

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 Gesamtvolume 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 Dandervoor<sup>18)</sup> haben auch in den petroätherlöslichen Säuren eines geblasenen Rübels mehr Sauerstoff gefunden als in den ursprünglichen Rübelfettsäuren, 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 Ketoxyäuren 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 Peroxyäuren werden sich, wenn auch sehr langsam, zu Ketoxyäuren 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 Benzoylsperoxyd die Autoxydation des Leinöls wesentlich beschleunigen. Andererseits findet aber Prileschaje w<sup>20)</sup>, daß ungesättigte Verbindungen bei der Behandlung mit Benzoylsperoxyd 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. Wasserstoffsperoxyd angenommen. Nun trocknen aber die Firnisse an trockener Luft rascher als an feuchter und ferner hat Genthe<sup>1</sup>) gezeigt, daß das Wasserstoffsperoxyd 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 Pseudosondern 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-Kellner'sche Methode<sup>1</sup>) zur fabrikmäßigen Darstellung von Natrion- und Kalilösungen, von welcher nach Hölling<sup>2)</sup>, „die Details streng geheim gehalten werden“, hat uns nach mehreren Versuchen<sup>3)</sup> schließlich zur Konstruktion folgender Vorrichtung ver-

<sup>22)</sup> Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, S. 86f.

<sup>23)</sup> Dasselbst S. 156.

<sup>24)</sup> Dasselbst S. 94.

<sup>25)</sup> Dasselbst S. 43.

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

<sup>2)</sup> Die Fabrikation der Bleichmaterialien, Berlin, Julius Springer, 1902, S. 94—102.

<sup>3)</sup> Chem. Weekblad 1909, Nr. 9.

<sup>17)</sup> Vgl. diese Z. 12, 27 (1899).

<sup>18)</sup> Vgl. diese Z. 15, 129 (1902).

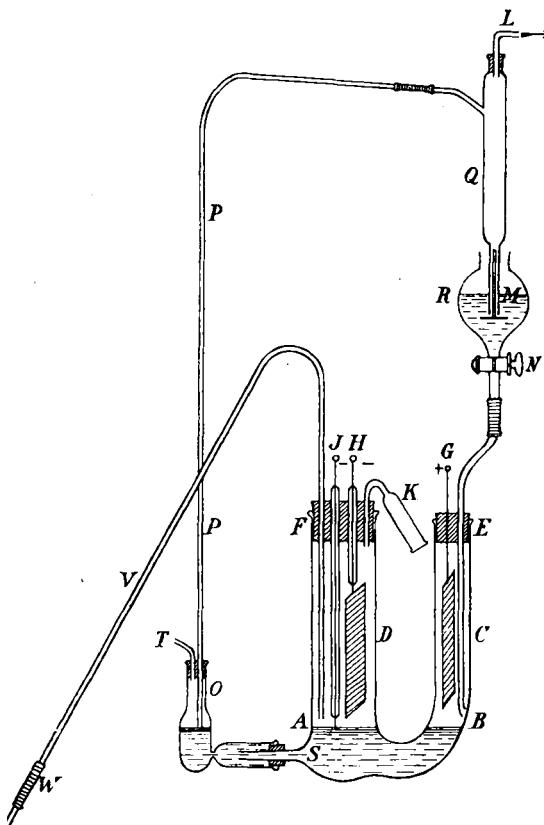
<sup>19)</sup> Die Chemie der austrocknenden Öle, S. 100.

<sup>20)</sup> Berl. Berichte 42, 4811 (1909).

<sup>21)</sup> Chem. Revue 1897, 286.

anlaßt, welche uns für die Bereitung von vollkommen carbonatfreien konz. Laugen im Laboratorium gute Dienste geleistet hat.

Ein U-förmiges Rohr wird bis AB mit Quecksilber gefüllt. In den Schenkel C wird technische Kalilauge oder Natronlauge gegossen, in den anderen (D) ausgekochtes destilliertes Wasser. E und F sind Kautschukpropfen. E ist nicht festgeschlossen, damit der entwickelte Sauerstoff entweichen kann. G und H sind Elektroden aus Platinblech. Die Kathode H ist teilweise dem Quecksilberspiegel parallel gebogen (hier nicht gezeichnet). J ist ein Platindraht, der größtenteils von einem Glasröhrchen umhüllt ist und in das Quecksilber reicht. K ist ein Natronalkalkröhrenchen. V ist ein Heber (mit Klemme bei W), mittels welcher die bereitete



Lauge abgezogen und destilliertes Wasser zugeführt werden kann.

Die übrige Apparatur dient zur Zirkulation des Quecksilbers.

L ist verbunden mit einer WasserstrahlLuftpumpe (mit Sicherheitsflasche), M ist ein Ventil, das aus einem Glässtäbchen mit kleiner Kautschuckscheibe besteht. Der Hahn N dient zur Regulierung des langsamem Quecksilberstromes.

Steigt das Quecksilberniveau in O ein wenig, so werden Quecksilbertröpfchen durch das Rohr P aufgesogen. Diese fallen in Q. Überschreitet das Gewicht des Quecksilbers eine gewisse Grenze, so öffnet sich das Ventil, und Quecksilber fließt in den Scheidetrichter R, aus welchem es langsam nach B fließt.

Röhrchen S (in der Nähe von A) ist am Ende verengt (hier nicht gezeichnet), damit dem sonst

eintretenden Schaukeln des Quecksilbers vorgebeugt wird.

Röhrchen T ist verbunden mit einem Trocken-turm (nicht gezeichnet), in welchem unten ein wenig Wasser und oben Natronkalk sich befinden. Auf diese Weise wird Carbonatbildung im Rohr P (durch welches mit dem Quecksilber auch ein wenig nicht zersetzes Amalgam geht) vorgebeugt. Falls Natriumhydroxyd bereitet wird, würde diese Carbonatbildung zu einer Verstopfung Veranlassung geben. Zu Beginn des Versuches zirkuliert das Quecksilber noch nicht. Man gebraucht dann den Platindraht J als Kathode, während G Anode ist. Hat sich eine genügende Menge Amalgam gebildet, so wird H als Kathode benutzt (G bleibt Anode), während jetzt zwischen J und dem negativen Pole der gebrauchten Batterie ein veränderlicher Widerstand eingeschaltet wird. Dieser Widerstand wird so groß gewählt, daß der Strom, welcher durch J fließt, nur ein paar Zehntel Ampère ist. Die Bildung von Quecksilberoxydul<sup>4)</sup> wird auf diese Weise vollständig verhindert.

Leiden, Anorg. chem. Laboratorium der Universität, Febr. 1910.

## Der isländische Doppelspat und Natronalsalpeter.

Zwischen der isländischen Regierung und einer dänischen Firma bestand bis zum Jahre 1908 ein Pachtvertrag, nach welchem der Firma die Ausbeutung von zwei Kalkspatgruben auf Island gegen entsprechende Gebühr überlassen war. Nun ist gerade der in Island zutage geförderte Doppelspat dasjenige Mineral, das bei vielen mechanischen und chemischen Prozessen bevorzugt wird, da dessen optische Eigenschaften ihn zu Polarisationsvorrichtungen fast unentbehrlich machen. Die betreffende Gesellschaft nun, welche den Grubenbetrieb in Island pachtweise übernommen hatte, trieb gewissermaßen Raubbau, indem sie ohne Wahl das gewonnene Material zu Gelde machte und sich natürlich ganz gut dabei stand. Es wurde aber, wie schon erwähnt, nicht die geringste Rücksicht auf die Auswahl und Güte des gewonnenen Produktes genommen, sondern alles in Bausch und Bogen wahllos zu den bestimmten Preisen verkauft, so daß die Käufer mitunter wertvollste Mengen erhielten, die sie zu horrenden Preisen an die Feinmechanik absetzen konnten.

Es kam schließlich so weit, daß man mehr oder minder die Feinmechanik als abhängig von den isländischen Kalkspatgruben betrachten mußte und darauf sann, wie Abhilfe zu schaffen wäre.

Es wurden nun verschiedene Wege eingeschlagen, die aber bis jetzt zu einem zufriedenstellenden Resultate nicht geführt haben, obwohl der Bezug des notwendigen isländischen Doppelspates sich immer schwieriger gestaltete.

Der eine Weg wurde bereits vor über zwanzig Jahren beschritten, indem von den interessierten deutschen Kreisen, besonders von der Deutschen Gesellschaft für Mechanik und Optik, der Reichs-

<sup>4)</sup> Hölbling, ebend. S. 95, 96, 102.