



TITLE:

Photochemische Untersuchung von Pflanzenölen und Fettsäuren

AUTHOR(S):

Horio, Masao

CITATION:

Horio, Masao. Photochemische Untersuchung von Pflanzenölen und Fettsäuren. Memoirs of the College of Engineering, Kyoto Imperial University 1934, 8(1): 8-25

ISSUE DATE:

1934-03-15

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/280133>

RIGHT:

Photochemische Untersuchung von Pflanzenölen und Fettsäuren¹⁾.

Von Masao Horio.

Die photochemische Reaktion des Leinöls, Olivenöls und der Fettsäuren des Leinöls wird untersucht. Der photochemische Effekt überführt diese Proben zu Peroxyden, welche die Oxydation beschleunigen. Im Anschluss an die Grundversuche werden die Reaktionskinetik, der Kettenmechanismus, die photochemische Nachwirkung und die Besonderheiten des Olivenöls behandelt. Zum Schluss werden die Untersuchungen betreffs der angestrichenen Schichten angefügt.

Es ist eine schon lange bekannte Tatsache, dass die Eigenschaften von Öl und Fett unter Belichtung eine merkliche Veränderung erleiden, was besonders durch die Erscheinung des sog. Ranzigwerdens sehr früh zu allgemeiner Kenntnis kam. So machten Duclaux²⁾ (1886) und Nikitin³⁾ (1900) u. a. darauf aufmerksam, dass sich, wenn man das Öl dem Sonnenlicht aussetzte, sein Duft und Geschmack schnell verschlechterte, während seine Zähigkeit zugleich merklich wuchs. Bemerkenswert für die Praxis der Öl- und Fettverwendung ist noch die Wirkung des Lichts auf die Art und Geschwindigkeit der Trocknung, worüber sich denn auch eine umfangreichere Literatur vorfindet.

So beobachtete früher Claez⁴⁾ die Trocknungsgeschwindigkeit des unter die Glasplatten verschiedener Farben gelegten Ölanstrichs im Sonnenlicht und stellte fest, dass die direkte Belichtung die Trocknung am stärksten beschleunigt. Sodann wies Genthe⁵⁾, dessen Versuchsergebnisse vor allem in Betracht gezogen werden müssen, darauf hin, dass bei einem mittels Uviollampe gemachten Belichtungsversuch das Leinöl, eingedrungen in ein Löschpapier, 25,8%igen Sauerstoff aufnahm, während bei einem ohne Belichtung aber sonst unter denselben Bedingungen gemachten Versuch nur 22,6%-iger Sauerstoff absorbiert wurde. Später wiederholte Taverne⁶⁾ die Versuche Genthes. Zwar beobachtete er wie Genthe die beschleunigende Wirkung des Lichts auf die Sauerstoffaufnahme des Öls, doch erhielt er numerisch etwas verschiedene Daten und berichtete die Resultate Genthes. Ähnliche Versuche wie Claez wiederholte auch Wolff⁷⁾, welcher aber Runzelung der Firnisfläche der trocknenden Öle unter Wirkung des Lichts beobachtete, diese Runzelung führte er auf die schnelle Trocknung zurück. Auf eine andere Art der Lichtwirkung, wobei es sich um die Isomerisa-

tion der α -Eläostearinsäure zu β -Säure handelt, machte früher Maquenne⁸⁾ aufmerksam. Dieselbe Beobachtung machte noch Marcusson⁹⁾ und verknüpfte sie mit dem Trocknen des Holzöls. Scheiber¹⁰⁾ ergänzte diese Tatsache dahin, dass die Isomerisation selbst in der Kohlensäureatmosphäre stattfindet und war mit Marcusson der Meinung, dass sich dann die β -Modifikation verfilme. Neuerdings widerlegte aber Eibner¹¹⁾ die Ansicht Marcussons und Scheibers, indem er annahm, dass bei den Versuchen das β -Eläostearin unter langer Belichtung wieder zur α -Modifikation zurückisomerisiere. Ausserdem machte er¹²⁾ oftmals aufmerksam auf die beschleunigenden Wirkungen des Lichtes auf das Öltrocknen. Zunächst setzten Tanaka und Nakamura¹³⁾ Pflanzenöle, denen verschiedene organische Stoffe hinzugefügt waren, dem Sonnenlicht aus und untersuchten nach mehrtägiger Belichtung die Veränderung von einigen Eigenschaften der Proben. Hierbei machten sie auf die oxydationsverhindernde Wirkung der verschiedenen Zugaben aufmerksam. Greenbank und Hohn¹⁴⁾ wiesen die Oxydation und Peroxydbildung des Öls unter Einwirkung des Lichts mit Hilfe der Oxydationsreduktionsindikatoren nach. Mittels der Geschwindigkeit, mit der das Methylenblau im Öl sich entfärbte, versuchten sie den relativen Widerstand des Öls gegen die Oxydation auszudrücken. Von der technologischen Seite aus diskutierte Loew¹⁵⁾ den Bleicheffekt und die Viskositätsveränderung des Olivenöls. Eingehend untersuchte Lea¹⁶⁾ neuerdings den beschleunigenden Einfluss des Lichts auf die Oxydation des Nierenfetts, indem er darauf aufmerksam machte, dass schon das schwache künstliche Licht das Ranzigwerden des Fetts merklich beschleunige.

Die Wirkung der Lichtstrahlen auf die Öle und Fettsäuren ist, wie schon erwähnt, um ihrer Verwendbarkeit zum Anstrich willen ein wichtiges Problem. Trotzdem sind die Angaben, die mit

- 1) Vorläufige Mitteil. siehe dieses Memoir Vol. VI, 293, (1931).
- 2) Milch. Z. **15**, 482, (1886).
- 3) Z. f. Nahr. u. Genussm. **3**, 109, (1900).
- 4) Chem. Rev. **5**, 2, (1898).
- 5) Z. f. ang. Chem. **19**, 2087, (1906).
- 6) Z. f. ang. Chem. **28**, 250, (1915).
- 7) Farb. Z. **24**, 1119, (1919).
- 8) Compt. rend. **135**, 696, (1902).
- 9) Z. f. ang. Chem. **35**, 543, (1922).
- 10) Farben und Lacke, 1929.
- 11) Das Öltrocknen, 1930, S. 162.
- 12) J. Soc. Chem. Ind. Japan, **33**, 338B (1930), **36**, 286B, (1933) usw.
- 13) Chem. Umschau **33**, 27, (1926), **34**, 101 (1927), usw.
- 14) Ind. Eng. Chem. Analyt. Nr. **1**, 9, (1930).
- 15) Ollie Grassi 89, (1932) (Auszug in Chem. Umschau **39**, 204 (1932)).
- 16) Proc. Roy. Soc. B, **108**, 175 (1931), J. Soc. Chem. Ind. **52**, 146T (1933).

der Natur der photochemischen Reaktionen zu verknüpfen sind, nur sehr wenig untersucht. Somit schien es von Interesse, die Lichtreaktion der Öle und Fettsäuren von den verschiedenen Gesichtspunkten aus ausführlich zu untersuchen.

Beschreibung der Versuchsmaterien.

Die Versuche wurden an Leinöl, Olivenöl und Leinölsäure ausgeführt. Als Probe von Lein- und Olivenöl dienten frische Präparate „japanischer Pharmakopie“. Die Leinölsäure wurden nach der von Grün¹⁾ angegebenen Vorschrift aus dem Leinöl gewonnen. Sie ist hauptsächlich ein Gemisch aus

Linolsäure, Linolensäure und etwas gesättigten Fettsäuren. So scheiden bei etwa 7°C die kristallinen Fettsäuren aus, doch ist das Präparat bei höheren Temperaturen eine homogene etwas gelblich rot gefärbte Flüssigkeit.

Um die Versuche an ein und demselben Präparat vornehmen zu können, wurden 2~5 Liter jeden Präparats im Dunkeln aufbewahrt. Da trotzdem weniger gesättigte Stoffe wie Leinöl und Leinölsäure dazu neigen, sich während langer Aufbewahrung zu verändern, so wurden für jeden einzelnen Versuch Kontrollversuche betreffs Jodzahl oder Peroxydwert usw. angestellt.

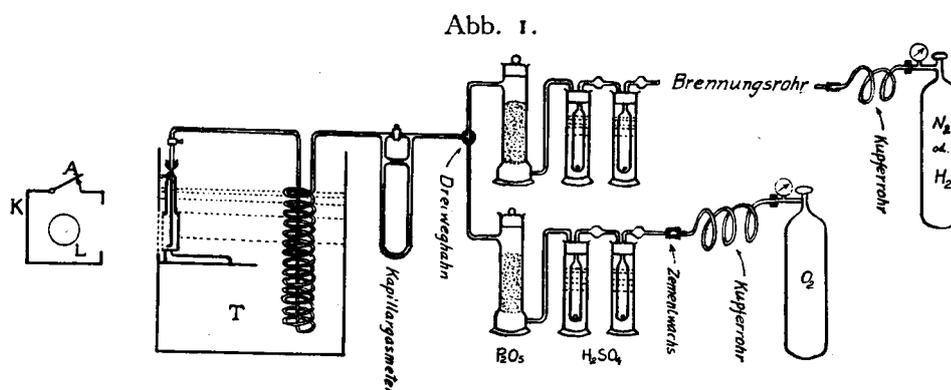


Abb. 1. Schema des Belichtungsapparats. (Die relativen Grössenverhältnisse der einzelnen Teile sind nicht die natürlichen.)

Versuchsanordnung und -methodik bei der Belichtung.

Zur Belichtungsversuchsreihe wurde die in Abb. 1 dargestellte Apparatur verwendet.

Als Lichtquelle diente eine Quecksilberlampe aus Quarz, die im Gleichgewichtszustand mit einer Stromstärke von 4 Amp. bei einer Klemmenspannung von 60 Volt betrieben wurde. Die Lampe L wurde in einen Kasten K mit einem Abzug A eingesetzt und die Betriebsenergie wurde dauernd kontrolliert. Die Konstanz der ausstrahlenden Lichtenergie wurde mittels der Thermosäule vorgeprüft.

Für die Temperaturkonstanz während der Belichtung wurde ein grosser Thermostat T verwendet, der auf einer Seite ein Quarzfenster von 4 cm Durchmesser trägt, durch welches die Lichtstrahlen hindringen. Vor dem Eindringen des Lampenlichts an andern Stellen wurde der Thermostat durch Einhüllung mit dickem Schwarzpapier geschützt.

Die Konstruktion des Reaktionsgefässes ist in Abb. 2 schematisch skizziert. Es bestand aus einer kleinen Glastrommel T, die oben ein Zweigrohr Z trug. Der innere Durchmesser der Trommel war 3,5 cm, die Tiefe in der Richtung des Lichteintritts 1,0 cm. An die Front der

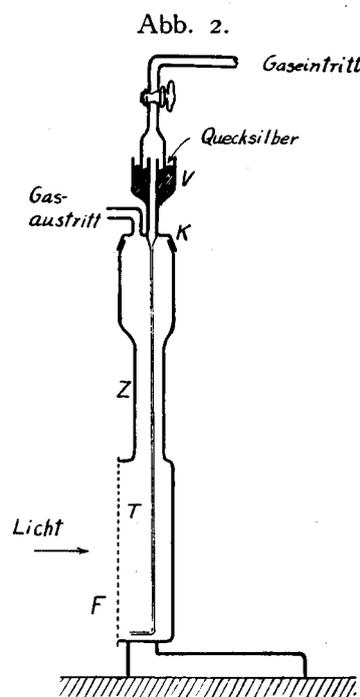


Abb. 2. Skizze des Belichtungsgefässes.

Trommel wurde eine Quarzscheibe F angekittet. Die Probe wurde jedesmal bis zum Hals des Gefässes eingefüllt, das bei dieser Art der Füllung immer etwa 10 ccm der Probe fasste. Das obere

1) Grün, Analyse der Fette und Wachse, 1925, S. 85.

Ende des Zweigrohres Z wurde mit einer aufgeschliffenen Glaskappe K bedeckt, die mit einem Ein- und Ausführungsrohr für Gas versehen war. Der in das Innere des Gefässes hineinragende Teil des Einführungsrohres bestand aus einem Glaskapillar von etwa 0,4 mm Durchmesser, das durch die Mitte des Trommelkastens senkrecht nach unten zum Boden des Gefässes reichte. Das bis an den Boden reichende Ende dieses Kapillars wurde zweckmässig so gekrümmt, dass das ausgeblasene Gas gegen die Frontwand F des Gefässes senkrecht ansties und dann dicht an derselben entlang nach oben ausfloss. Dadurch liess sich die Flüssigkeit stark umrühren. Das andere Ende des Einführrohres ist von dem Vorratsgefäss V umgeben, wodurch das ganze Gefäss mit der Gaszufuhrvorrichtung unter Abschluss mittels Quecksilber verbunden wurde.

Beim Versuch wurde dieses Gefäss im Thermostat so eingetaucht, dass die Front des Gefässes gerade hinter das Quarzfenster des Thermostats kam.

Als Einfuhrgas wurden Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff verwendet, die ebenfalls aus käuflichen Bomben geliefert wurden. Der Sauerstoff wurde mit Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Der Stickstoff und Wasserstoff wurden mit zwei in Serien gebundenen mit Kupfernetzen gefüllten Brennrohren von 1 Meter Länge von Sauerstoff gereinigt und durch Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid aufgetrocknet.

Die Gasleitung erfolgte jedesmal durch das Glas und Kupferrohr. Keine Spur von Gummischlauch wurde verwendet, da auffiel, dass, wegen merklicher Durchlässigkeit des Gummis betreffs feuchter Luft und Sauerstoffs¹⁾, und vielleicht wegen Ausdunstung verschiedener vergasbarer Stoffe aus der Gummifläche, die Versuchsbedingungen nicht überall einheitlich gehalten werden konnten. Die Anschliessung des Glasrohres an das Kupferrohr geschah mit hochschmelzendem Wachs²⁾.

Die Geschwindigkeit des Gases wurde mit dem für jedes einzelne Gas vorher geeichten Kapillargasmeter kontrolliert. Das Gas wurde zunächst durch das in den Thermostaten eingesetzte Schraubenrohr auf die Versuchstemperatur gebracht.

Die Belichtung erfolgte unter Variation der verschiedenen Bedingungen. Jedesmal aber erfolgte die Reaktion bei nichtfiltriertem Quecksilberlicht.

KAPITEL 1.

GRUNDVERSUCHE.

Im vorliegenden Kapitel seien zuerst die Grundversuche betreffs der Einwirkung des Lichtes für jedes Versuchsmaterial zusammengestellt.

I. Vorversuche mit Leinöl³⁾.

1. Veränderung der Eigenschaften durch Belichtung unter Einführung des Sauerstoffs.

(a). Vergleich einiger Kennzahlen vor und sofort nach der Belichtung.

Um die Wirkung der Wärme auszuschalten, wurde das Öl auf 5°C abgekühlt und unter Einfuhr von Sauerstoff belichtet. Die Geschwindigkeit des Sauerstoffs betrug 3 Liter/Std, die Belichtungszeit 3 Stdn. Unten ist der Vergleich zwischen einigen Konstanten vor und nach der Belichtung wiedergegeben.

Tabelle 1.

	vor Belicht.	nach Belicht.
Lichtbrechungsindex n_D^{150} ⁴⁾	1,4809	1,4811
Säurezahl	1,47	1,59
Jodzahl ⁵⁾	180,7	179,0

Aus den Daten ist ersichtlich, dass die Veränderung der Konstanten des Öls durch Belichtung nur unbedeutend ist.

(b). Verschiedenheit des Verhaltens gegen Erwärmung.

Weit augenfälliger als die obige statische Verschiedenheit ist das Verhalten des belichteten und nichtbelichteten Öls gegen Erwärmung. Erwärmt⁶⁾ man im Dunkeln das auf obenerwähnte Weise vorbelichtete Öl unter Hinzuführung von Sauerstoff, so macht sich ein endgültiger Unterschied zum unbelichteten Öl geltend, indem sich die Jodzahl, Säurezahl und das Lichtbrechungsvermögen des belichteten Öls beträchtlich schneller als die des unbelichteten verändern.

(i). Versuche bezüglich der Jodzahl.

1) Vgl. z. B. Michaelis: Praktikum der physikalischen Chemie, 1930, S. 211.

2) „Bankers' Specie, Stephens, Scotland“ wurde verwendet.

3) Die Versuche wurden mit drei Sorten des Präparats angestellt. Die Resultate bei jedem Präparat waren zahlenmässig nicht die elben. Doch waren die relativen Verhältnisse zwischen den belichteten und nichtbelichteten Proben für alle Präparate gültig.

4) Gemessen mit Abbe's Apparatur.

5) Bestimmt nach der Wijschen Methode.

6) Nachdem die Bestrahlung beendet ist, giesst man das Öl in ein mit Zu- und Ausführungsrohr für Gas versehenes zylinderförmiges Glasgefäss um. Sodann erwärmt man das Öl in einem Thermostat von 70°C wiederum unter Einföhrung von Sauerstoff mit der Geschwindigkeit von 5 Liter/Std.

Tabelle 2.

Vergleich des Verlaufs der Jodzählherabsetzung bei Erwärmung des vorbelichteten und nichtvorbelichteten Öls. (Erwärmungstemperatur = 70°C)

Erwärmungszeit in Stdn.	Jodzahl	
	Belichtetes Öl ¹⁾	Nichtbelichtetes Öl ²⁾
0	179,0	180,7
1	175,4	180,0
2	167,4	179,6
3	159,1	174,7
4	151,3	166,4
5	144,2	158,8
6	138,5	151,6
7	134,5	145,8
8	128,7	139,2

Tabelle 3.

Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Säurezahlhöhung bei der Erwärmung des belichteten und nichtbelichteten Öls. (Erwärmungstemperatur = 70°C)

Erwärmungszeit in Stdn.	Säurezahl	
	Belichtetes Öl	Nichtbelichtetes Öl
0	1,59	1,47
1	1,80	1,50
2	—	1,56
3	2,78	1,75
4	3,23	2,11
8	4,97	4,03

Abb. 3.

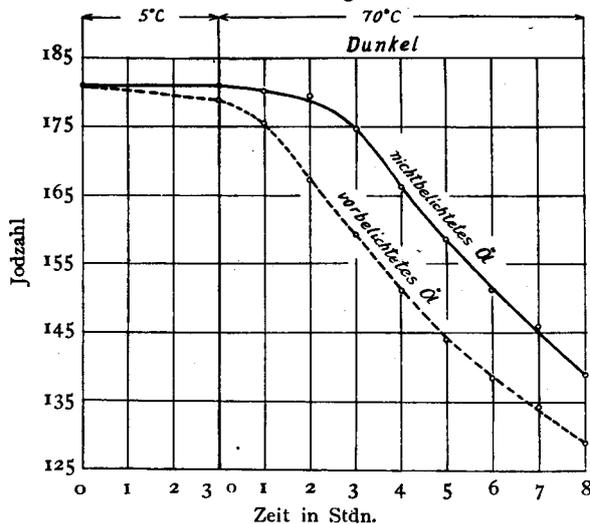


Abb. 3. Verlauf der Jodzählveränderung des belichteten und unbelichteten Öls in Abhängigkeit von der Erwärmungszeit.

Aus den obigen Daten ist nun ersichtlich, dass die Jodzahl des vorbelichteten Öls bei Erwärmung weit rascher herabgesetzt wird als beim unvorbelichteten³⁾.

(ii). Versuche bezüglich der Säurezahl.

Ähnliche Beziehungen wie bei der Jodzahl machen sich auch bei der Säurezahl geltend. In Tabelle 3 und Abb. 4 ist die Säurezahlhöhung des belichteten und nichtbelichteten Öls während der Erwärmung verglichen.

Wie aus den Daten ersichtlich, steigt die Säurezahl des belichteten Öls durch Erwärmung weit rascher an als die des unvorbelichteten. Zur besseren Übersicht ist in Abb. 4 dem zeitlichen Verlaufe der Säurezahl gegenüber der Verlauf der

Abb. 4.

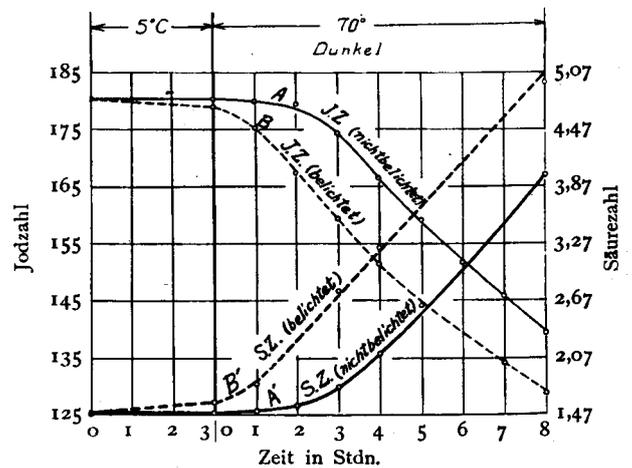


Abb. 4. Verlauf der Säurezahlhöhung des belichteten und nichtbelichteten Öls im Vergleich mit dem Verlauf der Jodzählherabsetzung. Die linke Ordinate gehört zu den Kurven A und B und gibt die Jodzahl, die rechte Ordinate gehört zu den Kurven A' und B' und stellt die Säurezahl dar. Die Abszissenskala stellt die Zeit in Stdn. dar.

(iii). Versuche bezüglich des Lichtbrechungsvermögens.

In fast derselben Weise wie bei den früheren Fällen gestalten sich die in Tabelle 4 zusammengefassten Versuchsergebnisse beim Lichtbrechungsindex. In Abb. 5 ist der Veränderungsverlauf des Brechungsindex mit dem der Jodzahl verglichen.

Aus den Daten erkennt man wiederum, dass die Veränderung des Lichtbrechungsvermögens durch die Belichtung zwar nur unwahrnehmbar ist, aber bei der Erwärmung der Index des belichteten Öls weit rascher ansteigt als beim unvorbelichteten. Ausserdem verlaufen die Kurven des Lichtbre-

1) Unter Einführung von Sauerstoff 3 Stdn. lang vorbelichtet.
 2) Nichtbelichtet, aber im Dunkeln 3 Stdn. lang O₂ vorher zugeführt.
 3) Es sei bemerkt, dass die Schnelligkeit der Jodzählherabsetzung beim vorbelichteten Öl darin besteht, dass die Induktionsperiode des Vorgangs abgekürzt wird, und nicht darin, dass die Geschwindigkeit des belichteten Öls immer überwiegend ist. So verlaufen nach einiger Zeit die Kurven des belichteten und nichtbelichteten Öls fast parallel.

chungsindexes und der Jodzahl in einander entsprechender Weise.

Tabelle 4.

Vergleich des Verlaufs der Steigerung des Lichtbrechungsindex durch Erwärmung des vorbelichteten und unvorbelichteten Öls. (Erwärmungstemperatur = 70°C)

Erwärmungszeit in Stdn.	Lichtbrechungsindex n_D^{150}	
	Belichtetes Öl	Nichtbelichtetes Öl
0	1,4811	1,4809
1	16	10
2	28	11
3	35	19
4	45	30
5	51	40
6	58	49
7	66	55

Abb. 5.

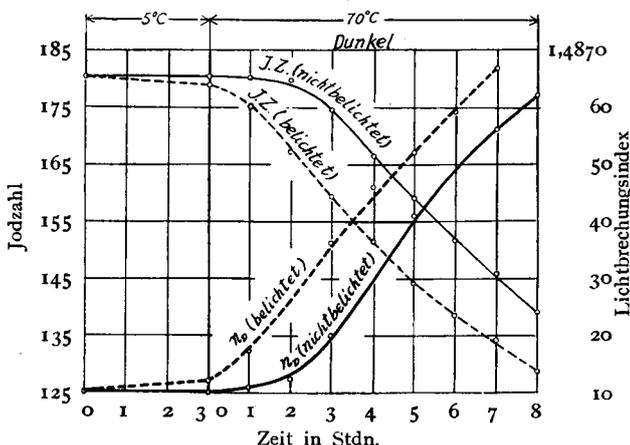


Abb. 5. Verlauf der Steigerung des Lichtbrechungsindex n_D^{150} des vorbelichteten und nichtvorbelichteten Öls im Vergleich zum Verlauf der Jodzahl. Die rechte Ordinate zeigt n_D^{150} und die linke Ordinate die Jodzahl. Auf der Abszisse ist die Zeit in Stdn. eingetragen.

Die Resultate der obigen Versuchsreihe sind nun dahin zusammenzufassen, dass das Öl, das unter Hinzuführung des Sauerstoffs vorbelichtet ist, bei der Erwärmung leichter veränderlich ist als das unvorbelichtete. Man könnte danach erwarten, dass das Licht beim Vorhandensein des Sauerstoffs auf das Leinöl wirksam sei, doch erhebt sich die Frage, in welcher Weise sich das Resultat gestaltet, wenn man Sauerstoff mit anderen Gasen ersetzt. Im folgenden seien kurz die Ergebnisse der Belichtungsversuche beim Abschliessen des Sauerstoffs hinzugefügt.

2. Belichtungsversuche unter Ausschliessung des Sauerstoffs.

(i). Versuche mit Wasserstoff.

Das Leinöl wurde unter Hineinblasen des

Wasserstoffs mit der Geschwindigkeit von 3 Liter/Std, aber sonst unter den gleichen Bedingungen wie bei den früheren Fällen 3 Stdn. lang belichtet.¹⁾ Nach der Beendigung der Belichtung wurde das Öl in derselben Art wie bei den früheren Versuchen unter Einführung des Sauerstoffs im Dunkeln auf 70°C erwärmt, und dann wurde die Veränderung der Jodzahl zeitlich verfolgt.

Der Versuch ergab aber, wie sich in Tabelle 5 und Abb. 6 gezeigt, dass sich fast kein Unterschied zwischen dem belichteten und nichtbelichteten Öl einstellte.

Tabelle 5.

Vergleich des Verlaufs der Jodzahlveränderung des unter Hinzuführung von H_2 belichteten Öl durch Erwärmung mit demjenigen des unvorbelichteten.

Erwärmungszeit in Stdn.	Jodzahl	
	Belichtetes Öl	Nichtbelichtetes Öl
0	180,4	181,0
1	180,0	180,0
2	175,6	176,9
3	170,0	169,4
4	158,7	160,7
5	152,4	154,3
6	146,0	145,9
7	140,0	140,0
8	134,7	132,6

Abb. 6.

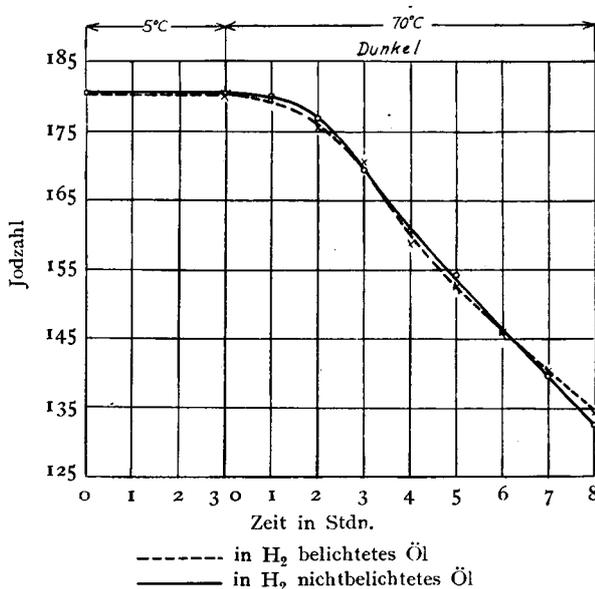


Abb. 6. Graphische Darstellung der Daten in Tabelle 5.

(ii). Versuche mit Stickstoff.

Die Wirkungslosigkeit des Lichtes auf das Öl bei Ausschluss des Sauerstoffs bestätigt sich auch beim Versuch mit Stickstoff.²⁾ Der Vergleich des Verlaufs der Jodzahlveränderung 1. des unter Zufuhr von Sauerstoff belichteten, 2. des unter

1) Um den Sauerstoff, der in dem Öl enthalten war, zu verjagen, wurde vor der Belichtung 20 Minuten lang getrockneter Wasserstoff heftig hineingeblasen.

2) Ein anderes Präparat als in den früheren Versuchen wurde verwendet.

Zufuhr von Stickstoff belichteten und 3. des nicht-belichteten Öls durch Erwärmung ist in Tabelle 6 und Abb. 7 durchgeführt.

Tabelle 6.

Vergleich des Verhaltens des mit Sauerstoff belichteten Öls und des mit Stickstoff belichteten Öls bei Erwärmung. (Erwärmungstemperatur = 70°C)

Erwärmungszeit in Stdn.	Jodzahl		
	Mit O ₂ belichtetes Öl	Mit N ₂ belichtetes Öl	Nicht-belichtetes Öl
0	179,0	180,2	180,2
1	178,8	180,1	180,1
2	178,4	180,0	180,1
3	177,7	179,8	180,0
4	176,9	179,9	179,9
5	175,0	179,9	179,9
6	167,7	179,8	179,8
7	158,0	179,6	179,6
8	149,5	179,4	179,4

Abb. 7.

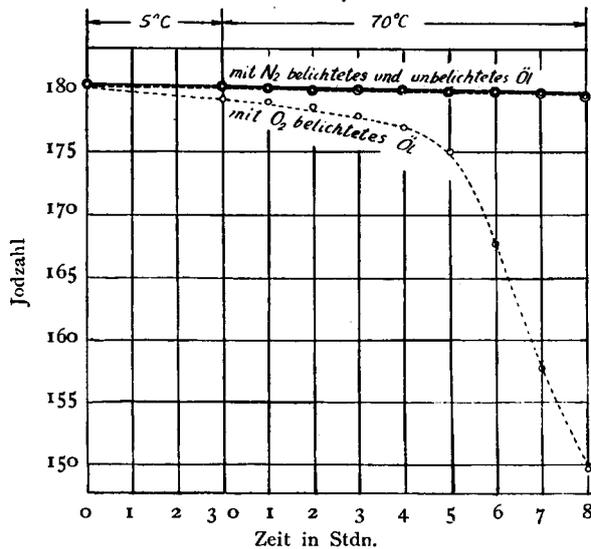


Abb. 7. Graphische Darstellung der Daten in Tabelle 6.

Von den Resultaten sei angeführt, dass die Lichtreaktion des Leinöls nur beim Vorhandensein des Sauerstoffs nachweisbar ist, also als eine Reaktion, bei der es sich um Oxydation handelt. erinnert man sich ferner der Anlagerungsfähigkeit des Sauerstoffs an andere Moleküle, dürfte es von Interesse sein, einen Einblick in das Anlagerungsprodukt, also in das „Peroxyd“ zu gewinnen.

3. Peroxydbildung durch Licht.

Im nachfolgenden seien ganz kurz die Daten hinzugefügt, die die Sauerstoffanlagerung an das Leinölmolekül in Form des Peroxyds aufweist, worüber eine noch nähere Erklärung in den spätern Kapiteln sich finden wird.

Der Peroxyd-Sauerstoff wurde nach der von Mark und Morrell¹⁾ angegebenen Vorschrift jod-

metrisch bestimmt. (Die Nachprüfung der Methode ist in Kapitel 2 zu finden). Unten ist die Peroxydmenge des vorbelichteten Öls, der des unvorbelichteten Öls gegenübergestellt.

Peroxydsauerstoff pro 5 g der Probe, dargestellt in ccm der n/10-Na₂S₂O₃-Lösung.

8 Stdn. lang belichtetes Öl.	Nichtbelichtetes Öl ²⁾ .
7,62	0,50

II. Vorversuche mit Olivenöl.

Eine merkliche Menge Peroxyd wurde durch die Belichtung des Olivenöls bei 0,5°C unter Zufuhr des Sauerstoffs gebildet, während im Dunkeln selbst bei heftiger Sauerstoffzufuhr bei 0,5°C sich nur eine weit geringere Menge Peroxyd bildete. Unten ist ein Beispiel von den Versuchsresultaten gegeben.

Peroxydsauerstoff pro 10 g des Öls, dargestellt in ccm der n/10-Na₂S₂O₃-Lösung.

6 Stdn. lang belichtetes Öl.	Nichtbelichtetes Öl.
8,20	0,50

III. Vorversuche mit Leinölsäure.

Im folgenden seien ganz kurz die Vorprüfungsergebnisse betreffs der Lichtwirkung auf die Oxydation der Leinölsäure gegeben.

Die Herabsetzung der Jodzahl der Leinölsäure im Dunkeln und bei Belichtung wurde zeitlich verfolgt. Die Resultate sind in Tabelle 7 wieder gegeben.

Tabelle 7.

Vergleich des Verlaufs der Jodzahlherabsetzung der Leinölsäure im Dunkeln und im Licht bei Zufuhr von O₂.

(Versuchstemperatur = 25°C. Einleitungs geschwindigkeit von O₂ = 3 Liter/Std.)

Zeit in Stdn.	Jodzahl	
	im Licht	im Dunkeln
0	181,2	181,5
1	180,7	181,5
2	180,9	181,4
3	—	181,1
4	178,2	181,2
5	177,1	181,0
6	175,3	181,0
7	172,6	180,8
8	170,5	180,7
9	167,7	180,4
10	165,2	179,9

Man erkennt hieraus die bedeutende Einwirkung des Lichtes. Dieses übt dabei seine Wirkung ebenfalls in der Richtung der Peroxydbildung hin aus.

1) Analyst, 54, 503, (1929).

2) Sauerstoff wurde im Dunkeln 8 Stdn. lang bei 5°C eingeführt.

Peroxydsauerstoff pro 5 ccm 20%-iger Leinölsäurelösung,¹⁾
dargestellt in ccm der n/10-Na₂S₂O₃-Lösung.

1,5 Stdn. lang belichtete Säure.	Nichtbelichtete Säure.
13,59	3,84

Zusammenfassung.

Die bisherigen Versuche ergeben kurz zusammengefasst, dass das Licht in Gegenwart des Sauerstoffs auf die Öle und Fettsäuren immer merklichen Einfluss übt. Und zwar kommen wir auf Grund der Versuche mit allen Proben nach alledem zu dem Schluss, dass die Belichtung die Öle und Fettsäuren unter Anlagerung des Sauerstoffs in Peroxyd überführt.

In den folgenden Kapiteln werden diese Vorgänge von verschiedenen Standpunkten aus weiter verfolgt.

KAPITEL 2.

REAKTIONSKINETIK.

Der photochemische Primäreffekt überführt, wie schon betont, die Öle und Fettsäuren in das sog. Peroxyd oder Moloxyd, wo der Sauerstoff labil an die Öle und Fettsäuren angelagert ist. Diese Reaktion ist sogar, wie schon von zahlreichen Forschern festgestellt wurde, selbst im Dunkeln nachweisbar, wenn die Temperatur hoch genug gewählt wird. So stimmen die bisherigen Ansichten hauptsächlich darin überein, dass die Oxydation oder sogar Trocknung des Öls über den Primärvorgang, die Peroxydbildung, vor sich geht. Wegen der Umsetzungsfähigkeit der Peroxyd- oder Moloxydmoleküle wird zunächst bei der Wärmereaktion keineswegs ein einheitliches Produkt erhalten, sondern ein Produkt, das immer ein Gemisch hauptsächlich aus sekundär umgewandelten im allgemeinen sehr komplizierten Stoffen darstellt. Dagegen können wir bei der Lichtreaktion, wo die Vorgänge durch die Energie liefernde Wirkung des Lichtes, also mittels einer ganz anderen Anregung als Erwärmung stattfinden, durch Erniedrigung der Temperatur Nebenreaktionen ausschalten.

In den nachfolgenden Zeilen soll nun versucht werden, die durch das Licht hervorgerufenen Oxydationsvorgänge des Leinöls und der Leinölsäure zu verfolgen. Die Belichtung erfolgte unter Variation 1) der Belichtungszeit, 2) der Konzentration, 3) der Einführungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs, 4) der Belichtungsintensität und 5) der Temperatur. Der zeitliche Verlauf der Reaktion

wurde an Hand der jodmetrischen Methode der Peroxydbestimmung verfolgt.

Bemerkung zur Peroxydbestimmung.

Die Messung ging in den Hauptzügen nach der von Mark und Morrell²⁾ angegebenen Vorschrift jodmetrisch vor sich. 5~10 g der peroxydhaltigen Probe wurde abgewogen und in einen Erlenmeyerkolben von 500 ccm Inhalt eingesetzt. Dann wurden 15 ccm gesättigte Jodkaliumlösung und 50 ccm Eisessig³⁾ eingegossen. Der Kolben wurde mit einem mit Jodkaliumlösung dauernd feucht gehaltenen Stopfen abgeschlossen. Um den Nullversuch anzustellen, wurden in einen Kolben von gleicher Form und Kapazität eben dieselben Mengen Jodkaliumlösung und Eisessig gefüllt und der Kolben dann wie früher zugestöpselt. Diese zwei Kolben wurden dann im Dunkeln langsam aber gleichmässig mit einem Vibrator gleichzeitig erschüttert. Da ein längeres Schütteln unnötig schien, wurden die Kolben immer genau 1 Std. lang geschüttelt. Dann wurde der Inhalt jedes Kolbens mit 50 ccm Wasser verdünnt und mit n/10-Natriumthiosulfatlösung titriert.

Der aktive Sauerstoff in der Probe wurde mit dem entsprechenden Volumen der Natriumthiosulfatlösung angegeben, indem das Resultat der Nullprüfung von dem des Probeversuchs abgezogen wurde.

Da aber die in dieser Art bestimmte Peroxydmenge nicht immer den absoluten Wert darstellen konnte, so wurden Versuche betreffs der durch künstliche Verdünnung⁴⁾ verschiedentlich veränderten Peroxydmengen (1 : 8) angestellt, um zu prüfen, ob die Variation der Peroxydmenge bei der Titrierung genau ebenso reproduziert wurde. Die Resultate dieser Vorprüfung bei der Leinölsäure sind unten wiedergegeben.

Tabelle 8.

Konzentration der peroxydhaltigen Leinölsäure in % <i>c</i>	Titrierte Menge der n/10-Na ₂ S ₂ O ₃ -Lösung in ccm pro 5 ccm der Probe <i>x</i>	<i>x/c</i>
20,0	5,12	0,256
10,0	2,62	0,262
5,0	1,28	0,256
2,5	0,72	0,288

Hieraus geht hervor, dass diese Methode mindestens zur Bestimmung der relativen Menge des aktiven Sauerstoffs gut geeignet ist.

Um die Reproduzierbarkeit des Belichtungsversuchs festzustellen, wurde die Belichtung unter

1) Alkoholische Lösung wurde verwendet.

2) Analyst, 54, 503, (1929).

3) Da die Verschiedenheit des Eisessigs auf das Resultat von Einfluss sein könnte, wurde immer derselbe Eisessig verwendet, der in einem grossen Vorratsgefäss aufbewahrt wurde.

4) Als Lösungsmittel wurde Alkohol verwendet.

genau denselben Bedingungen wiederholt und der Peroxydsauerstoff wie oben bestimmt. Daraus ergab sich, dass sich bei der Titrierung mit $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung keine grössere Abweichung als etwa $\pm 0,10$ ccm einstellte.

1. Variation der Belichtungszeit.

Das Leinöl und die Leinölsäure wurden unter Variation der Belichtungszeit aber sonst unter gleichen Bedingungen unter Einführung von Sauerstoff¹⁾ bei $0,5^\circ\text{C}$ und 25°C ²⁾ belichtet und der dabei gebildete Peroxydsauerstoff bestimmt. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 9 und 10 wiedergegeben. Die Daten sind in Abb. 8 und 9 graphisch eingetragen.

Aus diesen ist ersichtlich, dass die durch

Tabelle 9.

Abhängigkeit der Peroxydmenge von der Belichtungszeit beim Versuch mit Leinöl.

Belichtungszeit in Stdn. t	Peroxyd (Pro 5 g der Probe gebildete Menge, dargestellt in ccm der $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung) x	$k=x/t$
1	0,92	0,92
2	1,80	0,90
4	3,50	0,88
8	7,15	0,89

Mittel 0,90

Abb. 8.

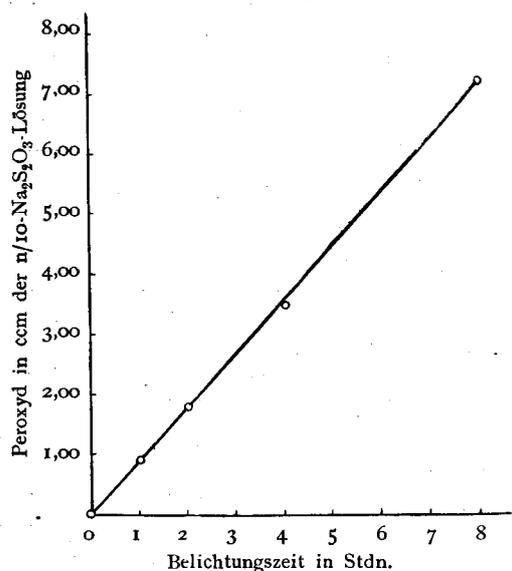


Abb. 8. Abhängigkeit der durch Licht gebildeten Peroxydmenge des Leinöls von der Belichtungszeit.

Tabelle 10.

Abhängigkeit der Peroxydmenge von der Zeit beim Belichtungsversuch mit der 20%-igen alkoholischen Lösung von Leinölsäure.

Belichtungszeit in Stdn. t	Peroxyd (Pro 5 ccm der Probe gebildete Menge, dargestellt in ccm der $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung) x	$k=x/t$
0,5	3,50	7,00
1,0	6,38	6,38
1,5	9,75	6,50

Mittel 6,63

Abb. 9.

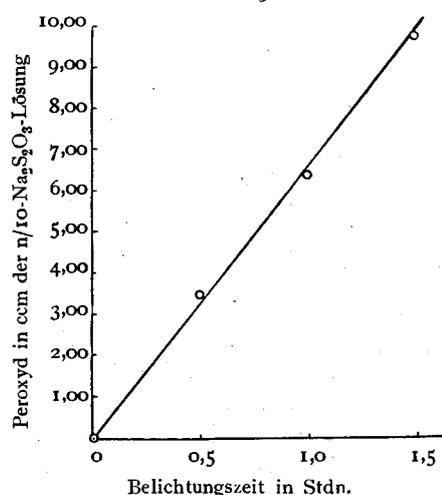


Abb. 10. Abhängigkeit der durch Licht gebildeten Peroxydmenge der 20%-igen Leinölsäurelösung von der Belichtungszeit.

Licht sich bildende Peroxydmenge proportional ist der Belichtungszeit. Also folgt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit, unabhängig von der Belichtungsdauer, immer konstant ist.³⁾

2. Variation der Konzentration.

Von besonderer Bedeutung ist der Einfluss der Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Lichtreaktion. Vielfach fällt es auf, dass die photochemische Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig ist von der Konzentration der Substanzen⁴⁾. Dies hat aber für die Lichtreaktion der Fettsäure keine Gültigkeit mehr, sondern die Reaktionsgeschwindigkeit ist stark abhängig von der Konzentration der Fettsäure, und zwar ist sie in erster Annäherung dieser proportional.

Die alkoholischen Lösungen der Leinölsäure von mehreren Konzentrationen (20,0 : 2,5%) wurden unter gleichen Bedingungen unter Einführung

- 1) Die Einführungsgeschwindigkeit war 3 Liter/Std.
- 2) Bei diesen Temperaturen wurde kein wahrnehmbares Peroxyd im betreffenden Zeitabstand im Dunkeln gebildet.
- 3) Es sei aber hinzugefügt, dass die zum Peroxyd überführte Öl- oder Fettsäuremenge im Vergleich zur unveränderten noch sehr klein ist, also die Konzentration des Öls oder der Fettsäure noch immer als unverändert gilt.
- 4) Siehe z.B. die Lichtzersetzung der Diazoverbindungen (Dieses Memoir Vol. VI, 215, (1931) usw.)

von Sauerstoff belichtet.¹⁾ Die Versuche sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11.

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Fettsäure.
(Versuchstemperatur=25°C, Einführungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs=3 Liter/Std. Belichtungszeit=2 Stdn.)

Konzentration der Fettsäure in % c	Reaktionsgeschwindigkeit ²⁾ $\frac{dx}{dt}$	$\frac{dx}{dt}/c$	$\frac{dx}{dt}/(c+0,8)$
20,0	3,56	0,178	0,171
10,0	1,82	0,182	0,169
5,0	1,07	0,214	0,184
2,5	0,56	0,224	0,170

Mittel 0,174

Aus den Versuchen erkennt man, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Fettsäure stark abhängig ist von ihrer Konzentration und zwar, dass sie in einiger Annäherung derselben proportional ist. Doch weist indessen die Proportionalitätskonstante, wie in der dritten Spalte der Tabelle angegeben ist, die Neigung auf, sich mit Verminderung der Konzentration zu vermehren. Diese Vermehrung scheint zwar unbedeutend, wenn man die Versuchsgenauigkeit in Betracht zieht, doch liegt die Abweichung ausserhalb der Fehlergrenze. Bringt man jedoch einen kleinen korrigierenden Faktor 0,8 für die Konzentration in Berechnung, so gestalten sich die Resultate in einfacher Weise um. Die in dieser Art korrigierten Konstanten sind in der vierten Spalte der Tabelle eingetragen.

3. Variation der Einführungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs.

Eine andere an der Reaktion teilnehmende Komponente ist der Sauerstoff. 20%-ige alkoholische Lösung der Leinölsäure wurde unter Variation

Tabelle 12.

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Einführungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs.
(Versuchstemperatur 26°C)
(Belichtungszeit 2 Stdn.)

Einführungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs in Liter/Std.	Reaktionsgeschwindigkeit ³⁾
0,7	3,49
1,3	3,49
3,0	3,54
7,5	3,56

1) Konzentrationsvariation des Alkohols ist also viel geringer als die der Fettsäure.

2) Als Mass der Geschwindigkeit dient die pro 5 ccm der Probelösung pro Std. gebildete Peroxydmenge in ccm der $n/10$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

3) In 5 ccm der Probelösung pro Stunde ausgebildetes Peroxyd ist in ccm der $n/10$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung dargestellt.

4) Heutzutage kennen wir mindestens einige Lichtreaktionen, bei denen die Geschwindigkeit proportional ist der Quadratwurzel der Lichtstärke. (Vgl. z.B. Berthoud, Trans. Farad. 27, 484, (1931))

der Einführungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs (0,7:7,5 Liter/Std) aber sonst unter denselben Umständen belichtet und die Reaktionsgeschwindigkeit dann bestimmt.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 12 aufgeführt. Aus ihnen ersieht man, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Bereich von der Menge des Sauerstoffs fast nicht beeinflusst wird.

4. Variation der Lichtstärke.

Von besonderem Interesse ist ferner die Variation der Belichtungsintensität. Früher herrschte die Ansicht, dass die photochemisch umgesetzte oder gebildete Menge proportional sei der Belichtungsstärke, was mit dem Grotthus-Draper'schen Gesetz zum Ausdruck kam. Daraus folgerte man, dass auch die Reaktionsgeschwindigkeit proportional sei der Lichtstärke. Diese Anschauung muss aber neuerdings dahin umgestaltet werden, dass das ebengenannte Gesetz nur für den photochemischen Primärprozess Gültigkeit hat, welche Gültigkeit es durch die daran sich anschliessenden Folgereaktionen oftmals einbüßen dürfte.

Ein interessantes Beispiel dafür bietet die photochemische Reaktion der Öle und Fettsäuren. Die Peroxydbildungsgeschwindigkeit des Leinöls und der Leinölsäure ist nicht einfach proportional der Belichtungsintensität, sondern proportional der *Quadratwurzel* derselben.⁴⁾

Versuche.

Die Variation der Lichtstärke fand durch Veränderung des Abstands zwischen der Lichtquelle und dem Reaktionsgefäss statt. Als Instrumente für die Messung der Abhängigkeit der Lichtstärke von dem Abstand dienten die Moll-Thermosäule und der Moll-Galvanometer. Die Messung wurde betreffs der Liniengruppe von 3660 Å ausgeführt. Es ist wohl anzunehmen, dass die Gesamtenergie der Lampe in erster Annäherung auch in denselben Verhältnissen sich ändert. Als Lichtfilter wurde das Ultraviolett-schwarzglas von 5 mm Dicke verwendet. Der Lichtstrom liess sich mittels des trommelartigen Wasserflussskühlers mit zwei Quarzplatten abkühlen. Die relative Intensität der entfallenden Lichtstrahlen wurde dann mit Ausschlag des Galvanometers dargestellt.

Das Leinöl und die 20%-ige alkoholische Lösung der Leinölsäure wurden unter Variation der Lichtstärke und Zeit aber sonst unter denselben Bedingungen belichtet. Die Versuchsdaten sind

in Tabelle 13 und 14 zusammengestellt.

Aus den Resultaten ersieht man, dass die Peroxydbildungsgeschwindigkeit des Öls und der Fettsäure keineswegs einfach proportional ist der Lichtintensität, sondern immer proportional der Quadratwurzel derselben.

Tabelle 13.

(Versuche mit Leinöl)

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Belichtungsintensität.

Lichtstärke (Galva- Ausschlag in cm) J_0	Belichtungs- zeit in Stdn. t	Gebildetes Peroxyd x	Geschwin- digkeit ¹⁾ dx/dt	$\frac{dx}{dt}/J_0$	$k = \frac{dx}{dt}/\sqrt{J_0}$
6,5	1	4,68	4,68	0,72	1,84
6,5	2	8,69	4,34	0,67	1,70
3,5	2	7,26	3,63	1,04	1,94
1,1	1	1,84	1,84	1,67	1,75
1,1	2	3,98	1,99	1,81	1,90

Mittel 1,83

Tabelle 14.

(Versuche mit Leinölsäurelösung)

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Belichtungsintensität.

Lichtstärke (Galva- Ausschlag in cm) J_0	Belichtungs- zeit in Stdn. t	Gebildetes Peroxyd x	Geschwin- digkeit ²⁾ dx/dt	$\frac{dx}{dt}/J_0$	$k = \frac{dx}{dt}/\sqrt{J_0}$
14,0	1	3,54	3,54	0,253	0,945
6,5	2	4,70	2,35	0,362	0,924
3,5	2	3,39	1,69	0,483	0,904
1,7	2	2,39	1,19	0,700	0,915
1,1	2	1,92	0,96	0,873	0,914

Mittel 0,921

Im Zusammenhang mit diesen Ergebnissen möchte ich hier noch die neuerdings von Lea³⁾ über das Ranzigwerden des Nierenfetts (Beef-kidney-fat) angestellten Versuche heranziehen. Er hat das genannte Fett mit einer gasgefüllten Wolframfadenlampe von 100 Watt belichtet, und zwar hat er dabei den Abstand zwischen der Lampe und dem Gefäß verschiedentlich verändert. Er berechnete zunächst die relative Intensität der Belichtung an Hand des gewöhnlichen Gesetzes des umgekehrten Quadrats, ohne aber sie praktisch zu messen. Als Belichtungszeit wählte er 260 und 400 Stdn., und das dadurch gebildete Peroxyd titrierte er mit n/500-Na₂S₂O₃-Lösung. Bei dieser Arbeitsweise erhielt er die untenstehenden Daten. (Tabelle 15). Obwohl er dabei nicht der numerischen Beziehung zwischen der Belich-

tungsintensität und dem Peroxyd Aufmerksamkeit schenkte, können wir auch in seinen Daten die Proportionalität zwischen der Thiosulfatmenge und der Quadratwurzel der Lichtintensität bemerken. Die Berechnungsergebnisse sind in Tabelle 15 wiedergegeben.

Tabelle 15.

Gültigkeit der Proportionalität zwischen der Peroxydmenge und der Quadratwurzel der Belichtungsintensität für die Versuche mit Nierenfett.

(Die Versuchsdaten sind von Lea. Belichtungszeit=260 Stdn.)

Lichtstärke (berechnete Werte) J_0	Peroxyd pro g des Fetts in ccm der n/500-Na ₂ S ₂ O ₃ -Lös. x	x/J_0	$x/\sqrt{J_0}$
100,0	4,93 ⁴⁾	0,0493	0,493
53,7	3,13	0,0583	0,427
27,6	1,95	0,0707	0,371
15,2	1,83	0,120	0,470
11,3	1,45	0,128	0,431
10,5	1,75	0,167	0,541

Mittel 0,456

Daraus ersieht man ebenfalls, dass die gebildete Menge nicht einfach proportional ist der Beleuchtungsstärke, sondern proportional der Quadratwurzel derselben. Eine etwas grössere Schwankung der Proportionalitätskonstante scheint zunächst selbstverständlich, wenn man die Versuchsumstände, wie z.B. zu grosse Belichtungszeit (260 Stdn.) oder zu kleine Konzentration der Thiosulfatlösung (n/500) usw. berücksichtigt.

5. Variation der Temperatur.

Trotz der wohlbekannten Tatsache, dass die Wärmeoxydation der Öle durch die Temperatur stark beeinflusst wird, ist die Temperaturabhängigkeit der Lichtreaktion der Öle auffallend gering.

Versuche.

i) Das Leinöl wurde bei 0,5°C und 25°C, aber unter gleichen Bedingungen belichtet. Die Resultate sind in Tabelle 16 wiedergegeben.

Tabelle 16.

Temperaturabhängigkeit der Peroxydbildung des Leinöls durch Licht.

Temperatur (°C)	Belichtungszeit in Stdn.	Gebildetes Peroxyd ⁵⁾
0,5	4	3,50
25,0	4	3,20

1) Pro 5 g des Öls pro Stunde gebildetes Peroxyd, dargestellt in ccm der n/10-Na₂S₂O₃-Lösung.

2) Pro 5 ccm der Probe pro Stunde gebildetes Peroxyd, dargestellt in ccm der n/10-Na₂S₂O₃-Lösung.

3) Proc. Roy. Soc. [B], **108**, 175, (1931).

4) Da das unbelichtete Fett schon das Peroxyd enthält, das 0,17 ccm der n/500-Na₂S₂O₃-Lösung entspricht, so zog ich den Wert von jedem Versuchsdatum ab. Somit stellt x in der Tabelle die durch die Belichtung gebildete Peroxydmenge dar. Die Daten für die sehr viel kleineren Belichtungszeiten wurden abgeschafft, da diese weniger genau schienen.

5) Peroxyd pro 5 g des Öls, dargestellt mit ccm der n/10-Na₂S₂O₃-Lösung.

ii) Das Olivenöl wurde bei 0,5°C und 10°C aber sonst unter denselben Bedingungen belichtet. Tabelle 17 bringt die Resultate.

Tabelle 17.

Temperaturabhängigkeit der Peroxybildung des Olivenöls durch Belichtung.

Temperatur (°C)	Belichtungszeit	Peroxyd ¹⁾
0,5	1	2,15
	3	4,80
	6	8,67
10,0	1	2,20
	3	4,81
	6	8,82

Aus den Versuchen ersieht man, dass die Lichtreaktion der Peroxybildung der Öle von der Temperatur nur wenig beeinflusst wird, solange die Temperatur so niedrig ist, dass man von der Wärmereaktion absehen kann.

6. Kinetische Gleichung.

Zur besseren Übersicht seien hier noch die bisherigen Versuchsergebnisse zusammengestellt. Die Belichtungsversuche ergaben, dass die Peroxybildungsgeschwindigkeit (1). unabhängig war von der Belichtungszeit, (2). annäherungsweise proportional der Konzentration, (3). unabhängig von der Zufuhrmenge des Sauerstoffs, (4). proportional der Quadratwurzel der Lichtstärke und (5). unabhängig von der Temperatur.

Diese Tatsachen kommen bei der Leinölsäure durch folgende Gleichung zum Ausdruck.

Tabelle 18.

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse bei der Belichtung der Leinölsäurelösung.

Belichtungszeit in Stdn.	Lichtintensität J_0	Zufuhrmenge des O_2 in Liter/Std	Konzentration der Fettsäure in % C	Geschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$	$k = \frac{dx}{dt}(C+0,8)^{-1} J_0^{-\frac{1}{2}}$
1	14,0	3,0	20,0	3,54	0,0454
2	6,5	3,0	20,0	2,35	0,0444
2	3,5	3,0	20,0	1,69	0,0435
2	1,7	3,0	20,0	1,19	0,0440
2	1,1	3,0	20,0	0,96	0,0439
1	14,0	7,5	20,0	3,56	0,0457
1	14,0	1,3	20,0	3,49	0,0448
1	14,0	0,7	20,0	3,49	0,0448
1	14,0	3,0	10,0	1,82	0,0450
1	14,0	3,0	5,0	1,07	0,0492
1	14,0	3,0	2,5	0,56	0,0453

Mittel 0,0451

$$\frac{dx}{dt} = k(C+0,8) \sqrt{J_0}$$

worin $\frac{dx}{dt}$ = die Peroxybildungsgeschwindigkeit,

C = die Konzentration der Fettsäure in %, J_0 = die Belichtungsintensität und k = die Konstante ist.

Unter Berücksichtigung dieser kinetischen Gleichung sind in Tabelle 18 wiederum die Versuchsdaten bei der Leinölsäure beispielsweise zusammengestellt.

Hieraus ersieht man, dass die obige kinetische Gleichung bei mannigfacher Variation der Bedingungen immer gleichwohl gültig ist.

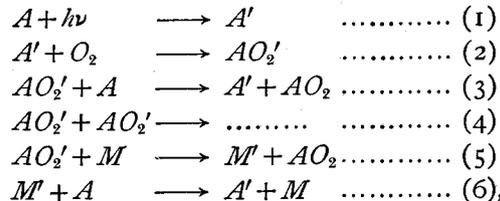
KAPITEL 3.

KETTENMECHANISMUS DER REAKTION.

Nachdem die verschiedene Abhängigkeit der Peroxybildungsgeschwindigkeit des Öls und der Fettsäure von den Bedingungen dargestellt worden ist, interessiert es weiter, zu wissen, wie diese Erscheinungen mittels des Mechanismus der Reaktion zu erklären sind. Wie schon gezeigt, ist es beim photochemischen Vorgang der genannten Substanzen viel leichter, die früheren Stufen der Autoxydation vorauszusehen, abgesehen von den spätern Stufen der Wärmereaktion, wo Komplikationen eintreten. In den nachfolgenden Zeilen soll also der Versuch gemacht werden, den Kettenmechanismus der photochemischen Vorgänge des Öls und der Fettsäuren vorauszusetzen, um die Erklärung für die bisherigen Erscheinungen zu finden.

Kettenmechanismus.

Abgesehen von der Verwirrung, die durch die sich erst bei erhöhten Temperaturen merklich einstellenden Wärmereaktionen hervorgerufen wird, lassen sich die photochemischen Prozesse vom Leinöl und seinen Fettsäuren durch folgende Gleichungen zum Ausdruck bringen:



worin A das Molekül des Öles oder der Fettsäure, M das Lösungsmittelmolekül darstellen. Die mit dem Zeichen ' versehenen Buchstaben zeigen die aktivierten energiereicheren Moleküle an.

Gl.(1) zeigt den gewöhnlichen photochemischen Primärprozess. Bei den vorliegenden Belichtungsbedingungen ist das photochemisch

1) Peroxyd pro 10 g des Öls, dargestellt mit ccm der n/10-Na₂S₂O₃-Lösung.

aktivierte Molekül A' um etwa 65~110 Kcal/Mol¹⁾ energiereicher als das normale Molekül A . Damit kann der Sauerstoff sich viel leichter an das aktivierte Molekül anlagern, wie Gl.(2) gezeigt ist. Es ist zunächst wohl anzunehmen mit Christiansen²⁾, Bäckström³⁾, Bowen⁴⁾ usw., dass das Peroxyd sofort nach der Entstehung die überschüssige Energie noch enthält. Möglichkeiten der Deaktivierung dieser aktivierten Moleküle stellen zunächst Gl.(3), (4) und (5) dar. Für Polymerisierbarkeit des Äthylenperoxyds wie nach Gl.(4) sprechen mit allem Nachdruck Staudinger⁵⁾, Eibner⁶⁾, Rieche⁷⁾ u.a. Gl.(5) und (6) beschäftigen sich mit den Vorgängen in Lösungen. Wäre kein Lösungsmittel vorhanden, so müssten natürlich die Prozesse (5) und (6) unmöglich werden.

Aus den obigen Gleichungen erhält man als Bildungsgeschwindigkeit des Peroxyds folgende Gleichung.

$$\frac{d[AO_2]}{dt} = k_3[AO'_2][A] + k_5[AO'_2][M] \dots (7).$$

Im photochemischen Stationärzustand lautet die Bildungsgeschwindigkeit aller Zwischenprodukte:

$$\frac{d[AO'_2]}{dt} = k_2[A'][O_2] - k_3[AO'_2][A] - k_4[AO'_2]^2 - k_5[AO'_2][M] = 0 \dots (8),$$

$$\frac{d[A']}{dt} = k_1J_0 - k_2[A'][O_2] + k_3[AO'_2][A] + k_6[A][M'] = 0 \dots (9),$$

$$\frac{d[M']}{dt} = k_5[AO'_2][M] - k_6[A][M'] = 0 \dots (10).$$

Durch Addition von Gl.(8) + Gl.(9) + Gl.(10) erhält man einfach

$$k_1J_0 - k_4[AO'_2]^2 = 0 \dots (11).$$

Daraus folgt

$$[AO'_2] = \sqrt{\frac{k_1J_0}{k_4}} \dots (12).$$

Führt man diesen Wert für $[AO'_2]$ in Gl.(7) ein, so erhält man

$$\frac{d[AO_2]}{dt} = k_3\sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \left([A] + \frac{k_5}{k_3}[M] \right) \sqrt{J_0} \dots (13).$$

Gl (13) besagt, dass die Bildungsgeschwindigkeit des Peroxyds abhängig ist von der Konzentration $[A]$, proportional der Quadratwurzel der Lichtstärke J_0 , aber unabhängig von der Sauerstoffmenge und der Belichtungszeit. Diese Beziehung

steht mit den Versuchsergebnissen in Übereinstimmung.

Bei vorliegenden Versuchsbedingungen ist zunächst die Variation von $[M]$ weitaus kleiner als die Variation von $[A]$. Also gilt der Ausdruck $\frac{k_5}{k_3}[M]$ gegenüber der Variation von $[A]$ in einiger Annäherung als konstant. Setzt man also $\frac{k_5}{k_3}[M] = 0,8$, so gestaltet sich Gl.(13) folgenderweise

$$\frac{d[AO_2]}{dt} = K([A] + 0,8) \cdot \sqrt{J_0} \dots (14),$$

worin $K = k_3\sqrt{\frac{k_1}{k_4}}$ ist.

Gl.(14) stimmt mit der in Kapitel 2 experimentell erhaltenen Gleichung⁸⁾ ganz überein und gibt die Versuchsergebnisse bei der Leinölsäure wieder.

Betrachten wir zunächst den Temperatureinfluss. Der Prozess (1), der photochemische Primärvorgang, ist im allgemeinen von der Temperatur nur wenig abhängig. Da es sich bei den andern Prozessen jedenfalls um Reaktionen der vorher aktivierten Moleküle handelt, so ist eine geringere Temperaturabhängigkeit zu erwarten. Daraus ergibt sich die geringe Temperaturempfindlichkeit der ganzen Reaktion.

KAPITEL 4.

PHOTOCHEMISCHE NACHWIRKUNG.

Aus dem vorangehenden Mechanismus ersieht man, dass mit Ausnahme der ersten Primärprozesse (1), die anderen folgenden Prozesse von (2) bis (6) sämtlich Dunkelreaktionen sind. Um diese ganzen Vorgänge in Gang zu setzen, ist es indessen jedenfalls nötig, die Belichtung einzusetzen und durch den photochemischen Prozess (1) das aktivierte Molekül A' zu generieren. Nach dieser primären Überführung des Moleküls A in die reaktionsfähigere Form A' , sind aber die darauf folgenden Dunkelvorgänge so charakterisiert, dass das reaktionsfähige Molekül A' , das durch den Prozess (2) verbraucht wird, durch den Prozess (3) wieder neu entsteht. Also findet eine Zirkulation zwischen Prozess (2) und (3) statt, wo sich nach jeder Zirkulation stets ein Peroxydmolekül AO_2 bildet. Diese Zirkulation zwischen

1) Wie in Kapitel 6 gezeigt, sind bei der Bestrahlung mittels Quecksilberlampe die Strahlen im Spektralbereich 4360 und 2537 Å auf das Öl und die Fettsäuren stark wirksam. Daraus folgt die Aktivierungsenergie von 65~110 Kcal/Mol.

2) Z. f. phys. Chem. **104**, 451, (1921), J. Phys. Chem. **28**, 145, (1924), Trans. Farad. Soc. **24**, 600, (1928).

3) J. Am. Chem. Soc. **94**, 1460 (1927).

4) J. Chem. Soc. 234, (1930).

5) B. **58**, 1075, (1925) und manche seiner andern Veröffentlichungen.

6) Das Öltrocknen, Berlin, (1930).

7) Alkylperoxyde und Oxonide, Leipzig, (1931).

8) Vgl. S. 18.

den Dunkelreaktionen könnte solange fort dauern, bis die überschüssige Energie des aktivierten Moleküls A' durch Verlust in Form von kinetischer Energie bis zu einer bestimmten Grenze verloren gegangen ist, oder bis zu dem Zeitpunkt, wo durch den Prozess (4) das AO_2' Molekül ganz verbraucht ist.¹⁾ Diesem Kettenmechanismus zufolge könnten wir also eine photochemische Nachwirkung erwarten.

Versuche.

(1). Bei einem Versuch wurde 20%-ige alkoholische Lösung der Leinölsäure unter Einführung des Sauerstoffs 2 Stdn. lang belichtet und sofort nach der Belichtung das Peroxyd bestimmt.

(2). Bei einem andern Versuch wurde dieselbe Lösung unter denselben Bedingungen 2 Stdn. lang belichtet, aber nach Unterbrechung der Belichtung wurde die Lösung unter Zufuhr von Sauerstoff im Dunkeln noch 2 Stdn. lang stehen gelassen, dann wurde das Peroxyd bestimmt.

(3). Als Nullversuch wurde dieselbe Lösung unter Zufuhr von Sauerstoff 6 Stdn. lang im Dunkeln stehen gelassen, dann wurde das Peroxyd gemessen.

Die Resultate dieser Versuche sind folgende.

Tabelle 19.

Photochemische Nachwirkung der Peroxydbildung. (Peroxyd pro 5 ccm der Probe ist mit ccm der $n/10-Na_2S_2O_3$ -Lösung dargestellt.)

Versuch (1) Peroxyd sofort nach 2-stündiger Belichtung	Versuch (2) Peroxyd nach 2-stünd. Belichtung und 2-stünd. Stehen im Dunkeln.	Versuch (3) Peroxyd nach 6-stünd. Stehen im Dunkeln
4,70	6,26	0

Aus der Tabelle erkennt man eine bedeutende photochemische Nachwirkung der Peroxydbildung. Die Resultate sind in Abb. 10 graphisch dargestellt.

Ein noch bedeutenderer Effekt zeigt sich bei den Versuchen mit Olivenöl. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 20 und Abb. 11 dargestellt.

Tabelle 20.

Photochemische Nachwirkung der Peroxydbildung des Olivenöls. (Peroxyd pro 10 g der Probe ist mit ccm der $n/50-Na_2S_2O_3$ -Lösung dargestellt.)

Versuch (1) Peroxyd sofort nach 2-stündiger Belichtung	Versuch (2) Peroxyd nach 2-stünd. Belichtung und 2-stünd. Stehen im Dunkeln.	Versuch (3) Peroxyd nach 6-stünd. Stehen im Dunkeln
11,20	29,20	0

Abb. 10.

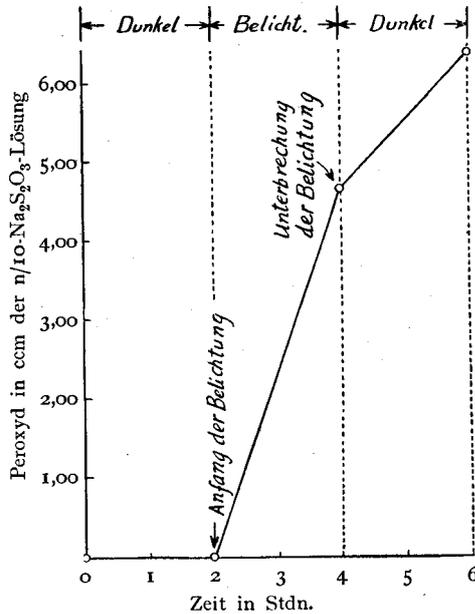


Abb. 10. Graphische Darstellung der photochemischen Nachwirkung der Peroxydbildung der Leinölsäurelösung.

Eigentümlich ist bei den Versuchen, dass die durch Nachwirkung gebildete Peroxydmenge ($29,20 - 11,20 = 18,00$) grösser ist als die durch Belichtung selbst gebildete Menge ($11,20$).²⁾

Abb. 11.

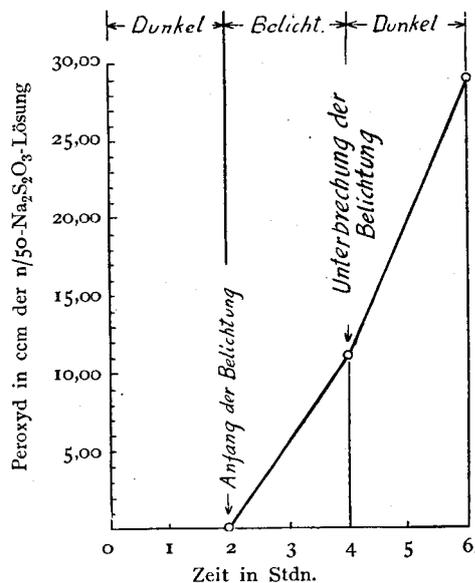


Abb. 11. Graphische Darstellung der photochemischen Nachwirkung der Peroxydbildung beim Olivenöl.

Ein bedeutender Nacheffekt wurde aber bei den Versuchen betreffs des Leinöls nicht beobachtet.

1) Es ist also eine ziemlich lange Lebensdauer des aktivierten Moleküls und ein längeres Kettenschema anzunehmen.
2) Vgl. Kapitel 5.

KAPITEL 5.

BESONDERHEITEN DES OLIVENÖLS.

Behufs Anschlusses an die Versuche hauptsächlich mit Leinöl und Leinölsäure seien zunächst die photochemischen Besonderheiten des Olivenöls erwähnt. Natürlich zeigen die Ergebnisse beim Olivenöl viel Gemeinsames mit den vorhergehenden. Verschieden ist das Olivenöl jedoch einerseits darin, dass die Bildungsgeschwindigkeit des Peroxyds nicht unabhängig von der Belichtungszeit ist, sondern sich mit zunehmender Bestrahlungszeit allmählich bis zu einem bestimmten Wert hin verkleinert, obschon die Konzentration des Öls noch als konstant gilt. Die folgende Tabelle bringt die Resultate der Belichtungsversuche beim Olivenöl.

Tabelle 21.

Peroxydbildung des Olivenöls durch Belichtung. (Peroxyd pro 10 g des Öls ist mit ccm der n/10-Na₂S₂O₃-Lösung dargestellt.) (Versuchstemperatur = 0,5°C)

Belichtungszeit in Stdn. <i>t</i>	Peroxyd <i>x</i>	Mittlere Geschwindigkeit $x_2 - x_1 / t_2 - t_1$
0	0	2,21
1	2,15	1,32
3	4,80	1,29
6	8,67	

Die Geschwindigkeit, für deren Feststellung die Zunahme der Peroxydmenge pro Stunde als Mass dient, ist zu Anfang merklich grösser, vermindert sich jedoch nach einiger Zeit bis zum konstanten Wert.

Andererseits zeigt sich darin ein Unterschied, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht streng proportional der Quadratwurzel der Belichtungsintensität ist, sondern dass die Beziehung sich etwas komplizierter gestaltet. Tabelle 22 gibt hierzu die Resultate bei den Versuchen der Lichtintensitäts-

Tabelle 22.

Abhängigkeit der Peroxydmenge von der Lichtstärke. (Belichtungszeit = 2 Stdn. Versuchstemperatur = 0,5°C. Die Peroxydmenge pro 10 g des Öls ist mit ccm der n/50-Na₂S₂O₃-Lösung dargestellt.)

Lichtstärke	Peroxyd
6,5	11,2
3,5	12,2
1,7	14,2
0	0

variation. Daraus ersieht man, dass die Bildungsmenge des Peroxyds in keiner proportionalen Beziehung zur Lichtstärke steht, sondern für eine bestimmte Lichtstärke maximal ist.

Aus den Versuchen ist ersichtlich, dass trotz der Abnahme der Belichtungsintensität von 6,5 bis zu 1,7, die gebildete Peroxydmenge umgekehrt von 11,2 bis 14,2 zunimmt.

Noch eine ähnliche Besonderheit wurde schon bei der Nachwirkung beobachtet. Die Peroxydbildung ging nämlich nach der Unterbrechung der Belichtung viel schneller als in der Belichtungsperiode selbst vor sich. (Tabelle 20 und Abb. 11).

Diese Besonderheiten des Olivenöls scheinen sich auch an Hand des vorher erwähnten Kettenmechanismus, mit einer geringen Erweiterung, erklären zu lassen.

Die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit des Peroxyds während der Belichtungsperiode bedeutet möglicherweise die Zersetzung des Peroxyds, und zwar entweder durch Wärme oder durch Licht. Die Versuchsergebnisse der photochemischen Nachwirkung sprechen aber dafür, dass das Peroxyd des Olivenöls bei 0,5°C in kurzem Zeitabstand durch Wärme nicht merklich zersetzt wird, da das gebildete Peroxyd durch Aufbewahrung im Dunkeln sich nicht vermindert.¹⁾ Ausserdem spricht hierfür die Unabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit von der Temperatur.²⁾ Daraus folgt also, dass das gebildete Peroxyd durch Licht wieder umgesetzt wird.³⁾ Nimmt man diesen Vorgang zur Lichtzersetzung hinzu, d.h. setzt man

$$AO_2 + h\nu = \dots\dots\dots (15)$$

in die Kette ein, so ergibt sich daraus für die Geschwindigkeit der Peroxydbildung

$$\frac{d[AO_2]}{dt} = K[A] \sqrt{J_0} - k_{15}(1 - e^{-\epsilon[AO_2]l})J_0 \dots\dots\dots (16)$$

wo *J*₀ die Intensität des peroxydzersetzenden Lichts, *ε* die Absorptionskonstante des Peroxyds und *l* die Schichtdicke bedeuten.

Gl.(16) besagt, dass die Geschwindigkeit der Peroxydbildung zu Anfang der Belichtung (also [AO₂] = 0) am grössten ist, aber mit der Zunahme der Belichtungszeit, also mit dem Wachsen von [AO₂] sich allmählich verkleinert. Da e^{-ε[AO₂]l} nach einiger Zeit im Vergleich zu 1 vernachlässigt wird, wird die Geschwindigkeit konstant, und der Vorgang erreicht den Gleichgewichtszustand. Diese Beziehung steht mit den Versuchsergebnissen im Einklang.

Aus Gl.(16) ersieht man, dass die Bildungs-

1) Vgl. S. 20.
 2) Vgl. S. 18.
 3) Dabei handelt es sich aber um Strahlen anderer Wellenlängen als die peroxydbildenden Strahlungen. Eine ähnliche Erscheinung ist bekanntlich auch bei photochemischer Ozonbildung nachweisbar. Zur kinetischen Analysierung dieses Vorgangs siehe Mecke: Trans. Farad. Soc. 27, 375, (1931).

geschwindigkeit des Peroxyds des Olivenöls nicht streng proportional ist der Quadratwurzel der Lichtstärke, sondern dass sie zu Anfang des Vorgangs durch folgende Gleichung zum Ausdruck kommt:

$$\frac{d[AO_2]}{dt} = K[A]\sqrt{J_0} - k_{15} \varepsilon \cdot l[AO_2] \cdot J_0 \quad \dots\dots\dots(17).$$

Da J_0 und J' durch $J' = kJ_0$ ($k = \text{Konstante}$) verknüpft werden, so gestaltet sich

$$\frac{d[AO_2]}{dt} = K[A]\sqrt{J_0} - k'[AO_2]J_0 \quad \dots\dots(18),$$

worin k' eine Konstante ist.

Differenziert man zunächst Gl.(18) mit J_0 und setzt das Resultat gleich Null, so erhält man

$$\frac{\partial \left(\frac{d[AO_2]}{dt} \right)}{\partial J_0} = \frac{1}{2} K[A] J_0^{-\frac{1}{2}} - k'[AO_2] = 0 \quad \dots\dots\dots(19).$$

Also

$$J_0 = \left(\frac{K[A]}{2k'[AO_2]} \right)^2 \quad \dots\dots\dots(2).$$

Diese Ausführung ergibt, dass die Bildungsgeschwindigkeit des Peroxyds mit der Verstärkung der Belichtungsintensität nicht immer zunimmt, sondern für die Grösse von J_0 , die in Gl.(20) gegeben ist, maximal ist¹⁾. Daraus folgt, dass die gebildete Peroxydmenge auch bei einer bestimmten Lichtstärke das Maximum erreicht.

Mittels dieses Kettenmechanismus lässt sich auch der Grund für die andersartige Nachwirkung geben. Unterbricht man die Belichtung, so könnte zwar die Peroxydbildung noch in lebhafter Weise fort dauern, aber die photochemische Zersetzung hört sofort auf. Hierdurch erklärt sich die Möglichkeit einer Geschwindigkeitserhöhung nach Unterbrechung der Bestrahlung.

KAPITEL 6.

DIE AUF DIE ÖLE UND FETTSÄUREN WIRKSAMEN STRAHLEN UND DIE SPEKTRALEMPFINDLICHKEIT DER ANSTRICHSCHICHT.

Nachdem wir uns mit den photochemischen Vorgängen der Öle und Fettsäuren beschäftigt haben, interessiert zunächst die Frage, welche Strahlen auf die Öle und Fettsäuren einwirken,

und zwar welche spektrale Empfindlichkeit die Anstrichschichten derselben aufweisen. In den nachfolgenden Zeilen soll versucht werden, die Aufmerksamkeit auf dieses Problem zu lenken.

(I). Peroxydbildung bei der Anstrichschicht und die wirksamen Strahlen.

Wie schon erwähnt wurde, wirken die Lichtstrahlen auf die Öle und Fettsäuren im Reaktionsgefäss so ein, dass sie die Öle und Fettsäuren in aktive Moloxyde oder Peroxyde überführen, die aus Jodkalium das Jod befreien können. Diese Erscheinung ist bei den dünn angestrichenen Schichten ebenfalls nachweisbar. Belichtet man einen Teil des mit Öl oder Fettsäure bestrichenen Papiers mit gekühlten Lichtstrahlen in der Luft, indem man den anderen Teil mit schwarzem Papier bedeckt, und taucht man dann das betreffende Papier in konzentrierte Jodkalium-Stärkelösung, so erscheint alsbald an der belichteten Stelle eine tiefblauschwarze Färbung, während die nichtbelichtete Stelle keine Färbung erzeugt.

An Hand dieser Erscheinung erkennt man die Lichtwirkung auf die Anstrichschicht. Die sonstige Arbeitsweise zur Ermittlung der auf Öle und Fettsäuren wirksamen Strahlungen geschah im Ganzen wie schon in einer früheren Mitteilung bezüglich des Diazokopierpapiers berichtet wurde²⁾: Das mit Öl oder Fettsäure dünn bestrichene Papier wurde an Stelle der Trockenplatte in einen Quarzspektrograph eingesetzt und mittels Eisenbogenlichts belichtet. Die Spaltbreite des Spektrographs war 0,2 mm. Die Belichtungsdauer betrug 1~3 Stdn. Diese wurde so lange gewählt, bis durch Vermehrung der Belichtungszeit keine merkliche Verschiebung der Empfindlichkeitsgrenze mehr eintrat. Durch Behandlung der belichteten Schicht mit Jodkalium-Stärkelösung entstand dann das Spektrum, indem die durch Licht oxydierten Stellen blauschwarze Färbung aufwiesen³⁾. Die Ermittlung der Wellenlänge geschah durch Vergleich mit dem Eisenbogenspektrum, aufgenommen mit der photographischen Platte. Die folgende Photographie (Abb. 12) zeigt das Empfindlichkeitsspektrum der Leinölschicht und das Vergleichsspektrum. Daraus ersieht man, dass Strahlen, deren Wellenlänge kleiner als etwa $3800 \pm 200 \text{ \AA}$ sind, auf das Leinöl einwirken.

Ein ähnlicher Versuch für Leinölsäure ergab, dass Strahlen, die kurzwelliger als etwa 4000 \AA

1) Wird Gl. (19) nochmals differenziert, so ist

$$\frac{\partial^2 \left(\frac{d[AO_2]}{dt} \right)}{\partial J_0^2} = -\frac{1}{4} K[A] J_0^{-\frac{3}{2}} < 0.$$

Hierbei handelt es sich also um das Maximum.

2) Vgl. S. 1.

3) Der Nullversuch für die Lichtempfindlichkeit des Papiers wurde wie folgt angestellt: Das mit der Probe nicht bestrichene Papier wurde 6 Stdn. lang belichtet und mit Jodkalium-Stärkelösung behandelt, es erschien aber keine Färbung.

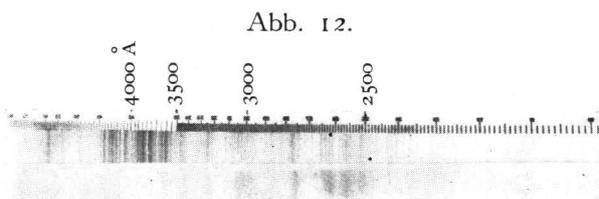


Abb. 12. Das Spektrum, das Lichtempfindlichkeit der Leinölschicht aufweist. (Oben ist das Vergleichsspektrum des Eisenbogens aufgetragen.)

sind, auf die Leinölsäure wirken.

Da das langwelligste Ende der Molekularabsorption des Leinöls und der Leinölsäure ebenfalls bei etwa 4000 Å (± 200 Å) liegt, so folgt aus den Versuchen, dass das langwelligste Licht, das das Öl und die Fettsäuren absorbieren, sie zu oxydieren fähig ist.

Im Zusammenhang mit der Praxis der Ölfirnischnik sei hier bemerkt, dass das Sonnenlicht nur wenige passende Strahlen enthält, um die Anstrichschicht des Öls und der Fettsäuren zu oxydieren, und, dass die kurzwelligeren Strahlungen die wirksameren sind. Nähere Angaben über die Abhängigkeit der Lichtempfindlichkeit von der Wellenlänge sind unten gegeben.

(II). Die Spektralempfindlichkeit.

Bezüglich der Spektralempfindlichkeit der dünnen Schicht wird folgende Beziehung abgeleitet¹⁾:

$$\frac{[M] \nu}{J_0} = k \cdot \epsilon,$$

worin $[M]$ die Anzahl der photochemisch gebildeten Moleküle, ν die Frequenz des betreffenden Lichts, J_0 seine Intensität, ϵ die Absorptionskonstante (oder der Extinktionskoeffizient) des reaktionsfähigen Stoffes und k eine Konstante sind.

Da die linke Seite der Gleichung die relative Spektralempfindlichkeit darstellt, kommt der Zusammenhang dadurch zum Ausdruck, dass die Spektralempfindlichkeit proportional ist dem Extinktionskoeffizienten des reaktionsfähigen Stoffes. Im qualitativen Sinne ist diese Beziehung bei der Spektralempfindlichkeit der Öl- und Fettsäurenschicht gültig, wie unten gezeigt wird.

1. Spektralempfindlichkeit der Leinölschicht.²⁾

Das Leinöl wurde auf das Papier dünn aufgestrichen und in einen Quarzspektrographen eingesetzt. Als Lichtquelle diente zunächst eine Quecksilberdampfampe, deren spektrale Energieverteilung vorher gemessen worden war. Die Spaltbreite des Spektrographen war 0,2 mm, die Belichtungszeit 3 Stdn. Das belichtete Papier

wurde dann in Jodkalium-Stärkelösung eingetaucht und das Spektrum erzeugt. Die unter Abb. 13 wiedergegebene Photographie zeigt das Duplikat dieses Spektrums. Das Spektrum wurde zunächst mittels der photographischen Platte³⁾ als positives Bild kopiert, und die Intensität der Spektralliniengruppen wurde mit einem Mikrophotometer gemessen. Abb. 14 gibt die erhaltene Photometerkurve wieder. Die aus dem Diagramm berechnete Dichte (D) jeder Liniengruppe ist in Tabelle 23 zusammengestellt. Dann wurde die spektrale Empfindlichkeit mit $\frac{D\nu}{J_0}$ berechnet. Die Werte sind in der vierten Spalte der Tabelle in willkürlicher Einheit angegeben. In Abb. 13 sind diese Werte im Vergleich mit dem Extinktionskoeffizienten graphisch eingetragen.

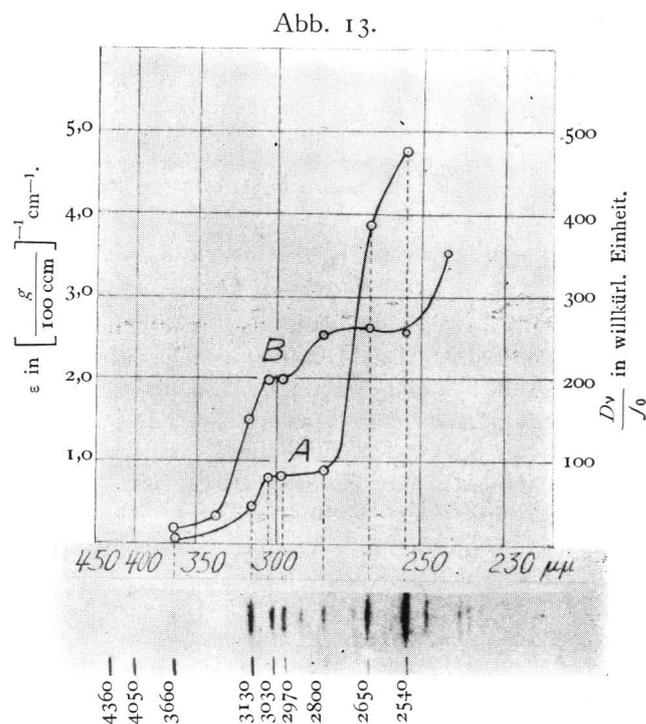


Abb. 13. Graphische Darstellung der Spektralempfindlichkeit der dünnen Leinölschicht und des Extinktionskoeffizienten. Die linke Ordinate gehört zur Extinktionskurve (B) und gibt $\epsilon \left[\frac{g}{100 \text{ ccm}} \right]^{-1} \text{ cm}^{-1}$, die rechte Ordinate gehört zur Empfindlichkeitskurve (A) und ergibt $\frac{D\nu}{J_0}$ in willkürlicher Einheit. Extinktionskoeffizienten wurden betreffs der alkohol-ätherischen Lösung bestimmt. Die Photographie unter der Abbildung zeigt das Duplikat des Spektrums.

Aus Abb. 13 ersieht man, dass die Empfindlichkeitskurve etwas parallel der Extinktionskurve verläuft und, dass die Leinölschicht eine stärkere Empfindlichkeit gegenüber kurzwelligerer ultravioletter Strahlung aufweist.

1) Vgl. S. 2.

2) Die Durchführung der Versuche ging in derselben Weise vor sich wie bei der vorigen Untersuchung über Diazokopierpapiere.

3) Ilford Process Plate.

Tabelle 23.

Spektralempfindlichkeit der dünnen Anstrichschicht des Leinöls.

Wellenlänge in Å	Dichte der Liniengruppe D	Intensität der Lichtquelle J_0	Empfindlichkeit $\frac{Dv}{J_0}$ im relativen Masse
3130	0,681	0,53	41
3030	0,513	0,22	77
2970	0,265	0,11	81
2800	0,146	0,065	80
2650	0,947	0,091	393
2540	1,362	0,11	487

Abb. 14.

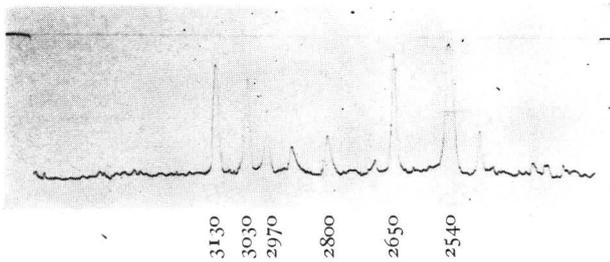


Abb. 14. Photometerkurve des Empfindlichkeitsspektrums der Leinölschicht.

2. *Spektralempfindlichkeit der Leinölsäureschicht.*

Ähnlich gestaltet sich das Versuchsergebnis der Leinölsäure. Das Duplikat des Spektrums ist unter Abb. 15 eingetragen. Abb. 16 zeigt die Photometerkurve des Spektrums. Die daraus berechnete Spektralempfindlichkeit ist in Tabelle 24 in willkürlicher Einheit angegeben und in Abb. 15, mit der Extinktionskurve verglichen, graphisch eingetragen. Auch hier ist der parallele Verlauf der beiden Kurven ersichtlich.

Tabelle 24.

Spektralempfindlichkeit der Leinölsäureschicht.

Wellenlänge in Å	Dichte der Liniengruppe D	Intensität der Lichtquelle J_0 im relativen Masse	Empfindlichkeit $\frac{Dv}{J_0}$ im relativen Masse
3660	1,107	1,00	30
3130	1,580	0,53	95
3030	1,130	0,22	169
2970	0,516	0,11	158
2650	0,428	0,091	178
2540	1,483	0,11	530

Aus dem obigen Resultat, wonach die Empfindlichkeitskurve im grossen und ganzen mit der Extinktionskurve parallel verläuft, ergibt sich nun, dass man die Spektralempfindlichkeit der dünn aufgetrichenen Schichten der Öle und Fettsäuren

1) Dies war der Fall bei den Diazokopierpapieren.

Abb 15.

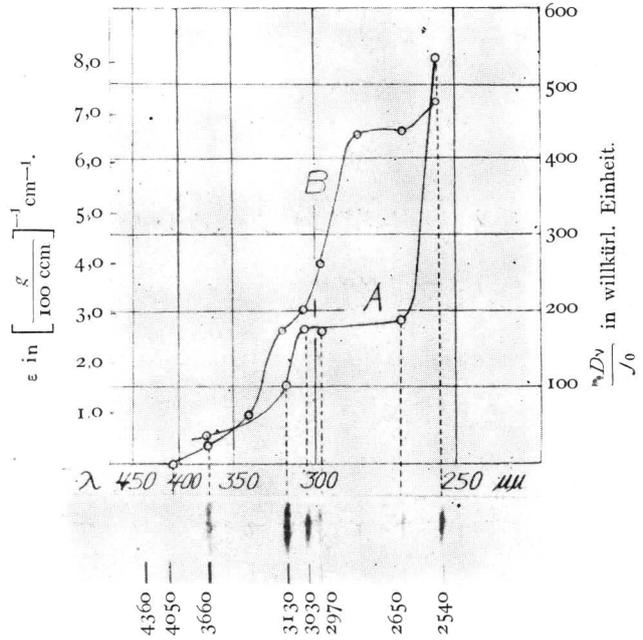


Abb. 15. Graphische Darstellung der Spektralempfindlichkeit (A) und der Extinktionskurve (B) der Leinölsäure. Die Photographie unter der Abbildung zeigt das Duplikat des Empfindlichkeitsspektrums der Leinölsäureschicht.

Abb. 16.

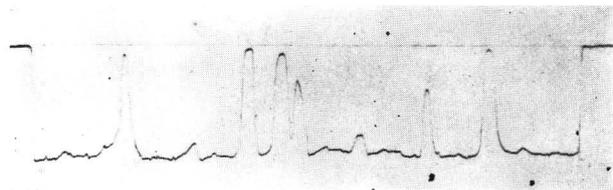


Abb. 16. Photometerkurve des Empfindlichkeitsspektrums der Leinölsäureschicht.

an Hand der Extinktionskurve voraussehen kann¹⁾

Zusammenfassung.

Die Versuchsergebnisse sind im Folgenden kurz zusammengefasst.

- 1) Die Grundversuche bezüglich Jodzahl, Säurezahl, Lichtbrechungsvermögen und Peroxydbestimmung ergeben, dass das Licht in Gegenwart von Sauerstoff auf die Öle und Fettsäuren immer merklichen Einfluss übt, und zwar dass die Belichtung die Öle und Fettsäuren in aktive Peroxyde überführt.
- 2) Es wurde zunächst gezeigt, dass die Photochemische Reaktionsgeschwindigkeit
 - i) unabhängig ist von der Belichtungszeit (Variationsbereich 1~8 Stdn.)
 - ii) rund proportional ist der Konzentration der Fettsäure (Variationsbereich 2,5~20,0 %).
 - iii) unabhängig ist von der Sauerstoffmenge

(Variationsbereich 0,7~7,5 Liter/Std.)

- iv) proportional ist der Quadratwurzel der Lichtstärke (Variationsbereich 1,1~14,0).
- v) unabhängig ist von der Temperatur (Variationsbereich 0,5~25,0°C).

3) Der Kettenmechanismus der photochemischen Reaktion der Öle und Fettsäuren wurde vorausgesetzt und die bisherigen Erscheinungen wurden dadurch erklärt.

4) Es wurde gezeigt, dass die photochemische Oxydation der Öle und Fettsäuren eine merkliche Nachwirkung aufweist, dass also die chemischen Vorgänge nach Unterbrechung der Belichtung noch in bedeutender Geschwindigkeit fortdauern.

5) Die Besonderheiten der photochemischen Vorgänge des Olivenöls wurden beobachtet, die darin bestanden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zu Anfang des Vorgangs am grössten war und sich nach einiger Zeit bis zu einem bestimmten

Wert verminderte, und dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht proportional war der Quadratwurzel der Lichtstärke, sondern für eine Lichtstärke maximal war. Die Besonderheiten wurden mittels einer Erweiterung des obigen Kettenmechanismus erklärt.

6) Im Zusammenhang mit der Praxis wurden die auf Öl und Fettsäure wirksamen Strahlungen und die Spektralempfindlichkeit der dünnen Schicht ermittelt. Die auf Leinöl und Leinölsäure einwirkenden Strahlen sind kurzwelliger als 4000 Å (± 200 Å). Die Wellenlänge stimmt mit der Absorptionsgrenze des Öls und der Fettsäure überein. Die Spektralempfindlichkeitskurve der dünnen Schicht verläuft parallel mit der Extinktionskurve. Die dünnen Anstrichschichten der Öle und Fettsäuren sind also höher empfindlich gegen kurzwelliges Ultraviolett.

(Eingegangen am 15. Oktober 1933.)