

von Bromphenolen für Vorlesungszwecke angewendet: Etwas *o*- (oder *p*-)Brom-phenol wird in einem Silbertiegel mit konzentrierter (30-proz. oder stärkerer) Kalilauge übergossen und mit einer kleinen Flamme direkt erhitzt, bis das Gemisch — nach dem Verjagen des Wassers — plötzlich aufschäumt. Sodann wird die Masse in etwas Wasser gelöst, mit etwa 16- oder 20-proz. Salzsäure versetzt und filtriert. Das Filtrat gibt mit Furool einen reichlichen, grauschwarzen Niederschlag von Furool-Resorcid. E. V.

119. W. Fahrion: Fette Öle im Lichte der mesomorphen Polymerisation: Bemerkungen zur gleichnamigen Abhandlung von A. Kronstein.¹⁾

(Eingegangen am 29. April 1916.)

Gegen die Anschauungen Kronsteins habe ich eine Reihe von Einwänden vorgebracht²⁾, und es muß auffallen, daß er, anstatt diese Einwände zu widerlegen, über meine Arbeiten mit Stillschweigen hinweggeht. Er erwähnt nur, daß seine Ansicht — von der Kontaktwirkung des Sauerstoffs gegenüber dem Polymerisationsvorgang — anfangs bekämpft, jetzt aber von verschiedenen Seiten bestätigt worden sei, und zwar durch Engler und Weißberg³⁾, sowie durch Meister⁴⁾. Aber die ersteren reden an der angezogenen Stelle mit keinem Wort von fetten Ölen, sondern bemerken nur ganz allgemein, daß »sehr häufig diejenigen Körper, welche sich autoxydieren, auch die Eigenschaft zeigen, von selbst zu polymerisieren«, und die Annahme Meisters, daß die erste kleine Menge Sauerstoff, welche das Holzöl aufnimmt, den Anstoß zum Gerinnen gebe, ist eben eine Annahme, weiter nichts.

Kronstein hat eine Anzahl fetter Öle der Vakuumdestillation unterworfen. In allen Fällen tritt ein Augenblick ein, wo nichts mehr übergeht und der Destillationsrückstand beim Erkalten fest wird. Beim Holzöl tritt dieser Augenblick sofort ein, d. h. es erstarrt ohne Destillation. Bei den übrigen Ölen ist die Menge des Destillates verschieden und im allgemeinen um so größer, je schlechter das Öl trocknet. Sowohl die Destillate als die Rückstände sind sich sehr

¹⁾ B. 49, 722 [1916].

²⁾ Holzöl und Leinöl, Farben-Ztg. 17, 2530 [1912]. Über das Holzöl und seine Polymerisation, Farben-Ztg. 18, 2418 [1913].

³⁾ Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, S. 179.

⁴⁾ Chem. Revue 18, 1 [1911].

ähnlich, erstere sind »halbfeste Öle«, letztere »zähe, unlösliche Massen«. Daraus schließt Kronstein, daß alle fetten Öle Gemische von polymerisationsfähigen und nicht polymerisationsfähigen Glycerinestern sind, und weiterhin, daß die Fähigkeit, zu trocknen, in direktem Zusammenhang mit der Gerinnungsfähigkeit bei hoher Temperatur stehe. Demnach müßte dem Holzöl die größte Trockenfähigkeit zukommen, und zum Beweis hierfür werden Versuche angeführt, aus denen hervorgeht, daß Holzölfilms gegen Sodalösung und Natronlauge widerstandsfähiger sind als Leinölfilms.

Hierzu wäre zunächst zu bemerken, daß man im allgemeinen demjenigen von zwei Ölen die größere »Trockenfähigkeit« beimißt, welches rascher trocknet, ohne Rücksicht auf das chemische Verhalten des Films. In zweiter Linie fehlt der Nachweis, daß die untersuchten Films gleich dick waren. Das Holzöl ist ungleich viscoser als das Leinöl, wenn man daher beide ohne besondere Vorsichtsmaßregeln aufstreicht, so wird im ersteren Falle die Schicht ungleich dicker als im letzteren. Aber auch wenn ein Holzölfilm alkali-beständiger ist als ein genau gleich dicker Leinölfilm, so beweist dies noch lange keinen Zusammenhang zwischen dem Trockenprozeß und dem Polymerisationsprozeß, es ist vielmehr auf chemischem Wege ganz zwanglos zu erklären durch die Sonderstellung des Holzöls. Diese Sonderstellung ist unbestreitbar, denn es besteht zum größten Teil aus α -Eläostearinsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, welche bis heute in keinem anderen fetten Öl nachgewiesen worden ist. Ebenso unbestreitbar ist die chemische Sonderstellung des Ricinusöls, denn sein Hauptbestandteil, die Ricinolsäure, $C_{18}H_{34}O_3$, kommt in allen anderen von Kronstein untersuchten Ölen sicher nicht vor. Schließlich ist es unbestreitbar, daß das Trocknen der Öle in erster Linie von ihrer chemischen Zusammensetzung abhängt, denn wir wissen ja schon lange, daß von ähnlich zusammengesetzten Ölen dasjenige mit der höchsten Jodzahl am raschesten trocknet.

Es ist bedauerlich, daß Kronstein die erhaltenen Destillate nicht näher untersuchte, denn diese Untersuchung hätte zweifellos ergeben, daß sie trotz ihrer äußerlichen Ähnlichkeit chemisch sehr verschieden sind. Kronstein gibt selber an, daß das Destillat des Ricinusöls aus Önanthol besteht. In allen anderen Fällen dürfte es in der Hauptsache aus Fettsäuren bestehen, denn wir wissen ja, daß die Glyceride der hochmolekularen Fettsäuren auch im Vakuum nicht ohne Zersetzung flüchtig sind, wohl aber die freien Fettsäuren. In der Tat bemerkt Kronstein, daß die Destillate stark nach Acrolein, dem Zersetzungsprodukt des Glycerins, rochen.

Wenn nun die Hypothese, daß alle fetten Öle Gemenge von polymerisierbaren und nicht polymerisierbaren Glyceriden sind, richtig ist, so würden sich also diese beiden Arten von Glyceriden dadurch unterscheiden, daß die ersteren hitzebeständiger sind als die letzteren, denn am Schluß der Destillation sind alle nicht polymerisierbaren Glyceride zersetzt, die andern sind nach Kronsteins Ansicht polymerisiert. Leider macht er über Temperatur und Druck keinerlei Angaben, und ferner kann man den Nachweis, daß der Destillationsrückstand tatsächlich ein Polymerisationsprodukt ist, höchstens beim Holzöl und allenfalls beim Ricinusöl als erbracht ansehen, wenn auch im letzteren Falle schwer zu verstehen ist, warum ein Teil des Ricinolsäure-triglycerids polymerisierbar sein soll, der andere nicht. In allen anderen Fällen fehlt obiger Nachweis und noch mehr derjenige, daß die Polymerisation eine »mesomorphe« ist, denn von dem »mesomorphen Dicköl«, z. B. des Olivenöls, ist mit keinem Worte die Rede, und auch für die Behauptung Kronsteins, die »Gelatinen« aller anderen fetten Öle verhalten sich in betreff der »Depolymerisation« wie diejenige des Holzöls, wird auch nicht die Spur eines Beweises beigebracht.

Man sollte auf die äußerliche Ähnlichkeit von Destillaten und Destillationsrückständen keine weittragenden Theorien aufbauen!

Feuerbach-Stuttgart, im April 1916.

120. C. Harries: Chemische Untersuchungen über die Vulkanisation des Kautschuks und die Möglichkeit seiner Regeneration aus Vulkanisaten. I. Teil.

(Eingegangen am 9. Mai 1916.)

Über das Problem der Vulkanisation des Kautschuks und seiner Regeneration aus Vulkanisaten ist schon solange gearbeitet worden, als man die praktische Verwendung dieses wichtigen Rohstoffes kennt. Man kann zwei Richtungen in den Anschauungen unterscheiden. Die ältere ist die rein chemische; sie nimmt an, daß der Schwefel beim Vulkanisationsprozeß infolge der Hitze vom Kautschukmolekül gebunden wird. Hugo Erdmann stellte später die Hypothese vom Thiozon auf und glaubte, daß die Doppelbindungen des Kautschuks in analoger Weise wie das Ozon O_3 das Thiozon S_3 addieren können. Bei dieser Annahme war es verständlich, warum der vulkanisierte Kautschuk sich so schwer wieder revulkanisieren ließ. Auch Spence und Scott¹⁾

¹⁾ Koll. Ztschr. 8, 304 [1911].