

70. A. Kronstein: Fette Öle im Lichte der mesomorphen Polymerisation.

(Eingegangen am 25. Februar 1916.)

Bussy und Lecanu¹⁾ haben fette Öle der Destillation unterworfen und haben gefunden, daß Ricinusöl nicht vollständig destillierbar ist. Die Destillation hört plötzlich auf, indem sich der Rückstand zu einem gelatinösen Körper verwandelt, der durch weiteres Erhitzen nicht schmilzt, sondern eine weitgehende Zersetzung erleidet. Im Gegensatz zum Ricinusöl lassen sich nach Bussy und Lecanu die andern fetten Öle soweit destillieren, daß nur ein wenig Kohle zurückbleibt. Auf Grund dieses Verhaltens sehen Bussy und Lecanu im Ricinusöl ein ganz eigenartiges Öl (*une huile tout particulière*).

Diese Ausnahmestellung des Ricinusöles unter den fetten Ölen ist durch die späteren Arbeiten der Forscher Rochleder und Stanek²⁾, A. Leeds³⁾, Krafft⁴⁾, Krafft und Brunner⁵⁾, Thomas und Fendler⁶⁾ nicht geändert worden.

Krafft und Brunner haben ihre Arbeiten unterbrochen, weil der Fortsetzung die nötige Grundlage, eine genauere Kenntnis des Ricinusöls, als die zurzeit verfügbare, gefehlt hat.

In den 90er Jahren kam in Europa ein Öl einer *Elaeococca vernicia* unter dem Namen Holzöl in den Handel. Das Holzöl ließ sich überhaupt nicht destillieren, sondern verwandelte sich schon beim Erhitzen in einen gelatinösen, schwer schmelzbaren Körper.

Auf einen Zusammenhang zwischen dem Verhalten des Ricinusöls beim Destillieren und des Holzöls beim Erhitzen wurde von keiner Seite hingewiesen.

Meine Arbeiten auf dem Gebiete der Polymerisation dehnte ich auch auf die fetten Öle aus und bearbeitete das Problem der Sonderstellung des Ricinusöls und Holzöls unter den fetten Ölen.

Den Begriff der mesomorphen Polymerisation habe ich⁷⁾ für eine ganz bestimmte Art von Polymerisationen vorgeschlagen. In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß es Polymerisationen gibt, bei denen sich die Substanzen durch das Erhitzen verdicken, ohne etwas auszuscheiden.

Je länger erhitzt wird, desto größer wird die Konsistenz, bis ein Punkt eintritt, in dem die ölartige Natur in einen gelatinösen Zustand

¹⁾ Bussy und Lecanu, *Annales de chimie* **30**, 5—20 [1825]; **34**, 57—58 [1827].

²⁾ J. pr. **63**, 139—145 [1854].

³⁾ B. **13**, 290 [1880].

⁴⁾ B. **17**, 2985 [1884].

⁵⁾ B. **19**, 2224 [1886].

⁶⁾ Ar. **239**, 1—6.

⁷⁾ Kronstein, Zur Kenntnis der Polymerisation, B. **35**, 4150—4157 [1902].

übergeht. Unterbricht man das Erhitzen vor dem Eintritt der Gelatinebildung, so läßt sich aus dem Dicköl ein fester Körper isolieren, der zum Ausgangsmaterial in einem polymeren Verhältnis steht.

Diese Substanz ist aus der Gelatine durch Lösungsmittel nicht zu isolieren, so daß ich ihn als Zwischenprodukt bezeichnete¹⁾.

Die Zwischenprodukte sind meistens in Benzol lösliche Körper, die sich wie richtige chemische Verbindungen verhalten und je nach ihrer Natur sich bromieren, nitrieren usw. lassen, während aus dem gelatinösen Körper, den ich als Endprodukt bezeichnete, Derivate bis jetzt nicht hergestellt werden konnten. Durch Nitrierung, Bromierung der Endprodukte erhält man nur die nitrierten und bromierten Zwischenprodukte.

Diese Art der Polymerisation ist sehr verbreitet und unter dem Begriff »mesomorph« zusammengefaßt.

Diese Vorgänge, welche bei chemisch reinen Substanzen studiert worden sind, führten mich auf das Studium von Mischungen aus mesomorph polymerisationsfähigen Körpern und aus solchen Substanzen, die überhaupt nicht polymerisationsfähig sind.

Es konnte festgestellt werden, daß bei solchen Mischungen der Einfluß der nicht polymerisationsfähigen Körper sich nur auf die Bildung der Endprodukte bemerkbar machte, dagegen das Entstehen der Zwischenprodukte nicht hindern kann.

Je nach der Natur des nicht polymerisationsfähigen Teils der Mischung ist ein größerer oder kleinerer Prozentsatz nötig, um die Gelatinbildung (Endprodukt) ganz aufzuheben.

Die Gegenwart von nicht polymerisationsfähigen Körpern in gerinnbaren Mischungen äußert sich in einer Verzögerung der Gelatinbildung. Letztere wächst mit zunehmendem Gehalt des nichtpolymerisierenden Teils der Mischung.

Eine nicht gerinnbare Mischung erleidet immer beim Erhitzen eine Verdickung, welche durch die Bildung des Zwischenprodukts hervorgerufen wird.

Jede nicht gerinnbare Mischung kann wieder gerinnbar gemacht werden, indem man ihr entweder einen Teil des nichtpolymerisationsfähigen Körpers entzieht, oder indem man von dem polymerisationsfähigen Körper zusetzt. In beiden Fällen kommt es lediglich auf die Änderung des Mischungsverhältnisses zugunsten des polymerisierenden Teils an.

Die Erscheinungen beim Erhitzen von Holzöl sind vollständig gleich den Vorgängen, welche die mesomorphe Polymerisation charak-

¹⁾ Liebermann und Kardos, B. 46, 1055 [1913], bestätigten beim Allylzimtester meine Versuche und bezeichneten das Zwischenprodukt mit »A«.

terisieren. Unter Luftzutritt oder Luftabschluß erhitzt, macht das Holzöl einen Verdickungsprozeß durch, um dann in den gelatinösen Zustand überzugehen.

Alle andern fetten Öle erleiden zwar beim Erhitzen unter Luftabschluß eine Verdickung, ohne jedoch nach noch so langem Erhitzen zu gerinnen.

Im Lichte der mesomorphen Polymerisation betrachtet, verhält sich das Holzöl wie ein reiner polymerisationsfähiger Körper, oder wie eine gerinnbare Mischung, während alle andern Öle beim Erhitzen die gleichen Erscheinungen aufweisen wie nicht gerinnbare Mischungen aus polymerisationsfähigen und nicht polymerisationsfähigen Substanzen. Da aber das Holzöl seinem übrigen Verhalten nach durchaus zur Reihe der fetten Öle gehört, so nahm ich, um dem Holzöl keine Sonderstellung einräumen zu müssen, an, daß unter gewissen Umständen alle andern fetten Öle ebenfalls gelatinierbar gemacht werden können.

Ich faßte daher alle fetten Öle als natürliche Mischungen mesomorphpolymerisationsfähiger Glycerinester und solcher, die nicht polymerisationsfähig sind, zusammen.

Unter diesem Gesichtspunkt wäre das Holzöl eine natürliche, gerinnbare Mischung, während alle andern fetten Öle natürliche nicht gerinnbare Mischungen darstellen.

Auf Grund meiner Erfahrung auf dem Gebiete der mesomorphen Polymerisation müßten nicht gerinnbare fette Öle gerinnbar gemacht werden können, wenn ihr natürliches Mischungsverhältnis zugunsten des polymerisationsfähigen Teils geändert würde.

Diese Annahme konnte tatsächlich bestätigt werden.

Experimentelles.

Krafft und Brunner waren die einzigen, die Ricinusöl im Vakuum destillierten.

Die Tatsache, daß die Resultate dieselben waren, wie schon Bussy und Lecanu bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck erhielten, hat zur Ansicht geführt, daß bei allen fetten Ölen die Ergebnisse der Vakuumdestillation immer identisch seien mit der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

Diese Annahme trifft jedoch nicht zu. Ich fand in der Vakuumdestillation ein geeignetes Mittel, um die nicht polymerisierenden Teile der trocknenden Öle teilweise zu entfernen, ohne die polymerisierenden Teile zu zerstören.

Werden trocknende Öle im Vakuum destilliert, dann beginnt die Destillation ungefähr bei einer Temperatur von 300° (das Thermo-

meter im Öl). Das Destillat wird teilweise bald fest, riecht stark nach Acrolein. Der Siedeprozeß ist zunächst ruhig. Plötzlich tritt die Neigung zum Schäumen stärker hervor. Das Öl ist dann schon bedeutend dicker und zähe geworden. Die Gasblasen beginnen langsam durch die Flüssigkeit zu streichen, und plötzlich wächst im Kolben die Masse empor, die Gasblasen bleiben stehen und werden immer größer, und wenn das Vakuum nicht sofort abgestellt wird, tritt eine gelatinartige Masse in das Kühlrohr über.

Die Destillation hört beim Eintritt dieser Erscheinung vollständig auf. Das Produkt ist nach dem Abkühlen eine zähe, unlösliche Masse und verhält sich vollständig, wie es bei der Ricinusöl-Gelatine beobachtet und beschrieben wurde. Durch Wägung läßt sich feststellen, wieviel Prozent überdestillierten und wieviel Prozent in die gelatinöse Masse verwandelt wurden.

Hat man diese Bestimmung für ein Öl festgelegt, so führt man die Destillation bei einer Wiederholung des Versuches nur soweit, daß ungefähr 5 % weniger übergehen, als sich für die Gelatinierung als nötig erwies. Man erhält dann ein dickes, in Benzol, Terpentinöl lösliches Öl.

Wird nun dieses Öl im geschlossenen Rohr erhitzt, dann gerinnt dasselbe unter den gleichen Erscheinungen wie das Holzöl.

Diese Versuche bei den einzelnen Ölen ergaben folgende Resultate:

Holzöl.

400 g Holzöl wurden der Vakuumdestillation unterworfen. Schon bei 280° tritt die Gerinnung nach 5—6 Minuten ein, ohne daß ein Tropfen überdestilliert ist. Im eingeschmolzenen Rohr erhitzt, erstarrt das Holzöl bei 200° schon nach 2 Stunden.

Dieses Resultat bestätigt die Beobachtung von Jenkins¹⁾, der schon einmal Holzöl unter Luftabschluß zum Gerinnen brachte.

Die Erstarrung des Holzöls ist eine reine Polymerisationserscheinung, was sich leicht dadurch beweisen ließ, daß rohes Holzöl, welches bei 110° getrocknet wurde, vor dem Erhitzen unter Luftabschluß und nach dem Erstarren desselben analysiert wurde. Der Kohlen- und Wasserstoffgehalt hat sich dabei kaum geändert.

Rohes Holzöl bei 110° getrocknet:

I. C 77.56, H 10.8.

II. » 77.30, » 10.8.

III. » 77.44, » 10.6.

Festes Holzöl:

I. C 77.41, H 11.07.

II. » 77.12, » 10.78.

III. » 77.43, » 10.92.

¹⁾ The Analyst, 1898, 313.

Depolymerisation des Endprodukts.

Während für die euthymorphen Polymerisationsprodukte die Depolymerisation charakteristisch ist, verläuft sie bei der mesomorphen Polymerisation nur teilweise. Die Produkte der euthymorphen Polymerisation zerfallen quantitativ in die monomolekulare Form, während die Endprodukte der mesomorphen Polymerisation durch die Depolymerisation nur wieder löslich werden. Die Depolymerisation beschränkt sich demnach nur auf den Übergang des Endprodukts in das Zwischenprodukt. Die monomolekulare Form tritt nur wenig auf.

Es war daher zu erwarten, daß auch beim Holzöl die unlösliche Gelatine durch Depolymerisation in das lösliche Dicköl zurückführbar ist.

Wird nach dem Eintritt der Gelatinierung weiter erhitzt, so erfolgt statt dem zu erwartenden Schmelzprozeß eine zunehmende Erhärtung.

Dagegen gelang mir die Depolymerisation beim Holzöl bei folgender Änderung der Versuchsbedingungen. Nach dem Eintritt der Gelatinierung läßt man das Produkt vollständig erkalten. Wird nun nochmals erhitzt, dann schmilzt die Gelatine und verwandelt sich in ein Dicköl, welches auch nach dem Erkalten flüssig bleibt. Das so gewonnene Dicköl ist genau so gerinnungsfähig, wie das Dicköl vor der ersten Erstarrung war. Der Schmelzprozeß und die erneuerte Gelatinierung läßt sich bei einiger Vorsicht beliebig lang wiederholen. Auf diese Weise konnte ich auf einmal eine Menge von 1 kg depolymerisieren. Bei größeren Mengen jedoch ist eine sehr lange Erhitzungsdauer notwendig, bei der das geschmolzene Öl wieder gerinnt, bevor der Schmelzprozeß der ganzen Masse vollendet ist.

Was hier von der Depolymerisation des Holzöls gesagt wurde, gilt auch für die Gelatinen aller andern fetten Öle.

Ricinusöl.

Bei Ricinusöl ist es durch die Arbeiten von Bussy und Lecanu und andern festgestellt worden, daß es bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in 33 % Destillat (Önanthol) und 67 % kautschukartigen Rückstand zerlegt wird.

Krafft und Brunner haben Ricinusöl im Vakuum destilliert und mehr Destillat erhalten, als Bussy und Lecanu bei gewöhnlichem Druck. Ich konnte bei Wiederholung der Vakuumdestillation feststellen, daß 400 g Ricinusöl 192 g Destillat = 48 % ergaben.

Erhitzt man jedoch das Ricinusöl, ohne es zu destillieren, unter Luftabschluß bei 200°, so erfolgt bei noch so langem Erhitzen keine Gelatinierung. Es verhält sich wie alle andern Öle, außer Holzöl.

Bei 4-maliger Wiederholung einer Vakuumdestillation von 400 g Ricinusöl, wobei beim ersten Male nur 10 g, beim zweiten 20 g, beim dritten 30 g und beim vierten 45 g abdestilliert wurden, erhielt ich Dicköle, die gegenüber dem ursprünglichen Ricinusöl um 10, 20, 30, 45 g des nicht polymerisationsfähigen Teils ärmer waren. Von allen 4 Ölen wurde eine Probe bei 200° unter Luftabschluß erhitzt.

Während die Proben 1, 2 und 3 nach 243-stündigem Erhitzen flüssig blieben, erstarrte die Probe 4 nach 73 Stunden. Das Rohr zeigt keinen Druck. Das Produkt war vollständig blasenfrei.

Um den Nachweis zu führen, daß die Gerinnung auch beim Ricinusöl nur durch reine Polymerisation verursacht ist, habe ich rohes Ricinusöl, welches bei 110° getrocknet wurde, analysiert, alsdann der Vakuumdestillation unterworfen und dabei 11 % Önanthol abdestilliert. Das erhaltene Dicköl wurde analysiert und unter Luftabschluß durch Erhitzen bei 200° zum Erstarren gebracht. Das feste Produkt wurde dann wiederum analysiert.

1. Rohes Ricinusöl (bei 110° getrocknet):	2. Flüssiges Dicköl aus Ricinusöl durch Vakuum- destillation erhalten:	3. Dicköl aus Ricinusöl nach dem Erstarren beim Erhitzen auf 200°:
C 72.9, H 11.45	C 76.15, H 11.28	C 76.30, H 11.45
» 73.14, » 11.40	» 76.11, » 11.54	» 76.40, » 11.53
» 72.53, » 11.31	» 75.95, » 11.70	» 75.92, » 11.27
	» 76.13, » 11.36	» 75.82, » 10.76.

Dadurch ist bewiesen, daß die Gerinnung eine reine Polymerisationserscheinung ist.

Andre fette Öle.

Von Holzöl und Ricinusöl war die Eigenschaft, zu gerinnen, bekannt, nur mit dem Unterschied, daß Holzöl ohne weiteres bei Luftabschluß gerinnbar war, während Ricinusöl erst nach vorhergegangener Destillation zum Gerinnen gebracht werden konnte. Alle andern fetten Öle wurden unter gewöhnlichem Druck destilliert und ergaben, je nachdem die Destillation unterbrochen wurde, dicke Öle, die nicht gerinnbar waren. Dagegen verhalten sich die andern Öle genau so wie Ricinusöl, wenn die Destillation im Vakuum vorgenommen wird.

Die Erscheinung der Vakuumdestillation habe ich bereits beschrieben. Sie verläuft bei allen Ölen vollständig gleichmäßig. Die Destillate und die Rückstände sind so ähnlich, daß man sie von einander kaum zu unterscheiden vermag. Die Rückstände sind vollständig gleich zäh und gelatinös, die Destillate halbsteife Öle. Der einzige Unterschied ist nur, daß jedes Öl eine andre Destillationszahl hat, d. h. bei jedem Öl muß eine andre Menge abdestilliert werden, bis die Destillation durch die Gelatinierung aufhört. Die Destilla-

ionszahl ist also charakteristisch für jedes Öl. Um Wiederholung zu vermeiden, genügt es, die Resultate in folgender Tabelle zusammenzufassen:

Tabelle.
Trocknende Öle.

400 g Holzöl	ergaben	0 g Destillat = 0 %
» » Leinöl (Handel) . . . »	65.6 »	= 16.4 »
» » » (selbst herg.) . . »	64.8 »	= 16.2 »
» » Perillaöl »	74.0 »	= 18.5 »
» » Hanföl »	82.0 »	= 20.5 »
» » Nußöl (Handel) . . . »	96.0 »	= 24.0 »
» » » (selbst herg.) . . »	95.0 »	= 23.8 »
» » Mohnöl (Handel) . . . »	98.0 »	= 24.5 »
» » » (selbst herg.) . . »	100.0 »	= 25.0 »
» » Sonnenblumenöl . . . »	100.0 »	= 25.0 »

Halbtrocknende Öle.

400 g Soyabohnenöl	ergaben	101.6 g Destillat = 25.4 %
» » Mandelöl »	132.0 »	= 33.0 »
» » Ricinusöl (bei gew. Druck) »	134.0 »	= 33.5 »
» » Cottonöl »	134.4 »	= 33.6 »
» » Maisöl »	142.0 »	= 35.5 »
» » Sesamöl »	170.0 »	= 42.5 »
» » Rüböl »	142.4 »	= 35.6 »

Nichttrocknende Öle.

400 g Ricinusöl (Vakuum) . .	ergaben	192.0 g Destillat = 48.0 %
» » Erdnußöl »	212.0 »	= 53.0 »
» » Olivenöl »	216.0 »	= 54.0 »

Nach der Destillationszahl geordnet, erhält man die Öle in einer Reihenfolge, die mit den Eigenschaften trocknend, halb- oder nicht-trocknend zu sein, gut übereinstimmt.

Alle diejenigen Öle, bei denen die polymerisationsfähigen Glycerinester gegenüber dem nicht polymerisationsfähigen Teil vorherrscht, besitzen die Eigenschaft, an der Luft zu trocknen, und zwar trocknet ein Öl um so besser, je reicher es an polymerisationsfähigem Glycerinester ist. Mit der Abnahme dieses Teils der Mischung nimmt auch die trocknende Eigenschaft ab, um so allmählich halbtrocknend zu werden und dann die trocknende Eigenschaft ganz einzubüßen.

Aus der Tabelle geht hervor, daß zwischen dem Holzöl und dem Leinöl bei den natürlichen Mischungen eine große Lücke vorhanden ist, so daß die Destillationszahl plötzlich von 0 auf 16.4 sich steigert. Es ist mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß sich noch Öle in der Natur finden würden, die in diese Lücke einzureihen wären. Die

ersten Glieder dieser Reihe müßten dann die Eigenschaft haben, ähnlich wie das Holzöl ohne Destillation unter Luftabschluß zu erstarren, nur daß die Reaktionsdauer um so mehr wächst, als sich die Mischung vom Holzöl entfernt und sich dem Leinöl nähert.

Künstlich habe ich solche Mischungen dadurch hergestellt, daß ich Holzöl mit anderen Ölen in verschiedenen Verhältnissen mischte, und ich erhielt tatsächlich Öle, die diese Eigenschaft aufwiesen.

Um die Reaktionsgeschwindigkeit messen zu können, wurde beim Holzöl die Temperatur bestimmt, bei der der Gerinnungsvorgang so verläuft, daß Vergleichsmessungen möglich sind.

Reaktionsdauer für Polymerisationen von Holzöl bei
Temperaturen zwischen 240° und 280°.

Temp. in °C	Zeit in Minuten und Sekunden		
240	46' 0"	45' 50"	46' 0"
245	36' 20"	36' 25"	36' 25"
250	27' 20"	27' 20"	27' 20"
255	21' 15"	21' 10"	21' 10"
260	17' 11"	17' 10"	17' 15"
265	13' 25"	13' 25"	13' 24"
270	9' 30"	9' 31"	9' 33"
275	7' 30"	7' 30"	7' 35"
280	5' 40"	5' 42"	5' 40"

Leinöl-Holzöl-Mischungen bei 270°.

Es wurde die Temperatur von 270° gewählt, weil hier die Reaktionsdauer beim Holzöl 9 Minuten und 31 Sekunden beträgt, also nicht zu schnell verläuft und Zeitbestimmung bequem gestattet, die Verzögerung, die der Zusatz von Leinöl erzeugt, festzustellen.

% Leinöl	% Holzöl	Zeit in Minuten und Sekunden	
0	100	9' 31"	—
2	98	10' 10"	10' 35"
4	96	10' 30"	10' 35"
10	90	12' 20"	12' 30"
20	80	17' 10"	17' 0"
30	70	23' 30"	23' 40"
40	60	36' 30"	36' 20"
50	50	70'	70'

Sonnenblumenöl-Holzöl-Mischungen.

Um nachzuweisen, daß diejenigen Öle, die eine große Destillationszahl haben, also von Natur aus Mischungen darstellen, bei denen der nicht gerinnbare Teil vorherrscht, auch die Gerinnungsfähigkeit vom

Holzöl mehr verzögern, als diejenigen Öle mit kleinerer Destillationszahl, wurde die Verzögerung bei den einzelnen Ölen bestimmt. Der Unterschied von einem Glied zum andern ist selbstverständlich sehr klein, da die Öle von einander in dieser Beziehung sich nur wenig unterscheiden. Um jedoch nachzuweisen, daß eine Verzögerung eintritt, habe ich im Gegensatz zum Leinöl, als das besttrocknendste Öl, das Sonnenblumenöl als eines der schlechttrocknendsten Öle, gewählt.

Sonnenblumen-Holzöl-Mischungen bei 200°.

% Sonnenblumenöl	% Holzöl	Zeit in Minuten und Sekunden	
0	100	9' 31"	—
2	98	10' 50"	10' 55"
4	96	11' 15"	11' 20"
10	90	13' 10"	13' 20"
20	80	18' 10"	18' 12"
30	70	25' 20"	25' 25"
40	60	42'	42'
50	50	123'	124'

Ebenso wie Holzöl-Sonnenblumenöl verursachen alle Öle eine Verzögerung. Es sollen hier der Kürze halber nur 2 Mischungen angeführt werden.

Öle in 20-prozentigen Mischungen mit 80 % Holzöl bei 270°.

Leinöl	17' 10"	17' 0"
Mohnöl	18' 0"	18' 10"
Sonnenblumenöl . . .	18' 10"	18' 10"
Soyabohnenöl	18' 10"	18' 15"
Cottonöl	18' 5"	18' 10"
Sesamöl	18' 0"	18' 10"
Olivensöl	18' 10"	18' 5"
Ricinusöl	18' 0"	18' 5"

Öle in 30-prozentigen Mischungen mit 70 % Holzöl bei 270°

Leinöl	23' 30"	23' 40"
Mohnöl	25' 0"	25' 10"
Sonnenblumenöl . . .	25' 20"	25' 25"
Soyabohnenöl	25' 20"	25' 25"
Sesamöl	25' 20"	25' 24"
Olivensöl	25' 20"	25' 22"
Ricinusöl	25' 0"	25' 10"

Einfluß der Polymerisation auf den Trockenprozeß.

Aus den oben geschilderten Versuchen ergibt sich, daß die Fähigkeit der fetten Öle, zu trocknen, im direkten Zusammenhang steht mit der Gerinnungsfähigkeit bei hoher Temperatur.

Es wäre daher anzunehmen, daß auch die Produkte des Trockenprozesses verschiedener Öle sich durch bestimmte Eigenschaften unterscheiden müßten, je nachdem der Einfluß der Gerinnungsfähigkeit mehr oder weniger zum Ausdruck kommt.

Bereits 1901 habe ich ein Verfahren geschützt (D. R.-P. 170788), welches bei verschiedenem Verhalten der Trocknungsprodukte auf gerinnbare und nicht gerinnbare Mischungen beruht. Am deutlichsten tritt der Unterschied in dem Verhalten der Trocknungsprodukte gegenüber verdünnten Alkalien, zwischen gerinnbaren und nicht gerinnbaren Mischungen hervor.

Die Messungen habe ich in folgender Weise vorgenommen:

Die Öle wurden auf Papier gestrichen und zur Trocknung gebracht. Die Prüfung selbst geschah folgendermaßen:

In die zur Prüfung zu benutzende alkalische Flüssigkeit, die den elektrischen Strom als Elektrolyt zu leiten vermag, werden zwei Elektroden eingetaucht, von denen die eine durch ein mit dem zu prüfenden Anstrich versehenes Papier von der Flüssigkeit getrennt und solange isoliert ist, als der Anstrich die Flüssigkeit hindert, das Papier zu durchdringen und zur Oberfläche der Elektrode zu gelangen. In dem Moment aber, in welchem der Anstrich von der Flüssigkeit zerstört ist, dringt dieselbe durch das Papier und stellt so die leitende Verbindung zwischen der Flüssigkeit und der Elektrode her, so daß der Stromkreis geschlossen wird, wenn die beiden Elektroden mit den Polen einer Batterie verbunden sind. Wird in den Stromkreis ein Instrument eingeschaltet, welches in dem Moment des Stromschlusses ein Zeichen gibt, etwa ein Galvanometer, dessen Nadel beim Durchgang des Stromes anschlägt, so läßt sich die Zeit, die der Anstrich der Einwirkung der Alkalilösung widerstanden hat, mit einer Genauigkeit bestimmen, die den Unterschied genügend charakterisiert.

Gegenüber einer 1-prozentigen Natronlauge ergaben die Anstriche mit nicht gerinnbarem Leinöl eine Widerstandsfähigkeit von 1 Minute und 2 Sekunden, während die des gerinnungsfähigen Holzöls eine Widerstandsfähigkeit von 15 Stunden und 25 Minuten hat.

Gegenüber 3-prozentiger Sodalösung verhalten sich die Anstriche des Leinöls zu denen des Holzöls wie 2 Minuten und 25 Sekunden zu unendlich. Nach 74 Stunden war die Schicht durch 3-prozentige Sodalösung noch nicht verletzt.

Bei einzelnen Mischungen zwischen Holzöl und Leinöl wächst die Alkalibeständigkeit im Verhältnis zur Zeit, in welchem die Gerinnung beim Erhitzen unter Luftabschluß vor sich geht.

Diese Versuche ergaben somit einen Zusammenhang zwischen der Polymerisationsfähigkeit eines Öles und dem Trockenprozeß.

Diesen Effekt habe ich auf die Kontaktwirkung des Sauerstoffs gegenüber dem Polymerisationsvorgang zurückgeführt.

Wenn anfangs meine Ansicht bekämpft wurde, so ist sie jetzt von verschiedenen Seiten bestätigt worden¹⁾.

Meister²⁾ hat den Trockenprozeß des Holzöls mit der Wage verfolgt und ist zum Resultat gekommen, daß die erste kleine Menge Sauerstoff, welche das Holzöl aufnimmt, den Anstoß zu dem Gelatinierungsprozeß gibt.

Nun ist es bewiesen, daß das Ricinusöl und das Holzöl keine Sonderstellung in der Reihe der fetten Öle einnehmen, und daß alle fetten Öle nichts anderes sind, als verschiedene natürliche Mischungen polymerisationsfähiger und nicht polymerisationsfähiger Glycerinester.

Beim experimentellen Teil meiner Versuche bin ich von Hrn. Dr. Stürmer³⁾ durch großen Fleiß und Ausdauer wirksam unterstützt worden, wofür ich ihm bestens danke.

71. Fritz Ullmann und Hans Bincer: Über die 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure.

[Mitteilung aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. März 1916; vorgetr. in der Sitzung am 8. Dezember 1913.)

Vor einigen Jahren haben F. Ullmann und van der Schalck⁴⁾ gezeigt, daß die Anthrachinon-1-carbonsäure in vorzüglicher Ausbeute nach der Sandmeyerschen Reaktion aus dem 1-Amino-anthrachinon hergestellt werden kann. Wir versuchten nun diese Methode zur Gewinnung der 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure anzuwenden, um diese Säure zum Aufbau von komplizierteren Anthrachinon-Derivaten zu benutzen. Als Ausgangsmaterial diente uns das 1-Chlor-2-amino-anthrachinon⁵⁾, das sich aber nur mit einer Ausbeute von 28.5 % über das Chlor-anthrachinon-nitril in die Carbonsäure verwandeln ließ. Die schlechte Ausbeute ist darauf zurückzuführen, daß außer dem

¹⁾ Engler und Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, S. 179.

²⁾ Meister, Chem. Rev. 1911, S. 1.

³⁾ Dissertation, Karlsruhe 1913.

⁴⁾ B. 44, 128 [1911]; A. 388, 199 [1912].

⁵⁾ D. R.-P. 199758 der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, sowie W. Junghans, A. 399, 319 [1913].