, dürften hier abstoßende Kräfte praktisch nicht in Erscheinung treten<sup>7)</sup>. Ob man diese Kraftfelder durch Auffassung als Partialvalenzen oder als Nebenvalezen der Vorstellung näher bringen will, ist Nebensache. Wichtig ist allein die Feststellung, daß Doppelbindungen der Sitz von anziehenden Kräften sind. Infolge dieser anziehenden Kräfte wird sich wenigstens bei einem Teil der Moleküle ein innerer Zusammenhang herstellen. Diese Moleküle werden sich zu kettenartigen und sonstigen Gebilden zusammenschließen und auf diese Weise sozusagen ein inneres Gelgerüst bilden. Zwischen den zu einem Gelgerüst vereinigten und den freien Molekülen besteht infolge der Wärmebewegung ein dynamisches Gleichgewicht. Dieses Gleichgewicht verschiebt sich bei steigender Temperatur nach der Seite der aggregierten Moleküle. Besteht ein solches Gelgerüst, so kann man die trocknenden Öle als fließfähige Gallerten auffassen<sup>8)</sup>, deren Gerüst bzw. disperse Phase sich aus den gleichen Molekülen aufbaut wie das Dispersionsmittel („Isokolloide“). Bekanntlich zeigen alle Körper mit Doppelbindungen infolge dieser anziehenden Kräfte die Neigung zur Polymerisation, wobei häufig ein Übergang von flüssig in fest sich vollzieht.

Die Stärke der um die Moleküle befindlichen Kraftfelder ist nun außer von der Zahl der Kraftzentren auch von deren Lage abhängig. Nahe zusammenliegende Doppelbindungen werden sich in ihrer Wirkung ver-

stärken. Ferner ist das Kraftfeld nach außen um so wirksamer, je näher die Doppelbindung an der Peripherie der Molekel liegt. Dadurch findet auch die von Ponzio und Gastaldi aufgefundene Regel<sup>9)</sup> ihre Erklärung, wonach die Doppelbindungen gegen Luft-sauerstoff und Halogen um so reaktionsfähiger sind, je weiter dieselben von der Carboxylgruppe entfernt liegen.

Das chinesische Holzöl besteht nun im wesentlichen aus dem Triglycerid der Elaeostearinsäure wie aus obiger Tabelle hervorgeht. Die Elaeostearinsäure ist eine isomere Linolensäure und hat demnach drei Doppelbindungen, die überdies konjugiert sind, also so dicht wie nur möglich beisammenliegen (charakteristische Gruppe  $-\text{CH}:\text{CH}-\text{CH}:\text{CH}-\text{CH}:\text{CH}-$ <sup>10)</sup>). Das Holzölmolekül besitzt demnach  $3 \times 3 = 9$  Zentren, von denen Kraftfelder ausgehen, und zwar liegen jeweils drei Zentren ganz dicht beieinander und wirken dadurch in verstärktem Maße.

Leinöl besteht aus etwa 23% Linolensäure und 59% Linolsäure. Sein Molekül besitzt also angenähert  $1 \times 3$  (von Linolensäure) +  $2 \times 2$  (von Linolsäure herrührende) = 7 Anziehungszentren. Jede einzelne Kraftstelle kommt hier weniger zur Geltung, weil sie sowohl in der Linolensäure (charakteristische Gruppe  $-\text{CH}:\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}:\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}:\text{CH}-$ ) als auch in der Linolsäure (charakteristische Gruppe  $-\text{CH}:\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}:\text{CH}-$ ) weiter, durch  $\text{CH}_2$ -Gruppen getrennt, auseinanderliegen.

Das Mohnöl seinerseits besteht zu 58,5% aus Linolsäure und zu 28,3% aus Ölsäure. Das Mohnölmolekül weist danach etwa  $2 \times 2$  (von Linolsäure) +  $1 \times 1$  (von Ölsäure herrührende) = 5 Zentren auf.

Das Mandelöl besitzt schließlich nur  $3 \times 1 = 3$  Kraftstellen.

Ausgehend von diesen anziehenden Kräften der Molekeln und der daraus resultierenden Bildung eines inneren Gelgerüsts stellen sich die Eigenschaften der einzelnen Öle sowie deren Verhalten gegen Wärme in folgender Weise dar.

Beim Holzöl ziehen sich die Molekeln mit ihren neun dichten Kraftzentren gegenseitig am stärksten an. Schon bei Zimmertemperatur ist die Verkettung der Molekeln so stark, daß unter gewöhnlichen Umständen und bei Jodeinwirkung die Elaeostearinsäure nur zwei Doppelbindungen und erst bei Ultraviolettbelichtung und Bromeinwirkung oder bei der Hydrierung auch die dritte Doppelbindung zu erkennen gibt. Dieser Umstand hatte dazu geführt, daß lange Zeit die Elaeostearinsäure als isomere Linolsäure statt als isomere Linolensäure aufgefaßt wurde<sup>11)</sup>. Mit dieser starken Verkettung der Molekeln bzw. mit dem dadurch entstandenen starken inneren Gelgerüst steht in Einklang die extrem hohe Viskosität des Holzöls, die mit etwa 40 Englergraden bei 20° die Viskosität aller anderen Öle übertrifft, sowie der hohe Brechungsindex von etwa 1,515, der nach der Clausius-Mossottischen Theorie der Dielektrika ein Maß für die Raumerfüllung der Molekeln ist<sup>12)</sup>. Wenn nun das Holzöl einer erhöhten Temperatur unterworfen wird, dann kommen infolge einer Lockerung des inneren Gefüges der einzelnen Molekel die anziehenden Kräfte nach außen hin entsprechend der Temperaturhöhe noch stärker zur Auswirkung, der Zusammenhang verfestigt sich immer mehr, wobei auch chemische Reaktionen stattfinden können (Verdickung des Holzöls durch Wärme unter Jodzahlabnahme). Die anziehenden Kräfte sind im Holzöl bei erhöhter Temperatur so groß, daß die Verkettung der Molekeln bzw. das Wachsen des Gelgerüsts

zu einer äußerlich sichtbaren Verfestigung führen kann (Gelatinierung oder Gerinnung des Holzöls<sup>13</sup>). Natürlich werden auch sogenannte Polymerisationskatalysatoren, wie Jod oder Zinnchlorid, die Verkettung der sich stark anziehenden Holzölmoleküle leichter als bei anderen Ölen günstig beeinflussen, was tatsächlich schon häufig beobachtet worden ist<sup>14</sup>).

Bei Leinöl, das in seinem Molekül nur sieben und zudem viel schwächere Kraftzentren besitzt, werden sich die Molekeln also schwächer anziehen, die innere Verkettung und damit das Gelgerüst wird lockerer sein als beim Holzöl. Temperaturerhöhung und Polymerisationskatalysatoren werden eine geringere Wirkung ausüben. Mit dieser Folgerung aus der Theorie stimmen die bisherigen Versuchsergebnisse überein, wonach die Verdickung des Leinöles in der Wärme nur langsam fortschreitet und nur bei gleichzeitiger Einwirkung von Sauerstoff bis zum Festwerden führen kann (Linoxynherstellung durch Blasen des Leinöls). Ebenso muß ein Polymerisationskatalysator meistens in seiner Wirkung noch durch Zuführung von Wärme unterstützt werden, wenn eine „Gerinnung“ des Leinöles erzielt werden soll<sup>15</sup>). Beim Mohnöl ist die gegenseitige Anziehung der Molekeln noch schwächer als bei Leinöl und demnach auch die Neigung zum Verdicken (Standölbildung) noch geringer.

Betrachten wir nun die Vorgänge, die sich nach Ausbreitung der Öle in dünner Schicht an der Luft vollziehen. Hier tritt als weiterer, die bereits vorliegende Verkettung, d. h. das vorhandene Gelgerüst verstärkender Faktor der Luftsauerstoff hinzu. An solchen Stellen, wo die Verkettung der Molekeln nur so gering ist, daß die Kraftfelder noch eine Wirkung nach außen haben, wird das Sauerstoffmolekül eingefangen und bildet somit eine Verbindungsbrücke zwischen den vorher nur lose zusammenhängenden Ölmolekeln. Durch diese Sauerstoffbrücken wird die Verfestigung des Gelgerüsts über die bekannten Zustände des Anziehens, Klebendwerdens, Staubtrocknens und Durchhärtens vervollständigt. Natürlich werden die auf die Ölschicht auftreffenden Sauerstoffmolekeln zuerst von solchen Kraftfeldern eingefangen, die aus der Fläche herausragen bzw. in der Oberfläche liegen. Die Trocknung wird also von außen nach innen fortschreiten. Es besteht die Möglichkeit, daß durch Bildung von Adsorptionsschichten an den Grenzflächen Luft/Film und Film/Unterlage das hier entworfene Bild eine Abänderung erfährt.

Was nun das Trocknungsvermögen der einzelnen fetten Öle betrifft, so ist nach den obigen Darlegungen beim Holzöl die Verkettung der Molekeln schon so innig bzw. das Gelgerüst anfänglich schon so stark, daß relativ wenig Sauerstoffbrücken hinreichen, um die Filmbildung hervorzurufen. Damit steht auch der Befund in Einklang, daß beim Holzöl die Filmbildung praktisch schon am Nullpunkt der Gewichtsaufnahmekurve einsetzt<sup>16</sup>). Diese schnelle Filmbildung, die auch teilweise für die Runzelbildung verantwortlich zu machen ist, behindert den weiteren Zutritt des Sauerstoffs und führt dazu, daß die Sauerstoffaufnahme beim Holzöl noch weiter verringert wird. Daraus erklärt sich, daß Holzöl trotz seiner größeren „Ungesättigtheit“ viel weniger Sauerstoff aufnimmt als Leinöl, und daß die sich an die Sauerstoffaufnahme anschließenden oxydativen Abbauvorgänge beim Holzöl ganz gering sind. So behält der Holzölfilm nach Erreichung des Maximums der Gewichtsaufnahme sein Gewicht praktisch bei und zeigt von allen Ölen im Film die geringste Zunahme der Säurezahl<sup>17</sup>). Da mithin bei der Trocknung des Holz-

öles dem Sauerstoff nur eine mehr oder weniger sekundäre Rolle zukommt, haben die Sauerstoffkatalysatoren, wie Blei, Mangan und Kobalt, nur einen relativ geringen Einfluß. Ferner findet der Befund, daß rohes Holzöl mehr Sauerstoff aufnimmt als gekochtes<sup>18</sup>), sowie daß Holzölstandöl rascher trocknet als nicht verdicktes Öl<sup>19</sup>), zwanglos darin seine Erklärung, daß beim gekochten Holzöl das vorgebildete Gelgerüst stärker ist als beim rohen, und beim Holzölstandöl wiederum stärker als beim gekochten Öl. Aus der innigen Verkettung der Holzölmoleküle bzw. aus der großen Festigkeit des Gelgerüsts erklärt sich auch, daß der Holzölfilm praktisch keine Synärese zeigt<sup>20</sup>).

Beim Leinöl ist die ursprüngliche Verkettung der Moleküle bzw. das im Öl vorgebildete Gelgerüst viel schwächer. Hier sind mehr Sauerstoffbrücken erforderlich, ehe die Filmbildung eintritt. Das Leinöl nimmt also viel mehr Sauerstoff auf als Holzöl, was aus den Gewichtsaufnahmekurven hervorgeht<sup>21</sup>). (Wenn diese „Sauerstoffaufnahmekurve“ im allgemeinen bei Leinöl nur ein wenig höheres Maximum gegenüber dem Holzöl aufweist, so ist dies darauf zurückzuführen, daß die Sauerstoffaufnahme hier durch die Verflüchtigung oxydativer Abbauprodukte stark überdeckt wird.) Parallel mit der hohen Sauerstoffaufnahme gehen natürlich auch die oxydativen Abbauvorgänge (stärkeres Anwachsen der Säurezahl usw.<sup>22</sup>), und gleichzeitig wird dadurch die an sich schon geringere Festigkeit des Gelgerüsts weiter herabgemindert. Der Leinölfilm zeigt deshalb eine bedeutende Neigung zur Synärese<sup>23</sup>). Im hochviscosen Leinölstandöl ist die Verkettung der Molekeln ohne Zweifel inniger als im rohen oder gekochten Leinöl. Seine Sauerstoffaufnahme sowie der oxydative Abbau ist deshalb geringer. Seine Trockengeschwindigkeit ist aber ebenfalls geringer, im Gegensatz zu den oben geschilderten Verhältnissen beim Holzöl und in scheinbarem Widerspruch zu der hier aufgestellten Theorie. Gewiß ist beim Standöl das Gelgerüst stärker, aber es wird immer noch zu schwach sein, um wie beim Holzöl fast ohne Sauerstoffbrücken zu einer Filmbildung hinzureichen. Das Standöl muß also noch namhafte Mengen Sauerstoff aufnehmen, ehe Filmbildung eintritt, und diese Sauerstoffaufnahme wird durch das dichtere, aber nicht zur Filmbildung hinreichende Gelgerüst behindert, wodurch der scheinbare Widerspruch seine Erklärung findet.

Beim Mohnöl endlich ist nach den obigen Darlegungen die Verkettung der Molekeln noch geringer als beim Leinöl. Hier muß der Sauerstoff noch stärker einwirken, bevor der Film sich bildet. Der Trockenpunkt liegt bereits auf dem absteigenden Ast der Gewichtsaufnahmekurve<sup>24</sup>). Der oxydative Abbau dominiert (schnelles Ansteigen der Säurezahl, große Mengen flüchtiger Abbauprodukte, starker Stoffschwind, „Frühsprungbildung“ der Mohnölfilme). Die starke Einwirkung des Sauerstoffs setzt die an sich geringe Gelfestigkeit noch weiter herab, und demzufolge tritt beim Mohnölfilm leicht Synärese ein<sup>25</sup>).

Die oxydativen Abbauvorgänge, die sich notwendigerweise an die „Brückenbildung“ des Sauerstoffs anschließen müssen, sind hier absichtlich nicht näher betrachtet worden, nicht nur, weil sie eine verwirrend große Anzahl von Folgereaktionen (Peroxyd-, Oxy-säuren-, Säurebildung usw.) in sich schließen, sondern hauptsächlich deshalb, weil sie gegenüber der eigentlichen Filmbildung von untergeordneter Bedeutung sind. Die Abbauvorgänge bestimmen die Lebensdauer des Filmes, aber nicht seinen Bildungsvorgang.

Im Anschluß an eine frühere kurze Veröffentlichung der vorliegenden Theorie<sup>26)</sup> bemerkte H. Vollmann<sup>27)</sup>, daß „im Sinne dieser Vorstellung also Butadien, das, in der Dichte seiner Doppelbindungen auf das Gesamtmolekül berechnet, sicherlich dem Holzöl überlegen ist, ein wenigstens ebenso großes Gelgerüst besitzen müsse wie dieses; als Ausfluß dessen leicht trocknen und eine hohe Viscosität aufweisen müsse, was nicht der Fall ist“. Vollmann glaubt daraus den Schluß ziehen zu dürfen, daß die hier entwickelten Vorstellungen versagen, wenn man sie im Gesamtrahmen der organischen Chemie betrachtet. Nun läßt sich aber Butadien ebenso wie seine Homologen bekanntlich zu kautschukartigen Produkten polymerisieren. Weiterhin wurde übersehen, daß Butadien im Vergleich zu dem Elaeostearinsäureglycerid des Holzöles eine außerordentlich kleine Molekülgröße besitzt, und daß deshalb trotz der beiden Doppelbindungen keine Analogie im Verhalten zum Holzöl zu erwarten ist.

Mit Absicht wurde in vorliegender Betrachtung sowohl auf strukturchemische als auch kolloidchemische Vorstellungen verzichtet, da die ersteren im Gebiete hochpolymerer Verbindungen weitgehend versagen<sup>28)</sup> und die letzteren sich vielfach nicht genügend auf physikalisch-chemischen Grundbegriffen aufbauen. [A. 64.]

#### Literaturübersicht.

- <sup>1)</sup> Vgl. u. a. A. Eibner, Ztschr. angew. Chem. 39, 38 [1926]. A. V. Blom, ebenda 40, 146 [1927]. J. Scheiber, ebenda 40, 1279 [1927]. H. Wolff, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 35, 313 [1928].
- <sup>2)</sup> B. Scheifele, Farben-Ztg. 31, 2666 [1926].
- <sup>3)</sup> A. Eibner, Ztschr. angew. Chem. 39, 38 [1926].
- <sup>4)</sup> A. Eibner, L. Widenmayer u. E. Schild, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 34, 312 [1928].
- <sup>5)</sup> W. Krumbhaar, Chem.-Ztg. 1916, 937.

- <sup>6)</sup> A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie, 1. Auflage, S. 457.
- <sup>7)</sup> Vgl. K. Fajans, Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 643 [1920].
- <sup>8)</sup> B. Scheifele, Farben-Ztg. 33, 207 [1927].
- <sup>9)</sup> Ponzio u. Gastaldi, Gazz. chim. Ital. 42, II, 92—95; Chem. Ztbl. 1912, II, 1154.
- <sup>10)</sup> Böeseken u. Ravenswaay, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 44, 241 [1925]. H. P. Kaufmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1393 [1926].
- <sup>11)</sup> A. Eibner, Fette Öle, München 1922, S. 271. Derselbe, Ztschr. angew. Chem. 39, 38 [1926].
- <sup>12)</sup> W. Nernst, Theoretische Chemie, 11.—15. Aufl., 1926, S. 362.
- <sup>13)</sup> W. Fahrion, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 1917, Nr. 8, bis 1918, Nr. 8. H. Wolff, Farben-Ztg. 1913, S. 1171.
- <sup>14)</sup> J. Marcusson, Ztschr. angew. Chem. 33, 234 [1920]. H. Staudinger u. H. A. Brusson, Liebigs Ann. 447, 110 [1926].
- <sup>15)</sup> Vgl. Seeligmann-Ziecke, Handbuch, Berlin 1923, S. 206.
- <sup>16)</sup> Vgl. J. Scheiber, Ztschr. angew. Chem. 40, 1283 [1927].
- <sup>17)</sup> A. Eibner, Fette Öle, München 1922, S. 79 f., u. Ztschr. angew. Chem. 39, 39 [1926].
- <sup>18)</sup> F. H. Rhodes u. T. T. Ling, Ind. Eng. Chem. 17, 508 [1925].
- <sup>19)</sup> J. Scheiber, Farbe u. Lack 1927, 27.
- <sup>20)</sup> A. Eibner, Fette Öle, München 1922.
- <sup>21)</sup> A. Eibner, ebenda.
- <sup>22)</sup> A. Eibner, Ztschr. angew. Chem. 39, 39 [1926].
- <sup>23)</sup> Eibner u. Munzert, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 33, 188 [1926].
- <sup>24)</sup> Vgl. Anm. 20.
- <sup>25)</sup> Vgl. Anm. 20.
- <sup>26)</sup> B. Scheifele, Farben-Ztg. 33, 739 [1927]. Ubbelohde, Handbuch, Leipzig 1929, Bd. 1, S. 271 f.
- <sup>27)</sup> H. Vollmann, Farben-Ztg. 33, 1531 u. 1599 [1928].
- <sup>28)</sup> K. H. Meyer, Neue Wege in der organischen Strukturlehre und in der Erforschung hochpolymerer Verbindungen, Ztschr. angew. Chem. 41, 935 [1928].

## Die Entwicklung der Celluloseverzuckerung und Holzspiritusgewinnung.

Von Dr. H. BAUSCH, Berlin.

(Eingeg. 5. Juli 1929.)

Im Jahre 1819 war es Braconnet gelungen, Holz durch Behandlung mit 90%iger Schwefelsäure und nachfolgendem Erhitzen mit verdünnter Säure in vergärbaren Zucker überzuführen. In dem seither verflossenen Jahrhundert hat es nicht an Bemühungen gefehlt, für diese Verarbeitung cellulosehaltiger Materialien auf vergärbaren Zucker und weiter auf Alkohol ein technisch und wirtschaftlich befriedigendes Verfahren ausfindig zu machen. Die Verzuckerung mit konzentrierter Schwefelsäure liefert zwar gute Alkoholausbeuten (Flechsigt 1882, Ost und Wilkening 1910), stellt sich aber zu teuer, welchen Nachteil auch Ekström (1906) durch Verringerung des Säurebedarfs und Waldhof-Mannheim (1917) durch Verwertung der gebrauchten Säure zu Ammoniumsulfat nicht genügend beheben konnten.

Schon 1855 hatte Mølsens versucht, die Anwendung konzentrierter Säure zu umgehen, indem er cellulosehaltiges Material mit nur 4%iger Schwefelsäure im Autoklaven bei 180° behandelte, wobei jedoch nur eine geringe Ausbeute an vergärbarem Zucker erhalten wurde. Simonsen (1898) stellte später fest, daß der bei der Hydrolyse gebildete Zucker teilweise wieder zerstört wird, wenn Kochdauer und Druck ein bestimmtes Maximum überschreiten. Classen (1900) glaubte die Verzuckerung durch schweflige Säure allein bei etwa 135° auf ökonomische Weise erreichen zu

können, seine späteren Patente schreiben indessen noch die anschließende Einwirkung von Schwefelsäure vor.

Den Ersatz der Schwefelsäure durch Salzsäure, deren Rückgewinnung, theoretisch wenigstens, leichter möglich ist, hatte als erster Béchamp (1856) vorgeschlagen. Im Jahre 1880 ließ sich dann Dauzivilé ein Verfahren patentieren, wonach die Cellulose zunächst durch Befeuchten mit Salzsäure und Sättigen mit Chlorwasserstoffgas gelöst und dann durch Kochen mit verdünnter Salzsäure verzuckert werden soll; auch die Rückgewinnung der Salzsäure ist in der Patentschrift bereits vorgesehen. In neuerer Zeit haben in Deutschland u. a. besonders Neumann (1910), Schwalbe (1910), Willstätter (1913), Hägglund (1915) sowie Krull (1916) auf dem Gebiete der Holzverzuckerung gearbeitet. Die Feststellung Willstätters, daß eine Salzsäure von 38,9 und höherem Prozentgehalt Cellulose bei gewöhnlicher Temperatur glatt zu lösen vermag, veranlaßte Bergius<sup>1)</sup> im Jahre 1916 zu seinen Versuchen, welche zunächst zur Errichtung einer Versuchsanlage in Rheinau führten. Im Jahre 1924 wurde sodann der fabrikmäßige Betrieb in Genf aufgenommen nach Einigung mit der Inhaberin des von Terrisse und Lévy ausgearbeiteten sogenannten Prodor-Verfahrens, welches, wie es schon Dauzivilé

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 39, 1202 [1926] u. 41, 707 [1928].