

Diese Resultate schienen zu der Annahme zu berechtigen, dass diese Methode auf Futterkuchen angewandt gute Zahlen geben würde. Es wurde ein Rapskuchen nach der von Schlicht angegebenen Methode untersucht und darin durch zwei Analysen 0,196 Proc. Allylsenföl und 0,197 Proc. Allylsenföl festgestellt.

Ich brachte nun, ähnlich wie Schlicht, 25 g Rapskuchen mit 300 cc Wasser und 0,5 g Weinsäure in den Kolben *a* der Zeichnung, destillirte wie oben in den Kolben *b*, der mit *c* wie beschrieben verbunden war. Ich destillirte einmal sofort ununterbrochen langsam  $1\frac{1}{2}$ , bis 2 Stunden und verbrannte den Inhalt von *b* und *c*. Im zweiten Falle liess ich den Apparat 24 Stunden stehen, öffnete den Stopfen von *b*, dem ich jetzt erst Metallstaub zufügte und destillirte wie im Falle 1. Ich fand 1. 0,205 Proc. und 2. 0,219 Proc. Allylsenföl, Zahlen, die mit den nach Schlicht gefundenen hinlänglich übereinstimmen; ich will gelegentlich die Methode weiter prüfen und bitte, falls dieselbe auf Interesse stösst, ein gleiches zu thun. 1 cc  $\frac{1}{10}$  Normalauge entspricht 0,0099 g Allylsenföl.

### Über kalte Verseifung. III.

Von

Dr. Rob. Henriques.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium für Handel und Industrie.)

Vor einiger Zeit habe ich (d. Z. 1895, 721) eine Methode zur Bestimmung der Verseifungszahlen von Fetten und fetten Ölen, beruhend auf dem Behandeln ihrer petroätherischen Lösungen mit alkoholischer Natronlauge in der Kälte, an einer grösseren Anzahl von Beispielen geprüft und als allgemein anwendbar befunden. Nur für die als besonders schwer verseifbar geltenden Wachse und Wollfette hatte ich mir eine spätere eingehendere Prüfung des Verfahrens noch vorbehalten. Während die diesen Gegenstand behandelnde Fortsetzung meiner Arbeit (d. Z. 1896, 221) im Druck war, erschien eine Publication von v. Cochenhausen (Dingl. 299, 233 u. 256) über Lanolinum, Adeps lanae und Wollfett, in der sich ebenfalls eine Prüfung der von mir empfohlenen kalten Verseifungsmethode für die genannten Substanzen vorfindet. Ich hatte im zweiten Theil meiner Arbeit nachzuweisen gesucht, dass das neue Verseifungsverfahren zwar für die Wachse und Thrane durchaus zuverlässige Resultate ergibt, dass

aber die Klasse der Wollfette in so fern unter den Fetten und Wachsen einzig dasteht, als bei ihr alle warmen Verseifungsmethoden höhere Verseifungszahlen ergeben, als die Spaltung in der Kälte. Ebenso kommt auch Cochenhausen zu dem Resultat, dass „bei der Verseifung solcher Fettarten, welche schwer verseifbare Stoffe enthalten, nach dem Henriques'schen Verfahren stets sehr viel kleinere Werthe als bei der Verseifung durch einstündiges Kochen mit  $\frac{1}{2}$ -normaler alkoholischer Kalilauge gefunden werden.“ Man hätte mithin glauben können, dass unsere Resultate sich in bester Übereinstimmung befinden. Da dies nun aber in wesentlichen Punkten nicht der Fall ist, und da überdies auch meine früheren Versuche nach gewissen Richtungen hin mir der Vertiefung zu bedürfen schienen, so habe ich das Studium der Verseifung in der Wollfettklasse noch etwas weiter fortgesetzt.

Als Resultat dieser Versuche setze ich das folgende Ergebniss an die Spitze: Die Wollfette erleiden durch Behandeln mit alkoholischem Alkali, sei es in der Kälte oder in der Wärme, unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck außer der Esterspaltung noch weitere, tiefer greifende Veränderungen, und zwar um so grössere, je energischer die Behandlung erfolgt. Es lässt sich schon in der Kälte eine vollkommene Verseifung erzielen. Keine Methode zur Bestimmung der Verseifungszahl aber gibt die Garantie, dass einerseits sämmtliche Ester verseift sind, anderseits keinerlei secundäre Reactionen stattgefunden haben.

In dem zweiten Theil meiner Arbeit hatte ich es vermieden, Verseifungszahlen für Lanoline und Wollfette, deren ich eine sehr grosse Zahl erhalten hatte, anzugeben, weil meine zahlreichen Versuche durchaus keine genügende Übereinstimmung zeigten, und zwar nicht nur, wie ich jetzt hinzusetzen möchte, beim Verseifen in der Kälte, sondern auch beim einstündigen Kochen mit  $\frac{1}{2}$ -Alkali am Rückflusskühler, bei derjenigen Verseifungsart also, die nach Herbig und Cochenhausen (Dingl. 292, 42, 66, 91, 112; 299, 233, 256) durchaus übereinstimmende Zahlen ergeben soll. Immerhin wichen die nach beiden Methoden erhaltenen Verseifungswerte durchschnittlich nur um 2 bis 8 Einheiten von einander ab. Dagegen findet Cochenhausen bei meinem Verfahren in guter Übereinstimmung Zahlen, die für die verschiedenen Sorten rund um bez. 28, 29, 22, 17 und 5 Einheiten von den bei dem vorerwähnten warmen Verseifungsverfahren erhaltenen abweichen. Er hofft danach, dass sich mittels der kal-

ten Verseifungsmethode, bei dem nach ihm nur die am leichtesten zersetzbaren Fette zerlegt werden, neue Constanten würden auffinden lassen, die für die nähere Untersuchung der Klasse werthvoll werden könnten — eine Hoffnung, die ich auf Grund der folgenden Versuche nicht theilen kann. Aber selbst diese verhältnissmässig niedrigen, bei der kalten Verseifung erhaltenen Zahlen konnte Cochenhausen erst dann bekommen, wenn er das Reactionsgemisch häufig umschüttelte, da sich nach ihm die alkalische Lauge von der Petrolätherlösung sehr bald trennt. Eine solche Trennung habe ich meinerseits nie beobachten können. Das Reactionsgemisch bleibt vielmehr längere Zeit klar, bis es durch die sich allmäthlich fest und pulverig bis gelatinös ausscheidenden Fettsäuresalze getrübt wird. Ein Umschütteln des Gemisches ist daher entbehrlich und ohne Erfolg. Ich möchte die Differenz in unseren Beobachtungen vermutungswise darauf schieben, dass Cochenhausen's alkoholische Natronlauge wasserhaltig gewesen ist. Dass dann die Erzielung eines einheitlichen Gemisches und damit einer vollkommenen Verseifung illusorisch wird, darauf habe ich bereits früher hingewiesen. Dass aber Cochenhausen beim kalten Verseifen so sehr niedrige Verseifungszahlen findet, hat vielleicht auch darin seinen Grund, dass es ihm entgangen ist, wie leicht sich die Seifen aus den Wollfetten mit Wasser zersetzen. Ich habe darauf in meiner letzten Arbeit bereits hingewiesen und es als unumgänglich nöthig hingestellt, bei Bestimmung der Verseifungszahlen zum Zurücktitriren der verseiften Laugen alkoholische statt der wässrigen  $\frac{1}{2}$ -Salzsäure anzuwenden. Auffällig erscheint allerdings dann, dass Cochenhausen's Zahlen eine so gute Übereinstimmung zeigen; ich habe unter diesen Umständen eine solche nicht zu verzeichnen gehabt.

Meine neuen Beobachtungen habe ich auf zwei Präparate beschränkt, ein Lanolinum anhydricum und ein rohes Wollfett, beide der Firma Benno Jaffé & Darmstädter entstammend. Davon gab das erste 1 Stunde am Rückflusskühler, genau Herbig's Angaben entsprechend, mit  $\frac{1}{2}$ -Alkali gekocht und mit alkoholischer  $\frac{1}{2}$ -Salzsäure zurücktitriert, folgende wenig übereinstimmende Verseifungszahlen:

89,02	88,71	} Mitte 90,05
90,65	94,28	
98,51		
89,12		

Beim Verseifen in der Kälte zeigte es sich, dass man recht gut stimmende Zahlen

bekommt, falls man bei möglichst gleicher Temperatur und auch übrigens natürlich unter gleichen Verhältnissen arbeitet, dass aber diese Zahlen mit der Reactionsdauer wachsen. Es beweist dies folgende Tabelle, zu der kaum bemerkt zu werden braucht, dass stets auch parallel gehende blinde Versuche angesetzt wurden.

Dauer der Ver- seifung	Verseifungszahlen von Lanol. anhydr. (kalte Verseifung)
6 Stunden	71,48
15	73,92
20	78,78
24	83,30
	83,75
48	87,49
	88,26
60	89,80
72	90,94
7 Tage	92,54
	92,48
	93,07
	93,42
	92,65 in Wasserstoff- atmosphäre.

Dieselbe Reihe von Versuchen wurde bei dem Wollfett durchgeführt mit folgenden Resultaten:

1. Warme Verseifung.			
124,04	124,54	125,72	} Mitte 125,01
127,01	126,73	123,80	
122,86	125,38		

2. Kalte Verseifung.			
Dauer des Versuchs	Verseifungs- zahl		
15 Stunden	115,90		
	114,66		
20	116,30		
24	121,24		
	121,52		
	122,40		
	120,80		
48	122,86		
	123,82		
72	127,96		
7 Tage	128,18		
	127,90		
	126,42		
	126,64 } in Wasserstoffatmosphäre.		

Diese Zahlen beweisen mancherlei. Zunächst ersieht man, dass ich beim Kochen mit  $\frac{1}{2}$ -Lauge am Rückflusskühler durchaus nicht diejenige gute Übereinstimmung in den Resultaten constatiren konnte, über die Herbig berichtet. An der Art der Ausführung kann das kaum liegen, denn ich habe im Verlauf meiner Arbeiten Hunderte von derartigen Verseifungen anderer Öle und Fette ausgeführt, die durchaus befriedigende Zahlen ergaben. Aber auch Cochenhausen's Voraussicht, dass beim Verseifen in der Kälte nur ein gewisser kleinerer, aber gleich bleibender Theil der vorhandenen Ester zersetzt werden möchte, hat sich nicht bewahrheitet, man kann vielmehr, wie ersichtlich, bei genügender Dauer des

Versuchs sogar zu Zahlen kommen, die noch höher sind, als diejenigen der warmen Verseifung. Nun will es mir aber höchst unwahrscheinlich scheinen, dass eine einfache Spaltung von Fettsäureestern nach 48, ja nach 72 Stunden noch nicht bis ans Ende gelangt sein sollte, ohne dass die Reaktion überhaupt zum Stillstand gekommen wäre, viel wahrscheinlicher erscheint mir vielmehr die Annahme, dass das Alkali nebenher eine tiefer greifende Wirkung — sei es eine Oxydation unter Mitwirkung der Luft, sei es eine Spaltung von Molekülen mit Doppelbindung — ausübt. Dass diese secundäre Wirkung beim einstündigen Kochen weit stärker, und zwar ziemlich unregelmässig, auftritt als beim Stehen in der Kälte, ist dann ebenso verständlich wie die Thatsache, dass sie sich bei dem letzteren Verfahren um so mehr geltend macht, je länger der Versuch andauert. Auch die dunkle Farbe der Verseifungslaugen bei der warmen Verseifung der Wollfette — die Färbung ist weit stärker als bei der kalten Verseifung — deutet darauf hin. Um zu sehen, ob eine Oxydation unter Mitwirkung der Luft stattfindet, wurden je zwei der für 7 Tage angesetzten kalten Verseifungen in einer Wasserstoffatmosphäre aufbewahrt. Beim Lanolin wurde dadurch eine Erniedrigung der Verseifungszahl nicht bewirkt, während beim Wollfett in der That um etwa  $1\frac{1}{2}$  Einheiten niedrigere Zahlen erhalten wurden (s. o.). Ich möchte aber bei der Kleinheit der Differenz ein entscheidendes Gewicht diesen Versuchen nicht beilegen.

Dagegen hat es sich gezeigt, dass der „unverseifbare“ Theil der einer achttägigen kalten Verseifung ausgesetzten Massen, aufs Neue der Einwirkung von alkoholischem Alkali ausgesetzt, wiederum kleinere, aber deutlich nachweisbare Mengen von Alkali verbraucht. Für diese Versuche wurden je zwei Muster von Lanolin und Wollfett, deren Verseifungszahl nach 7 tägigem Stehen in der Kälte bestimmt war, sofort wieder mit einem Überschuss von Natron versetzt (um etwa gebildete Laktone in die Natronsalze zurückzuführen). Alsdann wurde durch warmes Wasser die Trennung in zwei Schichten bewirkt, die alkalische Schicht abgezogen, die petrolätherische mit Petroläther verdünnt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und schliesslich filtrirt. Aus dem Filtrat wurde das Lösungsmittel bis auf ca. 25 cc abdestillirt, nunmehr mit 25 cc alkoholischer  $\frac{1}{2}$ -Natronlauge versetzt und abermals 7 Tage in der Kälte stehen gelassen. Folgendes sind die Resultate:

Verbraucht cc alkohol. $\frac{1}{2}$ -HCl	
Blinder Versuch:	46,53
	46,56
Lanolin:	45,10
	45,73
Wollfett:	45,98
	45,30

Da bei jedem Versuch durchschnittlich 3 g der Fette angewendet waren — die Trennung des verseiften und unverseiften Theils war nicht quantitativ — so entsprachen diese Differenzen Verseifungszahlen von etwa 6—13 Einheiten! Diese Versuche scheinen mir klar und eindeutig zu beweisen, dass der „unverseifbare“ Theil der Wollfette, die Alkohole also, durch Alkali allmählich, wahrscheinlich im Sinne einer Spaltung, angegriffen werden. Geschieht dies aber schon beim Stehen in der Kälte, um wie viel mehr beim Kochen oder gar beim Verseifen unter Druck, wie Herbig dies empfiehlt. Nach Herbig genügt nämlich auch Kochen mit alkoholischem Alkali am Rückflusskühler nicht, um alle Ester der Wollfette zu spalten. Er findet vielmehr höhere Verseifungszahlen beim Verseifen im Rohr bei 105 bis 110° und schliesst daraus auf einen Gehalt von erst durch diese Behandlung spaltbaren Estern. So wenig ich sonst die ersten Angaben von Lifschütz (Pharm. Ztg. 1895, 643, 694), die sich gegen Herbig's Versuche richten, vertreten möchte (speciell so weit sie seine Angaben über das Verhalten der Ölsäure betreffen), so muss ich ihm doch in seinem Verwerfen der Druckverseifung völlig Recht geben. In ähnlicher Weise, wie ich das für die Verseifung in der Kälte gethan habe, wird sich auch nachweisen lassen, dass der bei der Druckverseifung erhaltene unverseifbare Theil, nochmals der selben Behandlung ausgesetzt, wiederum Alkali verbraucht. Die diesbezüglichen Versuche auszuführen, wenigstens weiter als es zur eigenen Orientirung nöthig war, habe ich unterlassen, um nicht in das Arbeitsfeld Herbig's einzugreifen. Doch glaube ich, schon aus einigen Angaben von ihm selbst auf die Richtigkeit meiner Darlegungen schliessen zu können. Herbig hat (Dingl. pol. Journ. 299, 237) reines Cholesterin 2 Stunden unter Druck bei 112° mit alkoholischem Kali behandelt und dabei die „Säurezahlen“ 8,09—8,30—4,64 erhalten. Dieser Verbrauch an Alkali, so meint er, fällt nahezu ins Bereich der Versuchsfehler. Dem kann ich mich in Berücksichtigung der sonstigen Sorgfalt, von der seine Arbeiten Zeugniss ablegen, nicht anschliessen, um so weniger, als die Verseifungszahlen, die er für die „schwer verseifbaren Ester“ verschiedenen Wollfettsorten findet und denen er ent-

scheidendes Gewicht beilegt, auch nicht so wesentlich höher liegen, nämlich für 4 Sorten: 2,69—9,57—7,63—16,44. Auch der Umstand, dass aus den druckverseiften Laugen des Cholesterins dieses sofort wieder rein auskrystallisiert, spricht meiner Ansicht kaum zu Gunsten der Herbig'schen Auffassung, wie es dieser meint, denn etwa als Spaltungsproducte entstandene Säuren müssten selbstverständlich in der alkalischen Lösung verbleiben und auch andere Zersetzungspoducte können sehr wohl als in Alkohol leicht löslich von der Mutterlauge zurückgehalten werden. Ich glaube vielmehr schon aus Herbig's eigenen Versuchen schliessen zu können, dass Cholesterin nicht unempfindlich gegen Alkali ist. Es ist aber sehr wohl möglich, dass manche Wollfettsorten noch viel leichter zersetzbare Alkohole in grösseren Mengen enthalten, deren genauere Kenntniss uns vielleicht Darmstädter und Lifschütz in der Fortsetzung ihrer werthvollen Arbeiten über die Zusammensetzung des Wollfetts (Ber. deutsch. 1895, 3133; 1896, 618, 1474) vermitteln. Welche von den verschiedenen Verseifungszahlen, die man für die Wollfette je nach der Art des Verseifungsverfahrens erhalten kann, nun aber die richtigen sind, das muss ich demnach dahingestellt sein lassen; mir persönlich erscheinen diejenigen Zahlen, die sich bei 24-stündigem Stehen in der Kälte ergeben, am zuverlässigsten.

Cochenhausen hat auch das chinesische Wachs in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen, und für dasselbe ebenfalls bedeutend niedrigere Zahlen bei der kalten Verseifung erhalten, als bei der warmen. Leider ist es mir bisher nicht gelungen, ein vollkommen zuverlässiges Präparat dieser in Europa nur selten gehandelten Wachsart zu erhalten. Ich möchte indessen annehmen, dass auch dieses keine Ausnahme von der bisher überall bewährten Regel bildet, dass sich die natürlich vorkommenden Ester in der Kälte quantitativ verseifen lassen, und denke, dass Cochenhausen auch hier durch zweckentsprechende kleine Modificationen des Verfahrens zu höheren, richtigeren Zahlen kommen wird.

Im zweiten Theil meiner Arbeit hatte ich gezeigt, dass sich die Acetate der Phenole nur bei Verwendung eines grossen Überschusses von Alkali in der Kälte vollkommen spalten lassen, dass man dagegen für die eigentlichen Säureester schon mit ganz geringen Überschüssen auszukommen vermag. Es schien mir nun nicht ohne Interesse, zu untersuchen, bis zu welchen Verdünnungen

hinunter das Alkali noch verseifend wirken kann, und ich habe deshalb die Verseifung einer grösseren Anzahl von reinen Äthylestern, die ich zum Theil von Kahlbaum bezog, zum Theil der Güte mehrerer Fachgenossen verdanke, studirt. Zunächst habe ich möglichst äquivalente Mengen von Alkali und Ester unter ganz gleichen Umständen auf einander wirken lassen, und habe nach der gleichen Zeit das etwa noch vorhandene Alkali, das also zugleich ein Maass für den unzersetzen Ester ist, zurücktitirt. Um sicher keinen Überschuss an Alkali zu haben, wurde stets etwas mehr als die Theorie (Bruchtheile eines Prozents) an Ester abgewogen, dieser in 25 cc Petroläther gelöst, mit 25 cc alkoholischer Natronlauge versetzt und bei 17° 20 Stunden stehen gelassen. In der folgenden Tabelle finden sich die Resultate zusammengestellt.

Man ersieht aus der Tabelle, dass im allgemeinen bei diesen Estern die Verseifung auch ohne Überschuss an Alkali verhältnismässig weit vorschreitet. Bei den stärksten Säuren, der Ameisen- und Oxalsäure wird das Alkali sogar vollkommen verbraucht, mithin 100% der möglichen Menge Äthylester verseift. In der Essigsäurereihe sinkt die verseifte Menge mit der Erhöhung des Molekulargewichts bis zur Valeriansäure. Merkwürdigerweise ist die Stearinsäure aber wieder viel stärker — ihr Äther wird zu 98,1% verseift, etwas reichlicher noch als das Acetat. Nicht viel geringer ist die Zahl bei der hochmolekularen, aber mit Doppelbindungen versehenen Erucasäure. Die zweibasischen Säureester ergeben hohe Zahlen, die etwas sinken, wenn zugleich Doppelbindungen vorhanden sind (Fumarsäure). Verhältnismässig niedrige Werthe ergibt die Citronensäure. Unter den aromatischen Säuren sticht die Salicylsäure hervor, deren Ester nur in minimaler Menge gespalten wird. Ich habe den Grund dafür früher darin gesucht, dass sich das schwer lösliche Estersalz so bald abscheidet, dass es sich der Reaction entzieht. Diese Erklärung möchte ich zurückziehen, denn arbeitet man in rein alkoholischer Lösung, so krystallisiert das Salz erst ganz allmählich aus, eine weitergehende Verseifung findet aber doch nicht statt. Über die Constitution der Salicylsäure, deren Ester sich ja auch besonders schwer bilden, ist offenbar das letzte Wort noch nicht gesprochen. Dass die Schwierigkeit der Esterificirung vermittels Alkohol und Mineralsäuren und der Verseifung mit Alkali gewöhnlich Hand in Hand gehen, ist ja in letzter Zeit mehrfach betont worden (Brühl, Wegscheider,

Tabelle I.

Geringer Esterüberschuss in 25 cc Petroläther + 25 cc Na HO (= 47,1 cc  $\frac{1}{2}$ -Na HO = 0,942 g).

Athyläther der	Angewandt g Äther	= Proc. d. Th.	Zurück- titriert cc $\frac{1}{2}$ -HCl	Verbraucht Na HO g	= Proc. d. Th.	Aussehen
Ameisensäure	1,7472	100,33	0	0,942	100	sofort dicker Brei
Essigsäure	2,0758	100,16	1,00	0,9220	97,88	allmählich auskristallisiert
Propionsäure	2,4190	100,70	1,47	0,9128	96,90	nach 15 Min. einz. Kryst., bald dick
Buttersäure	2,7455	100,49	2,20	0,8980	95,33	nach 45 Min. einz. Kryst., bald dick
Isobuttersäure	2,7767	101,63	3,51	0,8718	92,55	bleibt klar
Valeriansäure	3,0818	100,64	7,36	0,7948	84,37	bleibt klar
Stearinsäure	7,3642	100,23	0,90	0,9241	98,10	dicke gelatinöse Seife
Milchsäure	2,8165	100,34	0,11	0,9397	99,76	sofort ölige Ausscheidung
Erucasäure <sup>1)</sup>	8,7162	100,89	1,80	0,90535	96,11	nach 30 Min. Krystalle, bald dick
Oxalsäure	1,7318	100,72	0	0,942	100	sofort dicker Brei
Malonsäure	1,8931	100,48	0,48	0,9324	98,98	ziemlich dicker Krystallbrei
Bernsteinsäure	2,0723	101,13	0,59	0,9302	98,75	erstarrt nach 1 Min.
Fumarsäure	2,0619	100,64	4,22	0,8576	91,04	rasch dick
Weinsäure	2,4404	100,60	0,76	0,92675	98,38	rasch dick
Citronensäure	2,1772	100,48	5,55	0,8309	88,21	kryst. compact am Boden aus
Benzoesäure	3,5418	100,26	5,27	0,8366	88,81	nach einiger Zeit dick erstarrt
Salicylsäure	3,9288	100,50	44,84	0,0454	4,82	rasch dick
Zimtsäure	4,1586	100,33	3,34	0,8752	92,91	rasch dick
Phtalsäure	2,6349	100,78	1,10	0,92005	97,67	allmählich auskristallisiert
Isophthalsäure <sup>1)</sup>	2,6190	100,18	7,55	0,7909	83,96	rasch gelatinös erstarrt

Victor Meyer). Man kann daher auch erwarten, dass die Äther derjenigen Säuren, die sich auf normale Weise nicht oder nur schwer verestern lassen und für die uns Victor Meyer die zu Grund liegenden Gesetze kennen gelehrt hat, sich wesentlich anders verhalten werden, als die übrigen von mir studirten Äther: ich habe sie aber mit Vorbedacht von meinem Studium ausgeschlossen. Ebenso möchte ich in dieser zu rein praktischen Zwecken ausgeführten Arbeit auf alle theoretischen Erörterungen verzichten; ich vermeide es deshalb auch, meine Resultate mit denjenigen in Parallele zu ziehen, die Reicher (Lieb. Ann. 228, 257; 232, 103; 238, 276) früher bei einigen sich in ähnlicher Richtung bewegenden Versuchen erbalten hat. Dass der Grad der Verseifbarkeit offenbar nicht davon abhängig ist, in welcher Art und Menge sich die Salze aus dem Reactionsgemisch abscheiden, ergibt ein Blick auf die letzte Column, in der kurz geschildert ist, wie die Verseifungsversuche äusserlich verlaufen. — Lässt man auf dieselbe Menge Alkali Überschüsse der Ester einwirken, so erhöht sich die Schnelligkeit, mit der die Verseifung vor sich geht, und zwar um so mehr, je grössere Überschüsse an Äther man anwendet. So war, als man 10 cc derselben alkoholischen Natronlösung einmal mit 1,25 g Essigäther (das  $1\frac{1}{2}$ -fache der theoretischen Menge), das andere Mal mit 1,65 g (2-faches der Theorie) versetzte, das Alkali nach 6 bez.  $4\frac{1}{4}$  Stunden verschwunden. Ebenso war

bei 1,1 g Malonäther ( $1\frac{1}{2}$  faches d. Th.) der Process nach  $3\frac{1}{4}$ , bei 1,5 g (2 faches d. Th.) nach  $1\frac{3}{4}$  Stunden beendet. Um bier die Gesetzmässigkeit zu studiren, habe ich äquivalente Mengen der verschiedenen Athylester, und zwar etwa 200% von der dem Alkali entsprechenden Menge in 10 cc Alkohol gelöst, mit 10 cc alkoholischer Natronlauge unter gleichzeitigem Zusatz von Phenolphthalein versetzt und bei  $16\frac{1}{2}^{\circ}$  stehen lassen. Bei einer Reihe von Estern verschwand dann die Rothfärbung vollkommen, und zwar in verschieden langer Zeit. Bei anderen blieb sie über die Dauer eines Arbeitstages hinaus bestehen. Alsdann wurden zwei Versuche durchgeführt, in denen je nach 9 und nach 24 Stunden der vorhandene Rest an Alkali zurücktitriert wurde. Die Resultate verzeichnetet die nachfolgende Tabelle.

Bei den stärkeren Säuren, zu denen die beiden ersten Glieder der Reihe  $C_n H_{2n} O_2$ , die Milchsäure, sowie alle mehrbasischen Fettsäuren gehören, vermag also das Alkali bis in die äussersten Verdünnungen hinein verseifend zu wirken, soweit, dass die Rothfärbung des Phenolphthaleins überhaupt vollkommen aufhört. Schon beim Propionsäureester ist das nicht mehr der Fall: obgleich nach 9 Stunden bereits ein Tropfen  $\frac{1}{2}$ -Säure genügt, um die Rothfärbung zum Verschwinden zu bringen, bleibt dieselbe doch selbst nach 24 Stunden noch bestehen, eine That-sache, die mir recht auffällig erschien, und deshalb mehrfach controlirt wurde. Ebenso verhält sich die Stearinsäure, während bei den der Propionsäure folgenden Gliedern der Reihe die Verseifung um so langsamer fortschreitet, je höher das Molekulargewicht

<sup>1)</sup> Aus Mangel an Substanz in kleinerem Maassstab ausgeführt und auf die gleiche Menge berechnet.

Tabelle II.  
200 Proc. Ester in 10 cc Alkohol + 10 cc Na HO (= 18,84 % Na HO = 0,3768 g).

Äthyläther der	Angewandt g.	Fertig nach Stund.	Min.	Zurücktitriert cc n/2-H Cl		Aussehen
				nach 9 Std.	nach 24 Std.	
Ameisensäure	1,4		1			dick krystallisiert
Essigsäure	1,65	4	15			allmählich krystallisiert
Propionsäure	1,9			0,01	0,01	allmählich krystallisiert
Buttersäure	2,2			0,05	0,01	allmählich krystallisiert
Isobuttersäure	2,2			0,40	0,07	nichts ausgeschieden
Valeriansäure	2,45			1,44	0,52	nichts ausgeschieden
Stearinsäure	5,35			0,01	0,01	dicke Seife
Milchsäure	2,25		34			Trübung
Oxalsäure	1,35		2			dick auskristallisiert
Malonsäure	1,5	1	50			Trübung, wenig auskristallisiert
Bernsteinsäure	1,65	5	10			starke Krystallisation
Fumarsäure	1,65	2				dickes Krystallmehl
Weinsäure	1,9		24			dickes Krystallmehl
Citronensäure	1,7		51			wenig auskristallisiert
Benzoesäure	2,8			1,08	0,43	dicker Kuchen
Salicylsäure	3,1				17,28	allmählich dicker Krystallkuchen
Zimtsäure	3,3			0,35	0,14	starke Krystallisation
Phtalsäure	2,1			0,25	0,08	allmählich auskristallisiert
Isophitalsäure	2,1			0,05		bald gelatinös erstarrt
Anhangsweise wurden auch 3 Öle ebenso behandelt, nur dass diese in 10 cc Petroläther anstatt Alkohol gelöst wurden. Die Resultate folgen:						
Ricinusöl	5,8			0,01	0,01	nichts ausgeschieden
Leinöl	5,5			1,14	0,03	nach 1 Std. schleimiger Niederschlag am Boden ausgeschieden
Rüböl	5,9			0,38	0,03	sofort dick ausgeschieden

wird. Auch zeigt es sich, ebenso wie in Tabelle I, dass die Buttersäure bedeutend stärker ist, als ihre Isosäure. Von den zweibasischen Säuren vermag der Ester der Oxalsäure, ebenso wie der der Ameisensäure, fast momentan das gesammte Alkali zu binden, während bei den höheren Gliedern die Reaction sich wesentlich verlangsamt. Aufällig ist noch, dass die Wein-, Citronen- und Fumarsäureester sich hier sehr rasch zersetzen, während die Grenze ihrer Verseifbarkeit nach Tabelle I eine verhältnismässig niedrige ist. Die beiden Versuchsreihen gehen also nicht vollkommen parallel. Das zeigt sich beispielsweise auch beim Vergleich der Phtal- und der Isophtalsäure. Im Allgemeinen aber ergibt sich aus diesen Versuchen, dass die Verseifung der Säure-äthylester in der Kälte auch ohne jeden Überschuss von Alkali recht leicht von Statthen geht, während zur Spaltung der Phenolacetate, wie früher gezeigt, ein grosser Überschuss an Alkali Bedingung ist.

Meinem Assistenten, Herrn Dr. Carl Michaelis, der mich bei diesen Untersuchungen eifrigst unterstützt hat, sage ich hierfür meinen besten Dank.

#### Nachschrift.

Während sich diese Arbeit im Druck befindet, ist wiederum ein kurzer Beitrag zur Wollfettverseifung von Ulzer und Seidel (S. 349 d. Z.) erschienen. Die von diesen Chemikern empfohlene Ausdehnung des Wachs-

verseifungsverfahrens von Benedikt und Mangold (Chemztg. 1891, 15) auf das Wollfett habe ich bereits vor längerer Zeit in Betracht gezogen, habe aber dabei keine ermuthigenden Resultate erhalten. Nun geben Ulzer und Seidel zwar für zwei Wollfette je drei gut stimmende Gesamtsäurezahlen an, sie sagen aber nicht, ob jede dieser Reihen mit demselben „aufgeschlossenen Wollfett“ erhalten ist, oder ob jeder Zahl ein anderer Aufschluss entspricht. Im ersten Fall wäre die Übereinstimmung ja nur natürlich, die zweite Annahme erscheint mir aber keineswegs wahrscheinlich. Wie in dieser Arbeit gezeigt, verändert sich der „unverseifbare“ Anteil des Wollfetts, also im Wesentlichen die Wollfettalkohole, mit Ätzalkalien schon beim Stehen in der Kälte. Bei einer so energischen Behandlung, wie sie das Benedikt-Mangold'sche Verfahren fordert, ist aber ein Angriff erst recht zu erwarten, und dass dabei wasserunlösliche Fettsäuren sich bilden, ist zum mindesten sehr wahrscheinlich. Ich glaube darum nicht, dass auf dem hier empfohlenen Wege zuverlässige und auch nur übereinstimmende Resultate zu erwarten sind. Ulzer und Seidel werden, wie ich nicht bezweifle, ihre wohl nur vorläufigen Angaben durch ein grösseres Zahlenmaterial zu stützen suchen. Als dann bietet sich ihnen hoffentlich Gelegenheit, auf meine Zweifel und deren Berechtigung näher einzugehen.

Berlin, Juni 1896.