

gen verletzte, und sie haben mehrere Prozesse in den Vereinigten Staaten zur Erzwingung dieser Ansprüche angestellt. [A. 58.]

Zürich. 10. März 1910.

## Über den Trockenprozeß des Leinöls.

Von Dr. W. FAHRION.

(Eingeg. 9./2. 1910.)

Während A. Genthe<sup>1)</sup> obigen Prozeß als eine molekulare Autoxykatalyse und die Sikkative nur als Pseudokatalysatoren anspricht, hält ihn S. Fokin<sup>2)</sup> für eine hemimolekulare Autoxykatalyse. Einige von mir angestellte Versuche sprechen gegen die Ansicht Fokins.

In einer Porzellanschale wurde Baumwollgarn mit ungefähr der dreifachen Menge Leinölsäure — die Gesamtfettsäuren wurden einige Tage in einen Keller gestellt und dann filtriert — getränkt und unter zeitweisem Umwenden 4 bis 6 Tage an der Luft liegen gelassen. Das zerkleinerte Material wurde dann nacheinander mit kaltem Petroläther, Äther und Alkohol erschöpfend ausgezogen. Beim freiwilligen Verdunsten hinterließ der Petroläther eine hellgelbe, teilweise krystallisierte Masse (A), der Äther einen dicken, gelben Sirup (B) und der Alkohol eine gelbrote, amorphe, harzartige Masse (C). Dem Gewicht nach verhielten sich A : B : C ungefähr wie 2,5 : 3,5 : 1.

Alle drei Körper enthalten aktiven Sauerstoff. Läßt man die alkoholische Lösung mit einer frisch bereiteten alkoholischen Jodkaliumlösung einige Zeit stehen, verdünnt mit Wasser und setzt Stärkelösung zu, so entsteht jedesmal eine starke Blaufärbung. Rascher erfolgt die Reduktion in essigsaurer Lösung. Das von Engler und Wild<sup>3)</sup> angegebene Verfahren zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs ist indessen nicht geeignet, weil auch das Reduktionsprodukt in Wasser unlöslich ist. Ich verfuhr in folgender Weise. 0,3–0,5 g Substanz werden in 20 ccm kalten Eisessigs gelöst und zu dieser Lösung 2 ccm 50%ige wässrige Jodkaliumlösung und 1 ccm verd. Schwefelsäure (1 : 1) zugefügt. Gleichzeitig ist ein blinder Versuch ohne Peroxyd auszuführen. Nach genau einstündigem Stehen wird mit 50 ccm Wasser verdünnt, Stärkelösung zugegeben und mit Thiosulfatlösung auf Farblos titriert. Das gefundene Jod wird, nach Abzug des beim blinden Versuch freigewordenen, auf Sauerstoff umgerechnet

$$\frac{O}{J_2} = \frac{16}{253,8} = 0,063.$$

Im ungefähren Durchschnitt wurden folgende Gehalte an aktivem Sauerstoff gefunden:

A . . . . .	0,4%
B . . . . .	1,7%
C . . . . .	0,9%

Die Autoxydation ist keine quantitative, alle drei Körper absorbieren noch Jod. Die Jodzahl

wurde nach H ü b l - W a l l e r bestimmt, der aktive Sauerstoff geniert hierbei insofern nicht, als die Substanz nur ganz kurze Zeit und nur mit wässriger Jodkaliumlösung in Berührung ist. Folgende Jodzahlen wurden gefunden:

A . . . . .	113,1
B . . . . .	64,2
C . . . . .	42,5

Der Körper A enthält den unveränderten Anteil der Leinölsäure, darunter die durch die Vorbehandlung nicht entfernten gesättigten Fettsäuren und die gesamte Ölsäure<sup>4)</sup>, dagegen hat man es in B und C ohne Zweifel mit Oxydationsprodukten der Linolen- und Linolsäure zu tun. Nimmt man an, daß bei der Autoxydation dieser beiden Säuren, wie bei derjenigen des Dimethylfulvens<sup>5)</sup> stets eine Doppelbindung intakt bleibt, so wären folgende Autoxydationsprodukte der Leinölsäure zu erwarten:

	Formel	Mol.-Gew.	Jodzahl	Aktiver O
Diperoxylinolensäure	$C_{18}H_{30}O_6$	342	74,2	9,4%
Peroxylinolsäure	$C_{18}H_{32}O_4$	312	81,3	5,1%

Daß die für B und C gefundenen Jodzahlen zu niedrig sind, läßt sich durch Polymerisation erklären, dagegen ist aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich, daß verschiedene Verbrennungszahlen, welche Mulder<sup>6)</sup> für seine „Linoxysäuren“ und der Verf.<sup>7)</sup> für die aus oxydierten Leinölen abgeschiedenen, petrolätherunlöslichen „Oxysäuren“ angegeben haben, mit der Annahme im Einklang stehen, daß jene Säuren Gemisch von Diperoxylinolen- und Peroxylinolsäure sind.

	% C	% H	% O
Berechnet für $C_{18}H_{30}O_6$ . . . . .	62,4	8,7	28,9
Berechnet für $C_{18}H_{32}O_4$ . . . . .	69,2	10,3	20,5
Mulder . . . . .	65,7	9,1	25,2
	66,9	8,8	24,3
	64,4	8,9	26,7
Fahrion: . . . . .	67,4	9,1	23,5
	65,8	8,8	25,4
	64,2	8,9	26,9

Die weitere Untersuchung der Körper B und C ergab, daß sie in hohem Grade zur Wasserabspaltung geneigt sind, so daß sie schon auf dem Wasserbad ständig an Gewicht abnehmen. Dagegen läßt sich, wie bei den Oxyabietinsäuren<sup>8)</sup> konstantes Gewicht erreichen, wenn man vor dem Trocknen die Carboxylgruppe fixiert. Folgende Zahlen wurden gefunden:

	B	C
Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, ccm . . . . .	5,53	2,28
Gewicht des Na-Salzes, g . . . . .	1,962	0,905
Molekulargewicht . . . . .	332,5	375,0

Wie man sieht, stimmt das Molekulargewicht von B wiederum für ein Gemisch von Diperoxylinolen- und Peroxylinolsäure. C dürfte schon Wasser verloren haben und überhaupt als ein Derivat des Körpers B aufzufassen sein, welches letzterer schon bei längerem Lagern und noch rascher beim

<sup>4)</sup> Vgl. Chem.-Ztg. 17, 1453 (1893).

<sup>5)</sup> Vgl. Engler und Frankenstein, Berl. Berichte 34, 2940 (1901).

<sup>6)</sup> Die Chemie der austrocknenden Öle, S. 60, 65, 66.

<sup>7)</sup> Chem.-Ztg. 17, 1850 (1893).

<sup>8)</sup> Diese Z. 20, 356 (1907).

<sup>1)</sup> Diese Z. 19, 2087 (1906).

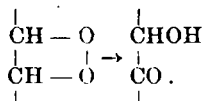
<sup>2)</sup> Diese Z. 22, 1451 (1909).

<sup>3)</sup> Berl. Berichte 30, 1678 (1897).

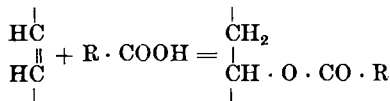
Erhitzen in Alkohol teilweise unlöslich wird. Es wurde daher nur noch konstatiert, daß C an kochendes Wasser beträchtliche Substanzmengen abgibt.

Der Körper B zeigt alle Eigenschaften, welche Mulder seiner „weißen Linoxysäure“ zuschreibt. Beim Erhitzen für sich färbt er sich allmählich, mit Alkalien sofort blutrot, in Sodalösung ist er dagegen ohne Farbenänderung löslich. Die „rote Linoxysäure“ gibt mit Jodkalium keine Reaktion mehr, man kann aber den aktiven Sauerstoff auch ohne Farbenänderung beseitigen, wenn man die weiße Linoxysäure mehrere Stunden mit verd. Salzsäure erwärmt. Man wird daher Mulder recht geben, wenn er die rote Linoxysäure als ein Umlagerungsprodukt der weißen betrachtete, andererseits aber auch Bauer und Hazura<sup>9)</sup> in ihrer Annahme, daß die rote Farbe von einem unwesentlichen Zersetzungsprodukt herrühre. Ferner erklärt sich das Manko an aktivem Sauerstoff, welches B und C gegenüber dem berechneten Gehalt zeigen, zwanglos durch die Annahme, daß eine teilweise Umlagerung der Peroxyde schon während der Autoxydation eintritt.

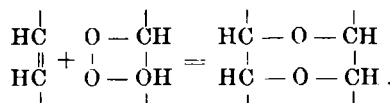
Was die Natur der molekularen Umlagerung betrifft, so liegt die Vermutung am nächsten, daß aus der Peroxygruppe eine Ketoxgruppe wird:



Es würde somit aus der Peroxylinolsäure eine Ketoxylinsäure,  $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}(\text{OH})(\text{COOH})$ , aus der Diperoxylinolsäure eine Diketoxylinsäure,  $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{COOH})$  entstehen. Von diesen Umlagerungsprodukten wird man eine große Neigung zur Wasserabspaltung erwarten dürfen, ist doch nach A. d. Grün<sup>10)</sup> diese Neigung eine allgemeine Eigenschaft aller hochmolekularen Oxyssäuren. Die Wasserabspaltung kann in verschiedener Weise erfolgen, es können Lactone, innere Ester und Lactide entstehen, es ist auch denkbar, daß Derivate der Linol- mit solchen der Linolensäure und unoxydierte mit oxydierten Molekülen zusammentreten. Schließlich könnten an dieser allgemeinen Komplexbildung und Molekulargewichtserhöhung auch, allerdings ohne Wasserabspaltung, die noch vorhandenen Doppelbindungen teilnehmen, indem sie entweder mit einer Carboxylgruppe reagieren<sup>11)</sup>



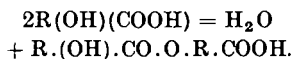
oder mit einer Peroxygruppe



Jedenfalls steht das Verhalten des Körpers B, soweit es bis jetzt untersucht wurde, mit der Annahme im Einklang, daß die weiße Linoxysäure ein

Gemisch von Peroxy- und Ketoxysäuren ist, während die rote nur noch Ketoxysäuren enthält. Daß die Linoxysäure B auch bei Wasserbadtemperatur nicht zum konstanten Gewicht zu bringen ist, wurde schon erwähnt, beim Erhitzen auf 105° wird sie unter andauerndem Gewichtsverlust immer dicker und dunkler und ist schließlich in Sodalösung und wässrigem Ammoniak nur noch teilweise löslich. Verseift man aber den unlöslichen, nahezu schwarzen Anteil mit alkoholischem Kali, so ist die aus der Seife abgeschiedene Säure in obigen Lösungsmitteln wieder löslich.

Löst man die nicht erhitze Linoxysäure B in Sodalösung und schüttelt diese Lösung mit Äther aus, so erhält man in einer Menge von ungefähr 3% einen gelben, sirupförmigen Körper, der aber nicht neutral ist, sondern im vorliegenden Falle die Säurezahl 94,0, entsprechend dem Molekulargewicht 595,5, zeigte. Analoge Substanzen habe ich auch in den Oxyabietinsäuren<sup>8)</sup> gefunden, ohne Zweifel hat man es mit inneren Estern zu tun, wie einen solchen nach A. d. Grün schon die Ricinolsäure liefert, gemäß der allgemeinen Gleichung



Erwärmt man die Linoxysäure B mit alkoholischer Kalilauge bis zur Verdunstung des Alkohols, löst die rote Seife in Wasser und schüttelt mit Salzsäure und Petroläther, so erhält man in einer Menge von etwa 10% eine gelbe, beim Erkalten teilweise krystallisierende Säure, deren Jodzahl 111,2 nahezu mit derjenigen des Körpers A übereinstimmt. Umgekehrt ergibt A bei der Behandlung mit alkoholischer Lauge etwa 6% einer petrolätherunlöslichen, braunroten, amorphen Säure mit der Jodzahl 59,5. Es ist kaum daran zu zweifeln, daß auch diesem Verhalten eine gegenseitige Veresterung zwischen A und B zugrunde liegt.

Bei einstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert die Linoxysäure B ein Acetylprodukt in Form eines dicken, dunkelroten Sirups. Dabei hat das Essigsäureanhydrid nicht nur acetylierend, sondern auch wasserabspaltend gewirkt; schüttelt man die Sodalösung des roten Sirups mit Äther, so nimmt letzterer einen beträchtlichen Teil eines Esters auf, dessen Säurezahl allerdings wegen der roten Farbe nicht ermittelt werden konnte.

Erwärmt man die Linoxysäure B in Sodalösung mit salzsaurem Hydroxylamin einige Stunden auf dem Wasserbade und säuert alsdann mit Salzsäure an, so resultiert ein roter, amorpher, harzartiger, in Äther nur noch teilweise löslicher Körper mit starkem Stickstoffgehalt.

Bei der Oxydation in alkalischer Lösung mit Permanganat nach der Vorschrift von Hazura liefert die Linoxysäure B außer einer sehr geringen Menge Azelainsäure nur amorphe Substanzen.

Zur Reduktion wurde die alkoholische Lösung von B mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade 10 Stunden lang gekocht. Nach starker Verdünnung mit Wasser ergab die Ausschüttung mit Petroläther in einer Ausbeute von etwa 50% einen Äthylester in Form eines tiefgelben, nahezu neutralen Sirups. Die Verseifung lieferte aber nur etwa 10% der Linoxysäure an petrolätherlöslicher Säure, also ungefähr dieselbe Menge, wie sie auch die

<sup>9)</sup> Diese Z. 1, 455 (1888).

<sup>10)</sup> Berl. Berichte 42, 3759 (1909).

<sup>11)</sup> Vgl. Shukoff und Schestakoff, Chem. Zentralbl. 1908, II, 1414.

direkte Verseifung von B ergibt. Daraus folgt, daß überhaupt keine Reduktion, sondern lediglich eine Esterbildung stattgefunden hat. Dies wurde noch durch einen weiteren Versuch bestätigt. Die Linoxysäure B wurde mit alkoholischer Lauge behandelt, und die dadurch abgespaltene, petrolätherlösliche Säure beseitigt. Die verbleibende rote Linoxysäure wurde mit alkoholischer Schwefelsäure einige Tage stehen gelassen, wodurch etwa ein Viertel in Petroläther löslich wurde. Der betreffende gelbrote und nahezu feste Ester lieferte bei der Verseifung fast nur petrolätherunlösliche Säuren.

Für die Umlagerung der Peroxy- in Ketoxysäuren spricht schließlich auch noch das Verhalten des neutralen, leinölsauren Kalis gegen Permanganat. Holde und Marcusson<sup>12)</sup> haben gezeigt, daß neutrales ölsaures Kalium bei der Oxydation mit Permanganat außer Dioxystearinsäure,  $C_{17}H_{33}(OH)_2(COOH)$ , auch Ketoxystearinsäure,  $C_{17}H_{32}O(OH)(COOH)$ , liefert. Wenn sich die Linol- und Linolensäure analog verhalten, so mußte die Oxydation des neutralen, leinölsauren Kaliums Diketodioxystearinsäure,  $C_{17}H_{29}O_2(OH)_2(COOH)$ , und Triketotrioxystearinsäure,



liefern, d. h. Säuren, welche der Ketoxylinol- und Diketoxylinolensäure (s. o.) ähnlich sein werden, weil sie sich von denselben nur dadurch unterscheiden, daß sie an Stelle der Doppelbindung eine weitere Ketoxgruppe aufweisen. Es wurde daher eine alkoholische Lösung von Leinölsäure mit Ätzkali genau neutralisiert, der Alkohol verdunstet und das verbleibende Kaliumsalz nach den Angaben von Holde und Marcusson oxydiert. Das Filtrat des Braunsteinniederschlags wurde mit Salzsäure angesäuert und die Fällung zunächst zur Entfernung des Unoxydierten mit Petroläther, alsdann mit Äther ausgezogen. Linusin- und Sativinsäure sind in Äther unlöslich, die nur in geringer Menge entstehende Dioxystearinsäure sehr schwer löslich, er kann also im wesentlichen nur Ketoxysäuren aufnehmen. Sie hinterblieben in Form eines gelben, der Linoxysäure B ähnlichen Sirups. Naturgemäß enthielten sie keinen aktiven Sauerstoff, dagegen ergaben sie wider Erwarten und in weiterer Übereinstimmung mit B noch eine Jodzahl 32,3. Auch gegen alkoholische Kalilauge verhielten sie sich wie die Linoxysäure, sie wurden blutrot und spalteten etwa 15% einer petrolätherlöslichen Säure mit der höheren Jodzahl 89,2 ab.

Das salzsaure Filtrat wurde neutralisiert, eingedampft und wieder angesäuert. Von der Isolinsinsäure ließ sich alsdann durch ihre größere Löslichkeit in Wasser eine weitere, amorphe Säure trennen. Sie war teilweise in Äther löslich, im Rückstand blieb ein gelbroter, amorpher, nahezu fester Körper, welcher stark an das Autoxydationsprodukt C erinnerte. In Alkohol war er leicht löslich, auch eine Jodzahl: 19,1 zeigte er noch.

Man darf auf Grund der vorstehenden Versuche als bewiesen annehmen, daß bei der Autoxydation der Leinölsäure zuerst Peroxyde entstehen, daß diese alsdann umgelagert werden und dadurch zur

Wasserabspaltung und Komplexbildung Veranlassung geben. Es war aber noch zu beweisen, daß auch in Gegenwart von Sikkativen ausschließlich molekularer Sauerstoff aufgenommen wird. Zu diesem Zweck wurden zwei Parallelversuche angestellt, einer mit Leinölsäure, der andere mit bleihaltiger Leinölsäure, d. h. mit Leinölsäure, in welcher so viel leinölsaures Blei aufgelöst war, daß sie insgesamt etwa 1% Pb enthielt. In zwei Porzellanschalen, je samt einem Glasstab tariert, wurden 3 g Baumwollgarn mit etwa 9 g Leinölsäure getränkt und unter zeitweiligem Umwenden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Schalen wurden Tag für Tag um dieselbe Zeit gewogen, die Resultate sind aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich.

	ohne Sikkativ	mit Sikkativ		
	g	%	g	%
Gewicht der Leinölsäure	8,877		9,278	
Gewichtszunahme nach				
1 Tag	0,012	0,1	0,119	1,3
2 Tagen	0,048	0,5	0,519	5,1
3 „	0,282	3,2	0,956	10,3
4 „	0,694	7,8	1,233	13,3
5 „	0,879	9,9	1,356	14,6
6 „	1,006	12,0	1,416	15,3
7 „	1,160	13,1	1,416	15,3
8 „	1,181	13,3		
9 „	1,161	13,1		

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß das Blei nicht nur eine Beschleunigung der Sauerstoffaufnahme, sondern auch eine Erhöhung derselben um 2% bewirkt hat<sup>13)</sup>. Am 9. und am 7. Tage wurde die Baumwolle mit kaltem Alkohol erschöpfend ausgezogen, beim zweiten Versuch blieb dabei in geringer Menge ein unlösliches Bleisalz auf dem Filter zurück. Die alkoholischen Auszüge wurden auf 100 ccm gebracht und in aliquoten Teilen der Gehalt an Linoxysäure (mit Hilfe des Natriumsalzes) und der Gehalt von letzterem an aktivem Sauerstoff, sowie die Jodzahl bestimmt. Es wurde gefunden:

	ohne Sikkativ	mit Sikkativ
	%	%
Aktiver Sauerstoff . . . . .	0,9	0,9
Jodzahl . . . . .	65,7	60,3

Schon aus diesen Zahlen darf geschlossen werden, daß die Sikkative den Chemismus des Autoxydationsprozesses nicht ändern, sondern lediglich beschleunigen und abkürzen. Daß in beiden Fällen ausschließlich molekularer Sauerstoff aufgenommen wird, zeigt folgende Rechnung.

Die gefundenen Jodzahlen 65,7 und 60,3 gelten für die Linoxysäuren; auf die Leinölsäure zurückgerechnet, werden sie zu 74,3 und 69,5. Deren ursprüngliche Jodzahl war 187,4, die Abnahme beträgt somit 113,1 und 117,9. Nur muß sich die Jodzahlabnahme zur Gewichtszunahme verhalten bei der Anlagerung von Sauerstoffatomen wie  $J_2 : O = 253,8 : 16 = 15,86 : 1$ , bei der Anlagerung von Sauerstoffmolekülen wie  $J_2 : O_2 = 253,8 : 32 = 7,93 : 1$ . Demgemäß berechnet sich aus der Jodzahlabnahme

<sup>13)</sup> Auch Mulder (S. 109) fand bei Sikkativversuchen höhere Gewichtszunahmen und führte dieselben darauf zurück, daß die Metalloxyde flüchtige Fettsäuren zurückhalten.

im ersten Fall eine Sauerstoffaufnahme von 7,1 und 7,4%, im zweiten von 14,3 und 14,9%. Gefunden wurden 13,3 und 15,3%, man darf somit mit aller Sicherheit schließen, daß alle Linolen- und Linolsäuremoleküle, welche überhaupt zur Autoxydation kommen, Peroxyde liefern, und daß die Sikkative nicht, wie F o k i n behauptet, atomaren, sondern molekularen Sauerstoff übertragen.

Analoge Versuche wie oben lassen sich mit dem Leinöl nicht anstellen, weil es an einem Lösungsmittel für die Gesamtheit des oxydierten Leinöls fehlt. Immerhin schien ein derartiger Versuch von Interesse. Es wurden daher 3 g Baumwolle mit 9 g Leinöl imprägniert und in einer Porzellanschale der Luft ausgesetzt. Daß die Autoxydation der ungesättigten Glyceride wesentlich langsamer verläuft als diejenige der freien Fettsäuren, habe ich schon bei anderer Gelegenheit<sup>14)</sup> konstatiert und im vorliegenden Falle vollauf bestätigt gefunden. Es dauerte 21 Tage, bis eine richtige Gewichtszunahme einsetzte, und weitere 15 Tage, bis deren Maximum mit 13,2% erreicht war. Die Baumwolle wurde hierauf zunächst mit kaltem Äther, dann mit schwach erwärmtem Alkohol und schließlich mit heißer, alkoholischer Kalilauge ausgezogen. Aus der vom Alkohol befreiten Seifenlösung wurden die petrolätherlöslichen Fettsäuren, sowie die äther- und alkohollöslichen Oxsäuren abgeschieden, alsdann wurde die salzsaure Lösung zur Bestimmung der wasserlöslichen Oxsäuren<sup>15)</sup> eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, die filtrierte alkoholische Lösung wiederum eingedampft, der Rückstand getrocknet und verascht. Es wurde gefunden:

Löslich in	g
I. Äther. . . .	7,255, hellgelber, dicker Sirup.
II. Alkohol. . .	0,587, gelbe, harzartige Masse.
III. a. Petroläther	0,327, gelb, teilweise krystall.
b. Äther. . .	1,068, braunrote Schmiere.
c. Alkohol. .	0,247, braun, nahezu fest.
d. Wasser. .	0,610, braune Schmiere.
zusammen 10,094 g anstatt rund 10,19 g.	

Das Hauptprodukt der Autoxydation, das oxydierte Leinöl I, Ausbeute etwa 80% des Ausgangsmaterials, war auch in Eisessig löslich und wurde daher in bekannter Weise auf aktiven Sauerstoff geprüft. Es ließ 2,7 und bei vierstündiger Einwirkung des Jodkaliums sogar 3,9% finden. Diese Zahlen lassen darauf schließen, daß beim Leinöl nicht nur die Bildung, sondern auch die Umlagerung der Peroxyde wesentlich langsamer verläuft als bei der Leinölsäure. Die weitere Untersuchung des oxydierten Leinöls ergab die Jodzahl 56,0 und bei der Verseifung 36,3% petrolätherlösliche Säuren (gelb, vollkommen erstarrt, F. 34°, Jodzahl 80,0) und 44,7% ätherlösliche Oxsäuren (braunrote Schmiere, Jodzahl 52,1). Beim Stehen wurde das oxydierte Leinöl immer zäher, und nach einigen Wochen war es vollkommen fest und kautschukartig geworden. In Äther war es, wenn auch sehr schwer, noch löslich, trotzdem wird man es in dieser Form als L i n o x y n ansprechen dürfen. Die Unlöslichkeit des letzteren in Äther (M u l d e r) scheint

mehr durch physikalische Gründe verursacht zu werden, die zähen und glatten Häute bieten dem Lösungsmittel keine Angriffspunkte. Als ich aber einmal normales Linoxyn mit einem großen Überschuß von Äther über ein Jahr lang unter zeitweiligem Schütteln stehen ließ, ging es langsam, aber nahezu vollständig in Lösung.

Die übrigen Autoxydationsprodukte wurden nicht näher untersucht. Von Interesse ist, daß der Körper IIIa teilweise krystallisiert, also gesättigte Fettsäuren enthält; denn daß die Autoxydationsprodukte samt und sonders amorph sind, darf als ziemlich sicher angenommen werden. Obiger Umstand spricht dafür, daß die gesättigten Fettsäuren im Leinöl in Form gemischter Glyceride enthalten und daher am Trockenprozeß beteiligt sind, denn gesättigte Triglyceride nehmen naturgemäß keinen Sauerstoff auf und müßten daher in ihrer Gesamtheit im Autoxydationsprodukt I enthalten sein. Auch das Verhalten des Leinöls beim Abkühlen deutet auf gemischte Glyceride, es hält Temperaturen von -10° und darunter aus, ohne daß Auscheidungen eintreten, während das Trimyristin bei ungefähr 50°, das Tripalmitin bei ungefähr 60° erstarrt.

Zum Schluß wurden noch einige Versuche mit einem geblasenen Leinöl ausgeführt, das ich schon in einem früheren Artikel<sup>16)</sup> erwähnt habe. Es wurde damals konstatiert, daß die freien Fettsäuren zwar, wie das Öl selbst, in Petroläther löslich sind, daß sie aber durch die Verseifung teilweise darin unlöslich werden. Daraus wurde geschlossen, daß die primär entstehenden Peroxyde in Petroläther löslich sind und erst unter der Einwirkung des alkoholischen Alkalis darin unlöslich werden. Diesen Schluß halte ich heute nicht mehr für richtig, ich glaube vielmehr, daß die Peroxysäuren im freien Zustande in Petroläther unlöslich, in Form ihrer Glyceride aber löslich sind, und daß sie außerdem auch durch Veresterung mit anderen Fettsäuren oder Oxsäuren petrolätherlösliche Derivate liefern können.

Da ich das betreffende Muster noch besaß, so war es von Interesse, dasselbe auf aktiven Sauerstoff zu prüfen. Es war in Eisessig nur teilweise löslich, aber die Lösung ergab 0,4% aktiven Sauerstoff. Dieses Resultat war ein unerwartetes, denn nach Angabe des Fabrikanten war das Öl bei 155 bis 160° geblasen worden, und die freien Peroxysäuren werden, wie oben gezeigt wurde, schon bei längerem Erhitzen auf 100° umgelagert. Man wird bis auf weiteres annehmen müssen, daß eine Peroxydbildung noch nachträglich — die Probe ist 6 Jahre alt — eingetreten ist; doch erfordern diese Verhältnisse noch ein weiteres Studium.

Der Oxydationsgrad des geblasenen Leinöls war wesentlich geringer als beim Linoxyn, die Jodzahl lag bei 104,4°, und die Verseifung ergab 66,7% petrolätherlösliche Fettsäuren mit der Jodzahl 131,9 und 24,7% ätherlösliche Oxsäuren mit der Jodzahl 69,1. Ätherunlösliche Oxsäuren waren nur in Spuren vorhanden. Daß die Oxsäuren zwar in reinem Petroläther unlöslich sind, keineswegs

<sup>14)</sup> Vgl. diese Z. 22, 2085 (1909).

<sup>15)</sup> Vgl. diese Z. 15, 1262 (1902).

<sup>16)</sup> Über den Trockenprozeß des Leinöls und die Wirkungsweise der Sikkative, Chem.-Ztg. 28, 1196 (1904).

aber in fettsäurehaltigem, zeigt der folgende Versuch. 50 g des geblasenen Öles wurden verseift und die Gesamtsäuren mit 50 ccm Petroläther behandelt. Es hatte sich über Nacht nur eine geringe Menge Oxysäuren abgeschieden, die überstehende Lösung ließ sich klar abgießen. Als sie mit weiterem Petroläther vermischt wurde, schieden sich so lange weitere Mengen von Oxysäuren ab, bis das Gesamtvolumen des Petroläthers etwa 650 ccm betrug. Auf ein analoges Verhalten der oxydierten Abietinsäuren hat schon vor Jahren R. Schick<sup>17)</sup> hingewiesen. Lecoq und Dandervoort<sup>18)</sup> haben auch in den petrolätherlöslichen Säuren eines geblasenen Rüböls mehr Sauerstoff gefunden als in den ursprünglichen Rübölfettsäuren, ob dieser Befund vielleicht auch auf eine mangelhafte Trennung zurückzuführen ist, steht dahin.

Jedenfalls darf man aus den seitherigen Versuchen folgern, daß der Autoxydationsprozeß in seinen wesentlichen Teilen beim Leinöl und bei der Leinölsäure gleich verläuft. Auch Bauer und Hazura<sup>9)</sup> haben sich in diesem Sinne ausgesprochen, und Mulder<sup>19)</sup> erhielt bei der Verseifung des Linoxyns dieselbe rote Linoxysäure wie bei der Autoxydation der Leinölsäure, wenn auch seine Linoxynanalysen mit diesem Befund im Widerspruch stehen<sup>16)</sup>. Man darf daher annehmen, daß auch beim Trocknen des Leinöls Peroxylinol- und Diperoxylinolensäure entstehen, teilweise frei, teilweise noch an Glycerin gebunden, und im Linoxyn schon teilweise zu Ketoxysäuren umgelagert. Sicher enthält aber das Linoxyn, wenn auch in maskierter Form, noch aktiven Sauerstoff, und dieser dürfte die Hauptursache dafür sein, daß im Linoxyn noch keine chemische Ruhe herrscht. Die noch vorhandenen Peroxysäuren werden sich, wenn auch sehr langsam, zu Ketoxysäuren umlagern, und die Wasserabspaltung der letzteren ist vermutlich eine der Ursachen für das Rissigwerden und Abbröckeln der Anstriche.

Was die Mitwirkung von Katalysatoren betrifft, so betrachtet Genthe<sup>1)</sup> auch den Trockenprozeß ohne Sikkative als eine Autoxykatalyse und vermutet als Katalysator einen Körper peroxydartigen Charakters. Er konstatierte, daß anoxydiertes Leinöl und Terpentinöl, sowie Benzoylsuperoxyd die Autoxydation des Leinöls wesentlich beschleunigen. Andererseits findet aber Prileschajew<sup>20)</sup>, daß ungesättigte Verbindungen bei der Behandlung mit Benzoylsuperoxyd nicht Peroxyde, sondern Monoxyde liefern. Auch die Peroxyde des Leinöls vermögen nur atomaren Sauerstoff abzugeben, demgemäß habe ich auch eine beschleunigende Wirkung derselben nicht konstatieren können. Ich habe peroxydhaltiges Leinöl in Mengen von 10 und 20% gewöhnlichem Leinöl beigemischt, letzteres trocknete aber im allgemeinen rascher als die Gemische. Ebenso hat Weger<sup>21)</sup> bei Versuchen mit Chinon negative Resultate erhalten. Ob die Tatsache, daß die graphische Darstellung der Sauerstoffaufnahme

auch bei reinem Leinöl S-förmige Kurven liefert, eine Katalyse sicher beweist, entzieht sich meiner Beurteilung, ich möchte aber glauben, daß beim Trockenprozeß ohne Sikkative die Annahme eines Katalysators überflüssig ist, und ich kann mich dabei auf Engler und Weißberg<sup>22)</sup> berufen, welche die Autoxydation ungesättigter Säuren und Ester in das Kapitel: Direkte Autoxydation eingereiht haben.

Andererseits ist unbestreitbar, daß die Sikkative den Trockenprozeß wesentlich beschleunigen, und daß ihre Wirkung von ihrer Menge ziemlich unabhängig ist. Es muß daher in diesem Falle eine molekulare Autoxykatalyse vorliegen. „Durch das kontinuierliche Spiel abwechselnder Oxydation und Reduktion der Metallverbindungen findet eine Übertragung molekularen Sauerstoffs statt“<sup>23)</sup>. Bei den Beispielen, welche Engler und Weißberg für die katalytische Wirkung von Metallen (bzw. Metallverbindungen) anführen, wird allerdings fast durchweg die Mitwirkung von Wasser bzw. Wasserstoffsuperoxyd angenommen. Nun trocknen aber die Firnisse an trockener Luft rascher als an feuchter und ferner hat Genthe<sup>1)</sup> gezeigt, daß das Wasserstoffsuperoxyd den Trockenprozeß nicht beschleunigt. Auf der anderen Seite geben Engler und Weißberg<sup>24)</sup> zu, daß die Metalle und Metalloxyde auch in trockenem Zustand den Luftsauerstoff zu Peroxyden binden können und schließlich führen sie in dem Verhalten der Cerosalze gegen Sauerstoff und Glucose<sup>25)</sup> ein Beispiel an, bei welchem der Katalysator die Gesamtmenge des aufgenommenen Sauerstoffs wieder abgibt. Ich halte daher die Sikkative nicht für Pseudo- sondern für echte Katalysatoren.

## Eine einfache Methode zur Darstellung von konzentrierten carbonatfreien Lösungen von Natrium- und Kaliumhydroxyd durch Elektrolyse im Laboratorium.

Von W. P. JORISSEN und H. FILIPPO Jzn.

(Eingeg. 26./2. 1910.)

Die bekannte Castner-Kellnersche Methode<sup>1)</sup> zur fabrikmäßigen Darstellung von Natron- und Kalilösungen, von welcher nach Höbling<sup>2)</sup> „die Details streng geheim gehalten werden,“ hat uns nach mehreren Versuchen<sup>3)</sup> schließlich zur Konstruktion folgender Vorrichtung ver-

22) Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, S. 86f.

23) Dasselbst S. 156.

24) Dasselbst S. 94.

25) Dasselbst S. 43.

1) Siehe z. B.: Kershaw, Die elektrotechnische und elektrometallurgische Industrie Großbritanniens. Halle a. S., Wilhelm Knapp, 1907. S. 24, 25, 30–36, 160–171.

2) Die Fabrikation der Bleichmaterialien, Berlin, Julius Springer, 1902, S. 94–102.

3) Chem. Weckblad 1909, Nr. 9.

17) Vgl. diese Z. 12, 27 (1899).

18) Vgl. diese Z. 15, 129 (1902).

19) Die Chemie der austrocknenden Öle, S. 100.

20) Berl. Berichte 42, 4811 (1909).

21) Chem. Revue 1897, 286.