

Die Wirkung des Lichtes auf das trocknende Öl. (I)

VON

I. Fukushima, M. Horio und T. Miki.

(Eingegangen am 4. Juli 1931)

Bisher wurden nur wenig Untersuchungen, besonders in bezug auf quantitative Angaben über trocknende Öle gemacht, bei denen es sich um die Wirkung des Lichtes auf dieselben handelt. Dennoch ist es schon lange bekannt, dass das Öl unter Belichtung viel leichter als im Dunkeln trocknet. Schon im Jahre 1905 beobachtete Genthe⁽¹⁾, dessen Forschung vor allem in Betracht gezogen werden muss, dass, während bei einem ohne Belichtung gemachten Versuch das Leinöl nur 22,6%igen Sauerstoff aufnahm, bei einem mit Belichtung mittels Quecksilberbogenlampe aber sonst unter gleichen Bedingungen gemachten Versuch jedoch 25,8%iger Sauerstoff absorbiert wurde. Früher bzw. später als er beschäftigten sich noch Cloez⁽²⁾, Wolff⁽³⁾, Eibner⁽⁴⁾, Tanaka u. Nakamura⁽⁵⁾ u.a. mit der Untersuchung des Lichteinflusses auf die Oxydation der Öle.

Obwohl die bisher über die Oxydation des Öles, d.h. die Trocknung desselben gemachten zahlreichen Untersuchungen einerseits darauf schliessen lassen, dass dieser Vorgang durch einfache und zwar allen Fällen gemeinsame Bilder darzustellen unmöglich, dass also die Erscheinung von kompliziertem Mechanismus sei, machen sie andererseits die Annahme wahrscheinlich, dass labile Superoxyde zuerst gebildet werden müssen, um das Öl sich dann zu oxydiertem Endstoff verändern zu lassen.

Auf dieses Ziel hin wollen wir die Wirkung des Lichtes unter verschiedenen Bedingungen erforschen. In der vorliegenden Mitteilung wird zuerst der Grundversuch beschrieben.

(1) Z. f. ang. Chem. 1906, 19, 2087.

(2) Chem. Rev. 1898, 5, 2.

(3) Färb. Ztg. 1919, 24, 1119.

(4) Färb. Ztg. 1920, 26, 2397.

(5) J. Soc. Chem. Ind. Japan, 1930, 33, 107 B, 126 B, 127 B.

PROBE.

Als Probe diente Leinöl „japanischer Pharmakopie“, von dem einige physikalische und chemische Konstanten unten wiedergegeben sind.

Spezifisches Gewicht d 25°C	0.9284
Relative Viskosität ⁽¹⁾ (bei 25°C)	0.5071
Lichtbrechungskoeffizient (bei 25°C)	1.4770
Wassergehalt ⁽²⁾ (%)	0.08
Jodzahl (nach Wijs)	180.5
Säurezahl	1.00

MESSUNGSMETHODE.

Beim Umwandlungsvorgang des Öles handelt es sich in der vorliegenden Mitteilung hauptsächlich um die Veränderung der Jodzahl. Doch ist die Bemerkung hinzuzufügen, dass oft die Oxydation des Öles nicht allein durch die Veränderung der Jodzahl zu ermessen ist, obgleich diese häufig mit der ersteren parallel geht, sondern dass mehrfach, wie in den anderen Fällen, insbesondere bei sehr erhöhten Temperaturen, der Einfluss der molekularen Zersplittung, Polymerisation, Ringbildung u.s.w. in ausgesprochener Weise sich bemerkbar machen mag.

Die Messung der Jodzahl geschah nach der Wijsschen Methode. Messungsfehler betragen höchstens etwa 0.3% des sich ergebenden Wertes.

VERSUCHSAPPARAT.

Der Apparat, verwendet in der vorliegenden Untersuchung, ist fast derselbe, den wir⁽³⁾ früher für die Untersuchung über die Photolyse der Diazoverbindungen benützten.

(1) Zur Messung wurde ein Kapillarviskosimeter verwendet. Die Durchströmungszeit des Öles, dividiert durch diejenige des Glycerins, wurde als relative Viskosität bestimmt.

(2) Genügend getrockneter Wasserstoff wurde 6 Stunden lang dem Öl, versetzt mit getrocknetem Asbestpulver, zugeführt. Die sich ergebende Gewichtsabnahme pro 100 g des Öles wurde dann als Wassergehalt berechnet.

(3) I. Fukushima u. M. Horio, Memoir of College of Engineering, Kyoto Imperial University, Vol. VI, 1931, S. 213.

Als Lichtquelle wurde eine Quecksilberbogenlampe verwendet, die in einen Kasten mit einem Abzug eingestellt wurde, um die ausstrahlende Energie möglichst konstant erhalten zu können. Die Energie der Lampe war dann auf 10% konstant.

Das mit etwa 10 ccm des zu untersuchenden Öles gefüllte trommelartige Reaktionsgefäß, dessen Front eine Quarzscheibe von 10 cm² war, wurde in einem grossen Thermostat mit einem Quarzfenster in solcher Weise eingestellt, dass die Front des Gefässes gerade hinter das Fenster kam. Das Öl liess sich durch Hinzuführung der verschiedenen Gasbläschen rühren je nach dem Zweck.

Die sonstigen Einzelheiten gehen aus der Beschreibung in der oben angegebenen Literatur hervor.

BESCHREIBUNG DES VERSUCHES.

Um nun die Wirkung des Lichtes einzeln beobachten zu können, verlief der Versuch folgendermassen: Nachdem die Energie der Lampe konstant wurde, entzog man den Ablender, um Lichtbündel in das Reaktionsgefäss einfallen zu lassen. Zugleich liess man Sauerstoff aus einem schmalen Glasröhrchen, dessen innerer Durchmesser etwa 0,4 mm war, in das Öl einblasen. Die Stromgeschwindigkeit des Gases, deren Standhaftigkeit mit einem Gasmesser festgestellt wurde, war etwa 3 Liter/Std. Die Temperatur des Thermostaten, in welchen das Gefäss eingetaucht war, wurde auf 5°C erhalten, wobei die eigentliche thermische Reaktion, deren Temperaturempfindlichkeit in den Gesetzen der chemischen Kinetik begründet sein muss, verlangsamt werden kann. Nachdem nun die Bestrahlung beendet war und man kleine Mengen aus der Probe aufnahm, um die dadurch hervorgerufene Veränderung der Eigenschaften des Öles zu ermitteln, goss man das Übrige in ein mit Zu- und Ausführungsrohr für Gas versehenes zylinderförmiges Glasgefäss um. Sodann erwärmte man das Öl auf erhöhte Temperatur—55°C bzw. 70°C—und blies wiederum Sauerstoff aus dem Führungsrohr in das Öl hinein mit der Geschwindigkeit von 5 Liter/Std. Man mass dann die Oxydation, indem man die Abnahme der Jodzahl nach je einer Stunde ermittelte. Die Oxydationsgeschwindigkeit des Öles,

welches auf diese Weise vorbelichtet wurde, liess sich nun mit der des unbestrahlten vergleichen.

VERÄNDERUNG DER EIGENSCHAFTEN DURCH BELICHTUNG.

(1) Unten ist der Vergleich einiger Konstanten vor und nach der Bestrahlung wiedergegeben.

Tabelle 1.

Belichtungsdauer=3Stdn. Temperatur=5°C

	vor Belicht.	nach Belicht.
Jodzahl	180.5	178.9

Belichtungsdauer=6Stdn. Temperatur=5°C

	vor Belicht.	nach Belicht.
Spezifisches Gewicht	0.9284	0.9353
Relative Viskosität	0.5071	0.6057
Lichtbrechungsindex	1.4770	1.4775
Säurezahl	1.00	1.04
Jodzahl	180.5	176.8

Wie oben gezeigt, verändern sich die Konstanten des Öles im grossen und ganzen nur unbedeutend durch Belichtung, trotzdem aber liess sich unter Berücksichtigung der Versuchsgenauigkeit feststellen, dass die Jodzahl durch Belichtung herabgesetzt wurde, wenn auch sehr wenig. (Was das Öl anbetrifft, welches zwar nicht belichtet aber welchem 6 Stunden lang Sauerstoff genau in derselben Weise wie oben eingeblasen wurde, so beobachtete man dennoch keine Herabsetzung der Jodzahl).

(2) Weit augenfälliger als die obige statische Verschiedenheit ist das Verhalten der beiden gegen Erwärmung, d.h. die Verschiedenheit des Oxydationsverlaufes.

Erwärmt man das auf obenerwähnte Weise vorbestrahlte Öl unter Hinzuführung des Sauerstoffes, so macht sich der endgültige Unterschied zum unbestrahlten Öl geltend, indem jenes beträchtlich schneller als dieses oxydiert, wie in den folgenden Tabellen und Abbildungen veranschaulicht ist.

Tabelle 2. (S. Abb. 1)

Vergleich des Verhaltens des 3 Stunden lang vorbelichteten Öles gegen Erwärmung mit demjenigen des unvorbelichteten.
Erwärmungstemperatur = 55°C.

Erwärmungszeit in Stunden	Jodzahl			Mittelwert der Geschwindigkeit der Jodzahlherabsetzung	
	A unvorbehandel- tes Öl	B unvorbelichtetes Öl, dem aber 3 Stdn. lang O ₂ hinzugeführt wurde	C vorbelichtetes Öl	A unvorbehand- eltes Öl	C vorbelichtetes Öl
0	180.5	180.5	178.9	—	—
1	180.6	180.5	178.9	0	0
2	180.7	180.5	177.7	0	1.2
3	181.0	180.0	175.2	0	2.5
4	179.5	179.1	172.4	1.5	2.8
5	177.4	177.4	168.6	2.1	3.8
6	176.5	175.1	163.7	0.9	4.9
7	173.0	—	159.3	3.5	4.4
8	168.8	—	154.5	4.2	4.8
9	164.6	—	—	4.2	—
10	160.2	—	—	4.4	—

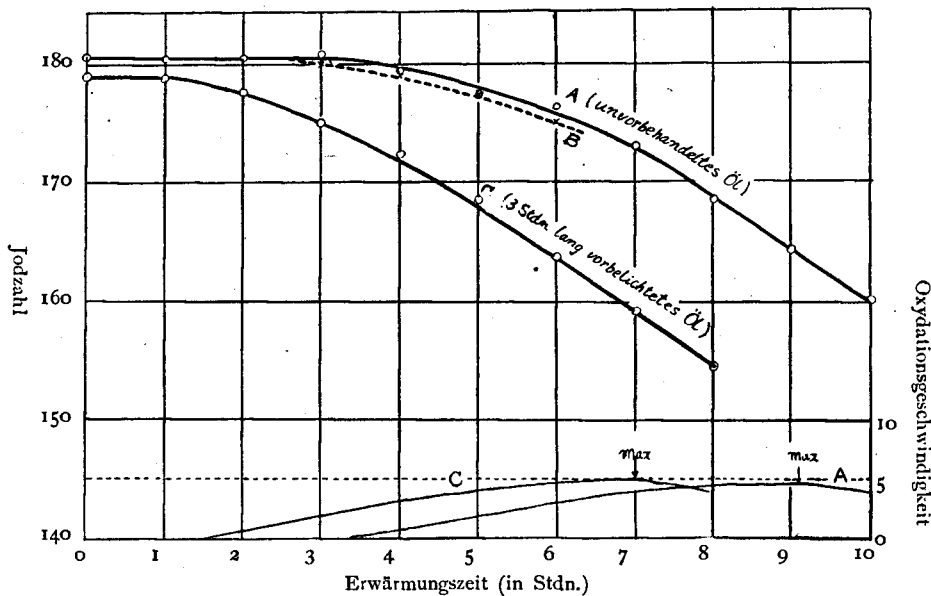


Abb. 1. Verlauf der Jodzahlanderung beim vorbelichteten Öl in Abhängigkeit von der Erwärmungszeit im Vergleich zu demjenigen beim unvorbelichteten. B (...×...×...) ist das unvorbelichtete Öl, dem aber 3 Stunden lang O₂ hinzugeführt wurde. Erwärmungstemperatur = 55°C. Die dünnen Linienkurven bezeichnen die Geschwindigkeit der Jodzahlherabsetzung beim vorbelichteten (C) u. unvorbelichteten (A) Öl während der Erwärmung.

Tabelle 3. (S. Abb. 2)

Vergleich des Verhaltens des 6 Stunden lang vorbelichteten Öles gegen Erwärmung mit demjenigen des unvorbelichteten. Erwärmungstemperatur = 55°C.

Erwärmungszeit in Stunden	Jodzahl			Mittelwert der Geschwindigkeit der Jodzahlherabsetzung	
	A unvorbehandel- tes Öl	B unvorbelichtetes Öl, dem aber 3 Stdn. lang O ₂ hinzugeführt wurde	C vorbelichtetes Öl	A unvorbehandel- tes Öl	C vorbelichtetes Öl
0	182.5	180.5	176.8	—	—
1	180.6	180.7	174.8	0	2.0
2	180.7	180.1	168.7	0	6.0
3	181.0	177.4	—	0	} 4.5 (Mittel)
4	179.5	174.6	159.6	1.5	
5	177.4	171.5	155.9	2.1	3.7
6	176.5	166.6	152.0	0.9	4.9

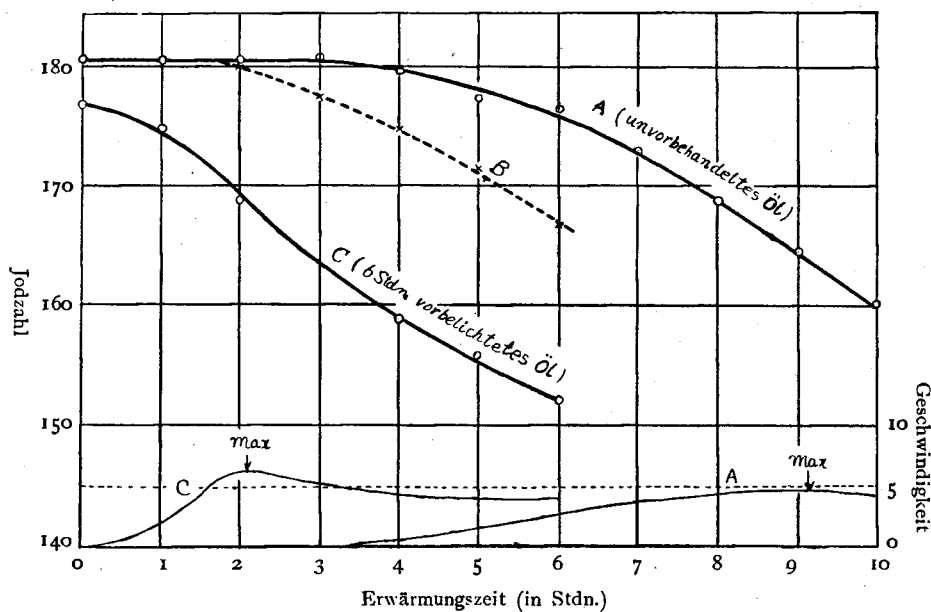


Abb. 2. Verlauf der Jodzahlveränderung beim 6 Stunden lang vorbelichteten Öl in Abhängigkeit von der Erwärmungszeit im Vergleich zu demjenigen beim unvorbelichteten. B (...×...×...) = unvorbelichtetes Öl, dem aber 6 Stunden lang O₂ hinzugeführt wurde. Erwärmungstemperatur = 55°C. Die dünnen Linienkurven bezeichnen die Geschwindigkeit der Jodzahlherabsetzung beim unvorbelichteten (A) u. vorbelichteten (C) Öl während der Erwärmung.

Tabelle 4. (S. Abb. 3)

Vergleich des Verhaltens der vorbelichteten Öle gegen Erwärmung mit demjenigen des unvorbelichteten. Belichtung wurde bei 20°C durchgeführt. Erwärmungstemperatur=70°C.

Erwärmungszeit in Stunden	Jodzahl			Mittelwert der Geschwindigkeit der Jodzahlherabsetzung		
	I unvorbelichtetes Öl	II 3 Stdn. lang vorbelichtetes Öl	III 6 Stdn. lang vorbelichtetes Öl	I	II	III
0	182.5	178.8	174.0	—	—	—
1	180.0	174.1	166.7	0.5	4.7	7.3
2	179.2	164.1	159.0	0.8	10.0	7.7
3	175.3	155.3	152.4	3.9	8.8	6.6
4	167.8	145.3	146.3	7.5	10.0	6.1
5	160.9	138.8	140.3	6.9	6.5	6.0
6	152.8	131.7	—	8.1	7.1	—
7	145.2	—	—	7.6	—	—
8	139.1	—	—	6.1	—	—
9	131.7	—	—	7.4	—	—
10	125.6	—	—	6.1	—	—

Nachdem nun festgestellt wurde, wie oben gezeigt, dass das bei genügend tiefer Temperatur vorbelichtete Öl, von dem einige physikalische und chemische Konstanten, und sogar die Jodzahl von dem unbelichteten nicht wesentlich verschieden sind, doch viel schneller als das unbelichtete Öl oxydiert, erhebt sich die Frage, in welchem Sinne das Licht auf das Öl einwirkt. Obgleich weitere Forschungen nötig sind, um eine vollständigere Vorstellung in dieser Hinsicht zu erhalten, ist doch vorläufig zu betonen, dass solche Zwischenprodukte hauptsächlich durch Licht gebildet werden, welche durch Erwärmen leicht zu Endstoff sich umzuwandeln imstande sind.

Handelt es sich zunächst um die Oxydationsgeschwindigkeit (wofür die Jodzahlabnahme in jedem einstündigen Zeitabstand als Mass diente), so beobachtete man, dass sie, wie in den Abbildungen gezeigt, zu Anfang sehr langsam war aber nach einiger Zeit bis zum Maximum anstieg, um dann nur ein wenig abzunehmen. Merkwürdig ist hierbei die Tatsache, dass bei vorbelichtetem Öl dieses Geschwindigkeitsmaximum wohl früher als bei

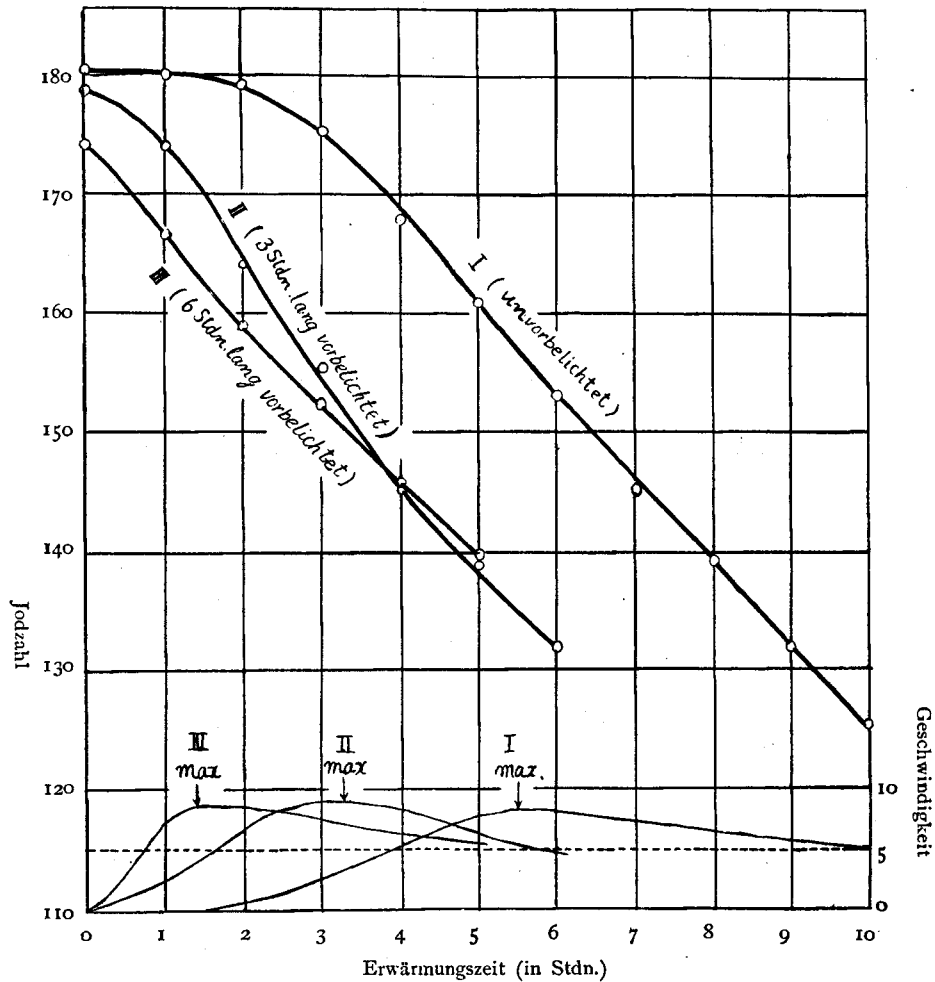


Abb. 3. Diagramm der Jodzahlherabsetzung bei den vorbelichteten Ölen (II, III) und dem unvorbelichteten Öl (I) in Abhängigkeit von der Erwärmungszeit. Erwärmungstemperatur = 70°C . Die dünnen Linienkurven bezeichnen die Geschwindigkeit der Jodzahlherabsetzung während der Erwärmung.

unvorbelichtetem Öl auftrat, und zwar desto früher je länger das Öl vorbelichtet war. Man sieht z.B. in Abb. 3, dass, während bei unvorbelichtetem Öl seine Oxydationsgeschwindigkeit erst nach 6 Stunden das Maximum erreicht, bei dem 3 Stunden lang vorbelichteten Öl nach etwa 3 Stunden, bei dem während 6 Stunden vorbelichteten schon nach einer Stunde seit

Beginn der Erwärmung dieselbe maximal ist. Dennoch sind ihre maximalen Werte nicht so wesentlich voneinander verschieden.

ANHANG.

Sowohl bei unvorbelichtetem als auch mit Quecksilberlampe vorbestrahltem Leinöl vergrößert sich seine Oxydationsgeschwindigkeit, welche anfangs so klein ist, dass diese Periode oft als „induktierend“ dargestellt wird, beschleunigend bis zum Maximum.

Setzt man nun voraus, dass ein Zwischenprodukt zuerst gebildet wird, um das Leinöl zu oxydiertem Endstoff zu verändern, was heute als wahrscheinlich gilt, und zwar dass, sowohl die Umwandlung des Ausgangsstoffes wie auch die des Zwischenstoffes eine Reaktion von erster Ordnung ist, so ergeben sich die folgenden Gleichungen.

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{dC_A}{dt} = K_1 C_A \\ \frac{dC_Z}{dt} = K_1 C_A - K_2 C_Z \dots\dots\dots(1), \\ \frac{dC_E}{dt} = K_2 C_Z \end{array} \right.$$

worin C_A , C_Z und C_E die Konzentration des Ausgangs-, Zwischen- und Endstoffes und K_1 , K_2 die Konstanten sind.

Durch bedingungsweise Integration erhält man

$$\frac{dC_E}{dt} = \frac{K_1 K_2 C_0}{K_1 - K_2} (e^{-K_2 t} - e^{-K_1 t}) \dots\dots\dots(2),$$

worin C_0 die Anfangskonzentration des Ausgangsstoffes ist.

Setzt man nun

$$\frac{d\left(\frac{dC_E}{dt}\right)}{dt} = 0,$$

so ergibt sich hieraus

$$t = \frac{1}{K_1 - K_2} \ln \frac{K_1}{K_2} \dots\dots\dots(3).$$

Dies sagt aus, dass die Bildungsgeschwindigkeit des Endstoffes sich

nicht fortdauernd vergrössert, sondern nach einer durch Gl(3) angegebenen Zeit maximal ist, um dann sich zu vermindern. Hiermit stehen die Versuchsergebnisse in Einklang. Selbst dann, wenn es sich um das bestrahlte Öl handelt, ist das obige Verhältnis der Gleichungen (1) gültig. Nimmt man vorläufig an, dass durch Licht derselbe Zwischenstoff wie bei Wärmeoxydation gebildet wird, so kann man gemäss den obigen Gleichungen darauf hinweisen, dass durch Belichtung das Geschwindigkeitsmaximum früher auftreten muss.

Wesentlich schwieriger gestaltet sich aber das Problem, sobald es sich darum handelt, die Versuchsergebnisse vermöge der obigen Darstellung quantitativ zu behandeln, da wir darauf verzichten müssen, die Werte von K_1 , K_2 u.s.w. zu bestimmen.

ZUSAMMENFASSUNG.

(1) Es wird der Grundversuch für die Wirkung des Lichtes auf das trocknende Öl beschrieben.

(2) Das Leinöl wurde unter Einblasung des Sauerstoffes mit einer konstant brennenden Quecksilberbogenlampe belichtet. Die Belichtung wurde bei 5°C durchgeführt, um die Wärmereaktion zu verlangsamen. Der Umwandlungsverlauf des Öles liess sich durch Veränderung der Jodzahl ermessen.

(3) Im grossen und ganzen verändern sich nur unbedeutend einige Konstanten, d.h. spezifisches Gewicht, Viskosität, Lichtbrechungsvermögen, Säurezahl, Jodzahl u.s.w. sowohl durch 3-stündige als auch 6-stündige Belichtung.

(4) Bemerkenswerter ist hierbei das Verhalten des vorbelichteten Öles gegen Erwärmung. Dies oxydiert durch Erwärmung endgültig rascher als das unvorbelichtete Öl.

(5) Das Versuchsergebnis spricht dafür, dass der Zwischenstoff bzw. Beschleuniger, dessen Anwesenheit die Verwandlung leichter vor sich gehen lässt, hauptsächlich durch Belichtung gebildet wird.

(6) Die Verwandlungsgeschwindigkeit, welche zu Anfang sehr

klein ist, vergrößert sich beschleunigend bis zum Maximum, um sich dann ein wenig zu vermindern. Hierbei tritt das Maximum um so früher ein, je länger das Öl vorbelichtet war.

(7) Das Ergebnis (6) wird vermöge der kinetischen Darstellung aufgeklärt.
