

Vergleicht man die Ergebnisse aller dieser Versuchsreihen, so kommt man zu dem Schluß, daß es sich nicht um einen einfachen Lösungsvorgang handeln kann, bei dem eine nicht angreifbare Substanz hinterbleibt. Sie sind nur erklärbar durch die Aufspaltung eines größeren Komplexes, deren Verlauf von dem jeweiligen Aufschlußmittel abhängt. Wir finden keinen Hinweis darauf, daß im Stroh Cellulose in freiem Zustand bereits vorhanden ist, sofern man unter Cellulose die chemische Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_n$ versteht, wie sie z. B. in der gereinigten Baumwolle angenommen wird.

Ausführung der Versuche.

Die Kochungen wurden durchweg in eisernen Autoklaven von 2 l Inhalt durchgeführt. Die Kohlensäure wurde in einem auf den Kocher aufgesetzten Rückflußkühler vom Wasserdampf abgetrennt und durch ein Ventil abgezogen. Sie wurde dann durch Chlorcalciumrohre geleitet und in großen Natronkalkröhren aufgefangen und gewogen. Zu den Versuchen wurden jedesmal 100 g lufttrockenes, auf

Zentimetergröße geschnittenes Stroh verwendet. Die Flüssigkeitsmenge betrug im allgemeinen 700 g. Die Versuchsdauer ist jedesmal von dem Zeitpunkt an gerechnet, an dem die beabsichtigte Temperatur erreicht war, die Anheizperiode wurde möglichst kurz gehalten. Die Ablaugen wurden, soweit als möglich, unverdünnt abgetrennt, das Reaktionsprodukt dann mit kochendem Wasser ausgewaschen. Die p_H -Werte wurden mit dem *Hellige*-Komparator bestimmt.

Die Pentosanbestimmungen wurden in der üblichen Weise mittels der Furfuroldestillation und Fällung mit Phloroglucin durchgeführt, die Ligninbestimmungen mit 72%iger Schwefelsäure bei 15–20°.

Die angegebenen Bleichzahlen bedeuten die Prozente aktiven Chlors, bezogen auf Zellstoff, die als alkalisches Hypochlorit notwendig waren, um den Stoff zur Weiße zu bringen. Die Zugabe erfolgte in kleinen Portionen, die jeweilig nach dem Verbrauch der zugefügten Menge neu zugegeben wurden. Die Zahlen sollen nur einen annähernden Begriff für die Bleichbarkeit geben. [A. 20.]

Zur Chemie des Leinölstandöles.

Von Dr.-Ing. HANS KURZ.

(Eingeg. 27. Januar 1936.)

Aus dem chemischen Laboratorium der Druckerei für Wertpapiere der Österreichischen Nationalbank, Wien.

Die Verdickung des Leinöles beim Erhitzen unter Luftabschluß auf Temperaturen von 270–300° wurde bisher zumeist als Polymerisationsvorgang aufgefaßt, wobei die Doppelbindungen der höher ungesättigten Säuren, der Linolensäure und der Linolsäure, unter Bildung von Tetramethylenringen sich aneinanderlagern sollten. *Fahrion*, von dem diese Auffassung zuerst ausgesprochen wurde¹⁾, stützte sich dabei auf die Abnahme der Jodzahl beim Standölkochen. Er konnte auch die Bildung von Oxysäuren feststellen, glaubte dies aber auf nicht vollständigen Luftabschluß bei der Herstellung des Standöles zurückführen zu dürfen, da durch Oxydation verdicktes Leinöl ganz andere Eigenschaften aufweist als Standöl. Deshalb betrachtete er die Oxysäuren als unwesentliche Nebenprodukte. Diese Tatsache führte er auch als Stütze seiner Auffassung der Standölbildung als Polymerisation an. Es wird später gezeigt werden, daß die Oxysäuren nicht als unwesentliche Nebenprodukte auftreten, wie sie sich auch in ihren Eigenschaften von den durch Lufoxydation entstehenden Oxysäuren wesentlich unterscheiden. Später wurde von verschiedenen Forschern nachgewiesen, daß die Standölglyceride ein auf das Mehrfache erhöhtes Molekulargewicht aufweisen²⁾, während die Säuren das doppelte Molgewicht zeigen³⁾. Diese Tatsachen wurden als Stütze der Polymerisationsauffassung angeführt. Dadurch war aber das Auftreten von freier Säure beim Standölkochen nicht erklärt, und *H. Wolff* hat mit Recht darauf hingewiesen⁴⁾, daß die Bildung von freier Säure im Betrag bis 20 und sogar 25% kaum eine Nebenreaktion sein könne. Dieser Schwierigkeit suchte *Salvay*⁵⁾ dadurch zu entgehen, daß er eine Spaltung der Triglyceride unter Bildung von freien Säuren und von Diglyceriden annahm, die sich dann durch Verätherung zu Estern des Diglycerins polymerisieren, während die abgespaltenen Säuren sich z. T. estolidartig an die Doppelbindungen der veresterten ungesättigten Säuren anlagern sollten. Allerdings war weder die Bildung von Diglyceriden noch die Bildung von Diglycerin nachweisbar.

Gegen diese Auffassung nahm *Marcusson* (a. a. O.) Stellung, indem er zeigte, daß bei der Verseifung keine Aufspaltung der Säuren stattfindet, was beim Vorliegen von Estoliden der Fall sein müßte. Er konnte bei den Säuren das doppelte Molekulargewicht feststellen. Im Gegensatz dazu fand *Wolff* (a. a. O.) nur das einfache Molgewicht, und auch *Pfahler*⁶⁾, der die veränderten Säuren von den unveränderten durch Vakuumdestillation trennte, konnte bei jenen nur ein Molekulargewicht von 408 feststellen, was nicht gerade auf eine Polymerisation hinweist. *Wolff* nimmt an, daß es sich bei der Standölbildung um einen kolloidchemischen Vorgang handelt, ohne aber aufzuklären, welche chemischen Ursachen ihm zugrunde liegen.

Obwohl durch die Arbeiten von *Krumbhaar*⁷⁾ eindeutig festgestellt war, daß mit der Abnahme der Jodzahl eine Zunahme der Refraktion beim Standölkochen stattfindet, was gegen das Verschwinden von Doppelbindungen spricht, wurde doch erst nach Aufklärung der Eläostearinsäure durch *Böesecken* und *Ravenswaay*⁸⁾ als dreifach ungesättigte Säure mit konjugierten Doppelbindungen von *Wolff*⁹⁾ festgestellt, daß auch die Leinölstandöle Säuren mit konjugierten Doppelbindungen enthalten, die Jodzahlen daher hier nicht den wahren Grad der Ungesättigtheit anzeigen. Aber auch die Bildung von C_{18} -Säuren mit konjugierten Doppelbindungen konnte über die Ursachen des Verdickungsvorganges keinen Aufschluß geben.

Faßt man die bisher bekannten Tatsachen zusammen, so ist festzustellen, daß bei der Standölbildung die Verseifungszahl nahezu unverändert bleibt, während die Säurezahl steigt; mit einem Sinken der Jodzahl ist eine Zunahme des Lichtbrechungsvermögens verbunden. Die Dichte und die Viskosität nehmen zu, die Löslichkeit in Aceton nimmt ab¹⁰⁾. Das Molgewicht der Glyceride steigt auf ein Mehrfaches an, das der Säuren höchstens auf das Doppelte. Die Säuren sind z. T. in isomere Säuren mit konjugierten Doppelbindungen umgewandelt, die im Vakuum destillierbar sind, z. T. in nicht destillierbare Säuren noch unbekannter Natur.

¹⁾ Diese Ztschr. **5**, 172 [1892].

²⁾ *Fokin*, J. Russ. Phys. Ges. **39**, 310 [1907]; *Morell*, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **34**, 140 [1914]; *Waterman* u. *Oosterhof*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **52** ([4], 14), 895 [1933].

³⁾ S. z. B. *Marcusson*, diese Ztschr. **38**, 148 [1925].

⁴⁾ Ebenda **37**, 729 [1924].

⁵⁾ J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **39** I, 324 [1920].

⁶⁾ Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **33**, 173 [1926].

⁷⁾ Chemiker-Ztg. **40**, 937 [1916].

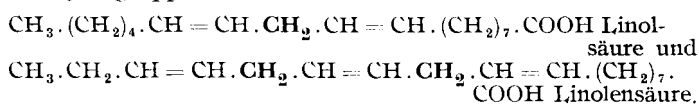
⁸⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **44**, 241 [1925].

⁹⁾ Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **40**, 113, 115 [1933].

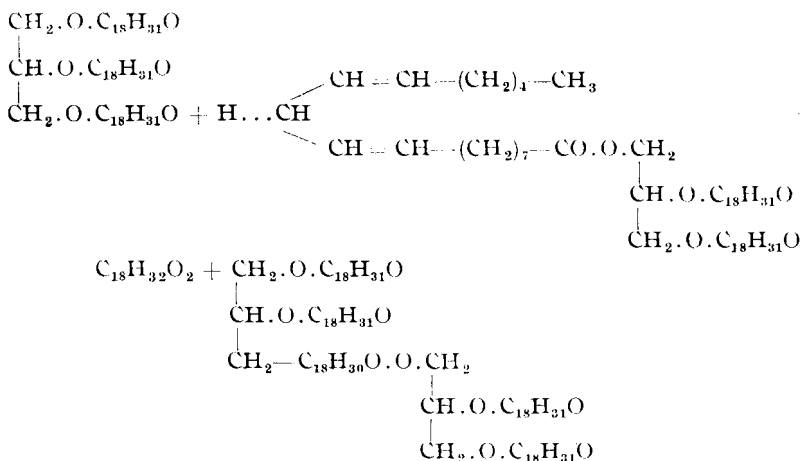
¹⁰⁾ *K. H. Bauer* u. *Hugel*, ebenda **32**, 13 [1925].

Auf eine wesentliche Tatsache wurde bisher niemals Rücksicht genommen. Da die Säurezahl bei konstanter Verseifungszahl stark ansteigt, sinkt die Esterzahl um denselben Betrag. Da Di- oder Monoglyceride ebenso wie Diglycerin nicht entstehen, so muß ein den freien Säuren entsprechender Betrag von Glycerin auf irgendeine Weise verschwinden. Es war nun zunächst festzustellen, ob die aus dem Standöl bei der Verseifung abgespaltene Menge Glycerin mit der aus der Esterzahl errechneten übereinstimmt. Dies ist der Fall. Demnach muß das verschwundene Glycerin in den veränderten Säuren enthalten sein. Auch dieser Nachweis gelang. Es handelt sich bei den veränderten Säuren z. T. um Oxyssäuren, die nur durch Kondensation mit dem Glycerinrest entstanden sein können, da Oxydation infolge der Herstellung des Standöles unter Luftabschluß ausgeschlossen ist. Aus diesen Tatsachen ergibt sich für den Verlauf der Standölbildung folgendes Bild:

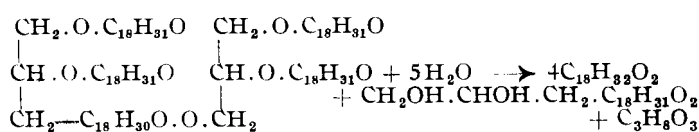
Das Leinöl enthält als reaktionsfähige Komponenten die 3fach ungesättigte Linolensäure und die 2fach ungesättigte Linolsäure. Beide Säuren enthalten reaktionsfähige Methylengruppen:



Der labile Wasserstoff dieser Methylengruppen veranlaßt einerseits eine Wanderung der Doppelbindungen unter Ausbildung konjugierter Systeme. Andererseits aber — und dies ist für die Standölbildung maßgebend — veranlaßt er eine Abspaltung von freier Säure aus der Glyceridbindung unter gleichzeitiger Kondensation des Säurerestes mit dem Glycerinrest:



Diese Kondensationsreaktion führt infolge des Vorliegens nicht einheitlichen Ausgangsmaterials — es liegt außer der in dem Schema angenommenen Linolsäure ja auch Linolensäure vor, die zur Kondensation befähigt ist — und infolge der gewaltsamen und überdies schwer konstant zu haltenden Versuchsbedingungen nicht zu einem einheitlichen Produkt, sondern sie schreitet mehr oder weniger weit fort, wobei sich Ketten bilden können, deren Brücken — die Glycerinreste — die Fettsäuren auf der einen Seite durch die Kondensation, auf der andern Seite durch die Veresterung verbinden. Bei der Verseifung werden die Esterbrücken gespalten unter Bildung niedermolekularer und kondensierter Säuren:



Diese Kondensation kann außer zu Dioxy-monocarbonsäuren dadurch, daß zwei oder alle drei C-Atome des Glyce-

rins mit ungesättigten Fettsäuren kondensieren, zu Mono-oxy-dicarbonensäuren oder zu Tricarbonensäuren führen. Obiges Schema soll nichts anderes zeigen als die Art der Kondensation. Es ist möglich, daß auch in den kondensierten Säuren konjugierte Doppelbindungen enthalten sind, wofür die Refraktionsdaten sprechen würden (s. w. u.).

Diese Erklärung der Standölbildung stützt sich auf die Gesamtanalyse des Standöles. Die nähere Untersuchung der isomerisierten Säuren, der kondensierten Säuren und der hochmolekularen kondensierten Ester soll einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Zur Untersuchung gelangten verschieden stark eingedickte Standöle, die im Großbetrieb hergestellt waren und für deren Überlassung ich der Druckfarbenfabrik Kast & Ehinger, Wien XI, auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche. Diese Standöle wurden dann durch erschöpfende Extraktion mit Aceton in einen löslichen und einen unlöslichen Anteil zerlegt; das Acetonlösliche wurde weiter noch mit Alkohol extrahiert und das Alkohol-unlösliche nochmals mit Aceton ausgezogen, wobei wieder ein Teil unlöslich bleibt, der zuerst durch die Lösungsvermittlung der freien Säuren mitgelöst worden war. Die Säuren der Standöle wurden der Vakuumdestillation unterworfen, um die C_{18} -Säuren von den veränderten Säuren zu trennen. Eine solche Trennung ist bei dem mit der Wasserstrahlpumpe bestenfalls erreichbaren Vakuum von 10 mm Hg nicht möglich; trotzdem ein heftiger Strom von Kohlensäure durch die Siedecapillare eingeleitet wurde, traten derart starke Siedeverzüge auf, daß selbst bei einer Überhitzung um 100° nicht mehr als etwa 12% der Säuren überdestillierten bei einem Gehalt von etwa 50%

destillierbaren Säuren. Hingegen gelingt die Trennung leicht, wenn man mit überhitztem Wasserdampf im Vakuum destilliert. Eine Trennung der Säuren durch Lösungsmittel ist nicht durchführbar, da deren Lösungsunterschiede zu gering sind und überdies die Säuren gegenseitig als Lösungsvermittler wirken. Die einzige Möglichkeit einer, wenn auch unvollständigen Trennung ergab sich durch Verteilen der Säuren zwischen Methylalkohol und Benzin (Siedegrenzen 100—150°). Eine gute Trennung läßt sich erreichen durch Veresterung der Säuren mit Methylalkohol und Schwefelsäure, wobei sich die kondensierten Säuren unlöslich abscheiden. Es handelt sich bei diesem Produkt aber wahrscheinlich nicht um Methylester, sondern um Estolide, die sich unter dem Einfluß der Schwefelsäure bilden.

Ebenso enthalten auch die nichtdestillierbaren Säuren Estolide. — Die Jodzahlen wurden nach der bromometrischen Methode von *Kaufmann* in Methylalkohol ausgeführt. — Die Glycerinbestimmung erfolgte nach der Bichromatmethode von *Hegner*, wobei die Verseifung jedoch mit alkoholischer Kalilauge vorgenommen werden mußte, da wäßrige Lauge nicht zum Ziele führt. Der Alkohol wurde nach Verdünnen mit Wasser durch Eindampfen unter vermindertem Druck bei höchstens 40° auf etwa $\frac{1}{10}$ des Volumens vertrieben. Die Acetylierung der Oxysäuren wurde durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart einer Spur Schwefelsäure als Katalysator in der Kälte vorgenommen, wobei sie sehr rasch erfolgt. Kochen mit Essigsäureanhydrid führt nicht zum Ziel, weil hierbei teilweise Estolidbildung erfolgt, die eine weitere Acetylierung ausschließt. — Die Viscositätsmessungen wurden nach der *Stokesschen* Methode vorgenommen¹¹⁾.

¹¹⁾ S. hierzu Kurz, diese Ztschr. 48, 304 [1935].

Nachstehend sind die Versuchsergebnisse angeführt:

Standöl Nr. 0: η bei 18°: 2055 (Poisen)

S.-Z.: 31,0; V.-Z.: 184,5; E.-Z.: 153,5

Im Vakuum destillieren 31,6% Säuren, die bei Zimmer-
temperatur kristallisiert sind.

S.-Z.: 191,6; J.-Z.: 83,7

Die nichtdestillierbaren Säuren sind braun gefärbt und viscos.

S.-Z.: 159,3; V.-Z.: 172,1; J.-Z.: 111,9

Die Differenz zwischen S.-Z. und V.-Z. deutet auf einen Gehalt
an Estoliden.

Acetonunlöslich: 69,8%; acetonlöslich: 20,0%; alkohol-
löslich: 10,2%

Die Veresterung mit Methanol ergab 73,1% unlösliche Produkte
mit S.-Z.: 2,64 und V.-Z.: 168,3

Standöl Nr. 3: η bei 19°: 197,0; D_{40}^{20} : 0,9270

S.-Z.: 27,86; V.-Z.: 181,65; E.-Z.: 153,79; J.-Z.: 90,6

Im Vakuum destillieren 41,2% kristallisierte Säuren:

V.-Z.: 193,14; J.-Z.: 93,2

D_{40}^{20} : 0,8710; n_D^{40} = 1,4598

Daraus berechnet sich nach der Formel von *Lorenz* und *Lorentz*
eine Molrefraktion von 88,0, während sich für eine Säure
 $C_{18}H_{32}O_2$ mit den *Eisenlohrschen* Atomäquivalenten 85,9
ergibt. Die beträchtliche Exaltation deutet auf Konju-
gation der Doppelbindungen.

Nichtdestillierbar sind 58,8% braune, viscose Säuren:

S.-Z.: 147,9; V.-Z.: 174,1; J.-Z.: 117,0

η bei 22,5°: 259,0; D_{40}^{20} : 0,9434; n_D^{40} : 1,4950.

Acetonunlöslich: 64,8%; S.-Z.: 12,32; V.-Z.: 184,1; J.-Z.: 88,7

Acetonlöslich: 23,5%; S.-Z.: 21,98; V.-Z.: 180,65; J.-Z.: 100,3

Alkohollöslich: 11,7%; S.-Z.: 124,9; V.-Z.: 182,5; J.-Z.: 103,2

Säuren aus Acetonlöslichem: V.-Z.: 183,15

Säuren aus Acetonunlöslichem: V.-Z.: 191,3

Die Ausschüttelung mit 5 Gewichtsteilen Aceton ergab:

33% Lösliches: S.-Z.: 52,25; V.-Z.: 178,0; E.-Z.: 125,75

67% Unlösliches: S.-Z.: 15,07; V.-Z.: 182,3; E.-Z.: 167,23

Von diesen beiden Fraktionen und vom Standöl wurde der
Glyceringehalt bestimmt:

	Glycerin (Bichromatmethode)	ber. aus der Esterzahl
Standöl	8,19%	8,42%
Acetonlöslich	7,03%	6,88%
Acetonunlöslich ...	9,05%	9,15%

Die Veresterung mit Methylalkohol ergab:

62,5% Unlösliches: V.-Z.: 170,2

35% lösliche Ester

Aus dem Unlöslichen und den löslichen Estern wurden die
Säuren abgeschieden:

Säuren aus löslichen Estern ... S.-Z.: 192,9; V.-Z.: 193,7

Säuren aus Unlöslichem ... S.-Z.: 180,3; V.-Z.: 180,5

Gesamtsäuren ... S.-Z.: 178,0; V.-Z.: 185,5

Das Unlösliche und die aus ihm abgeschiedenen Säuren wurden
acetyliert:

Unlösliches: Acetylzahl: 0,2 (V.-Z.: 170,4)

(Es sind also keine freien Hydroxylgruppen vorhanden)

Säuren aus Unlöslichem: Acetylzahl: 83,9 (S.-Z.: 140,5;
V.-Z.: 224,4)

Die Verteilung der Säuren zwischen Methanol und Benzin ergab:

36% Methanolfraktion ... S.-Z.: 197,2; J.-Z.: 113,5

64% Benzinfraktion ... S.-Z.: 182,5; J.-Z.: 109,3

Acetylprodukt der Methanolfraktion:

Acetylzahl: 90,3 (S.-Z.: 114,7; V.-Z.: 205,0)

Standöl Nr. 5: η bei 19°: 68,6

S.-Z.: 17,64; V.-Z.: 185,72; E.-Z.: 168,08

Im Vakuum destillieren 51,0% kristallisierte Säuren; S.-Z.:

183,7. Die nichtdestillierbaren Säuren gleichen den früher

beschriebenen: S.-Z.: 159,8; V.-Z.: 181,9

Standöl Nr. 6: η bei 18°: 44,2

S.-Z.: 14,82; V.-Z.: 186,5; E.-Z.: 171,7

56,2% destillierbare Säuren ... S.-Z.: 195,8

43,8% nichtdestillierbare Säuren ... S.-Z.: 164,9

Standöl Nr. 7: η bei 22°: 21,4

S.-Z.: 13,05; V.-Z.: 186,9; E.-Z.: 173,85

Gesamtsäuren: S.-Z.: 168,9; V.-Z.: 192,5

Dies zeigt die leichte Anhydrierbarkeit der Standölfettsäuren
zu Estoliden.

Acetonunlöslich: 51,1% S.-Z.: 3,17; V.-Z.: 200,9; η bei 22°:
141,3

Acetonlöslich: 39,9% S.-Z.: 6,17; V.-Z.: 188,27; η bei 22°: 4,1

Alkohollöslich: 9,0% S.-Z.: 95,1; V.-Z.: 187,14

Lackleinöl, welches als Ausgangsmaterial für die Standöle
diente:

S.-Z.: 0,0; V.-Z.: E.-Z.: 187,7; J.-Z.: 183,6; η bei 21,5°:
0,472

Glycerin berechnet aus der E.-Z.: 10,27%

Nachstehend sind die aus den Esterzahlen errechneten
Glyceringehalte, die gegenüber dem Leinöl verschwundenen
Glycerinmengen, bezogen auf die ursprünglich vorhandene
Glycerinmenge, und die Mengen an freier Säure, bezogen auf
die Gesamtsäure, in Prozent angegeben:

	Glycerin	Glycerin- verlust	Freie Säure
Standöl 0	8,40	18,2	16,8
Standöl 3	8,42	18,0	15,3
Standöl 5	9,19	10,5	9,5
Standöl 6	9,39	8,6	8,0
Standöl 7	9,51	7,4	6,9

Es wurde oben die Vermutung ausgesprochen, daß die
Kondensation an allen drei C-Atomen des Glycerins statt-
finden könnte. Die vorstehende Zusammenstellung gibt
Aufschluß darüber, bis zu welcher Kondensationsstufe die
Reaktion verläuft. Denn bei der Bildung der ersten Stufe
— Dioxymonocarbonsäure — wird prozentual $\frac{1}{3}$ soviel
Säure frei wie Glycerin verschwindet, bei der zweiten Stufe
— Monooxydicarbonsäure — $\frac{2}{3}$ soviel und bei der dritten
Stufe — Tricarbonsäure — ebensoviele. Ersichtlich schreitet
die Kondensation zum größten Teil bis zur letzten Stufe
fort; die niederen Stufen können nur in geringer Menge
vorhanden sein. Dies ergibt sich auch aus den Refraktions-
daten der nichtdestillierbaren Säuren. In nachfolgender
Tabelle sind die aus den Messungsergebnissen berechneten
und die mittels der *Eisenlohrschen* Atomäquivalente
errechneten Molrefraktionen für die drei Kondensations-
stufen angegeben:

	$C_{21}H_{38}O_4$	$C_{39}H_{68}O_5$	$C_{57}H_{98}O_6$
Molgewicht	354	616	878
Dichte 40°	0,9434	0,9434	0,9434
n_D bei 40°	1,4950	1,4950	1,4950
Molrefraktion	109,4	190,4	271,4
Molrefraktion nach <i>Eisenlohr</i>	102,8	185,0	267,2
Abweichung in Prozent	6,1	2,8	1,5

Auch diese Ergebnisse sprechen für die höchste Konden-
sationsstufe, weiter aber auch dafür, daß es sich um Säuren
mit konjugierten Doppelbindungen handelt, da die Jodzahl
nur 117 beträgt, die Refraktion aber auf 2 Doppelbindungen
pro C_{18} -Säurerest hinweist.

Es ist anzunehmen, daß die niederen Kondensations-
stufen leichter löslich sind und daher im Acetonextrakt
angereichert werden, während die höheren Kondensations-
stufen vorwiegend im Acetonunlöslichen zu suchen sein
werden. Damit stimmt überein, daß die Säuren aus dem
Acetonextrakt eine niedrigere Neutralisationszahl besitzen
als die Säuren aus dem Acetonunlöslichen:

Säuren aus Acetonextrakt	V.-Z.: 183,15
Säuren aus Acetonunlöslichem	V.-Z.: 191,3

Es berechnen sich nämlich folgende Neutralisationszahlen
für die Kondensationsprodukte: Dioxycarbonsäuren: 158,51,
Oxydicarbonsäure: 182,18, Tricarbonsäure: 191,72. Auch
daraus ist ersichtlich, daß die Kondensation zum größten

Teil bis zur letzten Stufe verläuft, daß nämlich die aus der Esterzahl berechneten und die gefundenen Glycerinwerte nahezu übereinstimmen. Beim Vorhandensein größerer Mengen der niederen Kondensationsstufen müßte der aus der Esterzahl berechnete Glycerinwert höher sein als der tatsächlich gefundene.

Durch vorliegende Arbeit soll nur das Aufbauprinzip der Leinölstandöle gekennzeichnet werden. Ob die Kondensation nur bis zu der gekennzeichneten dritten Kondensationsstufe verläuft, oder ob sie auch Ketten im Sinne der

Hochpolymeren *Staudingers* zu liefern vermag, sollen weitere Untersuchungen ergeben.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die Standölbildung nicht durch Polymerisation, sondern durch Kondensation erfolgt. Maßgebend für die Standölbildung sind nicht die Doppelbindungen der ungesättigten Fettsäuren, sondern die zwischen den Äthylenbindungen stehenden und durch diese aktivierten Methylengruppen. [A. 13.]

Daguerres verschollenes Verfahren von 1826 zur Erzielung von lichtempfindlichem Chlorsilber-Papier aus Chloräthyl und Silbernitrat.

Eine photohistorische Ausgrabung.

Von Dr. MAX SPETER, Berlin.

(Eingeg. 29. Februar 1936.)

Louis Jacques Mandé Daguerre (1789—1851), der geniale französische Dekorations- und Panoramamalier, ist der Nachwelt, seit bald rund 100 Jahren, lediglich als Erfinder des Daguerreotyps in Erinnerung geblieben, d. h. des durch Quecksilberdampfeinwirkung auf eine belichtete, jodierte Silbermetallplatte erzeugten Positivbildtyps, der sich, sofort nach Bekanntwerden des Verfahrens zu Beginn des Jahres 1839, die Laien- und Gelehrtenwelt im Fluge eroberte. Dabei hatte *Daguerre* im Verlaufe des Jahres 1839 ein ebenso originelles Verfahren zur Gewinnung von Chlorsilberpapier für photographische Zwecke angegeben, das er bereits 1826 ausprobiert hatte, ein Umstand, der ihm somit auch auf dem Gebiete der Papiersubstrat-Photographie die Priorität vor *Fox Talbot* sichert, denn dieser hatte sich erst Anfang der 30er Jahre mit dem Problem der Papierlichtbilderei zu beschäftigen angefangen.

Daß *Daguerres* Versuche und sein Verfahren zur Erzielung von Lichtbildern auf Papier als Substrat bisher von allen Seiten unbemerkt geblieben sind, ist offenbar darauf zurückzuführen, daß er hierüber nicht selbst berichtete, sondern sein zweites Gelehrtensprachrohr — sein erster Gelehrtenherold war bekanntlich *Arago* —, den berühmten Physiker *Biot*, hierzu benutzte, der in der Sitzung der französischen Akademie der Wissenschaften zu Paris vom 18. Februar 1839 eine „Note . . . sur un papier sensible préparé par M. *Daguerre*“ vorlegte und verlas, die dann in den „Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences“ von 1839, im Band VIII, Seite 246—249, zum Abdruck gelangte.

Da diese, das Verfahren *Daguerres* zur Gewinnung eines lichtempfindlichen Silberchloridpapiers aus Chloräthyl und Silbernitrat schildernde „Note“ bis heute, also bald 100 Jahre lang, verborgen blieb, erscheint es wohl angebracht, sie hier in Übersetzung wiederzugeben:

„Hr. *Daguerre*, der von mir darauf hingewiesen wurde, welchen großen Dienst er den Physikern erweisen würde, wenn er ihnen für ihre Versuche eine Präparierung bekanntgeben würde, die erheblich empfindlicher auf die Einwirkung des Lichtes wäre als die bislang bekanntgemachten, hatte die Freundlichkeit, mir eine solche zur Kenntnis zu bringen, die er bereits 1826 ausgearbeitet hatte und die diesen Vorteil in hervorragendem Maße besitzt.

Die von Hrn. *Daguerre* gegebene Anweisung lautet wie folgt:

Man nehme ungeleimtes oder nur sehr schwach geleimtes Papier, wie Druckpapier; man tauche es in Salzäther (NB! Unser heutiges Chloräthyl!), der durch die im Verlaufe der Zeit erfolgende Zersetzung schwach sauer geworden ist; oder besser, man trage diese Flüssigkeit mit einem genügend weichen Haarpinsel auf; man lasse an der Luft oder bei einer gelinden Wärme trocken werden.

Ob dies auf die eine oder andere Art erfolgt, ist einerlei, nur muß die Trocknung vollständig sein: das ist sehr wesentlich.

Man nehme dann eine Lösung von Silbernitrat in destilliertem Wasser, welche Lösung für gewöhnlich zweckmäßigerweise im Dunkeln, in einer vollkommen schliffdichten Flasche aufbewahrt wird, und tränke darin das mit Salzäther imprägnierte, getrocknete Papier. Man kann diese Lösung auch mit einem weichen Pinsel auftragen; da man sie aber dabei durch fortlaufende und anschließende Aufstriche anbringen muß, fand Hr. *Daguerre*, daß die Ränder, in denen diese Striche sich berühren, sich durch die Notwendigkeit der Aufeinanderfolge selbst, infolge verschiedener physikalischer Bedingungen, überlagern und in der Berührungslinie verschiedenartige elektrische Zustände annehmen; was zur Folge hat, daß diese Linie wenig lichtempfindlich ist und sich auf dem Grund als weißlicher Strich abzeichnet. Man vermeidet diesen Übelstand, wenn man das Papier in das Nitrat eintaucht, oder wenn man die Flüssigkeit auf die eine Seite desselben gleichmäßig aufgießt. Übrigens ist dieser Umstand, der für die Bilder von großer Bedeutung sein würde, für die physikalischen Versuche belanglos, es sei denn, daß man keine völlig scharfen Vergleichen zu machen hätte.

Man lasse dann dieses Papier im Dunkeln zur Trockne gelangen; und wenn man das Trocknen durch Wärme beschleunigen will, so wende man diese nur in äußerst geringem Maße an. Denn, solange das Ganze noch feucht ist, wirkt der von den nichtleuchtenden Körpern ausgestrahlte Wärmestoff, in derselben Weise wie das Licht, färbend ein. Wenn man mit diesem solcherart hergestellten Papier nicht gleich weiterzuarbeiten in der Lage ist, muß man es verwahren und entweder in einem Buch oder in einer Mappe pressen, damit der Zutritt nicht nur des Lichtes, sondern auch der Luft von ihm abgehalten wird.

Dieses Papier, dem Sonnen- oder dem diffusen Tageslicht, einerlei ob direkt oder durch eine durchscheinende Glasscheibe, ausgesetzt, färbt sich (Seite 248) mit einer hervorragenden Raschheit, besonders, wenn es noch feucht ist; und es weist bereits die sehr empfindlichen Farben auf, wenn das Nitrat noch keine Spuren einer Änderung erkennen läßt. Die Unterschiedlichkeit der Raschheit ist in allen Phasen der Färbung, die das Papier annimmt, gleichbleibend; und sie zeigt sich zu welchem Zeitpunkt immer durch das tatsächliche Übermaß in der Färbung des vorher mit dem Salzäther getränkten Teiles. Man kann ihn endgültig bis zu jedem gewünschten Grad fixieren und jeden weiteren Fortschritt zum Einhalt bringen, wenn man das in die Mischung nicht eingetretene Nitrat entfernt. Zu diesem Behufe ist es erforderlich, das Papier in einer genügenden Menge Wasser auszuwässern; wenn es dann