

- stehung von Mutationen bei *Drosophila melanogaster*, Z. Biol. 3, 679 [1934] u. dtsh. Zusammenfassung, S. 693. — (13) A. A. Kondakova, Einfluß des Jods auf das Auftreten letaler Mutationen im II. Chromosom von *Drosophila melanogaster*, Biol. Žurn. 4, 721 [1935]. — (14) S. Goldat u. V. Beliaieva, Artificial induction of mutations in *Drosophila* by hydrochloric acid, ebenda 4, 384 [1935]. — (15) M. Loba ov u. F. Smirnov, Über Wirkung der Essigsäure auf non-disjunction und Transgenationen bei *Drosophila melanogaster*, C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. Ser. A. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R. Sser. A.] 2, 307 [1934] u. dtsh. Zusammenfassung, S. 310; Zur Natur der Wirkung chemischer Agenzien auf den Mutationsprozeß bei *Drosophila melanogaster*, ebenda 3, 174 [1934] u. engl. Zusammenfassung, S. 177. — (16) M. Lobašov, Über die Wirkung der Asfiktion auf den Mutationsprozeß bei *Drosophila melanogaster*, Trav. Soc. natur. Leningrad 63, 271 [1934]. — (16a) B. Naumenko, Lethal mutations of *Drosophila melanogaster* induced by potassium permanganate. Bull. Biol. Méd. Exp. 1, 204 [1936]. (17) J. W. H. Harrison, A further induction of melanism in the Lepidopterous insect *Selenia bilunaria* and its inheritance, Proc. Roy. Soc., London 102, 338 [1928]; The recent development of melanism in the larvae of certain species of Lepidoptera, ebenda 3, 188 [1932]; The inheritance of melanism in crosses between melanic continental *Tephrosia crepuscularia* and melanic British *T. bistortata*, Genetica 14, 151 [1932]; The experimental induction of melanism and other effects, in the geometrid moth *Selenia bilunaria* Esp., Proc. Roy. Soc., London, Ser. B., 117, 78 [1935]. — (18) J. W. H. Harrison u. F. C. Garret, The induction of melanism in the lepidoptera and its subsequent inheritance, ebenda, Ser. B., 99, 241 [1926]. — (19) Lycklama u. H. J. Nijeholt, Melanismus bei Schmetterlingen, Tijdschr. Entom. 75, 38 [1932]. — (20) A. W. McK. Hughes, Induced melanism in Lepidoptera, Proc. Roy. Soc., London, Ser. B., 110, 378 [1932]. — (21) M. Thomsen u. H. Lemche, Experimente zur Erziehung eines erblichen Melanismus bei dem Spanner *Selenia bilunaria* Esp., Biol. Zbl. 53, 541 [1933]. — (22) K. Hasebroek, Untersuchungen zum Problem des neuzeitlichen Melanismus der Schmetterlinge I., Fermentforsch. V, 1 [1921]; II. ebenda 297; III. ebenda VII, 1 [1922]; IV. ebenda 139; V. ebenda 143; VI. ebenda 183; VII. ebenda VIII, 1 [1925]; IX. ebenda 251. — (23) T. M. Sonneborn, Genetic studies in *Stenostomum incaudatum* II. The effects of lead acetate, J. exper. Zool. 57, 409 [1930]. — (24) A. Bluhm: Zum Problem Alkohol und Nachkommenschaft, München 1930. — (25) E. C. Colin, A comparison of the descendants of leadpoisoned male guinea-pigs with those from untreated animals of the same closely inbred strains, J. exper. Zool. 60, 427 [1931]. — (26) J. Dewitz, Über die experimentelle Abänderung von Organismen durch die chemische Beeinflussung ihrer Fortpflanzungskörper, Biol. Zbl. 33, 10 [1913]. — (27) D. T. MacDougal, Alternations in heredity induced by ovarial treatment, Annu. Rep. Dpt. Botanic. Res. Carnegie Inst. Washington 1909. Year Book No. 8, 1909, S. 59. — (28) E. Baur, Mutationsauslösung bei *Antirrhinum majus*, Z. Botanik, Oltmanns Festschr. 23, 676 [1930]. — (29) H. Stubbe, Untersuchungen über die experimentelle Auslösung von Mutationen bei *Antirrhinum majus*. II. Sainen- und Keimlingsbehandlungen mit Röntgenstrahlen und Chemikalien, Inductive 56, 202 [1930]; Das Merkmal *Acrocurcata*, eine willkürlich auslösbare, dominante und labile Genmutation von *Antirrhinum majus* L., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl., N. F. Fachgruppe VI, Bd. 2, Nr. 3 [1935]. — (30) L. J. Stadler, Mutations in barley induced by X-rays and radium, Science 68, 168 [1928]. — (31) N. Medvedev, Erzeugung von Mutationen bei *Drosophila melanogaster* durch kombinierte Wirkung von Röntgenstrahlen und Schwermetallsalzen, C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. Ser. A. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R. Sser. A.] 5, 230 [1931] u. engl. Text S. 234. — (32) N. J. Shapiro u. J. M. Zolondz, Data concerning the influence of complete anesthesia of the irradiated object on the frequency of mutations induced by X-rays, Zool. Žurn. 14, 75 [1935]. — (33) A. Pickhan, N. W. Timoféeff-Ressovsky u. K. G. Zimmer, Versuche an *Drosophila melanogaster* über die Beeinflussung der mutationsauslösenden Wirkung von Röntgen- und Gammastrahlen durch Hochfrequenzfeld (Kurzwellen) und Äthernarkose, Strahlentherapie 56, 488 [1936].

Über Wesen, Eigenschaften und Erfahrungen mit Tekaoilen*)

Von Dr.-Ing. habil. E. ROSSMANN

Leiter des Instituts für Anstrichforschung
der Technischen Hochschule Berlin

Eingeg. 27. Oktober 1936

Bereits 1927 hatte A. Eibner, der im vorigen Jahre viel zu früh verstorben ist, in Gemeinschaft mit A. Greth¹⁾ erkannt, daß sich Standöle in verschiedene Phasen zerlegen lassen. Anschließend wurde in Gemeinschaft mit M. Miller²⁾ eine systematische Arbeit über Standöle begonnen mit dem Zweck, ihre Verwendungsfehler: langsames Trocknen und langes Nachkleben zu beheben. Das Ergebnis dieser Arbeiten gipfelte in einer Patentanmeldung zur Veredlung von Standölen. Das neue Verfahren wurde durch die Firma Kotthoff der Praxis zugänglich. Der Name für solche gereinigten Standöle wurde mit dem Wort Tekaoil gekennzeichnet. Dieser Name ist letzten Endes eine Firmenbezeichnung, und in dieser Hinsicht hätte die Benennung der folgenden Ausführungen in anderer Weise geschehen sollen. Der Name hatte sich aber im Institut von Eibner so eingebürgert und ist, wenn auch nicht berechtigt, in so vielen Veröffentlichungen wiederzufinden, daß es doch geboten erschien, den Namen Tekaoil an die Spitze einer Zusammenfassung über dieses besondere Anstrichbindemittel zu setzen.

*) Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe auf der 49. Hauptversammlung des V. D. Ch. in München am 9. Juli 1936.

¹⁾ A. Greth, Diss. T. H. München 1927, S. 49 ff.

²⁾ M. Miller, Diss. T. H. München 1929.

Die Leinöle bestehen aus gemischtsäurigen Glyceriden der Linolen-Linol- und Ölsäuren neben gesättigten Säuren und geringen Mengen unverseifbaren Anteilen. Die reichhaltigen Arbeiten von Eibner und Mitarb. haben im Verein mit der Tätigkeit anderer Forscher, wie z. B. Fahrion, Wolff, Marcusson, Scheiber, Kappelmeier³⁾, die klare Erkenntnis geschaffen, daß die ungesättigten Kohlenstoffbindungen der Leinölfettsäuren bei Standölbildung teilweise durch Polymerisation gegenseitig abgesättigt werden, wobei vergrößerte Moleküle gebildet werden. Da diese Molekülvergrößerung zum öleignen Harzanteil führt und dieser nach Eibner als der dauerhafteste und edelste, eukolloide Anteil der Ölbindemittel gilt, so suchte man durch besonders starkes Verkochen des Leinöles zu einem möglichst hohen Anteil an öleigenem Harz (Leinölpolymerisat) im fertigen Standöl zu gelangen. Bei einem solchen Vorgehen entstehen aber in Nebenreaktion reichliche Mengen saurer Bestandteile: außerdem bildet sich immer noch ein mehr oder weniger großer Teil von Ölmolekülen, die chemisch verändert sind, ohne ein größeres Molekulargewicht bekommen zu haben. Der Endeffekt zu langer Standölkochung ist daher langsames Trocknen und lange anhaltendes Klebenbleiben der Standölfilme.

Vom kolloidchemischen Standpunkt kann man bei jedem Ölstandöl einen hoch- und einen niedrigdispersen

³⁾ M. Miller, l. c., S. 17 ff.

Anteil unterscheiden. Der hochdisperse Anteil oder das Dispersionsmittel ist niedrigmolekular, der niedrigdisperse Anteil oder der dispergierte Stoff dagegen höhermolekular. Standöle sind also keine Iso- sondern Heterokolloide. Beim „Tekaoisieren“, richtiger gesagt bei der Phasentrennung, wird die hochdisperse Phase entfernt. Sie beträgt bei günstig verkochtem Standöl 15–20%. Die Phasentrennung wird in der Weise vorgenommen, daß das Standöl in Lösungsmitteln wie Amylacetat, Amylalkohol, Butylalkohol oder auch Aceton in der Wärme gelöst wird. Beim Erkalten trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die untere den edlen Standölanteil, die niedrigdisperse Phase, enthält.

Eibner hat die niedrigdisperse Phase Standölextrakt genannt. Diese Bezeichnung ist nicht glücklich gewählt, da man ja nicht den herausgelösten Anteil, sondern den Rückstand bezeichnen will, und somit dieses Wort richtiger der hochdispersen Phase zukommen müßte. Die Reinigung der Standöle muß vom organisch-chemischen Standpunkt als Umscheidung aufgefaßt werden. Da der niedrigdisperse Anteil in Lösungsmitteln wie Aceton praktisch unlöslich ist, führt mehrmaliges Umscheiden zu einer bestimmten Ausbeute an niedrigdisperser Phase, die allein von der Zusammensetzung des Ausgangsöls und von der Art der Verkochung des Standöls abhängt. Diese Form der Umscheidung zu Reinigungszwecken ist in der organischen Chemie wohlbekannt und bei vielen inhomogenen, kolloiden Ölstoffen, also nicht nur bei Leinölstandöl möglich, sie wurde aber erst durch Eibner in die Öltechnik eingeführt.

Tabelle 1.
Phasentrennung bei Leinölstandöl.
(Nach Eibner u. Miller).

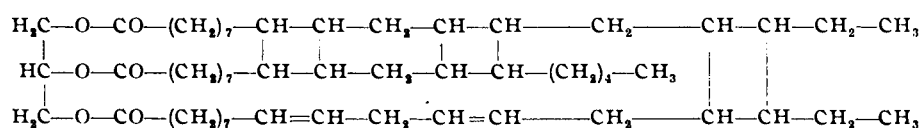
Eigenschaften	Leinöl- standöl ungetrennt	Hochdisperse Phase (niedrig- molekular)	Niedrig- disperse Phase (hoch- molekular)
Ausbeute b. 250° Kochtemp.	—	80%	20%
Ausbeute b. 300° Kochtemp.	—	37%	63%
Techn. Darstellung	—	etwa 80%	etwa 20%
Löslichkeit in kalt. Aceton	unlöslich	löslich	unlöslich
Jodzahl	121 98	121 97,9	121 97,9
Säurezahl	7,2 29,7	12,0 40	2,6 12
Verseifungszahl	199,8	200	198
Mol.-Gew.	—	694 883	1034 1220
Mol.-Gew. der freien Fett- säure	—	303	418

Die Arbeiten von Miller haben ergeben, wie Tab. 1 zeigt, daß Jodzahl und Verseifungszahl der beiden Phasen praktisch gleich und in derselben Höhe wie die des ursprünglichen Standöls sind. Dagegen ist das Molekulargewicht der niedrigdispersen Phase bedeutend höher als das der hochdispersen, was sich auch bei den freien Fettsäuren aus diesen Phasen bemerkbar macht. Die Viscosität der niedrigdispersen Phase ist demzufolge erheblich größer als die des hochdispersen Anteiles. Die Säurezahl wird in der niedrigdispersen Phase sehr klein, während sich die sauren Bestandteile in der hochdispersen Phase anreichern.

Die Standölbildung muß nach klassischer Auffassung der Polymerisation der Fettsäuren zu Kohlenstoff-4-Ringen führen. Formelbilder, die bei der Vergrößerung der Ölmoleküle durch Polymerisation auftreten können, sind öfter von Eibner⁴⁾ veröffentlicht worden. Er zeigte

z. B. (Abb. 1), daß selbst beim Di-Linolen-Linolsäure-Glycerid bei vollkommen theoretisch durchgeführter innerer Absättigung dennoch Doppelbindungen übrigbleiben müssen, die nur durch Oxydation oder extramolekulare Absättigung verschwinden können. Da jedoch in keinem Leinölstandöl die Jodzahl unter 60 gefunden wurde, meist jedoch über oder bei 90 liegt, würde sich nach solcher inneren Absättigung der Kohlenstoffdoppelbindungen im Glyceridmolekül eine weitere extramolekulare Polymerisation zwischen zwei Ölmolekülen erübrigen.

Abb. 1. Hypothetische Polymerisation von Di-Linolen-Linolsäure-Glycerid.
(Nach A. Eibner.)



Die Streitfrage, ob aber extramolekulare Polymerisation von Glyceridmolekülen tatsächlich auftritt oder intramolekulare, hat lange Zeit deshalb ihrer Klärung geharrt, weil die nach der Verseifung erhaltenen höhermolekularen Fettsäuren ebenso bei intramolekularer Polymerisation gebildet sein konnten wie bei extramolekularer und die Standöleigenschaften auch ohne Molekülvergrößerung auf kolloidchemischem Wege erklärlich erscheinen. Erst nach der Phasentrennung der Standöle und der Untersuchung der einzelnen Fraktionen konnte man erkennen, daß extramolekulare Polymerisation bei der Standölbildung auftritt.

Die in Gemeinschaft mit Greth, Roßmann, Dörken, Miller, Prommok, Kaempfe, Pfeiffer und Wohlfarth⁵⁾ in den letzten 10 Jahren von Eibner durchgeführten Untersuchungen haben über die Art der Polymerisation zum großen Teil experimentelle Klarheit ergeben. In der ersten Phase entstehen beim Standölkochen mit großer Sicherheit Vierringe, die z. B. zwei Fettsäuren verbinden können. Ein Beweis für diese Art Polymerisation ist die weitgehende Hydrierung von kurzgekochtem, dünnflüssigem Standöl zu Stearinsäureglycerid⁶⁾ und der bei „langer“ Bromdampf-Jodzahl erhaltene erhöhte Jodzahlwert⁷⁾. Beides ist durch Aufspaltung labiler Vierringe am leichtesten zu erklären. In der zweiten Phase können sich zwei weitere Doppelbindungen der gleichen Fettsäuren, die schon durch einen Vierring verbunden sind, gegenseitig absättigen. Dies führt bei zwei Linolensäure-Molekülen zur Ausbildung eines Sechsrings, dem zwei Vierringe zu beiden Seiten angeschlossen sind (Abb. 2). Eine Absättigung weiterer Doppelbindungen zweier Linolensäure-Moleküle über je zwei Doppelbindungen hinaus wurde von Wohlfarth dagegen nicht beobachtet. Dieser hat den Eintritt einer tricyclischen Linolensäurepolymerisation durch Ozonidsplaltung von Linolensäurestandöl bewiesen⁸⁾.

Aus den gleich erniedrigten Jodzahlen der verschiedenen Standölphasen und aus den zum Teil nicht erhöhten Molekulargewichten ihrer Fettsäuren könnte geschlossen werden, daß sich die Linolensäuren auch in sich selbst cyclisieren können, was zu einer bicyclischen Säure nach Abb. 3 führen müßte. Bei Annahme dieser Umbildung der Linolensäuren neben ihrer extramolekularen Polymerisation wären die Versuchsergebnisse von Miller leicht zu erklären und ebenso das schnelle Absinken der Hexabromidzahl bei der Leinölerhitzung ohne besondere Viscositäts-

⁵⁾ Näheres in den Diss. der T. H. München: A. Greth, 1927; M. Miller, 1929; L. Prommok, 1931; A. Dörken, 1932; G. Kaempfe, 1934; R. Pfeiffer, 1934; F. Wohlfarth, 1934.

⁶⁾ A. Greth, l. c., S. 52 ff.

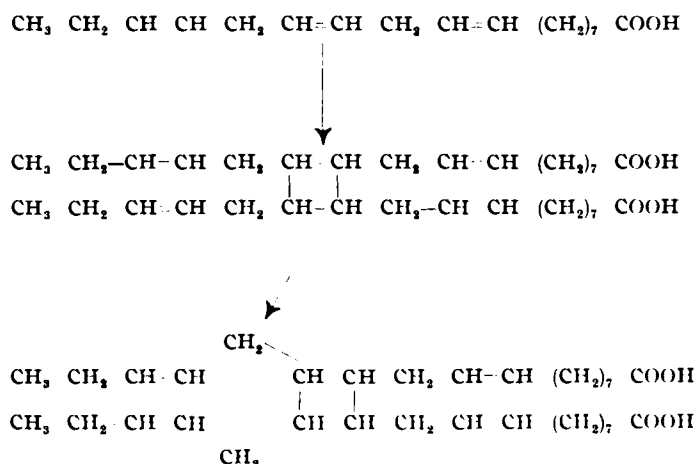
⁷⁾ R. Pfeiffer, l. c., S. 17.

⁸⁾ F. Wohlfarth, l. c., S. 42 ff.

⁴⁾ Z. B. A. Eibner: Das Öltrocknen, 1930, S. 105.

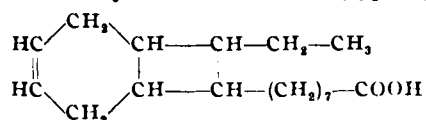
Abb. 2. Linolensäurepolymerisation.

(Nach Eibner u. Wohlarth).



erhöhung. Nach *R. Pfeiffer* scheint eine solche Cyclisierung allerdings erst bei Temperaturen über 300° an Bedeutung zu gewinnen.

Abb. 3. **Cyclo-Linolensäure** (hypoth.).



Wendet man die Erkenntnisse der *Eibner*-Schule auf die Standöl-Polymerisation an, dann erhält man bei der Öl-Polymerisation im wesentlichen nur mono- und dimolekulare Glyceride, was sich auch mit den bisherigen Molekulargewichtsbestimmungen von flüssigem Standöl deckt. Durch die Phasentrennung nach *Eibner-Miller* werden die beiden Polymerisationsformen von einander geschieden. Da sowohl mono- wie dimolekulare Glyceride die gleiche Zahl von Kohlenstoff-Doppelbindungen enthalten, ist anzunehmen, daß sie gleich schnell mit dem Luftsauerstoff reagieren. Die kolloidchemische Verfilmung von Ölen ist jedoch an eine Mindestmolekulargröße gebunden. Diese dürfte bei 3- bis 4fachem Ölmolekül liegen. Nehmen wir nun an, daß sowohl die niedrig- wie hochdisperse Phase beim Öltrocknen durch Sauerstoffaufnahme ihr Molekül verdoppeln würde, dann würde nur die niedrigdisperse Phase in das kolloide Flockungsgebiet geraten, also trocknen, die hochdisperse Phase dagegen nach der Oxydation flüssig, also klebrig bleiben.

Diese Eigenschaften findet man tatsächlich bei beiden Phasen vor, und es dürfte daher die angegebene Erklärung die Ursache sein, ebenso wie ja auch ein- und zweibasische niedere Alkohole mit Linolensäure verestert keine anstrichtechnisch brauchbaren trocknenden Öle ergeben, wie *Eibner*, *Buser* und *Jung* gefunden haben, weil ihr Anfangsmolekül vor der Sauerstoffaufnahme zu klein ist.

Normale dicke Standöle bleiben also deshalb etwas klebrig beim Trocknen, weil sie monomolekulare Moleküle enthalten, die bedeutend weniger Doppelbindungen enthalten als Moleküle frischer Öle und daher nur als Weichmacher im Film wirken, wie etwa Ricinusöl. Normale Standöle trocknen aber auch deshalb langsamer als unbehandelte Öle, weil sie einen größeren Anteil an freien Fettsäuren enthalten, der, wie *Eibner* und *Held*⁹⁾ nachgewiesen haben, das Trocknen sehr stark verzögert.

Die Tekaole als die technisch zugängliche Form gereinigter Standöle zeigen schnelleres und härteres Trocknen als die Ausgangsstandöle. Man kann daher mit der Siccation

^{b)} A. Eibner u. Held, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 85, 65 [1918] und R. Held, Diss. T. H. München 1928.

vierung weitgehend zurückgehen, und deshalb werden solche Filme aus gereinigtem Standöl größere Haltbarkeit als normale Standölfilme zeigen. Da der Grad der Ungesättigtheit in hoch- und niedrigdisperser Phase der gleiche ist, wird die Vergilbung bei Tekaolen und bei anderen Standölen in gleichem Maße auftreten.

Bei der Herstellung der Tekaole konnte von der Firma Kott-hoff eine wichtige wissenschaftliche Erkenntnis gewonnen werden. Anfänglich zeigten Tekaole aus dicken Standölen bis-
weilen eine katastrophale Zinkweißunverträglichkeit. Schon nach einigen Stunden wurden Ölpasten gallertartig fest und waren nicht mehr auf einfache Weise streichfertig zu be-
kommen. Dieser Übelstand trat sowohl bei schwach- wie bei starksauren Tekaolen auf. Der Übelstand konnte erst dann abgestellt werden, als man die fertig gekochten Standöle vor dem Tekaolisieren mit Glycerin erhitzte, so daß freie Carboxyl-
gruppen nachverestert wurden. Wenn diese Operation aus-
geführt wird, dann sind die aus dem Öl gewonnenen Tekaole zinkweißecht, auch wenn sie noch eine Säurezahl von 10 zeigen.

Diese Erscheinung läßt sich wissenschaftlich so erklären, daß in dem nicht nachveresterten Standöl freie Carboxylgruppen an hochmolekularen Glyceriden sitzen. Diese sauren Gruppen können bei der Phasentrennung nicht entfernt werden, da hochmolekulare saure (U)bestandteile in Aceton unlöslich sind. Sie bleiben also im Tekaol erhalten. Bei der Anreibung mit Zinkweiß können nun durch Seifenbildung mit dem zweiwertigen Zink doppelt so große Seifenmoleküle entstehen. Hat man das gereinigte Standöl schon fast an den Grenzpunkt der Koagulation durch Verdickung gebracht, so ist verständlich, daß die beim Trocknen auftretende Koagulation (Verfilzung) durch Molekülvergrößerung auch schon in der Anreibung durch Molekülvergrößerung nach der Seifenbildung eintreten kann. Die Zinkweißunechtheit von Standölen wird also dann vollkommen, wenn sich die Säurezahl des Standöles von hochmolekularen und nicht von niedrigmolekularen organischen Säuren herleitet. Die gleiche Erkenntnis dürfte auch bei zinkweißunverträglichen Phthalsäureharzen früherer Prägung gewonnen worden sein und zur Behebung dieses (U)bestandes geführt haben.

Von *Eibner* wurden die Tekaole zur Herstellung der Olovine herangezogen. Diese bestanden aus Vinapas und Tekao, und zwar wurde das Vinylacetat in Mischung mit Tekao zur Polymerisation gebracht. Da durch den hier zugefügten Harzanteil schnelleres und härteres Trocknen eo ipso erfolgte, so ist die Verwendung von Tekaoen zugunsten von normalen Standölen neuerdings unterblieben. In der Technik sind wohl verschiedentlich Versuche mit Tekaoen durchgeführt worden. Nach Angabe der Firma Kotthoff sollen eine Eisenbahnbrücke und verschiedene Rheinschiffe damit gestrichen sein.

Die Erfahrungen, soweit sie an diesen Objekten bis jetzt gesammelt werden konnten, sollen sehr günstig sein. Infolge der schnellen Trocknung werden gereinigte Standöle auch im Naßölverfahren angewandt. *Eibner* hatte festgestellt, daß klare Anstriche von gereinigtem Standöl auf mit Walzhaut versehenen Eisenblechen nach zwei Jahren noch vollkommen im Glanz standen, obwohl sie dem Münchener Klima in Südrichtung ausgesetzt waren. Ein mit Tekaoil-Titanweiß gestrichenes Versuchsblech aus dem Jahre 1930 hat den *Erichsen*-Tiefungswert von 9,1 mm, was als ein sehr gutes Ergebnis zu bezeichnen ist. Die Gilbung von Tekaoilen scheint nur gering zu sein. Zinkweißaufstriche von Olovin-Weißlacken aus dem Jahre 1932, die zur Hälfte abgedeckt bis zur heutigen Zeit gelagert worden sind, zeigten praktisch keine Vergilbung. Wie weit hier der Vinapas günstig wirkt, konnte nicht festgestellt werden.

Die Reinigung von Standölen durch die Phasentrennung ist eine aus der kolloiden Betrachtung fester Öle gewonnene wichtige Erkenntnis. Sie führt dazu, daß man nicht nur den chemisch besten Effekt aus fetten Ölen durch Polymerisation schafft, sondern auch dazu, daß man die maltechnisch besten Öle gewinnt. [A. 19.]