

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1903. Heft 50.

## Ueber die Zusammensetzung des Leinöls und über die Bestimmung der gesättigten Fettsäuren.

Von Dr. W. Fahrion.

Wie alle fetten Öle enthält auch das Leinöl in Form von Glyceriden gesättigte (feste) und ungesättigte (flüssige) Fettsäuren. Daß die Menge der ersteren nicht bedeutend sein kann, geht schon daraus hervor, daß das Leinöl beim Abkühlen auf 0° keine Spur von Krystallisation zeigt. Baltisches Leinöl soll sogar bei — 18° noch klar sein<sup>1)</sup>.

Der Erste, welcher erkannte, daß die Leinölsäure — der Kürze halber mag dieser Ausdruck für die Gesamtheit der ungesättigten Fettsäuren beibehalten werden — mit der gewöhnlichen Ölsäure nicht identisch ist, scheint Sacc<sup>2)</sup> gewesen zu sein. Er zog die, aus einem selbsthergestellten Leinöl gewonnene Bleiseife mit Äther aus, zerlegte die ätherische Lösung mit Schwefelwasserstoff und erhielt nach dem Verdunsten des Äthers eine flüssige Fettsäure mit 75,55 Proz. C und 10,6 Proz. H. Er stellte daher für die Leinölsäure die Formel (alten Stils)  $C_{46}H_{49}O_6$  auf.

Ungleich sorgfältiger wurde die Leinölsäure von Schüler<sup>3)</sup> bereitet. Er verseifte Leinöl mit Natronlauge, schied die Seife aus der Lösung durch Kochsalz ab, fällte ihre wässrige Lösung mit Chlorcalcium und zog die abgepreßte Kalkseife mit Äther aus. Die ätherische Lösung wurde durch Salzsäure zersetzt und bei niedriger Temperatur im Wasserstoffstrom eingedampft. Zur weiteren Reinigung wurde die Leinölsäure in das Barytsalz übergeführt, letzteres aus Alkohol umkrystallisiert, mit Äther behandelt und die ätherische Lösung wiederum mit Salzsäure zersetzt und im Wasserstoffstrom eingedampft. Die so erhaltene Leinölsäure enthielt 76,1 Proz. C und 11,1 Proz. H. Auf Grund dieser Zahlen stellte Schüler die Formel ( $C_{32}H_{28}O_4$  bez.)  $C_{16}H_{28}O_2$  auf.

Mulder<sup>4)</sup>, welcher sich bis heute am eingehendsten mit der Chemie des Leinöls befaßt hat, teilt keine Analysen der freien Leinölsäure mit, weil er deren außerordentliche, auch durch Gegenmaßregeln nicht vollständig hintanzuhaltende Oxydationsfähigkeit erkannt hatte. „Je mehr man reine Leinölsäure bearbeitet“, schreibt er, „desto mehr wird sie mit Oxydationsprodukten verunreinigt“, und ein andermal: „Sowohl die freie Leinölsäure als ihre Salze werden schnell oxydiert und für die Analyse unbrauchbar“. Er hielt daher die Sacc'sche Säure für stark oxydiert und konnte sich auch mit der Schüler'schen Darstellungsmethode nicht befreunden, einerseits wegen der vielen Manipulationen, andererseits, weil er die Beobachtung gemacht hatte, daß das leinölsäure Baryum sich beim Abkühlen seiner alkoholischen Lösung nicht krystallinisch, sondern flockig abscheidet, sodaß von einem Umkrystallisieren eigentlich keine Rede sein könne. Dagegen gab sich Mulder ungeheure Mühe, ein reines neutrales Salz der Leinölsäure herzustellen, aber nur mit geringem Erfolg. Entweder enthielten die Salze zu wenig Metall, was Mulder ganz richtig auf eine hydrolytische Zersetzung durch das Waschwasser zurückführte, oder sie enthielten zu viel, oder sie waren, bei annähernd richtigem Gehalt, in Äther nicht mehr vollständig löslich. Resigniert schrieb er schließlich; „Ich glaube, daß es niemandem gelingen wird, ein Metallsalz der Leinölsäure zu bereiten, womit man zufrieden sein kann!“

Dabei machte er in erster Linie den Fehler, daß er die Salze nicht aus neutraler, sondern aus stark alkalischer Lösung fällte. Ich habe eine mit Essigsäure neutralisierte, wässrige Lösung der Natronseife aus Leinöl mit Chlorbaryum gefällt, die abgepreßte Barytseife mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung ohne besondere Vorsichtsmaßregeln in der Platinschale auf dem Wasserbad eingedampft. Im Rückstand fand ich 20,2 Proz.

<sup>1)</sup> Vgl. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, S. 591.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 51, S. 213.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 101, S. 252. Nach unseren heutigen Kenntnissen war diese Sorgfalt allerdings wenig angebracht, indem ein Teil der „Leinölsäure“ unterwegs verloren gegangen und der Rest stark oxydiert war.

<sup>4)</sup> Die Chemie der austrocknenden Öle, deutsch bei Julius Springer, Berlin 1867. Das wortvolle Werk des holländischen Forschers ist wenig bekannt. Abgesehen von der mangelhaften Übersetzung leidet es an einer wenig übersichtlichen Anordnung des Stoffes, so daß erst ein eingehenderes Studium zum vollen Verständnis führt.

Ba, während sich für linolensaures Baryum,  $(C_{18}H_{32}O_2)_2Ba$ , 19,9 Proz. berechnen.

Aus verschiedenen Gründen war Mulder zu der Ansicht gekommen, daß das Leinöl außer der flüssigen Leinölsäure auch gewöhnliche Ölsäure, und zwar etwa 10 Proz., enthalten müsse. Wenn auch jene Gründe nach unseren heutigen Anschauungen nicht durchweg stichhaltig waren, so zeigte sich doch später, daß Mulder recht hatte. Ebenso hat sich seine weitere Vermutung, daß auch die nichttrocknenden Öle geringe Mengen von Leinölsäure enthalten, als richtig erwiesen.

Die festen Fettsäuren des Leinöls hatte Sacc als Margarinsäure, Schüler als Palmitinsäure angesprochen. Mulder gelang es, sie durch fraktionierende Krystallisation aus Alkohol zu zerlegen in Palmitinsäure  $C_{16}H_{32}O_2$  (Schmelzpunkt  $62^\circ$ ) und Myristinsäure  $C_{14}H_{28}O_2$  (Schmelzpunkt  $52^\circ$ ). Von beiden Säuren fand er annähernd gleiche Mengen. Ihre Reinigung machte große Schwierigkeiten, weil rote harzartige Oxydationsprodukte der Leinölsäure ihnen hartnäckig anhafteten, oder, wie Mulder sich drastisch ausdrückte, ihnen „wie ein wahres Gespenst folgten“. Stearinsäure, welche nach Unverdorben ebenfalls im Leinöl enthalten sein soll, fand Mulder nicht. Die Gesamtmenge der festen Fettsäuren bez. ihrer Glyzeride fand er zu ungefähr 10 Proz. Nun berechnen sich für ein Gemisch von 5 Teilen Tripalmitin, 5 Teilen Trimyristin, 10 Teilen Triolein und 80 Teilen Trilinolein auf Grund der Schülerschen Leinölsäureformel 77 Proz. C und 11 Proz. H und diese Zahlen stimmen gut überein mit denjenigen, welche Mulder für das Leinöl gefunden hatte, nämlich 76,8 bis 77 Proz. C und 11,1—11,2 Proz. H. Dieser Umstand dürfte Mulder hauptsächlich bewogen haben, die Schülersche Formel zu akzeptieren. Daß er dies aber nur unter einem gewissen Vorbehalt tat, geht aus folgender Äußerung hervor: „Niemand kann verkennen, daß man in der Bereitung einer reinen Leinölsäure noch nicht weit gekommen ist und daß also wohl einige Zweifel hinsichtlich unserer Kenntnisse über die Zusammensetzung der reinen Leinölsäure als  $C_{18}H_{32}O_2$  aufgeworfen werden können“.

Indessen dauerte es über 20 Jahre, bis diese Zweifel ihre Bestätigung fanden, indem Peters<sup>5)</sup> und nach ihm auch Dieff und Reformatsky<sup>6)</sup> bei der Reduktion der Leinölsäure Stearinsäure erhielten und daher anstatt  $C_{18}H_{32}O_2$  die Formel  $C_{18}H_{36}O_2$

aufstellten. Schon vor Peters hatte sich Hazura<sup>7)</sup> mit der Frage beschäftigt und erst seine schönen Arbeiten brachten endgültige Aufklärung, wenigstens in qualitativer Hinsicht. Der Weg zu seiner Untersuchungsmethode war von Saytzeff<sup>8)</sup> gezeigt worden, welcher zuerst die Oxydation mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung auf die höheren Fettsäuren anwandte und z. B. aus der Ölsäure Dioxystearinsäure  $C_{18}H_{36}O_4$  erhielt. Hazura debnte diese Untersuchungsweise noch weiter aus und fand als Regel, daß für jede Doppelbindung zwei Hydroxylgruppen addiert werden. Aus der Leinölsäure erhielt er außer der schon von Saytzeff (s. o.) beschriebenen Dioxystearinsäure,  $C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$ , vom Schmelzpunkt  $137^\circ$  eine Tetraoxystearinsäure,  $C_{18}H_{32}(OH)_4O_2$ , die Sativinsäure (Schmelzpunkt  $173^\circ$ ) und zwei isomere Hexaoxystearinsäuren,  $C_{18}H_{30}(OH)_6O_2$ , die Linusinsäure vom Schmelzpunkt  $203^\circ$  und die Isolinusinsäure vom Schmelzpunkt  $173$  bis  $175^\circ$ . Dadurch war bewiesen, daß die Leinölsäure nichts weniger als einheitlich, sondern ein Gemisch von vier verschiedenen ungesättigten Fettsäuren mit dem Kern  $C_{18}$  ist, nämlich Ölsäure,  $C_{18}H_{34}O_2$ , Linolsäure,  $C_{18}H_{32}O_2$ , Linolen- und Isolinolensäure,  $C_{18}H_{30}O_2$ . Die Ausbeute an den obigen Oxydationsprodukten war gering<sup>9)</sup>, aus 100 g Leinölsäure wurden erhalten

1,2 g Dioxystearinsäure,  
6,5 g Sativinsäure,  
20,3 g Linusin- und Isolinusinsäure.

Mangold<sup>10)</sup> hat darauf hingewiesen, daß auch eine und dieselbe ungesättigte Fettsäure zwei stereoisomere Oxydationsprodukte liefern kann. Daß aber die Linusin- und Isolinusinsäure in der Tat von zwei verschiedenen Fettsäuren derivieren, zeigt die Bromierung der Leinölsäure in ätherischer Lösung. Dabei entsteht u. a. die Hexabromlinolensäure,  $C_{18}H_{30}Br_6O_2$ , welche in Äther unlöslich ist und daher annähernd quantitativ bestimmt werden kann. Die Ausbeute betrug etwa 40 Proz. der Leinölsäure, was einem

<sup>7)</sup> Monatsh. Chem. 7, 216, 637; 8, 147, 260; 9, 180; vgl. d. Z. 1888, S. 312.

<sup>8)</sup> Ann. Chem. 140, 72.

<sup>9)</sup> Der Grund hierfür ist sehr wahrscheinlich nicht nur in Spaltungsprozessen zu suchen, welche als sekundäre Oxydationsprodukte Azelainsäure, flüchtige Fettsäuren etc. entstehen lassen, sondern hauptsächlich darin, daß neben der Anlagerung von Hydroxylgruppen an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome auch eine solche von bloßem Sauerstoff einhergeht, sodaß außer den hydroxylierten Säuren auch dieselben Oxyssäuren entstehen wie bei der Autoxydation, d. h. wahrscheinlich Superoxyde.

<sup>10)</sup> Monatsh. Chem. 13, 326.

<sup>5)</sup> Monatsh. Chem. 7, 552.

<sup>6)</sup> Ber. 20, 1211.

Gehalt der letzteren von ungefähr 15 Proz. Linolensäure entspricht. Hazura schloß daher auf folgende Zusammensetzung der Leinölsäure:

5	Proz. Ölsäure,
15	- Linolsäure,
15	- Linolensäure,
65	- Isolinolensäure.

Hiermit stimmen die Resultate gut überein, welche Hazura bei der Verbrennung von Leinölsäure (dargestellt durch ätherische Extraktion der noch feuchten Bleisalze und Trocknen der Leinölsäure über Schwefelsäure) erhielt: Berechnet 77,56 Proz. C und 10,96 Proz. H. Gefunden 77,41 Proz. C und 10,82 Proz. H. Dagegen stimmt die obige Zusammensetzung nicht mit der Jodzähl des Leinöls überein. Es berechnet sich nämlich

	die Jodzähl
für die Ölsäure . . . . .	89,9
- - Linolsäure . . . . .	181,6
- - Linolen- und Isolinolensäure .	273,6
somit für Hazuras Leinölsäure . .	250,6.

Wenn man nun mit Mulder im Leinöl 10 Proz. feste Fettsäuren annimmt, so würde es, entsprechend der Hehnerzahl 95,6 (berechnet für das Triglyzerid der Myristinsäure 94,7, der Palmitinsäure 95,3, der Öl-, Linol-, Linolen- und Isolinolensäure je 95,7) 85,6 Proz. Leinölsäure enthalten, woraus sich seine Jodzähl zu 214,5 berechnen würde. Keine der zahlreichen Literaturangaben erreicht diesen Wert. Sie schwanken allerdings ganz beträchtlich und zwar ungefähr zwischen 150 und 200. Alle Zahlen unter 170 wird man außer Betracht lassen können, weil entweder der Jodüberschuß zu gering, oder die Einwirkung der Jodlösung zu kurz oder das Leinöl schon chemisch verändert war. Nach der alten Hüblschen Methode bez. nach der Wallerschen Modifikation derselben wird man bei richtiger Ausführung für ein frisches Leinöl im allgemeinen eine zwischen 170 und 180 liegende Jodzähl finden<sup>11)</sup>. Ich erhielt für ein Leinöl, mit dem ich eine Reihe von Versuchen ausführte, bei 24 stündiger Einwirkung der Hübl-Wallerschen Lösung und einem möglichst nahe an 50 Proz. liegenden Jodüberschuß<sup>12)</sup> die Werte 180,0, 181,4, 180,9, 181,2, also im Mittel 180,9. Die neueren Methoden ohne Sublimat geben allerdings höhere Zahlen, so fand Wijs<sup>13)</sup> nach seiner Chlorjodmethode

in 61 Leinölproben Jodzahlen von 176,3 bis 201,8, im Mittel 187,2. Wenn man aber berücksichtigt, daß er schon bei 10 Minuten während der Einwirkung seiner Lösung auf den Allylalkohol für letzteren die Jodzähl 436,8, anstatt 437 fand<sup>14)</sup>, so wird man den obigen Mittelwert 187,2 dem wahren Wert gegenüber eher für zu hoch als für zu niedrig halten. In jedem Falle wird man zu dem Schlusse kommen, daß entweder das Leinöl mehr als 10 Proz. feste Fettsäuren enthält, oder daß das von Hazura für die einzelnen Bestandteile der Leinölsäure angegebene Mischungsverhältnis nicht richtig ist. Um hierüber Aufschluß zu erhalten, habe ich mit dem oben erwähnten Leinöl zunächst einige Versuche zur Bestimmung der festen Fettsäuren gemacht.

Mulder hatte mit der Varrentrapp-schen Methode (Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren durch Extraktion der Bleisalze mit Äther) keine guten Resultate erhalten. Einerseits konstatierte er, daß die gesättigten Bleisalze in Äther nicht ganz unlöslich sind, andererseits waren die Fettsäuren, welche er durch Zersetzung der ätherunlöslichen Bleisalze erhielt, noch gefärbt, sodaß er sie aus Alkohol umkrystallisieren mußte. Er verhehlte sich aber nicht, daß hierbei Verluste nicht zu vermeiden sind, und erklärte daher das so erhaltene Resultat: 6,3 Proz. des Leinöls an festen Fettsäuren, für viel zu niedrig. Er verfuhr nunmehr in der Weise, daß er die alkoholische Lösung der gesamten Leinölfettsäuren wiederholt und wochenlang in einer Kältemischung stehen ließ, bis keinerlei Ausscheidung mehr erfolgte. Die gesamten Ausscheidungen wurden aus möglichst wenig Alkohol umkrystallisiert. So fand er 9,4 Proz. feste Fettsäuren. Den durch das Umkrystallisieren verursachten Verlust glaubte er dadurch kompensiert, daß die Fettsäuren noch nicht rein weiß waren. Da die Ölsäure bei 4° erstarrt (Schmelzpunkt 14°), so dachte er ferner auch an die Möglichkeit, daß seine festen Fettsäuren Ölsäure enthielten. Er glaubte aber diese Möglichkeit deshalb abweisen zu können, weil er nach einer dritten Methode ein noch höheres Resultat fand. Diese dritte Methode bestand darin, daß die Lösung der Leinölfettsäuren in verdünntem Alkohol mit Ammoniak und hierauf mit einer alkoholischen Lösung von Magnesiumacetat versetzt wurde. Die nach 2 tägigem Stehen ausgeschiedenen Magnesiumsalze wurden abfiltriert, mit Alkohol ausgewaschen, mit Schwefelsäure zersetzt und die abgeschiedenen Fettsäuren in Alkohol

<sup>11)</sup> Nach Benedikt 170–181, nach Lewkowitzsch 171–175, nach Shukoff 171–179, nach Parker Mc. Ilhiney durchschnittlich 178, vergl. Benedikt-Ulzer, S. 584, 577.

<sup>12)</sup> So wurden alle für die vorliegende Arbeit nötigen Jodzahlen ermittelt.

<sup>13)</sup> Vergl. Benedikt-Ulzer, S. 577.

<sup>14)</sup> Vergl. Ber. 1898, S. 750.

gelöst. Letzterer hinterließ 10,3 Proz. des Leinöls an nur noch schwach gefärbten, aus Alkohol bis auf den letzten Rest krystallisierenden Fettsäuren. Das alkoholische Filtrat wurde mit Wasser verdünnt und der erhaltene Niederschlag auf ätherunlösliche Fettsäuren geprüft. Diese Prüfung fiel negativ aus.

Ich habe den Mulderschen Versuch mit einigen Abänderungen wiederholt und — zufällig — ein mit dem seinigen sehr gut übereinstimmendes Resultat, nämlich 10,4 Proz., gefunden. Auch die Angabe, daß die Fettsäuren nur ganz schwach gefärbt waren, fand ich bestätigt. Aber sie schmolzen schon bei 32° — Mulder gibt keinen Schmelzpunkt an — und ließen die Jodzahl 114,1 finden. Hieraus geht hervor, daß durch die Fällung aus wässerig-alkoholischer Lösung wohl eine Differenzierung der Leinölfettsäuren, aber keineswegs eine quantitative Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren bewirkt wird. Diese Tatsache fand ich auch durch den nachstehend beschriebenen Versuch mit Baryumacetat bestätigt. Etwa 1 g Leinöl wurde verseift und die trockene Seife in 70 ccm 70 proz. Alkohol aufgelöst. Diese Lösung wurde mit starker Essigsäure neutralisiert und mit einer Lösung von 1 g Baryumacetat in 30 ccm 70 proz. Alkohol gefällt. Nach 24 stündigem Stehen wurde filtriert und mit 70 proz. Alkohol ausgewaschen. Bei der Zersetzung mit Salzsäure und Petroläther ergab der Niederschlag 28,9 Proz. Fettsäuren mit dem Schmelzpunkt 38°<sup>15)</sup> und der Jodzahl 107,4, das mit Wasser stark verdünnte Filtrat 64,8 Proz. Fettsäuren, welche auch bei längerem Stehen vollständig flüssig blieben und die Jodzahl 207,2 zeigten. Bei derartigen Fällungen spielt der Überschuß des Fällungsmittels eine wesentliche Rolle: als anstatt 1,0 g Baryumacetat nur 0,6 g angewendet wurden, eine Menge, welche zur Überführung der sämtlichen Fettsäuren in die Barytsalze noch vollständig genügt, wurden nur 15,1 Proz. des Leinöls an Fettsäuren gefällt, welche bei 48° schmolzen und die Jodzahl 56,2 hatten. Als schließlich nur mehr 0,1 g Baryumacetat angewendet wurden, sank die Menge der niedergeschlagenen Fettsäuren auf 7,4 Proz. mit dem Schmelzpunkt 55° und der Jodzahl 17,5. Außerdem ist naturgemäß von Einfluß das

Volumen der Lösung im Verhältnis zur angewandten Fettsäuremenge sowie die Temperatur. In heißem 70 proz. Alkohol lösen sich nicht nur die ungesättigten Barytsalze, sondern auch der weitaus größte Teil des myristinsäuren und palmitinsäuren Baryums: ein Versuch in der Hitze mit 1 g Baryumacetat unter den oben erwähnten Verhältnissen ergab nur 1,3 Proz. (feste) Fettsäuren.

Das Muldersche Resultat, 10,3 Proz., ist somit sicher zu hoch und damit kommen die von ihm selbst gegen das Resultat, 9,4 Proz. geäußerten Bedenken aufs neue zur Geltung.

Zwei Hilfsmittel der modernen Fettanalyse sind es, welche Mulder abgingen und deren Kenntnis ihn vor manchen Irrtümern bewahrt hätte, in erster Linie die Hüblsche Jodadditionsmethode zum Nachweis ungesättigter Fettsäuren, in zweiter die Verwendung des Petroläthers als Lösungsmittel. Der letztere hat vor Alkohol und Äther den Vorzug, daß er zwar die unveränderten Fettsäuren löst, nicht aber gewisse Autoxydationsprodukte der ungesättigten Fettsäuren, dieselben, welche Mulder so sehr genierten und welche er durch Umkrystallisieren zu entfernen trachtete. Die Jodzahlbestimmung gibt uns sogar ein Mittel zur — allerdings indirekten — Bestimmung der festen Fettsäuren an die Hand. Ist *a* die Jodzahl des Leinöls, *b* diejenige der Leinölsäure, so ist naturgemäß  $\frac{100a}{b}$  der Prozentgehalt des Leinöls an flüssigen und die Differenz zwischen diesem Wert und der Hehnerzahl derjenige an festen Fettsäuren. Die Leinölsäure wurde durch ätherische Extraktion der Barytsalze und Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Salzsäure dargestellt. Sie hinterblieb beim Verdunsten des Äthers als dünnflüssiges, hellgelbes Öl, mit welchem sofort mehrere Jodzahlbestimmungen ausgeführt wurden. Sie ergaben die Werte 203,3, 204,6, 205,2, im Mittel 204,4. Aus diesem Mittelwert und aus der Jodzahl 180,9 des Leinöls (s. o.) berechnet sich dessen Gehalt an flüssigen Fettsäuren zu 88,5 Proz. Die Hehnerzahl wurde zu 95,7 ermittelt (Theorie 95,6, s. o.; Säurezahl 2,9, Unverseifbares 0,8 Proz.), sodaß sich demnach der Gehalt des Leinöls an festen Fettsäuren zu 7,2 Proz. berechnet. Hiermit steht in guter Übereinstimmung eine Angabe von Walker und Waburton<sup>16)</sup>, welche für ein Leinöl die Jodzahl 184, für die entsprechende Leinölsäure die Jodzahl 208 fanden, denn es berechnen sich aus diesen Zahlen für das betreffende Leinöl

<sup>15)</sup> Der Schmelzpunkt von Fettsäuren wurde durchweg im offenen Kapillarröhrchen bestimmt. Wenn auch die erhaltenen Resultate im allgemeinen etwas zu niedrig ausfallen, da bei Fettsäuregemischen das Säulchen sich schon in Bewegung setzt, ehe es vollkommen klar geschmolzen ist, so sind sie doch unter sich vergleichbar.

<sup>16)</sup> Vergl. Chem. Rev. 1902, S. 256.

7,3 Proz. feste Fettsäuren. Trotzdem dürften beide Zahlen etwas zu niedrig sein und zwar aus zwei Gründen. Einmal enthält die Leinölsäure, wie schon früher erwähnt wurde, eine geringe Menge gesättigter Fettsäuren, andererseits ist es nicht ganz zu vermeiden, daß sie sich beim Eindampfen ihrer ätherischen Lösung oxydiert und polymerisiert. Ersteres zeigt sich schon darin, daß sie bei der Behandlung mit Petroläther stets einen, wenn auch geringen, Rückstand hinterläßt.

In der Tat ergab denn auch die Bestimmung der festen Fettsäuren nach Varrentrapp höhere Werte. Es wurde nach der Vorschrift gearbeitet, welche de Negri und Fabris<sup>17)</sup> für die Ermittlung der Arachinsäure gaben, mit dem Unterschied, daß anstatt 10 nur 5 g Leinölfettsäuren angewendet und zur Zersetzung der ätherunlöslichen Bleisalze anstatt Salzsäure und Äther Salzsäure und Petroläther benutzt wurden. Das ätherische Filtrat trübte sich meistens beim Stehen und wenn man den entstandenen Niederschlag durch Salzsäure zersetzt, so erweist sich die abgeschiedene Säure als petrolätherunlöslich, ein Beweis für eine stattgehabte Oxydation. Letztere ist auch weiter nicht verwunderlich, wenn man berücksichtigt, daß das Bleioleat das älteste und bekannteste aller Sikkative ist. Die auf obigem Wege erhaltenen Resultate stimmen unter sich sehr gut überein, es wurden gefunden 8,1 bez. 8,2 bez. (aus neutraler Lösung gefällt) 8,0 Proz. feste Fettsäuren, welche so gut wie farblos waren und durchweg bei 53—54° schmolzen. Aber trotzdem die ätherunlöslichen Bleisalze wiederholt mit Äther dekantiert und sorgfältig damit ausgewaschen worden waren, absorbierten die festen Fettsäuren noch beträchtliche Jodmengen: die Jodzahl wurde zu 10,6 bez. 11,2, bez. 14,3 ermittelt. Daraus geht hervor, daß bei der Methode Varrentrapp nicht nur, wie schon Mulder festgestellt hat, ein Teil der gesättigten Bleisalze in den Äther übergeht, sondern daß auch ein Teil der ungesättigten Bleisalze ungelöst zurückbleibt. Dies wurde auch durch einen Kontrollversuch mit Palmitin- und Ölsäure, beide aus einer chemischen Fabrik bezogen, bestätigt. Erstere absorbierte keine nennenswerte Menge Jod (Jodzahl 0,2), wogegen letztere anstatt 89,9 die Jodzahl 103,6 finden ließ<sup>18)</sup>. 0,403 g Palmitin- und 4,510 g Ölsäure wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und weiterhin in derselben Weise behandelt wie die Leinölfettsäuren. Die ätherunlöslichen Bleisalze wurden wiederholt mit Äther dekantiert und bis zur völligen Erschöpfung

mit Äther ausgewaschen. Trotzdem lieferten sie bei der Zersetzung mit Salzsäure und Petroläther anstatt 0,403 g 0,495 g feste Fettsäuren<sup>18)</sup> vom Schmelzpunkt 59° und der Jodzahl 11,8. Nun ist es ja einerseits sehr gut denkbar, daß bei einmaliger Behandlung der Bleisalze mit Äther ein Gleichgewichtszustand eintritt, bei welchem vor allen Dingen auch der Überschuß des Fällungsmittels — ich habe stets auf 1 g Leinöl etwa 1 g Bleiacetat verwendet — eine Rolle spielt und daß als Folge dieses Gleichgewichtszustandes der größte Teil der ungesättigten mit einem geringen Teil der gesättigten Bleisalze in Lösung geht, während der größte Teil der gesättigten mit einem geringen Teil der ungesättigten Bleisalze ungelöst zurückbleibt. Andererseits sollte man aber erwarten, daß beim nachherigen Dekantieren und Auswaschen des Niederschlages das Verhältnis der gesättigten zu den ungesättigten Fettsäuren sich fortwährend zu Gunsten der ersteren verschiebt, bis schließlich nur noch eine minimale, für die Analyse zu vernachlässigende Menge ungesättigter Bleisalze übrig bleibt. Die Frage, warum dem nicht so ist, soll hier vorläufig nicht erörtert werden, ich möchte nur noch auf eine Angabe von Kreis und Hafner<sup>19)</sup> hinweisen, nach welcher sogar durch oft wiederholtes Umkrystallisieren gesättigte Glyceride nicht vollständig von ungesättigten zu trennen sind.

Röse<sup>20)</sup> hat vorgeschlagen, anstatt der Fällung mit Bleiacetat die ätherische Lösung der Fettsäuren mit Bleioxyd zu schütteln und in einem aliquoten Theil der ätherischen Lösung die ungesättigten Fettsäuren zu bestimmen. Für das Leinöl ist die Methode durchaus unbrauchbar, was aus den schon früher angeführten Gründen nicht verwunderlich ist. Versuche, in dem Gemisch der gesättigten Bleisalze mit dem überschüssigen Bleioxyd die festen Fettsäuren zu bestimmen, scheiterten an den Schwierigkeiten der Filtration.

Allen<sup>21)</sup> fällt zum qualitativen Nachweis gesättigter Fettsäuren die neutrale, alkoholisch-ätherische Seifenlösung mit einer alko-

<sup>18)</sup> Holde und Marcusson (Ber. 1903, S. 2658) haben vor einiger Zeit für eine Handelsölsäure die Jodzahl 98 und außerdem einen Gehalt von 3 Proz. festen Fettsäuren konstatiert. Auch das vorliegende Muster muß, wie der obige Kontrollversuch zeigt, feste Fettsäuren enthalten. Dagegen wurden nur 0,2 Proz. Unverseifbares (vergl. Fahrion, Chem.-Ztg. 1899, S. 770; Ditz, Chem.-Ztg. 1900, S. 462) und beim Titrieren der alkoholischen Lösung anstatt 282 das Molekulargewicht 284 gefunden.

<sup>19)</sup> Ber. 1903, S. 1126.

<sup>20)</sup> Vgl. Benedikt-Ulzer, S. 221.

<sup>21)</sup> Vgl. Benedikt-Ulzer, S. 218, 224.

<sup>17)</sup> Vergl. Benedikt-Ulzer, S. 676.

holischen Bleiacetatlösung und gibt an, daß bei geringem Gehalt an gesättigten Fettsäuren die Methode auch zur quantitativen Bestimmung der letzteren dienen kann. Ich habe anstatt Blei-Baryumacetat benutzt und die Fällung in saurer Lösung vorgenommen. Zunächst wurden 0,0985 g Palmitin- und 0,844 g Ölsäure in 100 ccm Äther gelöst und diese Lösung mit einer solchen von 0,5 g Baryumacetat in 50 ccm Alkohol, dem die gerade notwendige Menge Wasser zugefügt wurde, gefällt. Nach 24 stündigem Stehen wurde filtriert, mit Ätheralkohol ausgewaschen und die unlöslichen Barytsalze wiederum mit Salzsäure und Petroläther zersetzt. Letzterer hinterließ 0,0960 g feste Fettsäuren vom Schmelzpunkt 59–60° und der Jodzahl 9,9. Drei analoge Versuche mit wechselnden Mengen Leinöl bez. Leinölfettsäuren ergaben:

	I.	II.	III.
Menge Leinöl . . .	1,0035 g	1,209 g	1,540 g
Proz. feste Fettsäuren	7,9	8,4	9,5
Schmelzpunkt . . .	52–53°	—	—
Jodzahl . . . . .	31,6	21,3	14,8

Nimmt man bei dem höchsten Resultat an, daß die ungesättigten Fettsäuren lediglich aus Ölsäure bestehen, so reduzieren sich die 9,5 auf 7,9 Proz.

Ähnliche Versuche mit Magnesiumacetat, welches in Alkohol viel leichter löslich ist als Baryumacetat, ergaben durchaus unbefriedigende Resultate.

Da, wie weiter oben gezeigt wurde, durch eine einmalige Fällung mit Baryumacetat aus nicht zu konzentrierter, wässrig-alkoholischer Lösung schon eine ziemlich weitgehende Differenzierung der Leinölfettsäuren erreicht wird, so wurden einige Versuche gemacht, aus dem Niederschlag die flüssigen Fettsäuren zu entfernen, und zwar zunächst durch wiederholte Fällung. Auch bei diesen Versuchen kam stets etwa 1 g Leinöl zur Anwendung und das Gesamtvolumen der Lösung betrug ca. 100 ccm. Durch zweimalige Fällung aus neutraler Lösung mit 1,0 und 0,6 g Baryumacetat wurden erhalten 12,7 Proz. feste Fettsäuren vom Schmelzpunkt 49–50° und der Jodzahl 41,3, durch zweimalige Fällung aus saurer Lösung ebenfalls mit 1,0 und 0,6 g Baryumacetat 10,2 Proz. feste Fettsäuren vom Schmelzpunkt 52–53° und der Jodzahl 26,2. Endlich ergab eine dreimalige Fällung aus neutraler Lösung mit je 1 g Baryumacetat 10,2 Proz. feste Fettsäuren vom Schmelzpunkt 52–53° und der Jodzahl 22,8. Eine Isolierung der festen Fettsäuren ist also auf diesem Wege nicht zu erreichen.

Bei einem weiteren Versuch wurde die Seife aus 1 g Leinöl in 100 ccm 70 proz. Alkohol gelöst, mit Essigsäure neutralisiert,

mit 1 g Bleiacetat gefällt und die abgeschiedenen Bleisalze längere Zeit mit ganz verdünnter Salpetersäure gekocht. Die ungesättigten Fettsäuren kommen im status nascens mit der Salpetersäure in Berührung und werden in der Hauptsache zu petrolätherunlöslichen Säuren oxydiert. Daneben entsteht aber auch eine geringe Menge petrolätherlöslicher Nitroproducte. Es wurden gefunden 8,6 Proz. feste, aber stark gelb gefärbte Fettsäuren vom Schmelzpunkt 52° und der Jodzahl 14,1.

Endlich habe ich noch auf ein Verfahren zurückgegriffen, welches ich schon vor zehn Jahren<sup>22)</sup> erwähnte und welches voraussetzt, daß die gesättigten Fettsäuren in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat nicht angegriffen werden, sowie daß die sämtlichen Oxydationsprodukte der ungesättigten Fettsäuren in Petroläther löslich sind. Leider treffen, wie Versuche mit Palmitin- und Ölsäure ergaben, beide Voraussetzungen nicht zu. Die Palmitinsäure verlor, in alkalischer Lösung in der Wärme mit einer gleich großen Menge Permanganat behandelt, nicht weniger als 23,8 Proz. an Gewicht<sup>23)</sup>, die Ölsäure lieferte, in alkalischer Lösung bis zur bleibenden Rötung mit Permanganat oxydiert, etwa 2 Proz. sekundäre, in Petroläther lösliche Oxydationsprodukte. Da sich aber beide Fehlerquellen zum Teile kompensieren, so wurden trotzdem einige Versuche in folgender Weise ausgeführt. Etwa 2 g frisch dargestellte Leinölfettsäuren wurden mit Hilfe von 0,6 g Ätznatron in ungefähr 400 ccm Wasser gelöst, die Lösung auf dem Wasserbad oder auch über freier Flamme auf ungefähr 90° erwärmt und festes, gepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen eingetragen, bis die überstehende Flüssigkeit etwa 10 Minuten lang deutlich rot blieb. Hierzu waren 12–14 g Permanganat erforderlich. Bei weiterem Erhitzen verschwand die Rotfärbung wieder, worauf durch ein genügend großes Filter filtriert und der Niederschlag mit siedendem Wasser ausgewaschen wurde. Das alkalische Filtrat wurde auf etwa 200 ccm eingedampft und im Scheidetrichter mit Salzsäure und Petroläther zersetzt. Letzterer hinterließ 8,7 bez. 9,7 bez. 8,2 Proz. des Leinöls an festen Fettsäuren, welche beim höchsten Resultat den Schmelzpunkt 52° und die Jodzahl 1,4 finden ließen. Da die gesättigten Fettsäuren wahrscheinlich durch die Gegenwart der ungesättigten bis

<sup>22)</sup> Chem.-Ztg. 1893, S. 522.

<sup>23)</sup> Nach Gröger (Monatsh. Chem. 8, S. 485) entstehen hierbei Oxal-, Bernstein-, Adipin-, Essig-, Butter-, Capronsäure, ferner Dioxypalmitinsäure und andere Oxyfettsäuren.

zu einem gewissen Grade gegen die Einwirkung des Permanganats geschützt werden und da die zur Wägung kommenden festen Fettsäuren ohne Zweifel petrolätherlösliche sekundäre Oxydationsprodukte enthalten, so dürften die obigen Resultate im allgemeinen zu hoch sein.

Wenn ich meine sämtlichen Resultate denjenigen von Mulder gegenüberstelle, so glaube ich mit einiger Sicherheit behaupten zu können, daß bei der Methode Varrentrapp in der weiter oben geschilderten Ausführungsweise annähernd richtige Resultate erhalten werden, indem die Fehlerquellen sich größtenteils kompensieren, daß somit mein Versuchsleinöl rund 8 Proz. gesättigte Fettsäuren enthält. Ganz sicher ist aber die Angabe von Benedikt-Ulzer<sup>24)</sup>, das Leinöl enthalte 10—15 Proz. gesättigte Glyzeride, zu hoch, diejenige von Fokin<sup>25)</sup>, es enthalte nur 5 Proz. feste Fettsäuren, zu niedrig.

Es kann somit das von Hazura angegebene Mischungsverhältnis der einzelnen ungesättigten Fettsäuren nicht richtig sein. In der Tat läßt sich nun auch experimentell beweisen, daß der von Hazura angegebene Gehalt der Leinölsäure an Ölsäure mit 5 Proz. viel zu niedrig bemessen ist. Der Hazuraschen Rechnung liegt die Annahme zu Grunde, daß alle vier in der Leinölsäure enthaltenen ungesättigten Fettsäuren gleichmäßig vom übermangansauren Kali angegriffen werden. Wäre diese Annahme richtig, so müßte derjenige Anteil der Leinölsäure, welcher der Oxydation entgeht, unveränderte Leinölsäure sein. Dies ist aber, wie die nachstehend beschriebenen Versuche zeigen, nicht der Fall, sondern er besteht fast ausschließlich aus Ölsäure. Bei der Hazuraschen Arbeitsweise<sup>26)</sup> wird jener unoxydierte Anteil, gemeinsam mit der Dioxystearinsäure, von den übrigen Oxydationsprodukten dadurch getrennt, daß er ein wasserunlösliches Barytsalz liefert und für sich in Äther leicht löslich ist. Viel einfacher läßt sich diese Trennung durch seine Löslichkeit in Petroläther bewerkstelligen. Etwa 3 g Leinölsäure wurden mit 25 ccm Normalnatronlauge zu 200 ccm gelöst und zu der kalten Lösung eine solche von 3 g Kaliumpermanganat in 200 ccm Wasser — dies entspricht ungefähr den von Hazura eingehaltenen Bedingungen<sup>26)</sup> — allmählich zugegeben. Nach mehrstündigem Stehen wurde filtriert und das alkalische Filtrat im Scheidetrichter mit Salzsäure und Petroläther zersetzt. Letzterer

hinterließ einmal 15,4 Proz. Säuren mit der Jodzahl 85,3, ein andermal 16,4 Proz. Säuren mit der Jodzahl 78,2. Diese Resultate sind einerseits zu niedrig, weil das Mangansuperoxyd nicht ausgewaschen wurde, andererseits zu hoch, weil bei der Oxydation auch eine gewisse Menge petrolätherunlöslicher, sekundärer Oxydationsprodukte entstehen. Schon die Jodzahlen sprechen dafür, daß in dem unoxydierten Rückstand ungesättigte Fettsäuren mit mehr als einer Doppelbindung nicht mehr vorhanden sind, und auch ein Oxydationsversuch bestätigte diese Vermutung. 1 g Oxydationsrückstand, in der oben beschriebenen Weise aus einer größeren Menge Leinölsäure dargestellt, wurde mit 8 ccm Normallauge zu 70 ccm gelöst und mit 1 g Kaliumpermanganat, in 70 ccm Wasser gelöst, oxydiert. Das alkalische Filtrat lieferte beim Ansäuern 24,0 Proz. petrolätherlösliche Säuren mit der Jodzahl 9,9. Der petrolätherunlösliche Rückstand ging bei wiederholter Behandlung mit Äther bis auf einen minimalen Rest in Lösung, enthielt also weder Sativin- noch Linusinsäure, sondern bestand in der Hauptsache aus Dioxystearinsäure. Die Menge der letzteren, allerdings noch durch gewisse ätherlösliche sekundäre Oxydationsprodukte verunreinigt, betrug 38,9 Proz. (gegenüber 1,2 Proz., welche Hazura bei der ersten Oxydation erhielt). Auch Isolinusinsäure war nicht vorhanden, denn als das saure Filtrat alkalisch gemacht, auf ein ganz geringes Volumen eingedampft und wieder angesäuert wurde, fiel zwar ein Niederschlag heraus, welcher aber in Äther vollständig löslich war. Seine Menge betrug 16,2 Proz. Diese sämtlichen Zahlen sind wieder etwas zu niedrig, weil der Mangansuperoxydniederschlag nicht quantitativ ausgewaschen wurde.

Zur Kontrolle wurde 1 g der wiederholt erwähnten Ölsäure in genau derselben Weise mit 1 g Kaliumpermanganat oxydiert und hierbei erhalten: 6,7 Proz. petrolätherlösliche Säuren mit der Jodzahl 9,3, 65,7 Proz. unreine Dioxystearinsäure und beim Eindampfen des Filtrats 12,0 Proz. ätherlösliche Nebenprodukte. Die Dioxystearinsäure wurde in beiden Fällen nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in Form prächtiger, perlmutterglänzender Blättchen vom Schmelzpunkt 130 — 131° erhalten. Genau denselben Schmelzpunkt fand Hazura, während Saytzeff 137° angegeben hatte.

Aus dem Vorstehenden glaube ich schließen zu dürfen, daß bei der Oxydation nach Hazura zwar die Linol-, Linolen- und Isolinolensäure quantitativ oder nahezu quantitativ mit dem Permanganat reagieren, daß

<sup>24)</sup> S. 573.

<sup>25)</sup> Vgl. Chem. Rev. 1902, S. 190.

<sup>26)</sup> Vgl. d. Z. 1888, S. 314.

aber der größere Teil der Ölsäure nicht angegriffen wird. Wenn man außer den oben angegebenen Zahlen noch berücksichtigt, daß schon bei der Darstellung der Leinölsäure ein Teil der Ölsäure bei den festen Fettsäuren zurückbleibt, so wird man behaupten dürfen, daß die Leinölsäure nicht 5, sondern mindestens 20 Proz. Ölsäure enthält.

Daß auch der Gehalt der Leinölsäure an Linolsäure höher ist als der von Hazura angegebene, läßt sich durch Rechnung zeigen. Auch wenn die Annahme, daß alle vier ungesättigten Fettsäuren gleichmäßig vom Kaliumpermanganat angegriffen werden, richtig wäre, so müssen doch jedenfalls die Oxydations- auf die Ausgangsprodukte zurückgerechnet werden. Dies ergibt aber mit Hazuras Zahlen

1,2 g Dioxystearinsäure	
= 1,07 g Ölsäure	= 5,1 Proz.
6,5 g Sativinsäure	
= 5,24 g Linolsäure	= 25,0 -
20,3 g Linusin- + Isolinusinsäure	
= 14,62 g Linolen- + Isolinolensäure	= 69,9 -
	100,0 Proz.

Die Leinölsäure würde somit nicht 15 Proz. Linolsäure enthalten, wie Hazura angab, sondern 25 Proz. Andererseits läßt sich, wenn der Gehalt an Ölsäure bekannt ist, der Linolsäuregehalt der Leinölsäure aus ihrer Jodzahl berechnen. Bezeichnen x, y, z den Prozentgehalt der Leinölsäure an Ölsäure, bez. Linolsäure, bez. Linolen- + Isolinolensäure, so hat man

$$\begin{aligned} x + y + z &= 100 \\ 0,899x + 1,816y + 2,736z &= 204,4. \end{aligned}$$

Setzt man in diese Gleichungen für x den Wert 20 ein, so findet man den Linolsäuregehalt y der Leinölsäure zu 35 Proz. Da nun ohne Zweifel die Jodzahl infolge Oxydation und Polymerisation etwas zu niedrig gefunden wird, so dürfte obiger Wert zu hoch sein und vielleicht das Mittel der beiden Zahlen, d. h. 30 Proz. Linolsäure, der Wahrheit näher kommen. Der Rest, also gerade 50 Proz. der Leinölsäure, würde aus Linolen- und Isolinolensäure bestehen. Für ein Gemisch von 20 Proz. Öl-, 30 Proz. Linol- und 50 Proz. Linolen- + Isolinolensäure berechnet sich die Jodzahl 209,3, für das entsprechende Leinöl mit 8 Proz. festen Fettsäuren die Jodzahl 183,3, welch letzterer Wert durch den Gehalt an Unverseifbarem noch etwas erniedrigt wird. Der Gehalt des obigen Gemisches an C und H berechnet sich zu 77,31 bez. 11,24 Proz. und die von Hazura gefundenen Zahlen stimmen hiermit noch genügend überein, umsomehr, als vermutlich auch die von ihm analysierte Leinölsäure schon eine geringe Menge Sauerstoff aufgenommen hatte.

Was das Verhältnis zwischen Linolen- und Isolinolensäure betrifft, so dürfte bei diesen gleich stark ungesättigten Fettsäuren die Annahme einer gleichmäßigen Oxydation noch am meisten Berechtigung haben. Nun erhielt Hazura aus 100 g Leinölsäure 4,5 g Linusin- und 15,8 g Isolinusinsäure. Teilt man die 50 Proz. im Verhältnis der beiden obigen Zahlen — ein Zurückrechnen ist ja in diesem Falle überflüssig — so erhält man ungefähr 11 Proz. Linolen- und 39 Proz. Isolinolensäure. Daß die erstere Zahl annähernd richtig ist, glaube ich auch aus meinen Bromierungsversuchen schließen zu dürfen.

Wie schon erwähnt, fand Hazura beim Bromieren der Leinölsäure ca. 40 Proz. ätherunlösliche Hexabromlinolensäure,  $C_{18}H_{30}Br_6O_2$ , und schloß daraus auf ca. 15 Proz. Linolensäure in der Leinölsäure. Hehner und Mitchell<sup>27)</sup> fanden diese Angabe nicht bestätigt, sie erhielten vielmehr nur 20—26 Proz. der gesamten Leinölfettsäuren, d. h. im Mittel etwa 25 Proz. der Leinölsäure an ätherunlöslichen Bromprodukten. Nach ihrem Befund würde also, da die Hexabromlinolensäure 63,3 Proz. Brom enthält, die Leinölsäure nur etwa 9 Proz. Linolensäure enthalten. Etwas höhere Resultate, nämlich 22—29 Proz. der Leinölfettsäuren, oder durchschnittlich etwa 28 Proz. der Leinölsäure an ätherunlöslichen Bromderivaten, fand Fokin<sup>28)</sup> und ein noch höheres: 34,9 Proz. der Leinölsäure, erhielten Walker und Waburton<sup>16)</sup>.

Diese mangelhafte Übereinstimmung erklärt sich nach meinen Versuchen leicht. Die Menge der ätherunlöslichen Bromprodukte fällt nämlich um so höher aus, je niedriger die angewandte Äthermenge und je höher der Bromüberschuß ist. Wenn also die Bromierung, wie dies Hehner und Mitchell vorgeschlagen haben, als Identitätsreaktion für das Leinöl benutzt werden soll, so müßten vorher über die beiden obigen Faktoren Vereinbarungen getroffen werden. Als ich die Fettsäuren aus 1 g Leinöl in ca. 200 ccm Äther löste, schieden sich auf Zusatz eines mäßigen Bromüberschusses im Laufe von 24 Stunden 20,3 Proz. des Leinöls an Hexabromlinolensäure aus, und zwar in Form kleiner, vollkommen weißer, kreisrunder Scheibchen, welche scharf bei 177—178°<sup>28)</sup>

<sup>27)</sup> Vgl. Chem. Rev. 1899, S. 54.

<sup>28)</sup> Hazura gibt den Schmelzpunkt 177° an, Hehner und Mitchell 180—181°. Letzteren Wert halte ich für zu hoch, bez. für durch zu rasches Erhitzen bedingt. Von etwa 170° an muß außerordentlich langsam weiter erhitzt werden, sonst kann man leicht noch höhere Schmelzpunkte finden als Hehner und Mitchell.

schmolzen. Die ätherische Lösung ließ sich ohne Filter quantitativ abgießen und gab auch bei weiterem, 8 tägigem Stehen mit einem großen Bromüberschuß keinerlei feste Ausscheidungen mehr. Als beim obigen Versuch die Äthermenge pro 1 g Leinöl auf 100 ccm vermindert wurde, schied ein mäßiger Bromüberschuß in 24 Stunden 20,5 Proz. aus, wiederum in Form der Scheibchen, Schmelzpunkt  $177^{\circ}$ . Durch mehrtägiges Stehen der ätherischen Lösung mit einem größeren Bromüberschuß wurden weitere 14,4 Proz. feste Bromprodukte erhalten, welche undeutlich in Nadeln krystallisierten und unscharf bei  $170-176^{\circ}$  schmolzen. Als schließlich die Äthermenge auf etwa 60 ccm pro 1 g Leinöl vermindert wurde, hatten sich schon nach 6 Stunden 23,8 Proz. in Form weißer Nadelchen vom Schmelzpunkt  $176$  bis  $178^{\circ}$  abgeschieden und auf Zusatz von mehr Brom ergab die ätherische Lösung in 2 Tagen eine weitere Ausscheidung von 11,2 Proz., unscharf bei  $170-175^{\circ}$  schmelzend. Die Gesamtmenge der Ausscheidungen betrug somit beim zweiten Versuch 34,9, beim dritten 35,0 Proz. des Leinöls oder 39,8 bez. 39,9 Proz. der Leinölsäure, also ein mit dem Hazuraschen sehr gut übereinstimmendes Resultat. Bei noch höheren Konzentrationen betrug schon die erste Ausscheidung 39,5 bez. 46,3 Proz. des Leinöls. Da der Schmelzpunkt der Tetrabromlinolensäure bei  $114^{\circ}$  liegt und die Bromderivate der Öl- und Isolinolensäure Öle sind, so schließe ich aus den obigen Versuchen<sup>29)</sup>, daß zwar einerseits die Hexabromlinolensäure Hazuras bei 40 Proz. Ausbeute Tetrabromlinolensäure enthielt, daß aber andererseits bei den Versuchen von Hehner und Mitchell ein Teil der Hexabromlinolensäure in Lösung blieb. Die Wahrheit dürfte demnach in der Mitte liegen, d. h. das auf anderem Wege gefundene Resultat, daß die Leinölsäure 11 Proz. Linolensäure enthält, gewinnt an Wahrscheinlichkeit.

Unverseifbares . . . . .	0,8 Proz.
Palmitin- und Myristinsäure . . . . .	8,0 -
Ölsäure . . . . .	17,5 -
Linolensäure . . . . .	26,0 -
Linolensäure . . . . .	10,0 -
Isolinolensäure . . . . .	33,5 -
Glycerinrest $C_3 H_7$ <sup>30)</sup> . . . . .	4,2 -
	100,0

In etwas abgerundeten Zahlen ergibt sich somit für mein Versuchsleinöl — und allzu

<sup>29)</sup> Allerdings möchte ich hierzu bemerken, daß mir die Bromierungsfrage noch eines eingehenderen Studiums zu bedürfen scheint.

<sup>30)</sup> Für die Darstellung der Analysenresultate empfiehlt sich diese Form mehr als die Umrechnung der Fettsäuren auf die Anhydride.

bedeutend dürften die Differenzen zwischen verschiedenen Ölsorten nicht sein — vorstehende Zusammensetzung.

Dabei soll aber nochmals ausdrücklich hervorgehoben werden, daß diese sämtlichen Zahlen nur Näherungswerte sind und Abänderungen erfahren können, wenn einmal unsere Analysenmethoden noch weiter ausgebaut sind. Immerhin dürften die obigen Angaben der Wahrheit näher kommen als diejenigen Hazuras.

## Ueber Konzentration von Schwefelsäure.

Von W. C. Heraeus.

In Heft 48 der Zeitschrift für angewandte Chemie Jahrg. 1903 berichten die Herren Hartmann und Benker über Apparate zur Schwefelsäure-Konzentration. Inwieweit die dort an nicht aus Platin bestehenden Apparaten geübte Kritik zutreffend ist, entzieht sich meiner Beurteilung, soweit dieselbe Platinapparate betrifft, bedarf sie der Richtigstellung.

Die Verf. sagen Seite 1151—52, daß die Verwendung von Platinapparaten, abgesehen von dem hohen Preis des Metalles, sich dadurch verbiete, daß der durch Lösung eintretende Verschleiß an Platin, bei der stets wachsenden Nachfrage nach hochkonzentrierter Säure, zu groß würde.

Die Verf. gaben diese Verluste

für eine Tonne 94-proz. Säure mit 1,0 g Platin	
- - - 98 - - -	6-7 - -
- - - 99,5 - - -	9 - -

an und beziffern danach die Ausgaben für Platin per Tonne konzentrierter Säure auf 2,70 M. bis 24,30 M.

Die Verlustangabe für 99,5-proz. Säure kann außer Betracht gelassen werden, da es kaum vorgekommen sein dürfte, daß eine Fabrik versucht hat, Säure bis 99,5-proz. Monohydrat in Platinapparaten zu konzentrieren.

Dahingegen stimmen die für 94-proz. resp. 98-proz. Säure gegebenen Verlustziffern mit meinen Erfahrungen absolut nicht überein.

In einer von mir im Jahre 1897 veröffentlichten Broschüre über Platingoldapparate zur Schwefelsäure-Konzentration sind die mir von einer großen Anzahl der ersten Schwefelsäurefabriken des Kontinents in bereitwilligster Weise überlassenen Betriebsergebnisse über Gewichtsverluste an Platin und Platingoldapparaten zusammengestellt. Es war danach der Gewichtsverlust bei Konzentration in Platin für 94-proz. Säure im Mittel 0,6 g, für 98-proz. Säure waren Verlustziffern nicht zu erhalten, da solche in Platin-Apparaten nicht hergestellt wurde, für 97-proz. Säure betrug der Verlust im Mittel 2,0 g per Tonne.

Es hätte nun bei dieser Kritik an dieser Stelle von den Verfassern der ja vorher von Ihnen erwähnten Platingoldapparate gedacht werden müssen, umsomehr als im Jahre 1897