

### Über trocknende Öle.

Von

A. Bauer und K. Hazura.

Nachdem die Zusammensetzung der flüssigen Fettsäuren der wichtigsten trocknenden Öle festgestellt worden<sup>1)</sup>, konnten wir daran gehen, uns Rechenschaft über die Vorgänge zu verschaffen, welche platzgreifen, wenn die trocknenden Öle der Luft ausgesetzt werden.

Die Ergebnisse unserer Untersuchung haben wir in einer Abhandlung am 11. Mai d. J. der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegt und erlauben uns an dieser Stelle darüber in Kürze zu berichten.

Die Aufklärung der Vorgänge beim Trocknen der Öle hat Mulder<sup>2)</sup> auf Grund langwieriger und schwieriger Experimentaluntersuchungen versucht und ein Untersuchungsmaterial geliefert, welches in den meisten Fällen nur anders zu deuten, in manchen aber noch zu ergänzen und zu berichtigen war.

Wir dehnten die Untersuchungen, wie sie von Mulder mit dem Leinöl durchgeführt wurden, auch auf die andern trocknenden Öle aus.

I. Mulder's Linoxysäuren. „Wenn eine ätherische Lösung von leinölsaurem Bleioxyd auf Glasplatten gebracht und die nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Schichte der Luft ausgesetzt wird, so entsteht binnen kurzer Zeit nach Mulder das Bleisalz der Linoxysäure:  $C_{16}H_{26}O_5$ . Ein Hydrat dieser Linoxysäure, nämlich  $C_{16}H_{26}O_5 \cdot H_2O$  bildet sich nach Mulder auch durch Oxydation von dünnen Lagen freier Leinölsäure. Das Hydrat dieser Säure, welche Mulder die weisse Linoxysäure nennt, hat die Eigenschaft, durch Einwirkung von Wärme, Alkalien und Säuren in die rothe Linoxysäure  $C_{16}H_{26}O_5$  verwandelt zu werden, welche durch directes Sonnenlicht wieder in die weisse Linoxysäure übergeht.“

Da nun nachgewiesen wurde, dass die flüssige Fettsäure des Leinöls neben geringen

Mengen von Ölsäure  $C_{18}H_{34}O_2$ , noch bedeutende Mengen von Linolsäure  $C_{18}H_{32}O_2$  und etwa 80 Proc. von Linolen- und Isolinolensäure  $C_{18}H_{30}O_2$  enthält, so unterliegt es keinem Zweifel, dass die Linoxysäuren Mulder's, die er als Oxydationsproducte seiner Linoleinsäure  $C_{16}H_{28}O_2$  auffasste, keine einheitlichen Oxysäuren, sondern Gemenge waren, und nur Säuren vom Kohlenstoffkern  $C_{18}$ , nicht aber  $C_{16}$  enthalten konnten.

Bei Betrachtung der Analysenresultate, welche Mulder erhalten hatte, drängt sich weiter die Vermuthung auf, dass diese Linoxysäuren nicht einmal Endproducte der Oxydation (bei unverändert bleibendem Kohlenstoffkern) waren, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach neben unveränderten, mehr oder weniger oxydirte Fettsäuren enthielten.

Auch lässt sich weiter vermuthen, dass die Oxydation nicht als einfache Addition von Sauerstoff an die ungesättigten Fettsäuren aufzufassen sei, sondern, dass neben der Sättigung der freien Valenzen noch anderweitige Anlagerung von Sauerstoff stattfindet.

Wenn die erste Vermuthung richtig war, so mussten die Linoxysäuren Mulders's der Hübl'schen Jodlösung noch Jod entziehen; wenn die zweite Vermuthung richtig war, so mussten diese Oxydationsproducte alkoholische (OH)-Gruppen enthalten, welche man nach der Acetylmethode von Benedikt<sup>3)</sup> und Ulzer nachweisen konnte.

Um uns Klarheit zu verschaffen, haben wir die folgenden Versuche angestellt:

1. Eine ätherische Lösung von leinölsaurem Bleioxyd wurde auf Glasplatten gestrichen und etwa 3 Wochen der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft im zerstreuten Lichte ausgesetzt. Das Bleisalz wurde dann mit Hilfe eines Messers von der Glasplatte losgelöst, mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt und die abgeschiedene Oxyleinölsäure mit Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine syrupöse Masse, welche in Alkohol und Äther leicht löslich, aber unlöslich in Wasser war. Aus der Hübl'schen Lösung addirte sie Jod; die Jodzahl wurde zu 61,4 gefunden.

2. Durch 15 g Hanfölsäure, welche in ein Pettenkofer'sches Rohr eingefüllt wurden, wurde durch ein in eine dünne Spitze ausgezogenes Glasrohr mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe ein mässig starker Luftstrom hindurchgesaugt.

<sup>1)</sup> S. 315 d. Z.; Monat. Chem. 1888 S. 191 u. S. 204.

<sup>2)</sup> Chemie der austrocknenden Öle.

<sup>3)</sup> Monat. Chem. 1887 S. 42; Jahresb. 1887 S. 1188.

Nach 41 Tagen war die frühere dünnflüssige Hanfölsäure so dickflüssig geworden, dass selbst durch die in einem Wasserbade auf etwa 80° erwärmte Säure keine Luft mehr durchgepresst werden konnte. Sie war aber noch vollkommen löslich in Äther, dabei noch nicht vollständig oxydirt, da sie noch die Jodzahl 32,5 hatte.

3. Eine andere Probe von Hanfölsäure wurde in Lagen von etwa 2 mm 7 Monate hindurch im zerstreuten Lichte der Luft ausgesetzt. Sie war ganz dickflüssig geworden, aber noch nicht vollständig oxydirt, da verschiedene Proben die Jodzahl 40,8 bis 41,9 und 38,3 hatten.

Diese theilweise oxydirte Hanfölsäure wurde in ganz dünnen Lagen auf Glasplatten aufgestrichen, und noch weiter der Luft im zerstreuten Lichte ausgesetzt. Nach weiteren 8 Monaten war sie aber noch immer klebrig, vollkommen löslich in Äther und noch nicht vollständig oxydirt, da sie die Jodzahl 27,6 hatte.

4. Das Blei- und Barytsalz der Hanfölsäure wurde auch 7 Monate hindurch der Luft im zerstreuten Lichte ausgesetzt.

Die beiden Salze, die ursprünglich klebrig waren, wurden nach und nach trocken und sandig. Die aus diesen Salzen abgeschiedenen Säuren hatten die Jodzahl 37,7, beziehungsweise 42,1 und waren noch vollkommen in Äther löslich.

5. Durch 25 g Leinölsäure, welche in ein Pettenkofer'sches Rohr eingefüllt waren, wurde ein mässig starker Luftstrom geleitet. Nach 12 Tagen war die Leinölsäure schon so dickflüssig geworden, wie die Hanfölsäure nach 41 Tagen. Sie war aber auch noch vollkommen ätherlöslich und noch nicht vollständig oxydirt, da sie die Jodzahl 38,5 hatte.

6. Die im Pettenkofer'schen Rohr oxydirte Leinöl- und Hanfölsäure wurden mit Essigsäureanhydrid acetylirt und für die erhaltenen Producte die Säurezahl und Verseifungszahl bestimmt. Für das Acetylproduct der oxydirten Hanfölsäure wurde

die Säurezahl 153,9, 146,1,

die Verseifungszahl 237,0, 236,0,

für das Acetylproduct der oxydirten Leinölsäure die Säurezahl 137,0, die Verseifungszahl 321,6 gefunden.

7. Die selbst nach 15 monatlicher Einwirkung des Sauerstoffs der Luft noch nicht vollständig oxydirte Hanfölsäure und die im Pettenkofer'schen Rohr oxydirte Leinölsäure wurden in dünnen Lagen bei Temperaturen von etwa 40° im zerstreuten Lichte weiter der Luft ausgesetzt. Sie waren noch nach 3 Wochen klebrig und daher wurde die Temperatur auf 80° erhöht. Nach einigen Wochen verloren sie die Klebrigkeit, wurden vollständig fest, waren aber nicht mehr in Äther löslich. Durch Erhitzen mit Atzkali wurden sie aber leicht gelöst und gaben dann mit verdünnter Schwefelsäure einen gelben Niederschlag, der in Äther leicht löslich war.

Wenn man die Resultate unserer Untersuchungen und jene Mulder's zusammenstellt, so lassen sich mit Sicherheit nur folgende Schlüsse ziehen:

1. Die trocknenden Ölsäuren verhalten

sich alle gleich gegenüber dem Sauerstoffe der Luft, nur ist die Schnelligkeit der Oxydation abhängig von dem Verhältnisse, in welchem die Linolsäure zu den Linolensäuren in den einzelnen trocknenden Ölen steht. Je mehr Linolensäuren vorhanden sind, desto rascher ist die Oxydation.

2. Die Oxydation beruht aber nicht nur in der Sättigung der freien Valenzen mit Sauerstoff, sondern es schiebt sich noch Sauerstoff zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff ein und es entstehen Oxydationsproducte, welche alkoholische Hydroxylgruppen enthalten.

Wäre dieses nicht der Fall, so könnte, abgesehen von der Verschiedenheit der Säurezahl und Verseifungszahl der acetylirten Oxyölsäuren, Mulder nicht durch Aussetzen von Leinölsäure dem Sauerstoffe der Luft bis zur Gewichtsconstanz zu einer Säure gekommen sein, welche 61,0 Proc. C und 9,3 Proc. H enthielt und welche er als das zweite Hydrat seiner Linoxysäure ansah, als  $C_{16}H_{26}O_5 \cdot 2H_2O$ .

Wenn man annehmen würde, dass die Leinölsäure nur aus Linolensäuren  $C_{18}H_{30}O_2$  besteht, so würde sie nur Atome Sauerstoff addiren, da Linolensäure nur 6 Atome Brom zu addiren vermag, und dann eine Säure  $C_{18}H_{30}O_5$  geben, welche 66,26 Proc. C enthält. Nimmt man aber an, dass noch überdies 2 Atome Sauerstoff auf andere Art, als durch Addition aufgenommen werden können, so könnte aus einer Säure  $C_{18}H_{30}O_2$  eine Säure  $C_{18}H_{30}O_7$  entstehen, welche 60,4 Proc. C enthalten würde.

Da nun Mulder 61,0 Proc. C in dem Hydrat seiner Linoxysäure gefunden hat, so kann man annehmen, dass die Linolensäuren, welche in der Leinölsäure enthalten sind, ausser den drei Sauerstoffatomen, welche sie zu addiren vermögen, noch zwei Atome Sauerstoff auf andere Art zu binden im Stande sind.

3. Zwischen der Oxydation der trocknenden Ölsäuren und ihrer Salze besteht kein Unterschied.

4. Wenn dünne Lagen trocknender Ölsäuren bei gewöhnlicher Temperatur jahrelang der Luft ausgesetzt werden, oder, wenn die Temperatur, bei welcher die Oxydation stattfindet, auf etwa 80° erhöht wird, so findet nach beendeter Oxydation eine Anhydridbildung statt. Es entstehen schliesslich aus den harzartigen, klebrigen Oxydationsproducten feste Körper, welche in Äther unlöslich sind, aber durch Erhitzen mit Alkalien wieder in ätherlösliche Säuren verwandelt werden können.

Welcher Art diese Anhydridbildung ist,

ob sich aus 2 Mol. der Oxyssäuren 1 Mol. des Anhydrides bildet, oder ob sich ein inneres Anhydrid bildet, ist vorderhand zu entscheiden unmöglich.

5. Überdies ist auch anzunehmen, dass sich an allen Processen, welche als das Trocknen der Öle bezeichnet werden, nur die Linolsäure  $C_{18}H_{32}O_2$  und die Linolen- und Isolinolensäure  $C_{18}H_{30}O_2$  betheiligen, da es bekannt ist, dass die Ölsäure  $C_{18}H_{34}O_2$  keine festen Oxydationsproducte bei Einwirkung des Sauerstoffs der Luft liefert.

Da es gelungen ist, aus den einzelnen ungesättigten Fettsäuren, welche in den verschiedenen trocknenden Ölsäuren vorkommen, durch Oxydation ihrer alkalischen Lösungen mit Lösungen von Kaliumpermanganat zu gesättigten Oxyfettsäuren zu gelangen, deren Untersuchung wohl Schlüsse auf die Constitution der ungesättigten Fettsäuren möglich machen wird, so schien es uns überflüssig, aus den Oxydationsproducten der trocknenden Ölsäuren durch den Sauerstoff der Luft die einzelnen Verbindungen zu isoliren.

Es ist vollkommen genügend, zu wissen, in welcher Weise die Oxydation stattfindet, und dies glauben wir aufgeklärt zu haben.

Einiges wollen wir nur noch über Mulder's rothe Linoxysäure bemerken.

Wir glauben nicht, dass es eine rothe Linoxysäure gibt, welche durch molekulare Umlagerung der weissen entsteht, sondern wir sind der Ansicht, dass bei Einwirkung von Alkalien und höherer Temperatur geringe Mengen der sogenannten weissen Linoxysäure zersetzt werden, und diese Zersetzungsproducte die Rothfärbung bedingen.

II. Über das Trocknen der Öle. Nach dem so eben Mitgetheilten kann man wohl annehmen, dass das Leinöl, Hanföl, Mohnöl und Nussöl sich gleich gegenüber dem Sauerstoffe der Luft verhalten, da sie Glyceride derselben ungesättigten Fettsäuren enthalten. Auch gibt Mulder ausdrücklich an, dass er, ebenso wie aus Leinöl, auch aus Hanföl, Mohnöl und Nussöl als Endproduct der Oxydation einen festen Körper erhalten habe. Die bei der Untersuchung des Leinöls erhaltenen Resultate werden sich daher auch auf die anderen drei genannten Öle übertragen lassen.

Mulder's Angaben über die Oxydation dünner Lagen von Leinöl durch den Sauerstoff der Luft lassen sich folgendermassen zusammenfassen.

„Die Oxydation fängt beim Glycerin an, und geht dann über auf die Leinölsäure. Durch Aufnahme von Sauerstoff wird sie in das Anhydrid einer Oxyleinölsäure übergeführt, welches einen neutralen, in Äther unlöslichen Körper dar-

stellt, welchen Mulder Linoxyn nennt. Dann geht die Oxydation weiter und es wird zunächst die Ölsäure oxydirt, dann erst die Palmitin- und Myristinsäure.

So lange die drei letztgenannten Säuren im Oxydationsproducte des Leinöls vorhanden sind, ist das getrocknete Leinöl elastisch; wenn auch diese Säuren oxydirt worden sind, wird die gestrichene Decke bröcklig und die mit dem Leinöl etwa aufgetragene Farbe verdirbt; sie verliert, wie sich Pettenkofer ausdrückt, ihren molekularen Zusammenhang.“

Wenn man nun diese, von Mulder theilweise durch Experimente gestützte Erklärung des Trocknens der Öle acceptirt, so muss ein Leinöl, in welchem die Oxydation nicht über die ersten Stadien gekommen ist, freie Säuren enthalten, welche Alkali zu binden im Stande sind.

Für die diesbezügliche Untersuchung eignen sich am besten dickflüssig gewordene Leinöle, welche sich etwa an der Oberfläche nur mit einer in Äther unlöslichen Haut bedeckt haben, sonst aber noch in Äther löslich sind.

1. Ein solches, 4 Jahre altes Leinöl, welches in einer unverschlossenen Flasche sich befand und die Jodzahl 116,2 hatte, gab die Säurezahl 8,9.

2. Ein anderes Leinöl, welches in einer schlecht verschlossenen Flasche in der Sammlung unseres Laboratoriums nachweislich 5 Jahre gestanden war und die Jodzahl 115,0 hatte, gab die Säurezahl 12,1.

Nun mussten wir trachten, uns über das Linoxyn Mulder's Aufklärung zu verschaffen.

Wir setzten Leinöl in dünnen Lagen der Luft im zerstreuten Lichte aus, nahmen dasselbe, nachdem es vollkommen trocken geworden war, von den Glasplatten herunter, laugten es zuerst mit grossen Mengen kalten, dann warmen Äthers und schliesslich mit Wasser aus.

Die physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Oxydationsproductes stimmen mit den Aegaben Mulder's überein.

Wenn man aber die chemischen Eigenschaften des Linoxyns berücksichtigt, so könnte seine Überführbarkeit in Oxyleinölsäuren auch dadurch erklärt werden, dass es ein Glycerid dieser Säuren sei. Es müsste bei der Richtigkeit dieser Annahme gelingen, durch Verseifung desselben zu Glycerin und Oxyleinölsäuren zu gelangen.

Wir digerirten 20 g Linoxyn mit Kalilauge von der Dichte 1,27, wobei dasselbe schon ohne Erwärmen mit dunkelrother Farbe in Lösung ging. Die Flüssigkeit wurde nachträglich erwärmt, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt und mit Hilfe von zugesetztem Paraffin die ausgeschiedenen Säuren A abgeschieden. Das Filtrat von A wurde mit Äther ausgeschüttelt,

dann mit Ätzkali neutralisirt und durch Eindampfen auf dem Wasserbade concentrirt. Es hinterblieb schliesslich ein Syrup, in welchem sich Krystalle von schwefelsaurem Kali befanden. Derselbe wurde mit absolutem Alkohol ausgelaugt, und die erhaltene Lösung von dem ungelöst gebliebenen schwefelsaurem Kali abfiltrirt. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb ein dickflüssiger, süss schmeckender, braun gefärbter Syrup, der in Äther unlöslich, aber in Wasser leicht löslich war, aus der Luft Feuchtigkeit anzog und dünnflüssig wurde. Mit Borax und Phenol gab er die Glycerinreaction, musste also mit Glycerin identisch angenommen werden. Die braune Farbe des Syrups war wohl die Folge einer Verunreinigung. Auch mit Benzoylchlorid und Natronlauge wurde die Baumann'sche Glycerinreaction erhalten.

Aus 20 g Linoxyn erhielten wir fast 1 g Glycerin.

Die beim Verseifen des Linoxyns erhaltenen Säuren A wurden mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung abfiltrirt und der Äther abdestillirt. Die hinterbleibenden Säuren waren ein zäher Syrup, der in Alkohol und Äther leicht löslich war. Sie entziehen der Hübl'schen Lösung noch Jod, denn ihre Jodzahl wurde nicht gleich Null, sondern zu 28,8 und 29,4 gefunden.

Die von uns erhaltene ätherunlösliche Verbindung ist also ein Glycerid und nicht ein Säureanhydrid; ja, die Oxydation der Leinölsäure ist in ihm noch gar nicht beendet.

Mulder hat also nicht Recht, wenn er behauptet, dass zuerst alles Glycerin des Leinöls oxydirt wird, und dass beim Glycerin des Glycerides der Leinölsäure die Oxydation beginnt.

Wie die zu 8,9 und 12,1 gefundenen Säurezahlen alter Leinöle beweisen, fängt wohl beim Glycerin die Oxydation an, aber wahrscheinlich nur bei jenem des Oleins, Palmitins und Myristins. Darnach wird das Linolein oxydirt und in das Glycerid von Oxyleinölsäuren übergeführt, und es entsteht eine ätherunlösliche Verbindung, welche wir zum Unterschiede von Mulder's Linoxyn Oxylinolein nennen wollen.

Was nun weiter mit demselben geschieht, ob es nach längerer Einwirkung der Luft in das Anhydrid der Oxyleinölsäuren, in das Linoxyn Mulder's übergeht, können wir vorläufig nicht entscheiden. Ebenso wenig können wir jetzt die Frage beantworten, welchen Veränderungen die frei gewordenen Säuren, die Ölsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure unterworfen sind. Versuche, welche uns wohl darüber Aufklärung verschaffen werden, sind in der Ausführung begriffen.

Zum Schlusse dieser Abhandlung wollen wir nur noch bemerken, dass einige Ver-

suche Mulder's selbst für die Annahme sprechen, dass im ersten Stadium der Oxydation nur das Glycerin des Oleins, Palmitins und Myristins oxydirt wird. Mulder<sup>4)</sup> hat mit Leinöl getränkte Bimsteinstücke in eine Flasche gegeben, durch welche er kohlensäurefreie Luft durchleitete, welche, nachdem sie die Flasche passiert hatte, durch Barytwasser geleitet wurde. Nach beendigtem Versuche konnte er nur sehr geringe Mengen von Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure in dem Barytwasser nachweisen. Wenn man nun mit Mulder annimmt, dass diese Säuren Oxydationsproducte des Glycerins seien, so kann man aus ihrer sehr geringen Menge wohl schliessen, dass eben nur geringe Mengen, aber nicht das gesammte im Leinöl vorhandene Glycerin, wahrscheinlich nur das Glycerin des Oleins, Palmitins und Myristins oxydirt wurde.

Laboratorium der allgem. analyt. Chemie an der K. K. technischen Hochschule zu Wien, im Juli 1888.

## Quantitative Bestimmung von Paraffin, Ceresin, Mineralölen in den Fetten und in den Wachsen.

Von

F. M. Horn,

Assistent an der k. k. techn. Hochschule in Wien.

Die bereits bekannten Verfahren, wie die von Geissler (Z. anal. S. 19) geben viel zu ungenaue Resultate. Der Vorschlag von Allen und Thomson, nach welchem die getrocknete Seife mit Petroleumäther (bei 80° vollständig flüchtig) behandelt wird, gibt, wie auch Benedikt in seinem Buche „Analyse der Fette und Wachsarten“ S. 107 anführt, bei der Bestimmung der unverseifbaren Bestandtheile der unvermischten thierischen und pflanzlichen Öle brauchbare Resultate, ist jedoch nicht zuverlässig, wenn Fette mit Mineralölen gemischt sind, weil auch ein Theil der Seifen im Petroleumäther löslich ist.

Anstatt des Petroleumäthers wurde versucht die getrocknete Seife im Soxhlet'schen Extractionsapparate mit siedendem Chloroform zu behandeln und dadurch das Paraffin bez. Mineralöl (Vaselinöl) auszulaugen; die Resultate stimmten sehr gut mit den gemachten Mischungen überein; der Unterschied betrug nie mehr als  $\pm 0,1$  bis  $\pm 0,2$  Proc.

Um sehr rasch und sicher alles, was

<sup>4)</sup> Chemie der austrocknenden Öle.