

Ueber die Sauerstoffaufnahme der Oele und Harze.

Aus dem Laboratorium der chem. Fabrik Dr. F. Wilhelmi,
mitgetheilt von Dr. Max Weger.

(Schluss.)

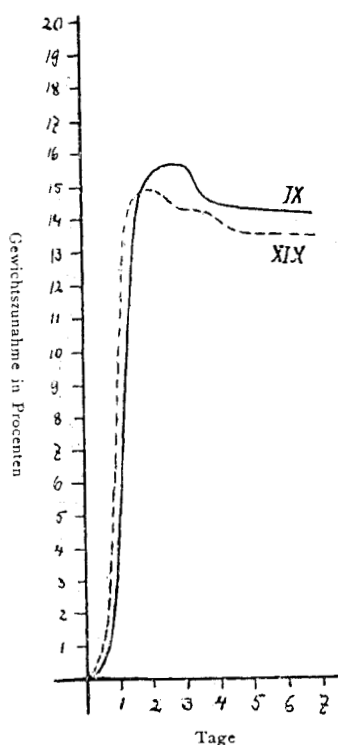
Bemerkungen zu Tabelle B. Behandelte Leinöle.

Für diese Tabelle gelten dieselben Zeichen (●) wie für Tabelle A; die Resultate in A und B sind also z. Th. direct vergleichbar.

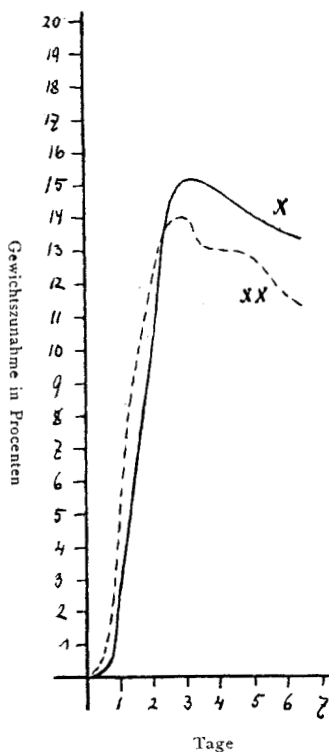
Vergleichen wir zunächst die geblasenen Oele mit den nicht geblasenen, also 9 und 19, 10 und

liegen, dass durch die Kürze der Trockenzeit die Differenzen verwischt werden, oder die Oele schwächer geblasen waren als No. 19/20 resp. 13/14. Es sei hierbei bemerkt, dass auf die Art der Luftzufuhr sehr viel ankommt. Denn Temperatur und Dauer des Blasens, Feinheit der Luftbläschen und Verhältniss von Luftmenge zum Oel sind für den Verlauf der Oxy-

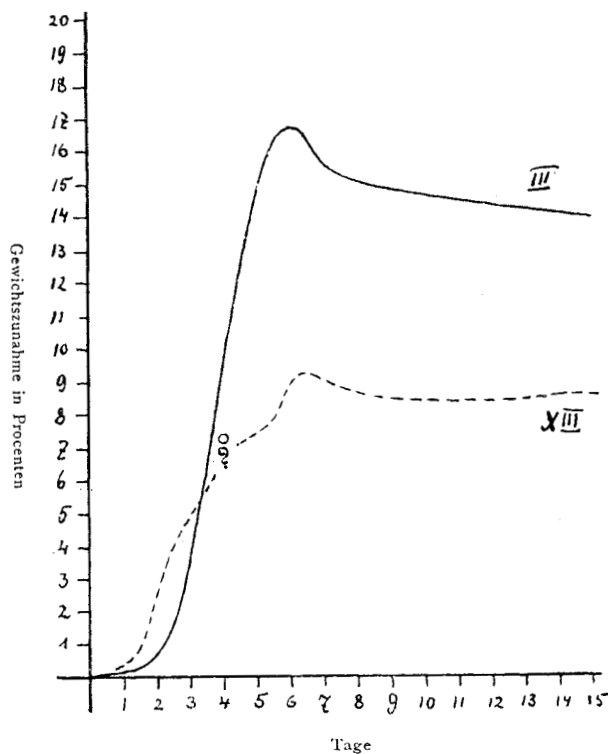
Figur III



Figur IV



Figur V



20, 3 und 13. Man erkennt die Unterschiede am besten an der Hand der Curven (Fig. 3, 4 und 5), und bemerkt, was übrigens ebenso verständlich ist, wie das Verhalten alter, bei Luftzutritt lange gelagerter Oele, dass: bei warm geblasenen Oelen die Gewichtszunahme in dünner Schicht eher beginnt resp. im Anfang kräftiger ist und meist auch eher zu Ende geführt ist, d. h. dass das Trocknen meist eher eintritt, die Gewichtszunahme aber immer niedriger ist als bei den correspondirenden rohen Oelen.

Bei den (aus anderen Oelen dargestellten) Firnissen, Tab. C., No. 23, 25 und 26, ist ein Unterschied nicht zu sehen. Es kann dies daran

dation von wesentlicher Bedeutung. Ich kann nicht näher auf diese Verhältnisse eingehen und möchte nur darauf hinweisen, dass kaltes Blasen, auch bei einer Dauer von 25 Stunden, unter den bei Versuch 12 obwaltenden Umständen keine sichtbare Veränderung hervorrief. Das Oel trocknete nicht schneller und wurde nicht viel consistenter als zuvor. Es wurde anscheinend gar kein Sauerstoff oder nur sehr wenig aufgenommen, demgemäss ist die Gewichtszunahme bei 12 nicht geringer als bei 3.

Wenn nun auch bei zweckmässig geblasenen Oelen ein Heruntergehen der Sauerstoffzahl unzweifelhaft zu beobachten ist, soweit man sie direct mit

den ursprünglichen rohen Oelen vergleichen kann, so halte ich nach meinen bisherigen Versuchen diese Differenz doch nicht für gross genug, um eine Verwerthung der Sauerstoffzahl in der Analyse angebracht erscheinen zu lassen. Nach meinen vorläufigen Erfahrungen lässt sich nicht sicher unterscheiden, ob ein nicht verdicktes Oel unbekannter Herkunft geblasen ist oder nicht; man kann auch nicht sicher erkennen, ob ein Firniss nach einem Oxydationsverfahren oder durch alleiniges Erhitzen dargestellt ist, doch werde ich über diese Punkte noch weiteres Material zu sammeln bestrebt sein.

Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn das Blasen bis zur Verdickung fortgesetzt wird, dann bleibt, wie Versuch 13/14 zeigt, die Gewichtszunahme bedeutend geringer als bei rohen Oelen.

Es tritt nun die Frage auf: kann man dick geblasene von dick gekochten Oelen nach obigem Verfahren unterscheiden? — Dick gekochte Oele zeigen ein ganz ähnliches Verhalten. Auch sie nehmen nicht so viel an Gewicht zu, wie die rohen Oele. Aber ein Unterschied zwischen dick gekochten und dick geblasenen Oelen scheint mir darin zu bestehen, dass erstere das Gewichtsmaximum später erreichen und langsamer trocknen als dick geblasene. Das Gewichtsmaximum selbst tritt bei den dick gekochten Oelen meist erst geraume Zeit, nachdem das Oel angetrocknet ist, ein; der Trockenpunkt ist übrigens nicht scharf und schwer zu erkennen. Auch über diese Verhältnisse ist noch mehr Material zu sammeln, bevor ein endgiltiges Urtheil abgegeben werden kann.

Durch kurzes Erhitzen auf hohe Temperaturen, behufs Entschleimung des Oeles, kann ebenfalls eine Erniedrigung der Sauerstoffzahl hervorgerufen werden, wie aus Versuch 15 gegen 6 deutlich zu ersehen ist. Die Trockenzeit wird jedoch durch diese Manipulation in den meisten Fällen nicht merklich verkürzt. Sie war bei verschiedenen Versuchen theils grösser, theils etwas geringer als die des ursprünglichen Oeles. Wir werden später auf diesen Punkt zurückzukommen haben. In einem anderen Falle, bei Versuch 23 u. 24, kann man eine Erniedrigung der Sauerstoffzahl allerdings kaum erkennen; es handelt sich hier wieder um einen Firniss mit kurzer Trockendauer.

Bemerkungen zu Tabelle C und D. Firnisse.

Der wesentliche Unterschied zwischen Leinölfirnis und Leinöl besteht darin, dass im ersten Falle die Gewichtszunahme rascher verläuft; ob auch die Gewichtsabnahme rascher verläuft, müssen erst länger fortgesetzte Versuche zeigen. Es ist dies sehr wahrscheinlich und würde mit der geringeren Dauerhaftigkeit eines Firnisstriches gegenüber

einem Leinölstrich Hand in Hand gehen. Ferner bleiben im Durchschnitt die Werthe für Firnisse etwas niedriger als für Leinöl.

Für die auf verschiedene Weise dargestellten Firnisse ist ein präcises Merkmal in der Grösse der Gewichtszunahme nicht gegeben. Man kann wohl nach dem bei Tabelle B Gesagten vermuthen, dass bei normalem Siccativegehalt niedrige Zahlen im Allgemeinen auf einen geblasenen oder hoch erhitzten Firniss, der mit einem nichttrocknenden Oele verfälscht sein kann, deuten, und dass hohe Zahlen auf einen kaltbereiteten, der mit Harzöl oder Harzen verfälscht sein kann, hinweisen, ein sicheres Kriterium ist indessen hierdurch nicht gegeben.

Gehen wir zu den Versuchen mit Harzen über.

Merkwürdiger Weise haben die Harzkörper, also Colophonium — in freiem Zustande, sowie in Form der Resinate —, Dammar und Copale, die so oft in Gemeinschaft mit Leinöl verwendet werden, auch eine wesentliche Eigenschaft mit diesem gemein: nämlich in dünner Schicht spontan Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen. Es ist dies eine Thatsache, die meines Wissens noch nicht allgemeiner bekannt ist; wenigstens ist in der Litteratur nichts darüber zu finden. Meines Erachtens lässt nebenstehende Tabelle E (Versuch No. 46—56) kaum eine andere Deutung zu.

Die Harze und Gummiharze nehmen in dünner Schicht, wie man sie also in der Praxis im Lackanstrich vor sich hat, Sauerstoff und zwar in beträchtlicher Menge auf. Denn es wäre unerklärlich, warum Firniss im Gemisch mit Harzen oder Copalen Sauerstoffzahlen von ca. 25 % geben sollte, wenn er allein nur ca. 15 % giebt. Man könnte höchstens vermuthen, dass die Abgabe flüchtiger Oxydationsproducte in diesem Falle hintangehalten werde. Indessen ist dies ganz unwahrscheinlich.

Ich habe mich aber auch noch auf andere Weise, auf directem Wege, überzeugt, dass z. B. Colophonium Sauerstoff absorbiert. Davon wird weiter unten (Versuch No. 57—61) die Rede sein.

Betrachten wir zunächst die nachstehende Tabelle E.

Zu Versuch 46 und 47 diente ein amerikanisches Colophonium, Type J, welches für Versuch 48 und 49 20 Stunden lang auf 150° erhitzt war.

Das bei Versuch No. 50 und 51 benutzte Resinat war ein aus einem anderen amerikanischen J-Harz im Grossen mit 8 % Kalkhydrat dargestelltes Kalkhartharz, wie solches in der Lackfabrikation in grosser Menge Verwendung findet. Der Dammar war naturell, die Copale selbstverständlich in ausgeschmolzenem Zustande.

Tabelle E

Harze

	Amerikanisches J-Harz 2 Theile in 3 Theilen Mangan-Firniss bei 130° C gelöst		Amerikanisches J-Harz 20 Stunden auf 150° erhitzt, 2 Theile in 3 Theilen Mangan-Firniss bei 130° C gelöst		Amerikanisches J-Harz fabrikmässig mit 80% Kalkhydrat gehärtet, 2 Theile in 3 Theilen Mangan-Firniss bei 170—180° gelöst		Dammarharz 2 Theile in 3 Theilen Mangan-Firniss bei 170—180° gelöst		Sambarcopal, geschmolzen 2 Theile in 3 Theilen Mangan-Firniss bei 170—180° gelöst		Maniacopal, geschmolzen 2 Th. in 3 Th. Mangan-Firniss bei 170—180° gelöst	
	46 ●	47 ● ● ●	48 ●	49 ● ● ●	50 ●	51 ● ● ●	52 ●	53 ● ● ●	54 ●	55 ● ● ●	56 ● ● ●	
S 4 ^h 30 p. m	632 dmg	472 dmg	574 dmg	524 dmg	630 dmg	821 dmg	582 dmg	504 dmg	551 dmg	530 dmg	733 dmg	
16 Stdn.	+11=11,7%	—	+63=11,0%	—	+71=11,3%	—	+64=11,0%*	—	+73=13,2%*	—	—	16 Stdn.
1 Tag	+71=11,2%	+53=11,2%	+75=13,1%	+66=12,6%	+75=11,9%	+112=13,6%*	+64=11,0%	+59=11,7%*	+74=13,4%	+70=13,2%*	+88=12,0%*	1 Tag
1 1/2 "	+74=11,7%	+53=11,2%	+75=13,1%	+61=11,6%	+77=12,2%	+111=13,5%	+64=11,0%	+60=11,9%	+74=13,4%	+74=14,0%	+90=12,3%	1 1/2 "
2 1/2 "	+71=11,2%	+51=10,8%	+75=13,1%	+63=12,0%	+75=11,9%	—	—	—	+74=13,4%	—	—	2 1/2 "
3 "	—	—	—	—	—	+112=13,6%	—	+57=11,3%	—	+72=13,6%	+89=12,1%	3 "
4 1/2 "	—	—	+68=11,8%	—	—	+112=13,6%	+58=10,0%	+57=11,3%	+68=12,3%	+72=13,6%	+88=12,0%	4 1/2 "
37 "	+63=10,0%	—	+60=10,5%	—	+74=11,7%	—	+50=8,6%	—	+63=11,4%	—	+81=11,1%	37 "

Die verwendeten Firnisse waren durchweg Mangan-Resinatfirnisse mit 0,10 % Mn und sind in Rechnung zu bringen

für Versuch No. 46 und 48 ●
mit 14,3 Gewichtszunahme pro 100 Firniss,
für Versuch No. 50, 52 und 54 ●
mit 14,3 Gewichtszunahme pro 100 Firniss,
für Versuch No. 47 und 49 ● ● ●
mit 12,9 Gewichtszunahme pro 100 Firniss,
für Versuch No. 51, 53, 55 und 56 ● ●
mit 15,4 Gewichtszunahme pro 100 Firniss,
welche Zahlen durch gleichzeitig angestellte Parallelversuche ermittelt wurden.

Es berechnet sich dann z. B. für Versuch 46
100 Theile Harz-Firnissgemisch nehmen zu
= 11,7 Theile,
darin 60 Theile Firniss mit 14,3 Zunahme pro 100
= 8,58 Theile Zunahme,

darin 40 Theile Harz = 3,12 Theile Zunahme,
folglich 100 Theile Harz = 7,8 Theile Zunahme.

Die Gewichtszunahme belief sich bei je zwei zu verschiedenen Zeiten ausgeführten Versuchen für gewöhnliches J-Harz auf 7,8 % resp. 8,6 %
im Mittel 8,2 %,

erhitztes J-Harz auf 11,3 % resp. 12,1 %
im Mittel 11,7 %,

Kalkhartharz auf 9,1 % resp. 10,9 %
im Mittel 10,0 %,

Dammar auf 6,0 % resp. 6,6 %
im Mittel 6,3 %,

Sansibarcopal, geschmolzen auf 12,1 % resp. 11,9 %
im Mittel 12,0 %,

Manilacopal, geschmolzen, auf 7,7 %
im Mittel 7,7 %.

Ich möchte besonders betonen, dass diesen speciellen Zahlen nur ein ganz geringer Werth beigemessen werden kann, denn abgesehen davon, dass sie aus der Differenz zweier mit Unsicherheiten behafteten Grössen, also indirect gefunden sind, ist die Anzahl der Versuche zu gering und das Maximum obendrein vielleicht nicht immer genau abgefasst. Die Zahlen können ausserdem eben auch nur für die eine bestimmte, gerade von mir benutzte Sorte Harz, Copal oder Dammar gelten. Andere Provenienzen, andere Typen, anders verschmolzene Harze, anders ausgeschmolzene Copale in anderen Firnissemischungen werden jedenfalls andere Zahlen geben. Ich möchte also z. B. nicht behaupten, dass Dammar immer die niedrigsten Werthe, Sansibarcopal immer die höchsten geben muss. Die Zahlen sollen lediglich zeigen, dass überhaupt Sauerstoff aufgenommen wird.

Die Verhältnisse liegen ohne Zweifel bei Harzen, zumal im Gemisch mit trocknenden Oelen, noch weit complicirter als bei letzteren allein.

Ich möchte im Anschluss hieran noch bemerken, dass ich z. B. bei Verwendung von Leinöl und F-Harz zu bedeutend höheren Zahlen kam. Die Zunahme erfolgte dann sehr langsam und war erst in ca. 3 Wochen beendet.

Die Zunahme scheint mir auch, wie übrigens leicht erklärlich, in etwas höherem Masse von der Schichtendicke abhängig zu sein, als bei Leinöl resp. Firniss allein. So war bei zwei gleichzeitigen Aufstrichen einer Mischung von 1 Theil Harz in 1 Theil Leinöl die 13 dm. starke Schicht gegen die 4 dm. starke während des Verlaufes und im Maximum ein Viertel zurück. Bei einer Dammarlösung (1:1) kam ich, als ich einmal die Dicke der Schicht doppelt so gross wählte als in Versuch 52/53, nur auf 4,8 % Zunahme für das Harz.

Um das Verhalten von Harz direct, also nicht im Gemisch mit trocknendem Oele zu studiren, wurden die folgenden Versuche angestellt. Es sei noch vorausgeschickt, dass das zu sämtlichen Versuchen benutzte Colophonium amerikanisches J-Harz war, welches in grösserer Menge 20 Stunden auf 150° C. erhitzt war, um leichtflüchtige Bestandtheile möglichst zu entfernen.

Versuch 57. Auf einem Uhrgläschen wurden 5108 dmg Harz abgewogen; nach 4stündigem Erhitzen auf 100° im Trockenkasten war es zu einer pfenniggrossen Scheibe geschmolzen und zeigte einen Verlust von

— 4 dmg = — 0,08 %.

Es folgen nun die Gewichtszunahmen — auf das ursprüngliche Gewicht bezogen — die beim abwechselnden Stehen und stundenweise erfolgten Erhitzen im Trockenkasten auf 100° im Verlauf von 10 Tagen erhalten wurden.

+ 6 dmg = + 0,12 %

+ 12 „ = + 0,24 %

+ 8 „ = + 0,16 %

+ 15 „ = + 0,30 %

+ 19 „ = + 0,38 %

+ 15 „ = + 0,30 %

+ 26 „ = + 0,51 %

+ 34 „ = + 0,68 %

+ 29 „ = + 0,58 %.

Man erkennt deutlich die Tendenz des Harzes, zuzunehmen, obgleich in Folge des längeren oder kürzeren Erhitzens auch dann und wann eine Abnahme gegen das vorhergehende Gewicht constatirt wurde.

Man hat bei diesem Versuch die Dicke der Schicht zu beachten, die das vielhundertfache der bei Versuch 48 und 49 angewandten beträgt. Daher

nur eine geringe Gewichtszunahme. Man berücksichtige ferner, dass hier bei 100° gearbeitet wurde, dort nur bei gewöhnlicher Temperatur. Dies gilt auch für Versuch No. 60 und 61.

Versuch 58. Auf einer gewogenen Glastafel von ca. 90 qcm Flächeninhalt wurde feingepulvertes Harz möglichst gleichmässig vertheilt, die Tafel einige Stunden bei 100° im Trockenschrank gehalten und wieder gewogen. Es befanden sich jetzt 4099 dm^g Harz in kleinen Tröpfchen auf der Tafel vertheilt. Am folgenden Tage wurde nochmals einige Stunden im Trockenschrank auf 100° erhitzt. Die Tafel zeigte eine Zunahme von

$$+ 6 \text{ dm}^g = 0,14 \%$$

Dann wurde in der Kälte stehen gelassen. Es wurden aufgenommen:

$$\text{nach 6 Tagen } + 35 \text{ dm}^g = 0,85 \%$$

$$\text{„ 8 „ } + 35 \text{ „ } = 0,85 \%$$

$$\text{„ 33 „ } + 63 \text{ „ } = 1,58 \%$$

Nach 3stündigem Erhitzen auf 100° betrug die Zunahme nur noch

$$+ 43 \text{ dm}^g = 1,10 \%$$

nach weiterem 10stündigen Erhitzen auf 100°

$$+ 43 \text{ dm}^g = 1,10 \%$$

Man hat es auch bei diesem Versuche nicht mit einer hautdünnen Schicht zu thun, sondern mit Tröpfchen von ca. 1/2 mm Höhe. Deshalb geht die Sauerstoffaufnahme, wenn auch deutlich, so doch langsam und jedenfalls unvollständig von Statten.

Versuch 59. Auf eine Glastafel von ca. 90 qcm Flächeninhalt wurde ein Stückchen Harz von 782 dm^g Gewicht mittelst vorsichtigen Auftropfens von reinem Aether vertheilt. Ein auch nur einigermaßen gleich starker Ueberzug konnte jedoch nicht erzielt werden, vielmehr fanden sich stellenweise Verdickungen. Nun wurde im Trockenschrank 10 Stunden auf 100° erhitzt. Die Zunahme betrug:

$$+ 14 \text{ dm}^g = 1,8 \%$$

Nach 3tägigem Stehen wurde nochmals einige Zeit im Trockenschrank auf 100° erhitzt. Die Zunahme betrug dann

$$+ 16 \text{ dm}^g = 2,0 \%$$

nach weiterem 5tägigen Stehen in der Kälte

$$+ 22 \text{ dm}^g = + 2,8 \%$$

nach 7 Tagen

$$+ 24 \text{ dm}^g = + 3,1 \%$$

nach 32 Tagen

$$+ 30 \text{ dm}^g = + 3,8 \%$$

nach darauf folgendem 3stündigen Erhitzen auf 100° nur noch

$$+ 24 \text{ dm}^g = + 3,1 \%$$

nach 10stündigem Erhitzen auf 100°

$$+ 24 \text{ dm}^g = + 3,1 \%$$

Die Schicht war hier bedeutend dünner als beim

vorhergehenden Versuch, daher die Zunahme auch grösser.

Versuch 60. In einem cylindrischen Krystallisirschälchen wurden 6163 dm^g Harz mit reinstem Alkohol in Lösung gebracht, unter häufigem Umschwenken der Alkohol verdunstet und einige Stunden im Trockenschrank auf 100° erhitzt. Die Gewichtszunahme betrug

$$+ 142 \text{ dm}^g = 2,50 \%$$

Das Lösen und Verdunsten wurde 6 Mal wiederholt und im Trockenschrank einige Stunden auf 100° erhitzt. Die Gewichtszunahme betrug

$$+ 467 \text{ dm}^g = 7,58 \%$$

Nun wurde ohne Alkoholbehandlung weiter erhitzt, was sich in Perioden von 4 bis 6 Stunden über einen Zeitraum von 15 Tagen erstreckte. Das Plus wurde immer geringer; es sank von 467 auf 391 — 337 — 283 — 273 — 265 — 249 — 243 — 232 — 201. Noch immer war keine Gewichtskonstanz erreicht. Von der vierten Zahl an bemerkt man jedoch, dass die Differenzen kleiner werden. + 283 entspricht + 4,59 %, + 201 entspricht + 3,26 %.

Versuch 61. 4344 dm^g Harz wurden ebenso wie beim vorhergehenden Versuch, aber mit reinstem Aether behandelt. Die erhaltenen Zahlen waren analog den obigen. Nach einmaliger Behandlung + 39 mg = 0,90 %; nach weiterer 6maliger Behandlung + 572 mg = 13,16 %. Dann ging 572 auf 234 — 164 — 159 — 157 — 124 — 121 — 113 — 97 herab. Von der dritten Zahl an sind die Differenzen kleiner, + 164 entspricht + 3,77 %, + 97 entspricht 2,23 %.

Diese beiden Versuche, von denen ich mir Anfangs das Meiste versprochen hatte, gaben die unsichersten Resultate. Ich beabsichtigte ursprünglich die Behandlung mit Alkohol resp. Aether so lange fortzusetzen, bis ein Gewichtsmaximum erreicht wäre, da es jedoch so schwierig war, constantes Gewicht zu erhalten, verzichtete ich darauf.

Wir sehen aber aus diesen Versuchen entweder, wie ausserordentlich hartnäckig Lösungsmittel, auch leicht flüchtige, vom Harz festgehalten werden, oder aber, dass ein oxydirtes Harz bei länger andauerndem Erhitzen auf 100° schon wieder eine Zersetzung erleidet.

Es scheint mir in diesem Verhalten eine grosse Gefahr für die Genauigkeit der Harzanalysen zu liegen, ich meine für alle Methoden, bei denen Harz aus einem Lösungsmittel durch Verdunsten desselben abgeschieden und gewogen wird, wie dies z. B. bei der Gladding'schen und gravimetrischen Twitchell'schen Methode der Fall ist. Durch die Sauerstoffaufnahme resp. durch das zurückgehaltene Lösungsmittel können Fehler verursacht werden, die

in Fällen, in denen es auf grosse Genauigkeit ankommt, wie z. B. bei der Analyse von Seifen, die Brauchbarkeit der Methode in Frage stellen können.

Die in diesem Capitel erwähnten Versuche 46 bis 61 sind geeignet, ein neues Licht auf den beim Trocknen der Lacke — der fetten sowohl, als auch der Spirituslacke — sich abspielenden Vorgang zu werfen, und eine Fortsetzung und Vertiefung der Untersuchungen in dieser Richtung wird vielleicht noch manches Interessante zu Tage fördern können.

Chemisch ist der Vorgang der Sauerstoffaufnahme bei Harzen ja leicht zu erklären. Sicherlich sind die meisten Harzsäuren, besonders die des Colophoniums, ungesättigte; die hohe Jodzahl deutet darauf hin. Der Sauerstoff wird also jedenfalls zunächst von der doppelten Bindung aufgenommen, kann aber dann auch, analog dem Vorgange beim Leinöl, zur Verwandlung von H- in OH-Gruppen Anlass geben.

Gehen wir zu den Harzölen über (Tabelle F).

Dieser Tabelle, Harzöle und Harzölfirnisse, ist nicht viel hinzuzufügen, sie erklärt sich fast von selbst.

Das zu Versuch 62, 63, 66 und 67 verwendete Harzöl α war eine als „doppelt raffiniert“ bezeichnete Waare des Handels von hellbrauner Farbe und vom specif. Gew. 0,980 bei 14° C. mit einer Säurezahl von 0,9, war also harzfrei. Aus demselben wurden 30% abdestillirt, d. i. alles, was bis 320° (am Knierohr des Fractionkölbchens gemessen) überging; die bleibenden 70% höchstsiedendes Oel, mit β bezeichnet, zu den Versuchen No. 64, 65, 68 und 69 benutzt.

Der Unterschied zwischen dem Verhalten der Harzöle und dem der Harzölfirnisse, also der reinen und der mit Siccativ versetzten Oele ist jedenfalls höchst interessant und beachtenswerth: während erstere im Verlauf von ca. 2 Monaten 15—26% abnahmen, indem sie dick wurden, ohne indessen einzutrocknen, und die Abnahme auch nach dieser Zeit noch fortzudauern schien, entsprechen die Harzölfirnisse den Leinölen resp. Leinölfirnissen, d. h. sie nehmen stark an Gewicht zu, trocknen und verlieren später wieder an Gewicht. Sie unterscheiden sich aber von den Leinölfirnissen durch eine bedeutend grössere Gewichtszunahme und dadurch, dass sie nach dem Eintrocknen noch 5—9 Tage Sauerstoff aufnehmen, ehe sie das Maximum der Gewichtszunahme erreichen. Die Harzölfirnisse nehmen auch langsamer wieder ab, als es die Leinölfirnisse thun. Das ist bemerkenswerth. Sicherlich wird auch hier beim Trocknen ein Theil des Harzöles verflüchtigt, so dass die Sauerstoffaufnahme grösser ist als die Gewichtszunahme.

In der nun folgenden Tabelle G sind einige Versuche über Hanföl, Mohnöl und chinesisches Holzöl angegeben.

Die untersuchte Sorte Hanföl und Mohnöl gab fast die gleiche Zahl für die Gewichtszunahme, die etwas niedriger lag, als die des rohen Leinöls. Auch die Jodzahlen dieser Oele sind bekanntlich niedriger als die des Leinöls. Ein gewisser Zusammenhang zwischen Jodzahl und Gewichtszunahme ist also nicht zu verkennen; ich habe weiter unten hierauf zurückzukommen. Sonst ist nichts besonderes an diesen Oelen zu bemerken; nach erreichtem Maximum findet wieder ein Fallen der Curve statt. Holzöle differiren unter einander stärker als Leinöle. Aus Tabelle G würde man 14—16% Zunahme als Mittel anzunehmen haben. Ich habe aber auch nach unten und bedeutend nach oben abweichende Werthe erhalten. Die in Tabelle G angegebenen Versuche sind mit Ausnahme von No. 77 sämmtlich mit älteren Oelen angestellt worden und Sommeraufstriche. Bei früherer Gelegenheit¹⁾ war, dem besonderen Zweck entsprechend, die höchste je erhaltene Zahl 21,7% herausgesucht worden; sie stammte vom Winteraufstrich eines frisch importirten Oeles. Die grossen Differenzen in den Sauerstoffzahlen und theilweise auch in den übrigen Constanten, sowie die Verschiedenartigkeit des technischen Verhaltens in Bezug auf Gelatiniren etc. scheinen mir ihren Ursprung weniger in der Verschiedenheit der Provenienz als vielmehr darin zu haben, dass zur Zeit der Holzölhaussse vor nunmehr ca. 1 Jahr mehrfach gefälschte Producte (in China selbst verschnitten, oder auch wohl sog. Lecköl) in den Handel gekommen sein dürften.

Auch beim Holzöl liegt der Zeitpunkt des Antrocknens (Mattwerden) und des Gewichtsmaximums oft mehrere Tage auseinander.

Bemerkungen zu Tabelle H.

Aus Versuch No. 80 und 81 Tabelle H sieht man, dass bei der freien Leinölsäure der Trocknungsprocess ganz anders verläuft, als beim Triglycerid Leinöl.

Es wurde technische Leinölsäure, d. h. ein glycerinfreies Gemisch der aus reinem Leinöl ohne besondere Vorsichtsmassregeln gegen Sauerstoffaufnahme bereiteten Säuren verwendet. Die Versuche wurden nicht zu Ende geführt, am 48. resp. 60. Tage war die Schicht noch sehr klebrig. Die Sauerstoffaufnahme erfolgt am stärksten am ersten Tage und steigt dann nur noch wenig und langsam. Dasselbe beobachtete Mulder. Dass dieser hier bei Leinölsäure ausnahmsweise höhere Zahlen erhielt

¹⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1898, 509.

Tabelle F

Harzöle und Harzölfirnisse.

	Harzöl α , ohne Siccativ		Harzöl β , ohne Siccativ		Harzöl α , in dem 6% harzsaures Blei-Mangan bei 120° gelöst wurden		Harzöl β , in dem 6% harzsaures Blei-Mangan bei 120° gelöst wurden		
	62 ●	63	64 ●	65	66 ●	67	68 ●	69	
	287 dmg S 6h p. m	314 dmg S 6h p. m	435 dmg S 7h p. m	399 dmg S 12h m	364 dmg S 6h p. m	379 dmg W 5h p. m	431 dmg S 6h 30 p. m	372 dmg S 5h p. m	
1 Tag	—9=—3,1%	—6=—1,9%	—8=—1,8%	—	+31=+8,5%	+13=+3,4%	+64=+14,9%	—	1 Tag
1 1/2 "	—13=—4,5%	—	—13=—3,0%	—	+63=+17,3%*	—	+88=20,4%*	—	1 1/2 "
2 "	—	—4=—1,2%	—	—	—	+58=+15,3%*	—	—	2 "
2 1/2 "	—18=—6,3%	—7=—2,2%	—16=—3,7%	0=0%	+71=19,5%	—	+96=+22,3%	75=+20,2%*	2 1/2 "
3 "	—	—	—	—	—	+67=+17,6%	—	—	3 "
3 1/2 "	—	—	—	—	—	—	—	+81=+21,8%	3 1/2 "
4 1/2 "	—17=—5,9%	—	—13=—3,0%	—11=—2,8%	+77=+21,2%	—	+103=23,9%	—	4 1/2 "
5 "	—	—	—	—10=—2,6%	—	+73=+19,3%	—	+81=+21,8%	5 "
5 1/2 "	—25=—8,7%	—4=—1,2%	—16=—3,7%	—	+77=+21,2%	—	+106=+24,6%	+83=+22,3%	5 1/2 "
6 1/2 "	—25=—8,7%	—	—13=—3,0%	—	+82=+22,5%	—	+111=+25,7%	—	6 1/2 "
7 "	—	—6=—1,9%	—	—	—	—	—	—	7 "
7 1/2 "	—32=—11,1%	—	—14=—3,2%	—10=—2,6%	+85=+23,3%	—	+109=+25,3%	—	7 1/2 "
8 "	—	—12=—3,8%	—	—	—	—	—	—	8 "
8 1/2 "	—34=—11,5%	—	—17=—3,9%	—	+82=+22,5%	—	+109=+25,3%	—	8 1/2 "
9 "	—	—	—	—11=—2,8%	—	+75=+19,8%	—	+81=+21,8%	9 "
10 "	—42=—13,9%	—10=—3,1%	—24=—5,5%	—	—	—	+108=+25,1%	—	10 "
11 "	—	—	—	—16=—4,0%	—	—	—	—	11 "
12 "	—	—14=—4,5%	—	—	—	—	+83=+22,3%	—	12 "
13 "	—46=—16,0%	—	—26=—6,0%	—	+82=+22,5%	—	+107=+24,8%	—	13 "
14 "	—	—21=—6,7%	—	—	—	—	+79=+21,2%	—	14 "
15 "	—52=—18,1%	—	—	—	+84=+23,0%	—	—	—	15 "
19 "	—62=—21,6%	—	—	—	+82=+22,5%	—	+108=+25,1%	—	19 "
21 "	—62=—21,6%	—	—	—	+84=+23,0%	—	—	—	21 "
48 "	—76=—26,5%	—	—66=—15,2%	—	+79=+21,7%	—	+107=+24,8%	—	48 "

Trocknende Oele.

Tabelle G

	Hanföl aus dem Handel		Mohnöl aus dem Handel	Holzöl, Marke P		Holzöl, Marke H			Holzöl, Marke G, trüb	Holzöl, Marke G, filtrirt	
	70	71	72	73	74	75	76	77			
	308 dmg S 4 ^h p. m.	335 dmg S 6 ^h p. m.	372 dmg S 6 ^h p. m.	483 dmg S 10 ^h a. m.	522 dmg S 12 ^h m.	448 dmg S 10 ^h a. m.	233 dmg S 6 ^h p. m.	1145 dmg W 12 ^h m.	451 dmg S 11 ^h 30 a. m.	339 dmg S 6 ^h p. m.	
1/2 Tag	0 = 0%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1/2 Tag
1 "	—	—	—	—	—	—	—	0 = 0%	—	+ 2 = 0,6%	1 "
1 1/2 "	—	+ 8 = 2,4%	+ 5 = 1,3%	+ 2 = 0,4%	—	+ 4 = 0,9%	+ 8 = 2,6%	—	—	—	1 1/2 "
2 "	+ 10 = 3,2%	—	—	—	—	—	—	+ 23 = 2,0%	—	+ 15 = 4,4%	2 "
2 1/2 "	—	+ 30 = 9,0%	+ 1,2 = 3,2%	—	—	—	+ 29 = 12,4%	—	+ 50 = 11,1%	+ 36 = 10,6%	2 1/2 "
3 "	+ 33 = 10,7%	—	—	+ 4 = 0,8%	+ 19 = 3,6%	—	+ 37 = 15,9%	—	+ 49 = 10,9%	—	3 "
3 1/2 "	—	+ 43 = 12,8%	+ 19 = 5,1%	—	—	+ 14 = 3,1%	—	+ 83 = 7,2%	—	—	3 1/2 "
4 "	+ 42 = 13,6%	—	—	+ 24 = 5,0%	+ 32 = 6,1%	—	+ 35 = 15,0%	—	+ 58 = 12,9%	—	4 "
4 1/2 "	—	+ 45 = 13,4%	+ 31 = 8,3%	—	—	+ 30 = 8,9%	—	—	—	—	4 1/2 "
5 "	—	—	—	+ 44 = 9,1%	+ 57 = 10,9%	+ 45 = 10,5%	+ 35 = 15,0%	—	+ 58 = 12,9%	+ 50 = 14,8%	5 "
5 1/2 "	—	+ 42 = 12,5%	+ 43 = 11,6%	—	—	—	—	—	—	—	5 1/2 "
6 "	+ 39 = 12,7%	—	—	+ 59 = 12,2%	—	+ 58 = 12,9%	+ 34 = 14,6%	—	+ 49 = 10,9%	+ 48 = 14,2%	6 "
6 1/2 "	—	+ 41 = 12,2%	+ 50 = 13,4%	—	—	—	—	+ 195 = 17,0%	—	—	6 1/2 "
7 "	+ 37 = 12,0%	—	—	+ 64 = 13,2%	+ 72 = 13,8%	+ 59 = 13,2%	—	—	—	+ 45 = 13,3%	7 "
8 "	+ 35 = 11,4%	—	—	+ 65 = 13,4%	+ 71 = 13,6%	+ 63 = 14,1%	—	—	—	—	8 "
9 "	—	—	+ 41 = 11,0%	—	+ 74 = 14,2%	—	+ 28 = 12,0%	—	—	—	9 "
10 "	—	—	—	+ 63 = 13,0%	+ 73 = 14,0%	+ 61 = 13,6%	—	—	—	—	10 "
11 "	—	—	—	—	71 = 13,6%	—	—	—	—	—	11 "
12 "	—	—	—	+ 58 = 12,0%	—	+ 57 = 12,7%	—	—	—	—	12 "
13 "	—	—	—	+ 58 = 12,0%	—	+ 54 = 12,1%	—	—	—	—	13 "
15 "	—	—	—	—	—	+ 56 = 12,5%	—	—	—	—	15 "
26 "	—	+ 32 = 9,6%	—	+ 47 = 9,7%	—	—	—	—	—	—	26 "
36 "	—	—	—	—	+ 60 = 11,5%	—	—	—	—	—	36 "
45 "	—	—	—	+ 44 = 9,1%	—	—	—	—	—	—	45 "

Tabelle H Leinölsäure.

	Leinölsäure des Handels 80 478 dmg S 6h p. m	dieselbe Leinöl- säure bei 18° von den festen Bestandtheilen abfiltrirt 81 257 dmg S 11h a. m	
1 Tag	+ 46 = 9,6 %	+ 37 = 14,4 %	1 Tag
1 1/2 "	+ 52 = 10,9 %	—	1 1/2 "
2 "	—	+ 39 = 15,2 %	2 "
2 1/2 "	+ 55 = 11,5 %	—	2 1/2 "
4 "	—	+ 37 = 14,4 %	4 "
4 1/2 "	+ 57 = 11,9 %	—	4 1/2 "
5 1/2 "	+ 62 = 13,0 %	—	5 1/2 "
6 "	—	+ 40 = 15,6 %	6 "
6 1/2 "	+ 67 = 14,0 %	—	6 1/2 "
7 1/2 "	+ 69 = 14,4 %	—	7 1/2 "
8 "	—	+ 37 = 14,4 %	8 "
15 "	+ 64 = 13,4 %	—	15 "
21 "	+ 64 = 13,4 %	—	21 "
25 "	—	+ 40 = 15,6 %	25 "
29 "	—	+ 40 = 15,6 %	29 "
48 "	+ 65 = 13,6 %	—	48 "
60 "	—	+ 33 = 12,8 %	60 "

Tabelle J Nichttrocknende Oele.

	Rüböl, roh 82 225 dmg S 6h 30 p. m	Rüböl, durch Luftfeinblasen verdickt 83 287 dmg S 6h p. m	Palmkernfett 84 496 dmg S 12 m	Olivenerl 85 359 dmg S 6h p. m	Pfirsichkernöl 86 325 dmg S 6h p. m	
1 Tag	—	—	—	—	+ 2 = 0,6 %	1 Tag
1 1/2 "	+ 11 = 4,9 %	+ 9 = 3,1 %	—	—	—	1 1/2 "
2 "	—	—	+ 1 = 0,2 %	+ 3 = 0,8 %	+ 8 = 2,5 %	2 "
2 1/2 "	+ 12 = 5,3 %	+ 12 = 4,2 %	—	—	—	2 1/2 "
3 "	—	—	—	—	+ 8 = 2,5 %	3 "
4 "	—	—	—	+ 6 = 1,7 %	—	4 "
5 "	—	—	+ 3 = 0,6 %	—	+ 14 = 4,3 %	5 "
6 "	—	—	—	+ 6 = 1,7 %	+ 15 = 4,6 %	6 "
7 "	+ 17 = 7,6 %	+ 14 = 4,9 %	—	—	+ 18 = 5,5 %	7 "
8 "	—	—	—	—	+ 20 = 6,2 %	8 "
9 "	—	—	+ 3 = 0,6 %	—	—	9 "
11 "	—	—	—	+ 11 = 3,1 %	+ 22 = 6,8 %	11 "
13 "	—	+ 19 = 6,6 %	+ 4 = 0,8 %	+ 13 = 3,6 %	+ 23 = 7,1 %	13 "
15 "	—	+ 22 = 7,7 %	—	—	+ 23 = 7,1 %	15 "
17 "	—	—	+ 9 = 1,8 %	+ 15 = 4,2 %	—	17 "
20 "	—	—	—	+ 19 = 5,2 %	+ 24 = 7,4 %	20 "
22 "	—	—	—	—	+ 26 = 8,0 %	22 "
26 "	—	—	—	—	+ 28 = 8,6 %	26 "
29 "	—	—	—	—	+ 34 = 10,5 %	29 "
42 "	—	+ 23 = 8,0 %	—	—	—	42 "
54 "	—	—	+ 6 = 1,2 %	—	—	54 "

als ich, ist mir auffallend und kann nur in der Beschaffenheit der Leinölsäure begründet sein. Nach erreichtem Maximum scheint übrigens wieder eine Abnahme einzutreten.

Zur Tabelle J „Nichttrocknende Oele“ ist Folgendes hinzuzufügen: Dass auch die gewöhnlich als nichttrocknend bezeichneten fetten Oele spontan Sauerstoff aufnehmen resp. an Gewicht zunehmen, ist allgemein bekannt. Cloëz¹⁾ hat 1865 eine grosse Anzahl Versuche mit 50 Oelen angestellt und in dicker Schicht — er verwendete Schalen mit 10 gr Inhalt — z. B. für Olivenöl in 18 Monaten 3,7 %, für süsses Mandelöl 4,6 %, für Rüböl 5,6 % Gewichtszunahme gefunden. Vogel hatte schon vorher (1860) einen allerdings nicht einwandfreien Versuch mit Olivenöl angestellt. Auch Gottlieb²⁾ hatte festgestellt, dass Oelsäure Sauerstoff aufnimmt. Bromeis³⁾ fand, dass Oelsäure in 4 Tagen 20 Mal ihr Volumen Sauerstoff aufnahm. Mulder führt einen einzigen eigenen Versuch mit Olivenöl an, der bei 80° ausgeführt ist. Er erhielt abwechselnd Plus und Minus, das Endresultat der Gewichtsveränderung war ± 0 . Bei gewöhnlicher Temperatur wäre unzweifelhaft Plus erschienen. Ferner hat Berthelot den Einfluss von Siccativ (Bleiglätte) auf Triolein beobachtet. Triolein nahm in 2 1/2 Monaten 6 % Sauerstoff auf, mit Glätte 8 %; die Art, in welcher der Versuch angestellt wurde, ist unbekannt. Später hat besonders A. Livache hierüber gearbeitet. Er fand⁴⁾ bei Anwendung von metallischem (molecularem) Blei für Rüböl in 7 Tagen 2,9 % für Olivenöl 1,7 % Gewichtszunahme. Später fand Livache⁵⁾ bei besonderer Behandlung des Oels und besonderem Verfahren in dicker Schicht für Rüböl nach 1 Jahr 5,8 %, für Olivenöl nach 2 Jahren 5,7 % Gewichtszunahme.

Ich möchte nicht verfehlen, auf diese letzte Arbeit besonders hinzuweisen; sie hat anscheinend bisher weniger Berücksichtigung gefunden als sie verdient, und doch ist es wohl die werthvollste Arbeit von A. Livache, leider aber etwas zu kurz gefasst, so dass man über manches im Unklaren bleibt.

Auch in der Technik hat man längst von der eben besprochenen Eigenschaft Gebrauch gemacht. Man bläst nicht nur Leinöl, sondern auch halbtrocknende Oele wie Ricinusöl und Cottonöl mit Luft, ja sogar nichttrocknende Oele, wie Rüböl, und verdickt sie auf diese Weise.

Wie man aus den oben angegebenen Zahlen sieht, sind also die Mengen Sauerstoff, die aufgenommen werden, schon in dicker Schicht ziemlich bedeutend.

Meine wenigen in Tabelle J angegebenen Zahlen können daher nicht viel Neues lehren, sondern höchstens beweisen, dass in dünner Schicht in weit kürzerer Zeit noch höhere Werthe als in dicker Schicht erzielt werden, und zeigen, wie das Verhältniss von trocknenden zu nichttrocknenden Oelen in Bezug auf Zeit und Höhe der Gewichtszunahme, und wie der Verlauf ist. Bei keinem der Oele war das Maximum erreicht, das Ansteigen der Curve ist langsam, aber ziemlich regelmässig. Bemerkenswerth ist die geringe Zunahme des festen Palmkernfettes. Vielleicht lassen sich dergleichen Versuche mit heranziehen, um den Vorgang des Ranzigwerdens der Fette weiter aufzuklären.

Ich habe vorläufig davon abgesehen, auch Mineralöle in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen; es muss dies einer besonderen Arbeit vorbehalten bleiben.¹⁾

Ich möchte nun noch mit einigen Worten auf das Capitel „Leinölschleim“ zu sprechen kommen.

Man braucht für Zwecke der Lackfabrikation insbesondere bekanntlich ein sogenanntes „Lackleinöl“ und versteht hierunter ein solches, welches bei raschem Erhitzen eine Temperatur von 280 bis 320° aushalten muss, ohne zu „brechen“, d. h. ohne irgend welche Abscheidungen zu geben. Prüft man nämlich rohe frische Leinöle, indem man sie im Reagenscylinder rasch erhitzt, so tritt meistens bei 250° eine Trübung auf, und beim weiteren Erhitzen

¹⁾ Vorliegende Abhandlung war bereits im Satz, als in der Zeitschr. angew. Chem. 1898, 1016 eine Arbeit von R. Kissling erschien. Dieselbe liefert einen Beitrag — nicht zur Kenntniss der Gewichtsveränderungen des Leinöls oder Mineralöls, sondern — zur Kenntniss des Masses von Selbsttäuschung, mit dem der Autor Trugschlüsse aus seinen Zahlen aufbaut. Trugschlüsse insofern, als die Versuche in Tabelle I, da sie nur mit ein und demselben Oele ausgeführt sind und keinerlei Vergleich mit anderen Oelen zulassen, noch lange nicht die Brauchbarkeit der Methode darthun können. Die „Ergebnisse“ der K.'schen Arbeiten sollen von allgemeinem Interesse sein. Man sucht aber vergeblich nach Ergebnissen, man findet nur Zahlen, zwecklose Zahlen, die keinerlei Schluss zulassen, als allenfalls den, dass die K.'sche Methode vollkommen unbrauchbar ist (Tab. II), denn sie lässt nicht einmal erkennen, ob Mineralöl (im Gemisch mit Leinöl) überhaupt Sauerstoff aufnimmt oder nicht, hat also weder technischen noch wissenschaftlichen Werth.

Ich halte es nach den bisher gemachten Erfahrungen für ebenso nutzlos als überflüssig, von Neuem ausführlicher auf die K.'sche Methode einzugehen und verweise lediglich auf meine früheren Aeusserungen (Zeitschr. angew. Chem. 1898, 490 und 614), denen ich nichts zuzufügen und von denen ich nichts zu streichen habe.

¹⁾ Bull. soc. chim. 1865, 41.

²⁾ Ann. Chem. Phys. 57, 49.

³⁾ Ann. Chem. Phys. 42, 55.

⁴⁾ Comptes rend. 1883, tom. 96, 260.

⁵⁾ C. r. 1886, t. 102, 1167.

scheiden sich grössere Flocken ab, die einen bedeutenden Theil des Gefässes erfüllen. Die gewöhnlichen Handelsleinöle, soweit sie eben nicht als Lackleinöle bezeichnet sind und dann gewisse chemische oder mechanische Manipulationen durchgemacht haben, zeigen, auch wenn sie absolut klar sind, fast ausnahmslos beim raschen Erhitzen dieses Coagulum. Es sei bemerkt, dass auf rasches Erhitzen viel ankommt; erhitzt man langsam, so tritt die Erscheinung nicht immer auf. Welcher Natur besagte Körper sind, ob Schleim oder Eiweiss oder etwas anderes, ist heute ebensowenig bekannt, wie zu Mulders Zeiten; man bezeichnet sie meist mit Leinölschleim. Jedenfalls sind dieselben maskirt auch in absolut klaren, abgelagerten Oelen oft vorhanden.

Mulder giebt die Möglichkeit des Vorhandenseins von Schleim und Eiweiss nur für kalt gepresste, trübe Oele zu. Sicherlich mit Unrecht! Wenn er auf dem von ihm eingeschlagenen Wege weder Schleim noch Eiweiss im Handelsleinöl finden konnte, so hat er entweder ausnahmsweise ein besonders gutes Leinöl unter den Händen gehabt, oder die von ihm benutzte Methode ist zum Nachtheil dieser Körper unbrauchbar. Die Menge des Schleimes ist freilich gering, denn obgleich oft ein grosser Theil des Gefässes damit angefüllt erscheint, erhält man beim Filtriren doch nur wenig. — Nebenbei bemerkt, ist der Schleim nicht nur bei Leinöl, sondern auch bei anderen Oelen, z. B. Rüböl, vorhanden und durch rasches Erhitzen nachzuweisen.

Es wurde und wird noch vielfach behauptet, dass der Schleim die Trockenfähigkeit des Leinöles beeinträchtigt und dasselbe für die Lackfabrikation untauglich mache. Soweit die Trockenkraft in Frage kommt, ist dies vollkommen falsch, im Uebrigen aber richtig. Schon Mulder sagte, dass durch Holzkohle filtrirtes Leinöl — Holzkohle müsste nach Mulder den Schleim entfernen, was übrigens sogar für gelösten Schleim richtig ist, indem durch Holzkohle filtrirtes Leinöl¹⁾ nicht mehr „bricht“ — ebenso gut und ebenso schlecht trocknet als zuvor.

Es ist später von verschiedenen Seiten wiederholt das Gegentheil behauptet, andererseits aber mehrmals die Mulder'sche Ansicht bestätigt worden.

Ich selbst habe klares aber schleimhaltiges Leinöl oft neben dem daraus hergestellten entschleimten aufgestrichen und im Ganzen keinen Unterschied in den Trockenzeiten bemerkt. Schleimfreies Oel trocknete ebenso oft ein wenig besser, als ein wenig

schlechter. Ich habe andererseits auch grössere Mengen Oel erhitzt, den coagulirten Schleim auf einem Filter gesammelt und ihn auf einem Thonteller möglichst vom Leinöl zu befreien gesucht. Das letztere gelang natürlich nur sehr unvollkommen. Das Ganze stellte dann eine geléeartige, durchscheinende Masse von gelblicher Farbe dar, die sich an der Luft in einigen Tagen mit einer Haut überzog.

Auf Glasplatten gestrichen, trocknete dieser Schleim nicht nur ebenso schnell, sondern durchschnittlich sogar einen Tag schneller als das entschleimte Oel selbst. Man könnte dies vielleicht darauf zurückführen, dass das Product beim längeren Verweilen auf dem Filter schon Sauerstoff aufgenommen hatte, also ein halbgetrocknetes Product vorstellte, trotzdem war es beim Aufstreichen durchaus nicht zähe oder klebrig, sondern verstrich sich glatt und leicht wie Leinöl. Jedenfalls steht fest, dass *ceteris paribus* Schleim oder schleimhaltiges Leinöl nicht schlechter trocknet als schleimfreies.

Es wurde an diesem Schleim folgende Gewichtszunahme constatirt: (Ich führe nochmals Versuch 6 aus Tabelle A und Versuch 15 aus Tabelle B an, die mit Versuch No. 87 direct vergleichbar sind, da sie zu gleicher Zeit angestellt wurden.)

Man sieht, dass die Sauerstoffaufnahme beim Schleim geringer ist als beim Leinöl.

Es sei noch bemerkt, dass die Refraction eines solchen noch Oel enthaltenden Schleims im Zeiss'schen Butterrefractometer $77,5^{\circ}$ betrug, gegen $72,4^{\circ}$ des nicht entschleimten Oeles, beides bei 40° C. gemessen.

Wenn abgelagertes Leinöl besser trocknet als frisches, so ist dies einer stattgefundenen Sauerstoffaufnahme zuzuschreiben und nicht einer Abscheidung von Schleim. Dieser wird durch langes Lagern allein, wenn nicht besondere Manipulationen damit verbunden sind, nicht oder wenigstens nicht immer entfernt. So zeigte z. B. das in Versuch 7 und 8, Tabelle A, benutzte, blanke Leinöl englischen Ursprungs auch nach fünfjährigem Stehen noch starke Schleimbildung beim Erhitzen.

Es soll nun zum Schluss noch etwas näher auf die von A. Livache vorgeschlagene Methode der Bestimmung der Gewichtszunahme eingegangen werden. Von den Livache'schen Originalarbeiten (*Moniteur scient.* 13, 263, 299 und 1885, 1185 und *Comptes rendus* 1883, 1886, 1895 und 1897) waren mir bisher leider nur die letzteren zugänglich. Ueber Versuche, die nach dieser Methode angestellt wären, habe ich in der deutschen Zeitschriftenliteratur überhaupt nichts finden können. Ich muss

¹⁾ Im Grossen wird dieser Weg kaum eingeschlagen, man benutzt ähnliche mechanische meist aber chemische Verfahren zum Entschleimen von Oel.

Tabelle K

	Schleim aus Malerleinöl		Malerleinöl, roh	Malerleinöl, bei 280° entschleimt	
	87 ● ● ● 460 dm ^g S 6 ^h p. m	88 504 dm ^g S 6 ^h p. m	6 ● ● ● 337 dm ^g S 4 ^h 30 p. m	15 ● ● ● 339 dm ^g S 4 ^h 30 p. m	
1 1/2 Tag	+ 8 = 1,7 %	+ 32 = 6,3 %	+ 6 = 1,8 %	+ 7 = 2,1 %	1 1/2 Tag
2 1/2 "	+ 29 = 6,3 %	+ 67 = 13,3 %	+ 7 = 2,1 %	+ 15 = 4,4 %	2 1/2 "
3 1/2 "	+ 51 = 11,1 %	+ 74 = 14,7 %*	+ 9 = 2,7 %	+ 23 = 6,8 %	3 1/2 "
4 "	+ 56 = 12,2 %*	—	—	—	4 "
4 1/2 "	+ 59 = 12,8 %	—	+ 19 = 5,6 %	+ 45 = 13,2 %	4 1/2 "
5 "	—	+ 66 = 13,1 %	—	—	5 "
5 1/2 "	+ 58 = 12,6 %	—	+ 39 = 11,6 %	+ 56 = 16,5 %	5 1/2 "
6 "	—	+ 64 = 12,7 %	—	—	6 "
6 1/2 "	—	—	+ 52 = 15,4 %	+ 56 = 16,5 %*	6 1/2 "
7 "	—	+ 63 = 12,5 %	—	—	7 "
8 "	—	—	+ 63 = 18,7 %*	—	8 "
9 "	—	+ 54 = 10,7 %	—	—	9 "
11 "	—	—	+ 58 = 17,2 %	—	11 "
14 "	—	—	+ 54 = 16,0 %	—	14 "
18 "	—	+ 56 = 11,1 %	—	—	18 "
30 "	—	—	+ 47 = 13,9 %	—	30 "
31 "	+ 48 = 10,4 %	—	—	+ 45 = 13,2 %	31 "
74 "	—	+ 51 = 10,1 %	—	—	74 "

mich im Folgenden an das halten, was im Lehrbuch von Benedikt¹⁾ angegeben ist. Die Methode ist die folgende: Man fällt ein Bleisalz mit Zink, wäscht das metallische Blei mit Wasser, Alkohol und Aether und trocknet im Vacuum. Dann breitet man 1 gr Blei auf einem Uhrglas aus und tropft höchstens 0,6—0,7 gr Oel so auf das Blei, dass jeder Tropfen allein zu stehen kommt. Die Gewichtszunahme soll meist nach 18 Stunden beginnen und bei trocknenden Oelen in spätestens 3 Tagen beendet sein. Bei nicht trocknenden Oelen soll sie erst nach 4—5 Tagen beginnen.

Dann findet sich im Benedikt eine aus C. r. 1883, t. 96, 260 entnommene Tabelle über die Sauerstoffaufnahme einiger trocknenden und nicht-trocknenden Oele, z. B.

für Leinöl nach 2 Tagen + 14,3 % max.
 „ Mohnöl „ 2 „ + 6,8 % „
 „ Rüböl „ 7 „ + 2,9 % „

¹⁾ Analyse der Fette und Wachsarten, 3. Aufl., p. 387.

Verfuhr ich nach der oben angegebenen Weise, so erhielt ich bei Leinöl und Firniß überhaupt keine brauchbaren Resultate, d. h. die Gewichtszunahme betrug nur einige Procent. Es erwies sich nöthig, die Bleimenge bedeutend zu vergrößern. Ich habe später 2 gr Blei auf 0,2 gr Oel angewandt. Das Blei nimmt zwar, wie man sich durch einen blinden Versuch überzeugen kann, selbst etwas Sauerstoff auf, doch ist diese Menge gering und kann vernachlässigt werden.

Sehen wir in der beistehenden Tabelle L, Versuch No. 89—93, den Verlauf der Gewichtszunahme etwas genauer an, so bemerken wir, dass die Sache nicht so glatt geht, wie vermuthet. Bei vier gleichzeitig angestellten Versuchen mit Leinöl war während 53 Tagen die Zunahme erfolgt und noch nicht beendet. Die Methode ist also so nicht brauchbar. — Dass übrigens auch hier die Reaction nicht einmal wie das andere Mal verläuft, sondern von den Atmosphären etc. abhängig ist, zeigt Versuch 89 gegen 90.

Tabelle L

	Leinöl aus England		Malerleinöl	Indisches Leinöl	Lackleinöl
	89	90	91	92	93
	16722 dm ^g	2149 dm ^g	2292 dm ^g	2334 dm ^g	2433 dm ^g
	S 10 ^h 30 a. m	S 4 ^h p. m	S 4 ^h p. m	S 4 ^h p. m	S 4 ^h p. m
1 Tag	+ 257 = 15,3 ‰	+ 294 = 13,7 ‰	+ 265 = 11,6 ‰	+ 267 = 11,4 ‰	+ 300 = 12,3 ‰
2 „	—	+ 302 = 14,1 ‰	+ 272 = 11,9 ‰	+ 284 = 12,2 ‰	+ 316 = 13,0 ‰
2 1/2 „	+ 258 = 15,3 ‰	—	—	—	—
3 „	+ 262 = 15,6 ‰	+ 302 = 14,1 ‰	+ 275 = 12,0 ‰	+ 289 = 12,4 ‰	+ 314 = 12,9 ‰
4 „	—	+ 308 = 14,3 ‰	+ 278 = 12,1 ‰	+ 295 = 12,6 ‰	+ 320 = 13,1 ‰
5 „	+ 266 = 15,8 ‰	—	—	—	—
6 „	—	+ 308 = 14,3 ‰	+ 280 = 12,2 ‰	+ 301 = 12,9 ‰	+ 324 = 13,3 ‰
8 „	—	+ 319 = 14,8 ‰	+ 291 = 12,7 ‰	+ 315 = 13,5 ‰	+ 339 = 13,9 ‰
10 „	—	+ 322 = 15,0 ‰	+ 294 = 12,8 ‰	+ 322 = 13,8 ‰	+ 341 = 14,0 ‰
13 „	—	+ 333 = 15,5 ‰	+ 305 = 13,3 ‰	+ 336 = 14,4 ‰	+ 354 = 14,6 ‰
15 „	—	+ 340 = 15,8 ‰	+ 313 = 13,6 ‰	+ 345 = 14,8 ‰	+ 364 = 15,0 ‰
42 „	—	+ 386 = 18,0 ‰	+ 369 = 16,1 ‰	+ 401 = 17,2 ‰	+ 420 = 17,3 ‰
53 „	—	+ 407 = 18,9 ‰	+ 396 = 17,3 ‰	+ 422 = 18,1 ‰	+ 445 = 18,3 ‰
85 „	—	+ 459 = 21,3 ‰	+ 464 = 20,2 ‰	+ 477 = 20,4 ‰	+ 504 = 20,7 ‰

Ich habe auch Versuche mit Pflanzenkohle gemacht. Dieselbe ist schwer zu constantem Gewicht zu bringen. Die Gewichtszunahme des Oeles selbst bleibt klein. Ich führe hierfür zwei Beispiele an (s. nächste Seite), welche ausserdem zeigen, dass die Gewichtszunahme sich ebenfalls über ca. 8 Tage erstreckt.

Pflanzenkohle ist also unbrauchbar. Bemerkenswerth ist aber bei diesen Versuchen die starke Abnahme während des ersten Tages.

Schliesslich führe ich noch zwei Versuche an mit Bleiglätte und Bleimennige, die weit einfacher zu beschaffen sind, als moleculares Blei. Auch hier ist Sorge zu tragen, dass man constantes Gewicht hat, bevor man das Oel einwiegt, denn wenn man die Glätte frisch aus einem Fass oder einer grösseren Büchse nimmt, vermehrt sie ihr Gewicht an der Luft bedeutend. Ich habe die Oxyde daher unter öfterem Umrühren vor dem Versuche einige Tage in einer Schale an der Luft stehen lassen.

Das Maximum wurde bei diesen Versuchen schon in vier Tagen erreicht. Die Zahlen stimmen auch sehr gut überein, sind aber bedeutend niedriger als

die mit molecularem Blei und die mit dem Glas-
tafelverfahren erhaltenen (17,0 ‰—18,7 ‰).

Man sieht also, dass mit der ursprünglichen und mit der abgeänderten Methode Livache, obgleich sie die Kleinheit der Einwage vermeidet, für die Analyse nicht mehr, oder, richtiger gesagt, jedenfalls weniger anzufangen ist, als mit dem Tafelverfahren. Die Methode Livache dürfte auch schon aus dem Grunde nicht zu empfehlen sein, weil sie sich erstens zu sehr von der Praxis entfernt, und zweitens ein so grosser Ueberschuss eines kräftigen chemischen Agens angewendet werden muss. Der letztere Grund scheint mir die Methode auch für wissenschaftliche Zwecke ungeeignet zu machen.

Doch kehren wir noch einmal zum Benedikt'schen Lehrbuche zurück. Wir finden dort des Weiteren eine vergleichende Tabelle über „direct bestimmte Sauerstoffaufnahme“ und „Sauerstoffaufnahme aus der Jodzähl berechnet“ mit der Bemerkung, dass eine „genaue Uebereinstimmung nicht bestehe“. Die Tabelle zeigt, dass beim Leinöl die berechnete Sauerstoffzahl kleiner, bei den anderen Oelen grösser ist als die thatsächlich gefundenen — also gar keine Regelmässigkeit.

	94 ca. 2 gr Pflanzenkohle mit 7798 dmg englischem Blei- Manganfirniss S 4 ^h p. m	95 ca. 5,4 gr Pflanzenkohle mit 5646 dmg Manganfirniss aus Lackleinöl mit 0,10 % Mn S 12 ^h m
nach 6 Std.	—	— 136 = — 2,41 %
„ 12 „	— 38 = — 0,49 %	—
„ 1 Tag	+ 15 = + 0,19 %	+ 67 = + 1,19 %
„ 1½ „	+ 260 = + 3,33 %	—
„ 2 „	+ 385 = 4,93 %	+ 339 = + 6,00 %
„ 2½ „	+ 597 = + 7,65 %	—
„ 3 „	—	+ 377 = + 6,68 %
„ 4 „	+ 710 = + 9,10 %	+ 470 = + 8,32 %
„ 5 „	+ 755 = + 9,68 %	—
„ 6 „	—	+ 517 = + 9,16 %
„ 7 „	+ 769 = + 9,80 %	—
„ 8 „	—	+ 573 = + 10,15 %
„ 9 „	+ 722 = + 9,25 %	—
„ 10 „	—	+ 516 = + 9,14 %
„ 35 „	—	+ 454 = + 8,04 %

	96 ● ca. 6,6 gr Bleimennige mit 3188 dmg Malerleinöl S 10 ^h a. m	97 ● ca. 10,4 gr Bleiglätte mit 4910 dmg Malerleinöl S 10 ^h a. m
nach 1 Tag	+ 67 = 2,10 %	+ 98 = 2,00 %
„ 2 „	+ 360 = 11,30 %	+ 556 = 11,30 %
„ 3 „	+ 451 = 14,14 %	+ 670 = 13,64 %
„ 4 „	+ 467 = 14,65 %	+ 703 = 14,32 %
„ 5 „	+ 465 = 14,59 %	+ 701 = 14,27 %
„ 7 „	+ 448 = 14,05 %	+ 698 = 14,21 %

	Sauerstoffaufnahme direct bestimmt	Sauerstoff aus der Jodzahl berechnet
Leinöl	14,3 %	11,0 % (wohl richtiger 11,4)
Mohnöl	6,8 %	8,6 %

An dieser Tabelle ist jedoch zweierlei aus-
zusetzen.

Erstens sind die Zahlen nach der Methode
Livache erhalten, deren Schattenseiten ich soeben

besprach. Würde man die nach dem Tafelverfahren
erhaltenen Werthe einsetzen, so würde sich ergeben:

Tabelle M

Zunahme direct bestimmt	Sauerstoffaufnahme aus der empirischen Jodzahl berechnet
Leinöl, durchschnittlich 18 %	11,4
Chines. Holzöl „ 14—16 %	10,1
Hanföl, „ 13,5 %	9,9
Mohnöl, „ 13,4 %	8,9

Hier wird man ebenfalls nicht durch Ueber-
einstimmung überrascht, doch sieht man wenigstens
eine gewisse Regelmässigkeit.

Zweitens ist aber ein Irrthum untergelaufen:
Gewichtszunahme und Sauerstoffaufnahme sind gleich-
gesetzt resp. verwechselt worden, d. h. die Zahlen
14,3, 6,8 etc., welche Gewichtszunahme darstellen,
sind als Sauerstoffaufnahme in Vergleich gestellt
worden. Erstere ist aber, wie bereits Mulder nach-
gewiesen, kleiner als letztere. Man kann füglich
eine Uebereinstimmung zwischen beobachteter
Gewichtszunahme und aus der Jodzahl berech-
neter Sauerstoffaufnahme schon aus diesem
Grunde nicht erwarten.

Mulder¹⁾ fand beim Einleiten von Luft in Leinöl
nach 3 Tagen eine Gewichtszunahme von 0,93 %
neben einem Abgang von 1,06 % Wasser, Ameisen-
säure, Essigsäure etc. und 0,18 % Kohlensäure, also
einem Gesamtabgang von 1,24 %.

Ferner fand er beim Ueberleiten von Luft in
21 Tagen eine Gewichtszunahme von 2,03 % neben
einem Abgang von 2,74 % resp. 0,57 %, also einem
Gesamtabgang von 3,31 %.

In beiden Fällen war also mehr weggegangen
als aufgenommen.

Die weggehenden, in den Chlorcalcium- und Na-
tronkalkröhren gesammelten 1,24 % resp. 3,31 % be-
stehen im groben Durchschnitt zu siebzig Hundertsteln
aus Sauerstoff, also zu 0,9 % resp. 2,3 % (Kohlensäure
hat 72, Wasser 89, Ameisensäure 70, Essigsäure
53 % Sauerstoff). Wir haben somit in den beiden
angeführten Fällen ungefähr ebenso viel Sauerstoff
verloren als die Gewichtszunahme des Oeles beträgt.
Um nun für das Leinöl die Rechnung zu Ende zu
führen, so ergibt sich:

100 Theile Leinöl werden an der Luft
zu durchschnittlich 118 Theilen. Gleichzeitig
gehen ca. 25,7 Theile flüchtige Substanzen weg
und zwar als ca. 18 Theile Sauerstoff und

¹⁾ loco cit., p. 122.

ca. 7,7 Theile Kohlenstoff + Wasserstoff. — Ich bemerke nebenbei, dass diese 7,7 Theile mehr Kohlenstoff + Wasserstoff repräsentiren würden, als dem Glycerylrest C_3H_5 pro 100 Theile Leinöl entspräche. — Die 118 Theile getrocknetes Oel sind nun aber, da 7,7 Theile Kohlenstoff und Wasserstoff weggingen, nicht aus 100, sondern aus ca. 92,3 Theilen Oel entstanden, und so ergibt sich die thatsächliche Sauerstoffaufnahme zu ca. 25,7 %, die gesammte in Reaction getretene Menge Sauerstoff zu ca. 43,7 %.

Diesen Zahlen ist natürlich nur ein ziemlich beschränkter Werth beizumessen. Man wird den

Vorgang, der sich beim Einleiten von Luft resp. beim Ueberleiten von Luft über eine stärkere Schicht Oel abspielt, auch nicht ohne Weiteres mit dem Vorgang des Eintrocknens in dünner Schicht identificiren können, aber einen geringen Anhalt geben die Zahlen vorläufig doch.

Wir können bei dieser theoretischen Excursion noch einen Schritt weiter gehen. Nimmt man nach den Arbeiten von Bauer und Hazura¹⁾ an, dass die flüssigen ungesättigten Säuren des Leinöls zu ca. 80 % aus Linolensäuren, ca. 15 % aus Linolsäure und ca. 5 % aus Oelsäure bestehen, so erhält man unter Zugrundelegung folgender Werthe:

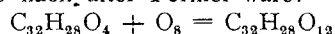
Linolensäure-Triglycerid $C_{57}H_{92}O_6$, Mol.-Gew. = 872,	berechnete Jodzahl 262,1,	berechnete Sauerstoffzahl 16,5
Linolsäure-Triglycerid $C_{57}H_{98}O_6$ „ = 878,	„ „ 173,6,	„ „ 10,9
Oelsäure-Triglycerid $C_{57}H_{104}O_6$ „ = 884,	„ „ 86,2,	„ „ 5,4

für Leinöl:

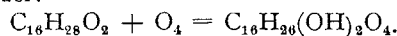
ca. 15 Theile gesättigte Fettsäureester, berechnete Jodmenge 0,0,	berechnete Sauerstoffmenge 0,0
ca. 68 „ Linolensäureester, „ „ 178,2,	„ „ 11,2
ca. 13 „ Linolsäureester, „ „ 22,6,	„ „ 1,4
ca. 4 „ Oelsäureester „ „ 3,4,	„ „ 0,2
100 Theile Leinöl	berechnete Jodzahl ca. 204, berechnete Sauerstoffzahl ca. 12,8.

Man findet statt ca. 12,8 % thatsächlich ca. 25,7 % Sauerstoffaufnahme, ungefähr die doppelte Menge; es werden also, wie bereits Mulder und Bauer und Hazura dargethan haben, nicht nur die doppelten Bindungen gesättigt, sondern wahrscheinlich aus CH-Gruppen C-OH-Gruppen gebildet.

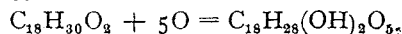
Mulder kam durch Elementaranalyse zu dem Resultat, dass die nach seiner Meinung zweifach ungesättigte Linoleinsäure statt 2O:4O aufnehmen müsse, also nach alter Formel wäre:



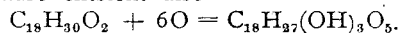
nach neuer:



Bauer und Hazura leiten für die Linolensäuren neben der Addition von 3O an den 3 doppelten Bindungen eine weitere Einschiebung von 2 Atomen O ab, also



Nach dem oben Gesagten würde ich es sogar für möglich halten, dass eine dreifach hydroxylirte Linolensäure entsteht also



Doch weiss man noch nicht, ob sich die Sauerstoff-

aufnahme im gleichen Verhältniss über die im Leinöl anwesenden Säuren vertheilt.

Wie wir gesehen haben, lässt sich also unter keinen Umständen erwarten, dass entweder Gewichtszunahme oder Sauerstoffaufnahme mit der aus der Jodzahl berechneten Sauerstoffzahl übereinstimmen, aber das eine lässt sich aus der kleinen oben angegebenen Tabelle M erkennen, dass Gewichtszunahme und Jodzahl eine gewisse Proportionalität zeigen.

Soweit unsere heutigen Betrachtungen. Wenn auch noch manche Lücke blieb, die weiterer Forschung werth ist, so hoffe ich doch, dass vorliegende kleine Arbeit mit dazu beitragen werde, das Gebäude der Firnischemie dereinst etwas stabiler zu gestalten, als es zur Zeit steht. Vorläufig muss noch immer die Entfernung eingewurzelter Vorurtheile und Irrthümer als ebenso nothwendig und verdienstvoll erachtet werden, als das Beibringen neuer Thatsachen.

Leipzig, im October 1898.

¹⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1888, 312.

BERICHTE.

Technologie.

Italienische Olivenernte. Einem Consulsatsbericht zufolge hat die Olivenernte im Jahre 1897—1898 nur 1 290 000 hl Oel oder nur 67,47 pCt. der vorjährigen

Ernte (1 912 000 hl) ergeben. Abgesehen von Südwestitalien (Campanien und Calabrien), welches, wie im Vorjahre mit über 300 000 hl eine gute Mittelernte erzielte, lieferten die Haupterzeugungsgebiete, nämlich Sicilien (190 300 hl), Südostitalien (491 000 hl), Toscana (90 060 hl),