

Ueber das Leinöl, seine physikalischen und chemischen Eigenschaften und seine Oxydationsproducte;

von Dr. F. Sacc.

Das Leinöl, dessen ich mich bei meinen Versuchen bedient habe, war aus dem Samen des verflorbenen Jahres kalt ausgepresst worden. Es besaß eine schöne, lebhaft gelbe Farbe und war etwas dicker als das gewöhnliche Leinöl. Sein Geschmack war fade, aber sehr schwach.

Das Leinöl gesteht nicht, selbst nicht bei sehr starker Kälte. Es ist löslich in Alkohol, noch mehr in Aether, unlöslich in Wasser und leichter als dieses.

Es verseift sich sehr leicht mit den Alkalien, mit den alkalischen Erden und mit Bleioxyd.

Bei der Destillation in geschlossenen Gefäßen liefert es, ohne in's Sieden zu gerathen, eine reichliche Menge weißer Dämpfe, welche sich in dem Halse der Retorte zu einer klaren, farblosen, öartigen Flüssigkeit condensiren, deren Geruch an frisches Brod erinnert. Die Entwicklung dieser Dämpfe hört plötzlich auf, das Oel geräth in's Sieden, es bläht sich heftig auf, an seiner Oberfläche bildet sich ein Häutchen, welches platzt; von diesem Augenblicke an gehen stets brauner gefärbte Producte über, bis sich das Oel in eine gelatinöse caoutschukartige Masse verwandelt hat. Alle diese bemerkenswerthen Producte werden den Gegenstand einer anderen Abhandlung ausmachen.

Behandelt man Leinöl mit salpetriger Säure, so wird es roth und zähe, aber es bildet sich keine Spur von Elaidin.

Durch Einleiten eines Stromes schwefliger Säure wird seine gelbe Farbe heller. Es setzen sich einige leichte Flocken ab, welche nichts anderes als Gyps sind, herrührend von dem Kalke, den das Oel stets in großer Menge suspendirt enthält.

Es war mir, auch bei Anwendung aller Vorsichtsmafsregeln, welche Hr. Fremy in seiner Abhandlung über die Producte der Einwirkung der Schwefelsäure auf die fetten Körper angegeben hat, niemals möglich, beim Vermischen von Leinöl mit concentrirter Schwefelsäure den Anfang einer Zersetzung zu vermeiden. Die Schwefelsäure coagulirt zuerst alles Oel, mit dem sie in unmittelbare Berührung kommt. Die Mischung nimmt eine Purpurfarbe an, welche in Violett übergeht und sobald die Masse ganz schwarz geworden ist, entwickeln sich reichliche Mengen von schwefliger Säure und Ameisensäure. Sobald die heftige Action nachgelassen hat, erhält man eine schwarze, zähe Masse, welche sich in lange Fäden ziehen läfst, welche Eigenschaften sie auch nach dem Kochen mit Wasser beibehält. Sie ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in Alkohol, aus welchem sie sich bei dem Abdampfen unverändert wieder ausscheidet. Die Alkalien verwandeln sie mit Leichtigkeit in eine schöne, gelatinöse, lichtgelbe Seife.

Beim Verseifen mit Natron liefert das Leinöl eine schöne Seife von gelber Farbe und eigenthümlichem, faden Geruch. Zersetzt man diese Seife mit Chlorwasserstoffsäure, so scheiden sich fette Säuren in sehr beträchtlicher Menge ab, welche sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit in Gestalt eines gelben Oeles sammeln, das sich bald mit langen glänzenden, verflochtenen Nadeln erfüllt, welche, wie wir weiter unten noch ausführlicher darthun werden, nichts anderes als reine Margarinsäure sind. Die flüssige Säure, in welcher die Margarinsäurenadeln schwimmen, ist Oelsäure; man trennt sie von der Margarinsäure durch Filtration bei möglichst grofser Kälte. Ohne diese Vorsicht erleidet man einen außerordentlichen Verlust an dieser Säure.

Bei gelinder Wärme mit Wasser und Bleioxyd behandelt, liefert das Leinöl eine schöne hellgraue, schmierige Seife und eine grofse Menge Glycerin. Schüttelt man die Seife mit Aether,

so löst sich alles ölsaure Bleioxyd auf; was zurückbleibt, ist unreines, margarinsaures Bleioxyd.

Die ätherische Lösung des ölsauren Bleioxyds verharzt sich rasch mit dem Verdampfen des Aethers; es fällt ein weißes, basisches Salz zu Boden, über welchem sich ein saures, gelatinöses, durchsichtiges Salz von rothbrauner Farbe befindet, dessen Geruch an das Oel erinnert. Diese freiwillige Zersetzung des ölsauren Bleioxyds nöthigt bei der Analyse ganz besondere Vorsichtsmaßregeln zu gebrauchen. Die Analyse liefert übrigens niemals Resultate, welche vollkommen unter einander stimmen, welches offenbar von der geringen Homogenität der Masse herrührt, in welcher Salze von sehr verschiedener Zusammensetzung auf sehr ungleiche Weise vertheilt seyn müssen. Man trocknet am besten niemals mehr von der Lösung des Bleisatzes ein auf einmal, als zu einer vollständigen Analyse nöthig ist. Auf diese Weise erhält man Zahlen, welche unter einander stimmen und sich wahrscheinlich auch der Wahrheit, so viel als möglich, nähern.

Läßt man ölsaures Bleioxyd in dünnen Schichten auf Holz eintrocknen, so bildet es keinen firnifsartigen Ueberzug, sondern löst sich, ähnlich wie Gummi, in Schuppen ab, weil ihm das Princip fehlt, welchem der Leinölfirnifs seine Haltbarkeit verdankt. Dieses Princip ist die Margarinsäure, welche vermöge ihrer Fettigkeit den Leinölfirnissen die charakteristische Geschmeidigkeit erhält.

Wenn man das ölsaure Bleioxyd in der Wärme mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, die erhaltene Säure mit heißem Wasser auswascht und in Aether aufnimmt, den man so schnell als möglich wieder verdunstet, so erhält man eine orangegeleb gefärbte Oelsäure, welche viel weniger flüssig ist als die gewöhnliche, und 1 Aeq. Sauerstoff mehr enthält.

Es ist jedoch vortheilhafter, das Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoffsäure zu zersetzen, die Säure in Aether aufzunehmen und denselben so schnell als möglich zu verdampfen. Auf diese

Weise erhält man eine sehr flüssige, hellgelbe, geruchlose Oelsäure, welche alle Eigenschaften der gewöhnlichen Oelsäure besitzt und bei der Analyse folgende Resultate gab:

- I. 0,3044 Grm. Oelsäure gaben 0,8310 Grm. Kohlensäure und 0,2928 Grm. Wasser.
 II. 0,2676 Grm. Oelsäure gaben 0,7315 Grm. Kohlensäure und 0,2577 Grm. Wasser.

	I.		II.		Mittel
Kohle *)	75,459	—	75,560	—	75,509
Wasserstoff	10,643	—	10,650	—	10,646
Sauerstoff	13,898	—	13,790	—	13,844
	100,000	—	100,000	—	99,999.

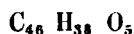
Diese Zahlen führen mit Zugrundelegung des aus dem Bleisalze = 4425,7 gefundenen Atomgewichtes zu der Formel:



welcher folgende Procente entsprechen:

Kohle	76,03
Wasserstoff	10,74
Sauerstoff	13,23
	<u>100,00.</u>

Die eben angegebene Formel drückt das Hydrat der Oelsäure aus; die Zusammensetzung der wasserfreien Oelsäure ist:



und unterscheidet sich von der von Hrn. Varrentrapp **) für die aus andern fetten Körpern erhaltene Oelsäure aufgestellten Formel:



durch 2 Aeq. Kohle und 1 Aeq. Sauerstoff, welche sie mehr und 1 Aeq. Wasserstoff, welches sie weniger enthält. Da jedoch Hr. Varrentrapp seine Resultate nach dem alten Kohlenstoffatomgewichte berechnet hat, so reducirt sich die Differenz in

*) C = 75, H = 12,5.

**) Diese Annal. Bd. XXXV S. 196.

der Anzahl der Kohleäquivalent auf 1 Äquivalent. Diese Differenz, sowie der Sauerstoffüberschuß und die geringere Anzahl der Wasserstoffäquivalente reichen jedoch hin, um die Oelsäure des Leinöls als einen neuen, von der Oelsäure anderer Fette verschiedenen Körper zu charakterisiren, so daß die Analyse in diesem Falle bestätigte, was die Praxis schon lange hatte vorausschauen lassen.

Der in Aether unlösliche oder wenigstens schwer lösliche Theil der Bleiseife besteht aus einem halbfesten Gemenge von margarinsaurem und etwas basisch ölsaurem Bleioxyd. Man zersetzt dieses Gemenge in der Wärme mittelst Chlorwasserstoffsäure; beim Erkalten der Flüssigkeit erstarrt auf ihrer Oberfläche eine geruchlose Substanz von glänzendem, krystallinischem Bruch, welche Margarinsäure ist, verunreinigt mit Spuren von anhängender Oelsäure. Man löst sie wiederholt in Alkohol, in welchem sie in dem Maße weniger löslich ist, als sie reiner wird, und erhält sie endlich in kleinen, völlig farblosen Krystallen, welche sich Anfangs sternförmig um ein gemeinschaftliches Centrum vereinigen, sich dann aber zu blumenkohlartigen Massen vereinigen, an welchen sich keine krystallinische Textur mehr erkennen läßt. Im Wasserbade geschmolzen, stellt diese Säure eine schön weiße, perlmutterglänzende, sehr brüchige Masse dar, deren Inneres aus großen, schönen Krystalllamellen besteht.

Das margarinsaure Natron krystallisirt aus einer siedenden Lösung, welche überschüssigen Alkohol enthält, beim Abkühlen in sehr schönen kleinen, seideglänzenden, sternförmig vereinigten Nadeln. Wenn nicht genug Alkohol vorhanden ist, um die ganze Menge des Salzes aufzulösen, so schlägt sich ein Theil desselben beim Abkühlen in Gestalt einer homogenen, gelatinösen, opalisirenden Masse nieder, welche sich, sobald man sie mit einer hinreichenden Menge Alkohol schüttelt, in einen Brei von Krystallen verwandelt.

Das margarinsaure Silberoxyd, dargestellt durch Fällung

einer Auflösung von margarinsaurem Natron in absolutem Alkohol mit einem Ueberschufs von Silbernitrat, schlägt sich in Gestalt einer opalisirenden, sehr voluminösen Gallerte nieder, welche zwischen Fließpapier ausgepresst und dann im Wasserbade getrocknet, sich in eine feste Masse von weißer Farbe mit einem Stich in's Rosenrothe verwandelt; beim Erhitzen in einem Tiegel schmilzt sie zuerst, alsdann wird sie zersetzt; es entwickelt sich eine reichliche Menge von Dämpfen, welche sich zu einem dunkelbraunen Liquidum verdichten, während metallisches Silber zurückbleibt. Auf diese Weise wurde das Atomgewicht der wasserfreien Margarinsäure im Mittel zu 3354,70 gefunden.

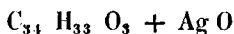
Die Analyse des Silbersalzes ergab folgende Resultate:

0,3978 Grm. Substanz gaben 0,7900 Grm. Kohlensäure, 0,3100 Grm. Wasser und 0,1183 Grm. Silberoxyd.

In 100 Theilen:

Kohle	54,14
Wasserstoff	8,64
Sauerstoff	7,84
Silberoxyd	29,38
	<hr/>
	100,00,

welche Zahlen der Formel:



entsprechen. Diefs ist aber die Zusammensetzung des margarinsauren Silberoxyds.

Das reine Säurehydrat schmilzt genau bei 60°. Die Analyse lieferte folgende Resultate:

0,1652 Grm. Substanz gaben 0,4591 Grm. Kohlensäure und 0,1838 Grm. Wasser.

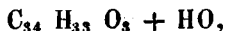
In Procenten:

Kohle	75,78
Wasserstoff	12,46
Sauerstoff	11,76
	<hr/>
	100,00.

Diesen Zahlen entspricht die Formel:



oder vielmehr



welches auch die des gewöhnlichen Margarinsäurehydrates ist.

Die Identität der Margarinsäure aus dem Leinöl, mit der aus andern fetten Körpern erhaltenen, schon hinlänglich bewiesen durch die Analyse, wird über jeden Zweifel erhoben durch die Untersuchung der durch die Einwirkung der Salpetersäure gebildeten Oxydationsproducte, auf welche wir sogleich zurückkommen werden.

Eine leichte Methode, die Margarinsäure aus dem Leinöl darzustellen, besteht darin, das Oel mit Kalilauge zu verseifen; man erhält eine weiche, hellgelbe Seife, welche nach dem Ausscheiden mit Kochsalz eine schöne, feste Natronseife liefert, die einen schwachen, aber eigenthümlichen Geruch besitzt. Man läßt sie abtropfen, vertheilt sie halb trocken, so viel wie möglich, und bringt sie in dünnen Schichten an einen luftigen Ort von gelinder Temperatur. Die Seife, welche einen Ueberschuß von Alkali enthält, absorbirt mit Begierde Sauerstoff aus der Luft, wird gelb und trocken. Nach Verlauf von zwei oder drei Wochen wirft man sie in einen Ueberschuß mit Wasser verdünnter siedender Kalilauge. Sie löst sich alsbald auf und die Flüssigkeit nimmt dabei eine so dunkelbraunrothe Farbe an, daß sie schwarz erscheint. Man scheidet die Seife nunmehr durch Kochsalz, wobei der größte Theil der färbenden Materien in der Mutterlauge bleibt. Es genügt, die Seife zwei- bis dreimal auf die angegebene Weise zu behandeln, um sie beinahe weiß zu erhalten. Man zersetzt sie nun mittelst Chlorwasserstoffsäure; auf der Oberfläche der erkalteten Flüssigkeit sammelt sich die Margarinsäure, welche man durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol reinigt.

Gießt man einen Ueberschuß von Chlorwasserstoffsäure in die rothen alkalischen Mutterlaugen, aus welchen das margarinsäure-

saure Salz abgeschieden worden ist, so erhält man ein braunes, schmieriges Harz, identisch mit demjenigen, welches sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Oelsäure bildet; es kann nur ein Oxydationsproduct dieser Säure seyn; denn wir sehen sie bei der Entstehung dieses Harzes, welches den Uebergang zur Korksäure bildet, vollständig verschwinden.

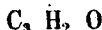
Das Glycerin, welches man in großer Menge aus dem Leinöl erhält, besitzt dieselben Eigenschaften, welche dem aus andern fetten Körpern dargestellten angehören.

Constitution des Leinöls.

Meine Versuche haben also die Gegenwart von Margarinsäure, Oelsäure und Glycerin in dem Leinöl dargethan. Was insbesondere die letztere Substanz anbelangt, so hat Hr. Prof. Liebig die Formel:



für dieselbe aufgestellt, indem er die Verbindung



als das Radical derselben betrachtet. Meine Versuche führen auch zu dieser Formel, als der einzig wahren. In dem Folgenden ist daher immer diese Formel zu Grunde gelegt.

Bei der Analyse des rohen Leinöls wurden folgende Resultate erhalten:

- I. 0,2871 Grm. Substanz gaben 0,8218 Grm. Kohlensäure und 0,2805 Grm. Wasser.
- II. 0,2604 Grm. Substanz gaben 0,7462 Grm. Kohlensäure und 0,2601 Grm. Wasser.

In Procenten :

	I.	—	II.	—	Mittel
Kohle	78,05	—	78,18	—	78,11
Wasserstoff	10,83	—	11,09	—	10,96
Sauerstoff	11,12	—	10,73	—	10,92
	100,00	—	100,00	—	99,99.

Aus diesen Zahlen läßt sich für das Leinöl die Formel:



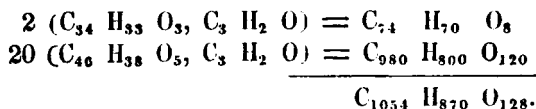
ableiten, welche folgende Zusammensetzung in 100 Thl. verlangt:

Kohle	77,92
Wasserstoff	10,58
Sauerstoff	11,50
	<hr/>
	100,00.

Wenn man 2 Aeq. margarinsaures und 20 Aeq. ölsaures Acrolein addirt, indem man, wie bemerkt, für letzteres die Zusammensetzung:



zu Grunde legt, so erhält man folgende Formel:



Diese Formel repräsentirt 1 At. Leinöl + 20 At. Sauerstoff. Der Sauerstoffüberschuß kann nur von der großen Begierde herrühren, mit welcher die Oelsäure dieses Element absorhirt und welche so groß ist, daß, in offenen Flaschen stehen gelassen, ihre Oberfläche sich schon nach wenigen Stunden verharzt. Zieht man diesen Umstand in Betracht, so wird es nicht unwahrscheinlich, daß die Oelsäure in dem Leinöl mit der Formel:



existirt, welche in diesem Fall der wahre Ausdruck für die wasserfreie Säure seyn würde.

Wenn die entwickelte Formel auf's genaueste die Zusammensetzung des Leinöls ausdrückt, welches ich bei meinen Versuchen anwandte, so darf man nicht vergessen, daß sie für altes oder heiß ausgepresstes Leinöl sich gewiß modificiren wird.

Oxydationsproducte des Leinöls.

Die schönen Arbeiten der Herren Laurent und Bromeis veranlaßten mich, auch die Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf Leinöl einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

Man mischt 1 Theil Leinöl mit 2 Theilen gewöhnlicher Salpetersäure des Handels, der man ihr vierfaches Volumen Wasser zugesetzt hat, in einer Porcellanschale, welche wenigstens die doppelte Menge der Mischung faßt. Beim gelinden Erwärmen über einem mäßigen Kohlenfeuer nimmt die Mischung eine schöne rothe Farbe an; bei längerer Einwirkung geräth dieselbe in ein leichtes Aufwallen, die Gasblasen platzen an der Oberfläche des Oels, ohne sie zu heben; es entwickeln sich keine Dämpfe von salpetriger Säure. Nunmehr fängt das rothe Oel an aufzuschwellen und ohne seine Farbe zu verändern, verwandelt es sich plötzlich, unter reichlicher Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe, in eine Masse von membranartiger Consistenz, sehr zähe, elastisch, von seideartigem Ansehen, und durchsetzt von großen, mit salpetriger Säure erfüllten Zellen. Diese Substanz erhebt sich kuppelförmig über die Salpetersäure, und würde sich ihrer Wirkung vollständig entziehen, wenn man sie nicht in kleine Stücke zerrisse und mit derselben wieder in Contact brächte. Nach und nach wird sie gelb, indem sie eine schmierige, harzartige Beschaffenheit annimmt. Trotz dieser Veränderung fährt das Oel fort sich aufzublähen, so lange die Oxydation dauert.

Beim Erkalten erhärtet die schmierige Masse zu einem hellgelben Harze, in welchem man einige krystallinische Schuppen bemerkt. Aus der Flüssigkeit, welche über demselben steht, krystallisiren in größer Menge Oxalsäure und Korksäure heraus. Schmilzt man das Harz, um es zu reinigen, wiederholt mit Wasser und löst es dann in siedendem Alkohol, so krystallisirt nach dem Abkühlen Margarinsäure in (zu der angewandten Menge) verhältnißmäßig geringer Quantität. Die schmierig orangegelbe Masse, welche in Auflösung bleibt, ist veränderte Oelsäure. Ich werde auf ihre Zusammensetzung zurückkommen, wenn ich von den Oxydationsproducten der Oelsäure sprechen werde, ich begnüge mich hier noch zu bemerken, daß sie leicht erkennbar ist an der tiefrothen Färbung, welche sie in Berührung mit

kaustischen Alkalien annimmt. Verseift und aus der Seife durch Chlorwasserstoffsäure wieder abgeschieden, stellt sie ein halbfüssiges, klebriges, braunrothes Harz dar, dessen charakteristische Farbe mit Leichtigkeit den Augenblick erkennen läßt, in welchem die aus Leinöl erhaltenen Oxydationsproducte rein sind; als solche lassen sie sich nämlich erst dann betrachten, wenn sie sich mit den kaustischen Alkalien nicht mehr färben, obgleich die Hartnäckigkeit, mit welcher sie von der gedachten Verbindung begleitet werden, es schwierig macht, diesen Moment abzuwarten.

Die Verbindung, welche sich bei der Verseifung des rohen Harzes bildet, enthält eine so enorme Quantität Wasser, dafs es unmöglich ist, sie wie alle anderen Seifen mit Hülfe des Kochsalzes aus ihrer Mutterlauge abzuscheiden. Will man sie entfernen, so gewahrt man, dafs sich, welches auch die Quantität des angewendeten Wassers sey, Alles in eine mehr oder weniger dichte gelatinöse Masse verwandelt hat; es bleibt nichts übrig, als sie zwischen Papier auszupressen. Sie ist sehr löslich im Wasser sowohl als im Alkohol. Wird sie in der Wärme mittelst einer Säure zersetzt, so steigt auf die Oberfläche der Flüssigkeit ein dunkelbraunes Harz, welches in Wasser zum Theil sehr löslich ist; es ist halb fest und hat ein etwas krystallinisches Ansehen, was von der Margarinsäure herrührt, welche darin enthalten ist. Sie fühlt sich eben so sehr wie ein Fett, als wie ein Harz an und färbt alle Gegenstände, welche damit in Berührung kommen, dunkelbraun.

Beim Kochen mit Wasser bläht sich das rohe Harz beträchtlich auf und läßt eine grofse Menge stechender Dämpfe entweichen, welche etwas an Pfeffermünze erinnern und welche sich während der ganzen Dauer der Oxydation des Leinöls bilden. Bald hört jedoch das Aufbrausen auf und, einmal kalt geworden, hat die Masse ganz das Ansehen der braunen Substanz, welche man, wie bemerkt wurde, durch Zersetzung der Seife

erhält. Dieses Harz besitzt die bemerkenswerthe Eigenschaft, sich in zwei Theile zu scheiden, wenn man es mit Wasser zum Sieden erhitzt; die eine steigt auf die Oberfläche, während die andere zu Boden sinkt; diese Trennung wird wahrscheinlich ganz einfach durch die Gegenwart der Margarinsäure veranlaßt, welche in dem auf der Oberfläche schwimmenden Antheil in größerer Menge enthalten ist, als in dem untersinkenden. Es löst sich auch zum Theil in Wasser auf, welchem es selbst in der Kälte eine goldgelbe Farbe ertheilt. Diese Auflösung hinterläßt bei dem Abdampfen das Harz mit allen Eigenschaften, welche ich erwähnt habe.

Ich komme jetzt auf die Oxydation des rohen Oeles zurück. Nachdem sich die zähe und membranartige Masse verharzt hat, vermindert sich die Heftigkeit des Aufsiegens und es wird nunmehr nöthig, concentrirte Salpetersäure anzuwenden, welche man von Zeit zu Zeit erneut, um die Säuren, welche sie bereits enthält, nicht weiter zu zersetzen und die Oxydation des Restes zu beschleunigen. Endlich tritt ein Zeitpunkt ein, in welchem sich das Harz plötzlich in eine ölartige Masse verwandelt, die auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt und mit einer Menge kleiner Blasen bedeckt ist, welche allmähig beinah vollständig verschwinden. Man läßt nunmehr erkalten, die Flüssigkeit enthält Korksäure und Pimelinsäure, auf ihrer Oberfläche schwimmt eine hellgelbe Substanz von sehr krystallinischem Bruch. Man schmilzt sie auf dem Wasserbade mit Salpetersäure, bis sie fast weiß geworden, was der Fall ist, wenn die Oelsäure, welche sie mit Hartnäckigkeit zurückhält, beinah vollständig zerstört ist. Man entfernt nunmehr durch Schmelzen mit Wasser die anhängende Salpetersäure und löst sie in siedendem Alkohol, aus welchem sie sich beim Abkühlen vollkommen weiß ausscheidet. Diese Substanz krystallisirt aus Alkohol in kleinen perlmutterglänzenden Sternen, welche sich jedoch bald in große, blumenkohlartige Massen verwandeln. Auf

einem Filter gesammelt und im Wasserbade geschmolzen, stellt sie nach dem Erkalten eine wachsartig glänzende, im Innern aus grossen seideglänzenden Krystallblättern bestehende Masse dar. Die Analyse hat dargethan, dafs dieser Körper identisch ist mit der Margarinsäure, welche man durch Verseifung des Leinöls erhält; wie diese, zieht er sich heftig zusammen, wenn er aus dem flüssigen in den festen und krystallisirten Zustand übergeht. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,3712 Grm. Substanz gaben 1,0312 Grm. Kohlensäure und 0,4207 Grm. Wasser.

II. 0,3158 Grm. Substanz gaben 0,8764 Grm. Kohlensäure und 0,3584 Grm. Wasser.

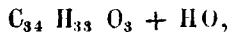
Eine dritte Analyse wurde mit der Säure angestellt, nachdem sie zuvor verseift und aus der Seife wieder abgeschieden, gewaschen und getrocknet worden war.

III. 0,2860 Grm. Substanz gaben 0,7906 Grm. Kohlensäure und 0,3235 Grm. Wasser.

Diesen Analysen entsprechen folgende Procente:

	I.	II.	III.	Mittel
Kohle	75,75	75,64	75,38	75,59
Wasserstoff	12,58	12,60	12,55	12,58
Sauerstoff	11,67	11,76	12,07	11,83
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diese Analysen auf verschiedenen Wegen dargestellter Substanzen stimmen untereinander überein, sie führen sämmtlich zu der Formel:



welche die Zusammensetzung der Margarinsäure aus andern fetten Körpern ausdrückt. Die Identität der Margarinsäure des Leinöls mit der gewöhnlichen Margarinsäure, darf demnach als eine wohlconstatirte Thatsache angesehen werden.

Es bleibt mir nunmehr noch übrig, die Oxydationsproducte des ölsauren Acroléins zu beschreiben. Unter diesen tritt zu-

erst Oxalsäure auf, welche jedoch immer von Korksäure begleitet ist; ihre Menge ist jedoch so gering, daß man annehmen kann, daß sich zuerst der basische Theil des Leinöls, das Acrolein, oxydirt. Die Oxalsäure braucht man nur an Kalk zu binden, um sie von der Korksäure zu scheiden.

Wenn man nach der ersten Einwirkung die mit Oxalsäure gesättigten salpetersauren Mutterlaugen abgießt und die Oxydation von Neuem mit concentrirter Salpetersäure beginnt, so erhält man eine enorme Quantität von Korksäure. Man muß sie mit der Mutterlauge alle vier bis fünf Stunden abnehmen, wenn man nicht viel verlieren will, denn bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure wird sie sehr bald angegriffen und verwandelt sich in ein sehr flüchtiges Oel, das man an seinem Geruch nach Buttersäure erkennt.

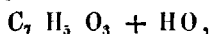
Auf diese Weise erhalten, ist die Korksäure gelb und verunreinigt durch das Harz, welches alle Oxydationsproducte des Leinöls begleitet. Man krystallisirt sie drei- bis viermal aus Wasser um, damit die Salpetersäure so viel als möglich entfernt werde. Alsdann trocknet man sie zwischen Fließpapier, schmilzt sie bei gelinder Wärme und destillirt sie so rasch als möglich; auf diese Weise bleibt nur wenig Kohle in der Retorte zurück. Das Product der Destillation, welches durch eine schwarze, harzartige Materie verunreinigt ist, deren Geruch an Aceton erinnert, wird in siedendem Wasser gelöst, mit Thierkohle behandelt, welche man mit Chlorwasserstoffsäure ausgewaschen hat und filtrirt. Aus der ablaufenden Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten die Korksäure in kleinen Nadeln, welche sich zu blumenkohlformigen Massen vereinigen. Die Analyse der Säure selbst, sowie ihres Silbersalzes, bestätigt die Formel:

$C_8 H_6 O_3 + HO$ für das Korksäurehydrat, und

$C_8 H_6 O_3 + Ag O$ für das Silbersalz.

Die geschmolzene Säure krystallisirt beim Erstarren in langen, seideglänzenden Nadeln.

Wenn man die salpetersäurehaltige Mutterlauge der Korksäure abdampft, so erhält man zuerst noch eine neue Quantität dieser Säure, alsdann krystallisirt eine Säure in großen Körnern oder harten, gelblichen Tafeln, welche durch Destillation gereinigt wurde. Die Analyse dieser Säure führte zu der Formel:



welche nach Hrn. Laurent*) der Ausdruck für die Pimelinsäure ist. Die Analyse der Säure wurde durch die des Silbersalzes bestätigt.

Die Oxydationsproducte des rohen Leinöls sind mithin Margarinsäure, Oxalsäure, Korksäure, Pimelinsäure und ein flüchtiger, nach Buttersäure riechender, fetter Körper, welcher sich in dem Maafs entwickelt, als die Korksäure durch die concentrirte Salpetersäure zersetzt wird.

Suchen wir nun, welchen Bestandtheilen des rohen Leinöls diese verschiedenen Oxydationsproducte angehören.

Die Margarinsäure existirt fertiggebildet in dem Oele. Durch die Einwirkung der Alkalien und der Salpetersäure wird sie von dem mit ihr verbundenen Acrolein getrennt.

Die Oxalsäure entsteht aus dem Acrolein; schon seit langer Zeit weifs man, dafs diese Säure durch die Oxydation des Glycerins erhalten wird.

Die Korksäure verdankt ihre Entstehung der Oxydation der Oelsäure. Behandelt man reine Oelsäure mit Salpetersäure, so verharzt sie sich unter gewaltigem Aufblähen; die Mutterlauge enthält Korksäure. Das schmierige Harz, welches sich dabei bildet, besitzt eine schöne citronengelbe Farbe; wiederholt mit Wasser geschmolzen, um die Salpetersäure zu entfernen und dann im Wasserbade abgedampft, bis sein Gewicht constant geworden ist, wird es dunkelbraun und verbreitet einen aromatischen Geruch.

*) Diese Annal. Bd. XXVIII S. 261.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

0,7140 Grm. Substanz gaben 1,5443 Grm. Kohlensäure und
0,5103 Grm. Wasser.

In Procenten:

Kohle	58,97
Wasserstoff	7,94
Sauerstoff	33,09
	<hr/>
	100,00.

Die zu dieser Analyse angewendete Substanz war jedoch nicht vollkommen rein, sie enthielt noch Spuren von Salpetersäure. Dieselbe Substanz wurde mit Kali verseift, mit Chlorwasserstoffsäure wieder ausgeschieden, wohl ausgewaschen und im Wasserbade getrocknet.

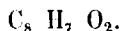
Die Analyse lieferte nunmehr folgendes Resultat:

0,4282 Grm. Substanz gaben 1,0223 Grm. Kohlensäure und
0,3548 Grm. Wasser.

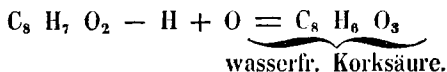
In Procenten:

Kohle	65,10
Wasserstoff	9,20
Sauerstoff	25,70
	<hr/>
	100,00.

entsprechend der Formel:



Ein Blick reicht hin, um zu sehen, daß dieser Ausdruck der Formel der wasserfreien Korksäure entspricht, in welcher 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Wasserstoff vertreten ist.



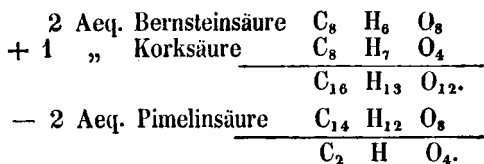
Es ist bemerkenswerth, mit welcher außerordentlicher Hartnäckigkeit diese Substanz dem Angriff der Salpetersäure widersteht; man möchte fast sagen, daß sie sich mit ihr verbindet.

Nichtsdestoweniger verwandelt sie sich bei Anwendung von sehr concentrirter Salpetersäure zuletzt vollständig in Korksäure. Es ist diese Substanz, welche unter allen Oxydationsproducten des Leinöls sich durch die Einwirkung der Alkalien am stärksten röthet, weshalb ich zu glauben geneigt bin, daß diese Eigenschaft von ihr und nicht von einer andern Materie herrührt.

Obgleich ich die größte Sorgfalt auf die Darstellung der Oelsäure verwendet habe, so fand ich doch immer unter ihren Oxydationsproducten außer Korksäure auch Oxalsäure, aber in so außerordentlich geringer Menge, daß man nicht annehmen kann, sie entstehe aus der Oelsäure selbst und nicht vielmehr aus den unwägbaren Mengen Aether, welche man nicht davon trennen kann.

Da das Glycerin bei der Oxydation nur Oxalsäure, die Oelsäure nur Korksäure liefert, so kann die Pimelinsäure, welche man aus der letzten Mutterlauge von der heftigen Oxydation des rohen Oeles erhält, nur aus der Margarinsäure entstanden seyn. Diefs mußte bewiesen werden. Allein vollkommen reine Margarinsäure, welche langsam mit der stärksten Salpetersäure oxydirt wurde, lieferte keine Pimelinsäure, sondern nur Bernsteinsäure. Die Pimelinsäure muß demnach ein Körper seyn, welcher aus Korksäure und Bernsteinsäure entsteht. Mischt man in der That Bernsteinsäure mit einem Ueberschuß von Korksäure und erhitzt das Gemenge mit concentrirter Salpetersäure zum Sieden, so erhält man, nachdem durch Abdampfen der Ueberschuß von Korksäure entfernt worden ist, Pimelinsäure von der größten Schönheit, welche keine Spur der Säuren mehr enthält, aus welchen sie entstanden ist. Die Pimelinsäure bildet sich also durch eine Umwandlung der Korksäure, bei Gegenwart von Bernsteinsäure, unter dem Einfluß concentrirter Salpetersäure. Der Uebergang erklärt sich leicht: Die Summe der Elemente von 2 Aeq. Bernsteinsäure und 1 Aeq. Korksäure, enthält die Elemente von 2 Aeq. Pimelinsäure + 2 Aeq. Kohle.

1 Aeq. Wasserstoff und 4 Aeq. Sauerstoff, welche in der Form von Kohlensäure und Wasser entweichen:



Dieses Schema erklärt, weshalb man bei der künstlichen Darstellung der Pimelinsäure nur sehr wenig rothe Dämpfe sich entwickeln sieht, wenn die angewandte Korksäure und Bernsteinsäure sehr rein waren.

Schlussfolgerungen.

Das Leinöl besteht aus:

Margarinsäure und
Oelsäure,

zu gleichen Aequivalenten verbunden mit Acrolein.

Durch die Oxydation mittelst Salpetersäure erhält man:

Margarinsäure.
Oxalsäure.
Korksäure.
Pimelinsäure.
Kohlensäure und
Wasser.

Die Oelsäure des Leinöls hat eine Zusammensetzung, welche von der der Oelsäure anderer fester Körper abweicht.

Bei der Oxydation liefert sie Korksäure, welche ihrer Seite wieder in einen flüchtigen fetten Körper übergeht.

Die reine Margarinsäure giebt bei der Oxydation Bernsteinsäure; keine Korksäure und Pimelinsäure.

Die Pimelinsäure bildet sich durch eine Umwandlung der Korksäure, bei Gegenwart von Bernsteinsäure. — Es existirt zwischen der Oelsäure und Korksäure ein eigenthümliches fettes Zwischenglied von ganz besonderen Eigenschaften.

