

stimmen (wie die folgende Tabelle es zeigt) die wirklich erhaltenen Mengen Alkohol mit den aus dem vergährbaren Zucker berechneten so gut überein, wie man es bei Gährversuchen verlangen kann.

dieser Reaction doch noch recht mangelhaft unterrichtet. Zwei Fragen schienen mir vor Allem der Prüfung sehr zu benötigen, nämlich erstens: wie verläuft im Einzelnen die Hydrolyse der Triglyceride; wird jedes

| Torf-<br>probe | 1.<br>Gesamtzucker vor<br>der Vergährung,<br>bestimmt mit<br>Fehling'scher Lösung | 2.<br>Pentosen, bestimmt<br>durch Salzsäure-<br>Destillation und<br>Fällung mit<br>Phloroglucin | 3.<br>Vergärbarer<br>Zucker.<br>Gesamtzucker<br>minus Pentosen | 4.<br>Berechnete<br>Menge<br>an Alkohol<br>(aus Col. 3) | 5.<br>Gefundene<br>Menge<br>an Alkohol |
|----------------|---|---|--|---|--|
|                | Proc. des Torfes  | Proc. des Torfes  | Proc.  | Proc.   | Proc.                                  |
| I              | 27,87   | 14,49   | 13,38  | 6,84  | 6,79                                   |
| II             | 22,71   | 11,08   | 11,63  | 5,94  | 5,46                                   |
| III            | 11,22   | 6,67  | 4,55   | 2,33  | 1,48                                   |

Da nun im Fichtenholz, wie im Torf, erhebliche Mengen von Pentosanen (7 bis gegen 10 Proc.<sup>2)</sup>) enthalten sind und diese mehr oder weniger vollständig beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck als Pentosen in Lösung geben, und dann diese Pentosen ganz ähnlich wie Traubenzucker auf Fehling'sche Lösung reducirend wirken, so ist klar, dass in den von Simonsen beschriebenen Fällen ein grosser Fehlbetrag an Alkohol sich zeigen muss, denn die Pentosen, welche sich gegen Fehling'sche Lösung wie Traubenzucker verhalten, nehmen an der Spiritusgährung mit Hefe nicht Theil<sup>3)</sup>.

kleinste Theilchen derselben sofort in Glycerin und Fettsäure gespalten, oder entstehen intermedial etwa Di- und Monoglyceride? Und zweitens: wie verhalten sich bei der Verseifung die Gemische von Triglyceriden, die uns die Natur in den Ölen und Fetten liefert? Werden die Ester gewisser Säureraden, etwa der höchstmolekularen oder der gesättigteren oder der Oxsäuren, leichter oder schwerer angegriffen als die übrigen Componenten, lässt sich mit anderen Worten bei der Verseifung eine Differenzierung der einzelnen Säuregruppen mehr oder weniger leicht durchführen<sup>2)</sup>? Die übliche warme Verseifung mit alkoholischem Alkali schien allerdings für eine befriedigende Lösung dieser beiden Fragen wenig geeignet zu sein. Geben doch die zumeist in Alkohol kaum löslichen Ausgangssubstanzen erst im Laufe der Operation in Lösung, um dann jedenfalls leicht und wenig regelmässig völlig aufgespalten zu werden. Bessere Resultate versprach dagegen die von mir in einer Reihe von Veröffentlichungen<sup>3)</sup> ausgearbeitete und empfohlene sog. kalte Verseifung zu geben. Hier geht in einem völlig homogenen Flüssigkeitsgemisch die Spaltung verhältnismässig langsam und in der Kälte vor sich, sie wird deshalb unbeeinflusst von unberechenbaren Factoren verlaufen und sich in jedem einzelnen Stadium unschwer festhalten lassen. Ich habe deshalb versucht, nach dieser Methode Öle und Fette partiell zu verseifen, d. h. ihnen nur so viel Alkali hinzuzufügen, dass lediglich ein Theil der Fettsäuren abgespalten werden kann, um mich dann über die Natur der jedesmaligen Spaltprodukte und des unverseift Gebliebenen zu unterrichten.

Dass bei dieser Operation nicht einfach einerseits Glycerin und Fettsäuren, anderer-

## Über partielle Verseifung von Ölen und Fetten.<sup>1)</sup>

Von

Dr. Rob. Henriques.

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

So altbekannt und vielbearbeitet auch das Problem der Verseifung der Öle und Fette — allgemeiner gesprochen: der Triglyceride — mittels alkoholischer Alkalilauge ist, so sind wir über den näheren Verlauf

<sup>2)</sup> S. Journ. f. Landwirthschaft 1896, 179 bis 180, wo über die Resultate von Counciller sowie über solche aus meinem Laboratorium berichtet worden ist.

<sup>3)</sup> Wenn die Gährung nicht wie bei der Spiritusbereitung nur 3 bis 4 Tage dauert, sondern einige Wochen, kann auch mit Hefe eine gewisse Zersetzung der Pentosen stattfinden, wie Versuche von Cross und Bevan (über furfurolgebende Stoffe) sowie Versuche, welche Cand. Schöne in meinem Laboratorium angestellt hat, gezeigt haben, doch bildet sich hierbei stets recht wenig Alkohol.

<sup>1)</sup> Diese Abhandlung war bereits im Druck, als die interessante Arbeit Fahrions (d. Z. 1898, 267) erschien, an deren Schluss der Verf. ähnliche Versuche verspricht und sich vorbehält, wie die hier beschriebenen es sind. Die dort gestellten Fragen sind daher grossenteils schon durch die vorliegende Arbeit beantwortet worden.

<sup>2)</sup> Versuche in ähnlicher Richtung hat schon Thum (d. Z. 1890, 482) unternommen, der zwar nicht die partielle Verseifung, wohl aber eine partielle Absättigung der Fettsäuren näher studirte.

<sup>3)</sup> d. Z. 1895, 721; 1896, 221, 423; 1897, 366, 398.

seits unveränderte Ausgangssubstanz zurückgewonnen werden würde, das ergaben sofort die ersten Versuche, die mit Lein- und Rüböl angestellt wurden. Als nämlich diese Öle in petrolätherischer Lösung mit  $\frac{1}{3}$  derjenigen alkoholischen Alkalimenge versetzt wurden, die zur völligen Verseifung ausreichte (1 Mol. Fett auf 1 Mol. Alkali), dann nach etwa 12-stündigem Stehen in der Kälte und dem annähernd vollständigen Verschwinden des freien Alkali die Operation unterbrochen, und hierauf in bekannter Weise das Unverseifte und die abspaltenden Fettsäuren isolirt und gewogen wurden, da zeigte es sich auffallender Weise, dass die Summe dieser beiden Theile die Gesammtmenge der Ausgangssubstanz noch um ein Geringes übertraf, trotzdem das Ausschütteln und Reinigen dieser einzelnen Fractionen doch ohne geringe Substanzverluste nicht wohl durchzuführen sein müsste. Ferner aber zeigte es sich, dass der so isolirte unverseifte Theil, eine leichtbewegliche Flüssigkeit, mit kaltem Alkohol in jedem beliebigen Verhältniss mischbar war; die in diesem Lösungsmittel kaum löslichen unveränderten Triglyceride konnten also in der Hauptsache nicht mehr vorliegen. Dafür sprach drittens endlich auch, dass in der nach dem Ausschütteln der Ester und Säuren hinterbliebenen Mutterlauge fast die ganze Menge des in der Ausgangssubstanz gebunden vorhandenen Glycerins quantitativ wiederzufinden war.

Um nun diesen jedenfalls unerwarteten Reactionsverlauf zunächst an einem einfachen Beispiel und an einem chemischen Individuum zu studiren, ging ich von demjenigen Triglycerid aus, das sich synthetisch wohl am einfachsten gewinnen lässt, dem Tribenzoin, das aus Benzoylchlorid und Glycerin nach der Schotten-Baumann'schen Methode sich leicht herstellen lässt.

10 g Tribenzoin wurden in kalter alkoholischer Lösung mit 24,7 cc alkoholischer Normal-Natronlauge ( $= \frac{1}{3}$  der zur völligen Verseifung nötigen Menge) versetzt und die klare Mischung über Nacht stehen gelassen. Alsdann wurde die stark nach Benzoësäureäthylester riechende Flüssigkeit mit Wasser, unter Zugabe von etwas Sodalösung, verdünnt, der unverseifte Anteil mit Äther extrahirt, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und abdestillirt. Die alkalische Lauge wurde nach dem Ansäuren ebenfalls mit Äther erschöpft und so auch die gebildete Benzoësäure isolirt und titriert. Erhalten wurden:

|                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| 7,18 g Unverseiftes                  |  |
| 2,90 g Benzoësäure (Theorie 2,995 g) |  |
| <hr/>                                |  |
| 10,08 g.                             |  |

Der unverseifte Theil liess sich völlig mit Wasserdämpfen überdestilliren, wogegen das Tribenzoin nicht mit Wasserdampf flüchtig ist. Er siedete constant bei 211 bis 212° und erwies sich auch durch seine übrigen Eigenschaften und seine Zusammensetzung als reiner Benzoësäureäthylester.

Die Analyse ergab:

| ber.    | gef.        |
|---------|-------------|
| C 72,00 | 72,29 Proc. |
| H 6,67  | 6,71        |

Die Verseifungszahl wurde bestimmt zu 374,6 (ber. 373,3).

Es genügte also ein Drittel der zur völligen Verseifung erforderlichen Menge Alkali, um, unter Abspaltung der aliquoten Menge Benzoësäure und des gesamten vorhandenen Glycerins, glatt die entsprechende Menge Äthylester zu bilden. Es wurde dann die Menge des verwendeten Alkali noch weiter herabgesetzt und auch noch bei Zugabe von nur 10 Proc. der Theorie an Alkali eine völlige Abspaltung des Glycerins und Überführung von  $\frac{9}{10}$  des Tribenzoins in den Äthylester bewirkt.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung hat sich nun ergeben, dass in der Fettreihe die Zersetzung der Triglyceride ganz analog verläuft, auch hier entstehen bei der partiellen Verseifung stets die Äthylester. Von Triglyceriden gesättigter Fettsäuren lag mir ein Tripalmitin vor, das allerdings noch etwas Tristearin enthielt, dagegen nach mehrmaliger Krystallisation aus Benzin frei war von Glyceriden der Ölsäurereihe. Verseifungszahl: 206,6 (ber. für Palmitin 208,4, für Stearin 188,8). 5 g wurden in 25 g Petroläther gelöst und mit 4,93 cc alkohol. Kalilauge (10 cc = 11,34 cc n — KHO =  $\frac{1}{3}$  d. Th.) versetzt. Die Trennung der Esther und Säuren erfolgte ähnlich wie oben.

|                               |  |
|-------------------------------|--|
| Erhalten: 3,81 g Unverseiftes |  |
| 1,26 Säure                    |  |
| <hr/>                         |  |
| 5,07 g.                       |  |

Es wurde ferner sowohl in der Lauge als auch in dem Unverseiften das Glycerin nach der Methode von Benedikt und Zsigmondy bestimmt und gefunden:

| Proc. Glycerin<br>(auf das Palmitin<br>berechnet) |       |
|---|-------|
| in der Lauge:                                     | 9,74  |
| im Unverseiften:                                  | 0,90  |
|   | <hr/> |
|   | 10,64 |

(Theorie 11,05 Proc.).

Der unverseifte Theil erstarrte in der Kälte zu einer weissen Krystallmasse, die unscharf bei 21 bis 23° schmolz (Palmitinsäureäthylester bei 24,2° und die Verseifungszahl 199,4 ergab. Dass in der Substanz in der That Äthylester vorhanden

waren, wurde dadurch erwiesen, dass nach der Verseifung mit alkalischer Glycerinlösung Alkohol abdestillirt und mittels der Jodoformreaction deutlich nachgewiesen werden konnte. Eine brauchbare Methode zum quantitativen Nachweis von Äthylgruppen besitzen wir leider nicht. Es gelang aber im weiteren Verlauf der Arbeit, ein Trennungsmittel von Äthylestern und Glyceriden aufzufinden und damit die Reaction auch quantitativ zu verfolgen. Die ersten sind nämlich mit Wasserdampf bei 250 bis 270° flüchtig, während die letzteren dabei nur langsam Fettsäure abspalten, die dann mitdestillirt, aber leicht aus dem Destillat entfernt werden kann. Bestimmt man nun die Verseifungszahl des durch Destillation gereinigten und von geringen Mengen unveränderter Glyceride befreiten Esters, isolirt dann die in dem Ester enthaltene Fettsäure und bestimmt deren Säurezahl, so ergeben diese beiden Zahlen bekanntermaassen zugleich die Molekulargrösse des Esters bez. der Fettsäure. Der Unterschied beider Zahlen beträgt fast genau 28, entspricht mithin recht scharf dem Mehrbetrag für die C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe.

Gefunden:

Verseifungszahl des Esters (a): 193,4

Molekulargew.  $\left( \frac{56 \cdot 1000}{a} \right)$ : 289,6

Säurezahl der Fettsäure (b): 213,8

Molekulargew.  $\left( \frac{56 \cdot 1000}{b} \right)$ : 262,0

Differenz 27,6

Die partielle Verseifung der Ester gesättigter Fettsäuren ist von mir nicht weiter verfolgt worden, nachdem feststand, dass sie verläuft wie in allen anderen Fällen auch. Es wurden vielmehr zum weiteren Studium der Reaction die so viel leichter zugänglichen Pflanzenöle benutzt, aus denen grosse Mengen der entsprechenden Ester hergestellt werden konnten, und zwar wurden hauptsächlich berücksichtigt:

Leinöl als Vertreter der Linoleine,  
Mandel-, Rüb- und Olivenöl als Vertreter  
der Oleine und

Ricinusöl als Vertreter der Glyceride von  
Oxysäuren.

Beim Leinöl wurden die ersten Versuche ganz ähnlich vorgenommen wie beim Palmitin und dementsprechend waren auch die Resultate sehr ähnliche. Ein Versuch, bei dem die Verseifung mit  $\frac{1}{3}$  der zur völligen Spaltung erforderlichen Alkalimenge vorgenommen wurde, verlief wie folgt:

7,299 g Leinöl (Verseifungszahl 192,4), gelöst in 25ccm Petroläther, wurden mit 17,7 cc alkoholischer  $\frac{n}{2}$ -Natronlauge versetzt und die

nach kurzem Schütteln klare Mischung über Nacht stehen gelassen. Als dann wurde die noch schwach alkalische Flüssigkeit — sie verbrauchte zum Neutralisiren 2 Tropfen n-Salzsäure — mit Wasser verdünnt, etwas Soda-Lösung zugegeben, um eine Zersetzung der Seifen zu verhindern, die Petrolätherschicht abgehoben und die Flüssigkeit zur völligen Gewinnung der Ester mit Petroläther erschöpft. Ebenso wurden nach dem Ansäuern die Fettsäuren völlig extrahirt.

Gewonnen wurden:

Unverseifte Ester 5,108 g (Theor. bei  $\frac{1}{3}$ -Verseifung für Athylester 5,0972)  
Säuren 2,23 g (Theor. 2,2757).

Es wurde dann das Glycerin in der Lauge sowohl als im Estergemisch quantitativ bestimmt und gefunden:

in der Lauge 9,80 Proc. (auf die Ausgangssubstanz bezogen)  
im Estergemisch 0,66 Proc.

Der neutrale Theil zeigte die

Verseifungszahl 188,1 (Mol.-Gew. 296,9)  
Säurezahl der abgespaltenen Fettsäuren 208,4  
(Mol.-Gew. 268,2)

Jodzahl 169,2

Jodzahl der abgespaltenen Fettsäuren 179,1.

Der neutrale Theil (Estergemisch) war in kaltem Alkohol völlig löslich, trotzdem in ihm noch eine kleine Menge Glycerin gefunden wurde. Ebenso verlief auch eine Verseifung, bei der nur 25 Proc. der zur völligen Spaltung erforderlichen Alkalimenge zur Verwendung kam, 15 Proc. dieser Menge aber genügten unter obigen Concentrationsverhältnissen nicht mehr, um einen völlig alkohollöslichen neutralen Theil zu erhalten. Doch auch dies gelingt, wenn man nur in bedeutend concentrirteren Lösungen arbeitet. Bei folgendem Versuch, bei dem nur 15 Proc. der theoretischen Alkalimenge in Anwendung kam, war im Estergemisch auch nicht eine Spur Glycerin mehr aufzufinden:

50 g Leinöl, in 50 cc Petroläther gelöst, werden mit 25,75 cc alkoholischem n-Alkali verseift. In der nach kurzem Schütteln klaren Lösung geht die Verseifung viel rascher vor sich: nach etwa sechsständigem Stehen in der Kälte ruft Phenolphthalein keine Röthung mehr hervor. Es ist alsdann die Reaction vollendet, da für die Umwandlung des Glycerids in den Äthylester die Gegenwart von freiem Alkali erforderlich ist. Trotz dieses rapiden Verlaufs ist aber die Umsetzung wie gesagt eine vollkommene.

Das gebildete Äthylestergemisch ist weit weniger viscos als das Leinöl selbst und ist in frischem Zustande in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Es lässt sich trocken bei Temperaturen oberhalb der Ther-

mometergrenze ( $360^{\circ}$ ) ziemlich unzersetzt destilliren, ist aber mit Wasserdämpfen von  $100^{\circ}$  auch nicht spurenweise flüchtig. Dagegen hat es sich gezeigt, dass es bei stark erhöhter Temperatur reichlich und ganz unzersetzt mit Wasserdämpfen destillirt und dass hierdurch eine einfache Trennung von etwaigen unzersetzenen Glyceriden ermöglicht ist. Unterwirft man nämlich Leinöl derselben Operation, so geht eine recht langsame Abspaltung von Fettsäure vor sich, die mit den Wasserdämpfen fortgeführt wird, Glyceride aber sind nicht im Destillat nachweisbar. Diese Reinigung der Äthylester macht es nun auch leicht, nachzuweisen, wie weit die Umwandlung von Glyceriden erfolgt ist. Bleibt beim Destilliren ein nur minimaler

aus dem Kühler ablaufen. Das Abtreiben von 100 g Ester dauerte so 20 bis 30 Minuten und verläuft so ruhig und regelmässig, dass man die Temperatur völlig constant halten kann. Das Trocknen des Dampfes ist ebenfalls eine höchst einfache Sache. Man fügt zwischen Dampfentwickler und das gläserne Dampfzuleitungsrohr ein kurzes, schwach aufwärts gehendes Kupferröhrchen oder auch nur ein mit Drahtnetz umwickeltes Bleirohr ein, das man mit einem kleinen Brenner mässig erwärmt. Sobald hier nur die Temperatur mindestens  $100^{\circ}$  erreicht, bildet das Zwischenstück eine Barre, die mitgerissenes Wasser nicht zu übersteigen vermag. Ich zweifle nicht daran, dass dieser kleine Apparat vielfacher Verwendung fähig ist.

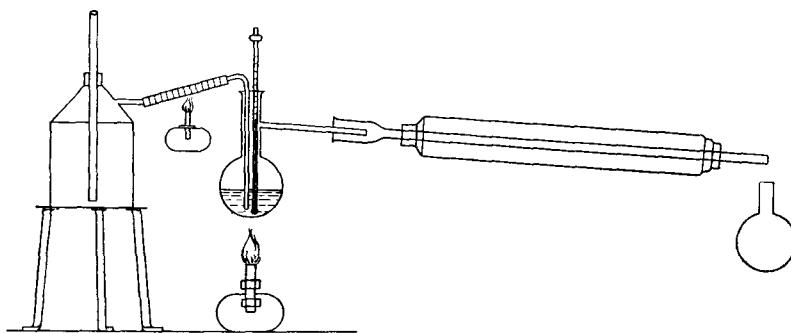


Fig. 99.

Destillationsrückstand und ist dieser in kaltem Alkohol leicht löslich, so war die Umsetzung vollkommen, andernfalls kann man durch Vergleich der Gewichte des Destillationsrückstandes und der übergetriebenen und von freien Säuren befreiten Äthylester einen Einblick in den Verlauf der Reaction erhalten, erforderlichen Falls natürlich auch im nicht übergegangenen Theil die Menge des vorhandenen Glycerins nach bekannten Methoden quantitativ bestimmen.

Zum Abtreiben der Äthylester habe ich mich eines äusserst einfachen Apparates bedient, den ich für ähnliche Zwecke sehr empfehlen kann, und bei dem vor Allem jede Überhitzungsvorrichtung für den Dampf völlig unnötig wird (Fig. 99). Ein gewöhnlicher Fractionsskolben, dessen Ablaufröhr mit einem Kühler in Verbindung steht, trägt einen doppelt durchbohrten Kork, durch dessen eine Öffnung ein Thermometer, durch dessen andere das Dampfzuleitungsrohr bis nahe an den Boden reichen. In demselben wird das Öl auf die erforderliche Temperatur ( $250$  bis  $270^{\circ}$  für die Äthylester) erwärmt und dann ungespannter, aber trockener Dampf eingeleitet. Mit demselben kann man die Ester so reichlich übertreiben, dass etwa gleiche Quantitäten Öl und Wasser

Mit nur 15 Proc. der zur völligen Verseifung erforderlichen Alkalimenge gelang es bei Leinöl, wie erwähnt, vollkommene Überführung in die Äthylester zu erzielen. Verdünnt man die oben beschriebene Verseifungsflüssigkeit mit 50 cc Wasser, so scheidet sich die Hauptmenge derselben in petrolätherischer Lösung an der Oberfläche ab und kann nach einmaligem Waschen mit verdünntem Alkohol und Abdestilliren des Lösungsmittels sofort der Dampfdestillation unterworfen werden. Mit nur 10 Proc. an Alkali dagegen gelang es nicht mehr, die Glyceride völlig umzusetzen. Bei einem diesbezüglichen Versuch, bei dem noch concentrirter gearbeitet wurde — es wurde das Leinöl mit der erforderlichen Menge (10 Proc.) Normalalkali und nur ebensoviel cc Petroläther verseift — wurden auf 31 g gereinigten destillirten Esters 9 g Destillationsrückstand erhalten. Bei Anwendung von nur 5 Proc. Alkali endlich ergab ein Versuch:

15 g Destillat, 25 g Rückstand.

Die Reinigung der übergetriebenen Ester ist eine einfache: man trennt vom Wasser, gibt etwas Alkohol hinzu, versetzt mit einigen Tropfen Natronlauge und etwas Phenolphthalein, schüttelt gut durch, wobei die Röthung nicht verschwinden darf, verdünnt

abermals mit Wasser, hebt die Ester ab, filtrirt durch ein trockenes Filter und erwärmt schliesslich im Kohlensäurestrom auf 120 bis 140°, um anhaftende Spuren Petroläther und Alkohol zu entfernen.

Leinöläthylester, der bei  $\frac{1}{3}$ -Verseifung erhalten war, gab frisch destillirt folgende Constanten:

Verseifungszahl 180,8; Mol.-Gew. 309,7  
Säurezahl der abgespaltenen Fettsäuren 198,7;  
Mol.-Gew. 281,8  
Jodzahl 168,4

Auch hier also beträgt der Unterschied der Molekulargewichte des Esters und seiner Säure mit grösster Annäherung 28 Einheiten.

Es wurden ferner die Jodzahlen und z. Th. auch die Verseifungszahlen solcher destillirter Äthylester neben einander bestimmt, die bei  $33\frac{1}{3}$ -, 25-, 15-, 10- und 5-proc. Verseifung erhalten wurden (in den letzten beiden Fällen neben rückständigen Glyceriden), und gefunden:

|                                 | Jodzahlen | Verseifungszahlen |
|---------------------------------|-----------|-------------------|
| 33 $\frac{1}{3}$ Proc. verseift | 168,4     | 180,8             |
| 25                              | 169,0     | —                 |
| 15                              | 170,0     | 181,8             |
| 10                              | 169,1     | 181,6             |
| 5                               | 168,9     | —                 |

Es zeigen diese Zahlen aufs Deutlichste, dass ziemlich dasselbe Säuregemisch allen Estern zu Grunde liegt, dass also, beim Leinöl mindestens, mit fortschreitender Verseifung keine Differenzirung der einzelnen Säuren erfolgt. Dasselbe hat sich übrigens auch bei den übrigen Ölen, soweit sie bisher in den Untersuchungskreis einbezogen wurden, gezeigt, so dass die zweite Eingangs gestellte Frage verneint werden kann, ob nämlich bei der fractio-nirten Verseifung eine Trennung der einzelnen Fettsäuren eines Öles zu erzielen ist. Dass übrigens schon das ursprüngliche Leinöl ungefähr dasselbe Säuregemisch enthält, wie obige Äthylester, das zeigen noch folgende Angaben:

|   | Verseifungszahl | Molekulargew.                             |
|---|-----------------|---|
| Leinöl  | 192,4           | $\rightarrow$ 291,1 ( $\frac{1}{3}$ Mol.) |
| Säure daraus  | 278,4           | ↓   |
| Äthylester daraus                                   | berechnet 182,8 | ↓   |
| gefunden 180,8 bis 181,8                            | ← 306,4         |   |
| Jodzahl des Leinöls 180,5                           |                 |   |
| daraus und aus der                                  |                 |   |
| Verseifungszahl berechnete Jodzahl                  |                 |   |
| für die Athylester 169,2, gefunden 168,4 bis 170,0. |                 |   |

Es wurden dann auch noch die Constanten des undestillirbaren Theiles bei 10 proc. Verseifung bestimmt und gefunden:

|                 |       |
|-----------------|-------|
| Säurezahl       | 1,1   |
| Verseifungszahl | 185,8 |
| Jodzahl         | 174,4 |
| Acetylzahl      | 51,7  |

Es entsprechen diese Zahlen, wie ersichtlich, nicht ursprünglichem Leinöl, sondern einem Gemisch von Tri- und Diglycerid. Denn während die Constanten des Triglycerids (Leinöl) sind:

Verseifungszahl 192,4 Jodzahl 180,5 Acetylzahl 0, berechnen sich für das dem entsprechende Diglycerid

Verseifungszahl 183 Jodzahl 171 Acetylzahl 91,5

Ob nun in der That hier ein unreines Diglycerid vorliegt, und ob dasselbe dann wirklich bei der partiellen Verseifung oder nicht vielmehr durch die Behandlung mit Wasserdampf bei hoher Temperatur aus dem Triglycerid unter Säureabspaltung entstanden ist, das sind Fragen, die ich noch nicht habe erledigen können.

Ebenso, wie mit äthylalkoholischem Alkali bei partieller Verseifung die Äthylester sich bilden, ist es auch gelungen, mit methylalkoholischem und mit amyalkoholischem Alkali die entsprechenden Methyl- und Amylester zu gewinnen. Ihre Bildungsweise und Eigenschaften geben zu weiteren Bemerkungen wenig Anlass, höchstens wäre in Betreff der Amylester zu erwähnen, dass man nach Beendigung der Verseifung und dem Verdünnen mit Wasser den neutralen Theil zuerst durch Einleiten von gewöhnlichem Dampf von dem überschüssigen Amylalkohol zu befreien hat, bevor man die Ester übertreibt. Dieselbe riechen eigentlich amylähnlich und sind schwerer flüchtig als die Äthylester, weshalb man die Temperatur bei der Dampfdestillation zweckmässig auf 270 bis 280° steigert.

Wie ersichtlich, wurde der Verlauf der partiellen Verseifung aus äusseren Gründen gerade beim Leinöl näher studirt — es lag nämlich im Plan meiner Arbeit, die zu erhaltenen Resultate zu einer Behandlung der Leinölfirniß-Frage zu benutzen. In gewisser Weise ist aber die Wahl gerade dieses Öles zu bedauern, da hierdurch der rasche Einblick in die ganze Reaction einigermaassen verzögert wurde. Es hat sich nämlich gezeigt, dass die Leinölester äusserst wenig beständige und stark oxydable Körper sind. Lässt man dieselben in nicht ganz gefüllten, verschlossenen Gefässen nur einige Tage stehen, so werden die anfangs neutralen Körper schwach sauer, es wächst ihre Verseifungszahl, es sinkt die Jodzahl und man findet in ihnen eine bedeutende Acetylzahl. Bleiben sie aber gar mehrere Wochen mit Luft in Berührung, so findet man, dass die ursprünglich so leicht in Petroläther löslichen Ester allmählich trübe Lösungen geben und endlich zum grössten Theil petrolätherunlöslich werden. Dieser

Zustand lässt sich rasch herbeiführen, wenn man die Ester längere Zeit im kochenden Wasserbade erwärmt und gleichzeitig Luft hindurchleitet. Dass die Veränderung dabei in der That durch Oxydation erfolgt, wird dadurch bewiesen, dass die Ester unverändert bleiben, wenn man in dem letzten Versuch die Luft durch Kohlensäure ersetzt. Das Gesagte illustriren folgende Zahlen:

## Leinöläthylester.

|                              | Säurezahl | Verseifungszahl | Jodzahl | Acetylzahl |
|------------------------------|-----------|-----------------|---------|------------|
| 2 Tage alt                   | 0         | 181,7           | 170,4   | 42,5       |
| etwa 3 Wochen alt            | 4,2       | 213,6           | —       | 85,1       |
| etwa 6 - - -                 | —         | 220,4           | 83,5    | 104,9      |
| Petrolätherunlöslicher Theil | —         | 271,9           | 36,1    | —          |

Die Acetylzahl wurde nicht in den freien Fettsäuren nach der Methode von Benedikt und Ulzer bestimmt, sondern in den Estern selbst, entsprechend einem Vorschlag von J. Lewkowitsch<sup>3)</sup>. Eine gewisse Menge des mit Essigsäureanhydrid acetylierten Esters wird mit 25 cc  $\frac{n}{2}$ -Alkali verseift, alsdann nach dem Verdünnen mit Wasser mit soviel  $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure versetzt, als dem Alkalititer entspricht, kalt filtrirt und die unlöslichen Fettsäuren ausgewaschen. Die zur Neutralisation der wässrigen Lösung erforderliche Menge Alkali ergibt die Acetylzahl, die also hier diejenige Anzahl von Milligrammen KHO angibt, die die wasserlöslichen Säuren (Essigsäure) aus 1 g acetyliertem Ester zur Sättigung verbrauchen. Wie aus obigen Zahlen ersichtlich, hat auch frischer Äthylester eine recht hohe Acetylzahl ergeben. Ob dies durch Mängel der Methode, etwa dadurch zu erklären ist, dass sich aus Äthylester unter Verdrängung der Äthylgruppe Fettsäureanhydrid und Essigester bildet, bleibe hier ununtersucht. Jedenfalls zeigen die Zahlen die Aufnahme von Hydroxylgruppen beim Stehen deutlich an.

Bei der Verseifung der oxydirten Öle erhält man stets dunkle, röthliche, schwer zu titirende Laugen, ähnlich wie solche beim Leinölfirniss sich ergeben. Dass die Verseifungszahlen steigen, ist lediglich durch eine Spaltung des Moleküls unter Entstehung niedriger molecularer Säuren zu erklären, sei es, dass diese Spaltung — was die immerhin niedrige Säurezahl sehr unwahrscheinlich macht — schon in den Estern erfolgt, sei es, dass sie bei der Verseifung erst eintritt<sup>4)</sup>.

<sup>3)</sup> J. soc. chem. ind. 1897, 503.

<sup>4)</sup> Ich erinnere an die früher von mir nachgewiesenen „Verseifungszahlen“ ungesättigter Alkohole (d. Z. 1897, 398).

Solange die oxydirten Ester noch petrolätherlöslich sind, reagiren sie mit Phenylhydrazin scheinbar nicht. Kocht man sie nämlich kurze Zeit mit diesem Reagens, verdünnt dann mit säurehaltigem Wasser und schüttelt mit Äther aus, so gehen in diesen nur stickstoffreie Producte über. Behandelt man aber das petrolätherunlöslich gewordene Öl mit Phenylhydrazin, so ergibt der ätherische Extract starke Stickstoff-reaction. Es müssen also in diesem Stadium der Reaction Aldehyd- oder Ketogruppen entstanden sein. Die Gesamtheit der geschilderten Oxydationserscheinungen legt es nahe anzunehmen, dass die Sauerstoffaufnahme an den doppelten Bildungen erfolgt, dass hier zuerst Hydroxylgruppen angelagert werden, die dann vielleicht im Fortgang der Oxydation in Ketogruppen sich verwandeln oder auch zur Abspaltung von Aldehyden Anlass geben. Ein näheres Studium dieser interessanten Veränderungen, das ich mir vorbehalten möchte, wird vielleicht einen tieferen Einblick in die noch immer so wenig erkannte Natur der Firnissbildung gewähren. Auch Leinöl wird, wie man weiss, vom Luftsauerstoff angegriffen und — langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim „Kochen“ oder unter Mitwirkung von Siccativen — zu Firniss oxydirt, es ist aber lange nicht so angriffsfähig, wie die Äthylester, die sich in geschlossener Flasche bereits oxydiren. Allerdings geben diese letzteren dafür unter keinen Bedingungen feste Oxydationsproducte (eingetrockneter Firniss, Linoxyn). Es ist das auch kein Wunder, ist doch im Firniss das Glycerin des Leinöls noch zumeist erhalten; die hierdurch gebene Grösse des Moleküls dürfte aber ein wesentlicher Factor für seine Eigenschaften sein. Auch die Leinölsäuren werden beim Stehen oxydirt und schliesslich in petrolätherunlösliche, feste amorphe Massen übergeführt, hier aber kann auch die freie Carboxylgruppe ins Spiel kommen, so dass die Ester für ein näheres Studium der Oxydationserscheinungen zu bevorzugen sein werden.

Ich komme zur partiellen Verseifung anderer Öle zurück. Beim Mandelöl verläuft dieselbe genau so, wie beim Leinöl. Noch mit 15 Proc. der zur völligen Verseifung erforderlichen Alkalimenge findet totale Abspaltung des Glycerins statt, während 10 Proc. hierzu nicht mehr genügten. Doch geht hier die Umsetzung, wie es scheint, etwas leichter als beim Leinöl vor sich. Aus 50 g Mandelöl, gelöst in 30 cc Petroläther und 33,6 cc alkohol.  $\frac{n}{2}$ -Alkali, wurden

(auf eine quantitative Gewinnung der Äther wurde nicht gesehen) neben 34 g destillirtem Äthylester 6 g Rückstand erhalten. Das nicht destillirte Estergemisch war hier völlig in Alkohol löslich und erst die Destillation wies durch den verbleibenden alkoholunlöslichen Rückstand die Gegenwart unveränderten Glycerids nach.

Die Äthylester ergaben folgende Constanten:

|                                 | Säurez.  | Mol.-  |       |
|---------------------------------|----------|--------|-------|
| Versei-                         | der ab-  | der    |       |
| fungs-                          | gespalt. | ab-    |       |
| zahl                            | Fetts.   | selben | Jod-  |
| 33 $\frac{1}{3}$ Proc. Verseif. | 185,0    | 302,7  | 273,7 |
| 10                              | -        | 186,4  | 91,1  |
|                                 |          |        | 89,9  |

Auch hier weisen also die durch verschieden weit geführte Verseifung entstandenen Äthylester wenig Unterschiede auf.

Beim Rüb- und beim Olivenöl entsprechen die erhaltenen Resultate den bisher geschilderten so durchaus, dass ein näheres Eingehen darauf sich erübrigkt. Auch hier lag die Grenze für die völlige Überführung in die Äthylester zwischen 10 und 15 Proc. Alkali. Um mich zu überzeugen, dass auch die warme Verseifung im Wesentlichen ähnlich verläuft wie die kalte, wurde Rüböl mit 15 Proc. der Theorie an alkoholischer Alkalilauge und einem Überschuss von Alkohol am Rückflussskühler gekocht. Natürlich verschwand dabei das freie Alkali sehr rasch, und ebenso natürlich war bei diesem raschen Verlauf ein volliger Übergang in die Äthylester nicht zu erzielen, immerhin wurden neben 25 g gereinigtem Äthylester nur 9 g Rückstand bei der Destillation erhalten. Es verläuft also jede Verseifung der Glyceride mit alkoholischem Alkali, ob warm oder kalt, derart, dass unter Abspaltung des Glycerins intermediär die Äthylester sich bilden, die dann leicht der weiteren Hydrolyse verfallen. Es erklärt das auch die bisher einigermaassen auffällige Leichtigkeit, mit der die in Alkohol fast unlöslichen Öle und Fette bei der üblichen warmen Verseifung in die alkoholische Lösung gehen und dort gespalten werden.

Auch der Äthylester der Ölsäure, den die zuletzt behandelten Öle in der Haupt-sache enthalten, ist bei längerem Aufbewahren nicht unempfindlich gegen den Sauerstoff der Luft, wenn auch seine Oxydation viel langsamer eintritt als beim Leinöl. So gab ein Rüböl-Äthylester (bei  $\frac{1}{3}$ -Verseifung erhalten) in frischem Zustand die Acetylzahl 25,2, nach längerem Stehen in halbgefüllter Flasche 84,9. Bei lange andauernder Oxydation wurde auch dieser Ester zum Theil petrołätherunlöslich, aber, wie gesagt, viel langsamer und unvollkommener als die Leinölester.

Was schliesslich das Ricinusöl betrifft, so ist dies noch leichter in die entsprechenden Äthylester überzuführen als die anderen Öle. Schon bei dem ersten, in verdünnter Lösung mit  $\frac{1}{3}$ -Verseifung durchgeföhrten Versuch — analog dem oben mitgetheilten bei Leinöl — konnte im neutralen Theil keine Spur Glycerid nachgewiesen werden. Der destillirte Äthylester ergab:

|                             |       |                 |
|-----------------------------|-------|-----------------|
| Verseifungszahl             | 174,9 | Mol.-Gew. 320,2 |
| Säurezahl d. abgesp. Fetts. | 191,3 | - - - 292,7     |
| Jodzahl                     | 84,1  |                 |

Das angewandte Ricinusöl hatte die Verseifungszahl 182,9 (Mol.-Gew. 306,2).

Beim concentrirteren Arbeiten gelang es hier aber auch unschwer, mit nur 10 Proc. der zur Verseifung erforderlichen Alkalimenge vollkommene Überführung des unverseiften Theils in die Äthylester zu bewirken. Die näheren Concentrationsverhältnisse waren:

50 g Ricinusöl in 50 g Alkohol gelöst und mit 16,33 cc n-NaHO verseift. Nach dem Verdünnen mit 50 cc Wasser wurde die obere Schicht abgehoben und ganz wie oben verarbeitet. Der gereinigte Äthylester ergab die Verseifungszahl 175,8, also wieder etwa dieselbe wie bei dem Ester der 33 $\frac{1}{3}$  proc. Verseifung; auch entsprechen beide dem ursprünglichen Ricinusöl (aus Verseifungszahl 182,9

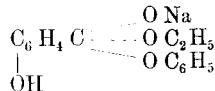
für die Äthylester ber. 174,2  
gefunden 174,9—175,8)

Die Äthylester unterscheiden sich vom Ricinusöl durch ihre recht geringe Viscosität, sowie durch die völlige, wenn auch nicht sehr leichte Löslichkeit in kaltem Petroläther, worin das Ausgangsöl ja fast unlöslich ist. Ihr Geschmack indessen und ebenso ihre physiologische Wirkung ist, wie aus Versuchen hervorgeht, die Herr Dr. Hans Aronson anzustellen die Freundlichkeit hatte, fast dieselbe wie die des Ricinusöls. Es verdient dies jedenfalls registriert zu werden, da wir ja noch nicht sicher darüber unterrichtet sind, worauf die eigenthümliche Wirkung gerade dieses Öls beruht.

Durch die mitgetheilten Versuche glaube ich dargethan zu haben, dass der Verseifung aller Triglyceride mit alkoholischen Alkaliläugen eine intermediäre Bildung der entsprechenden Äthylester unter Abspaltung des gesammten Glycerins vorausgeht. Inwieweit ein Ähnliches auch bei anderen Estern der Fall ist, müssen weitere Untersuchungen zeigen. Für die Wachse, die Ester hochmolecularer einatomiger Alkohole, scheint mir ein analoger Verlauf sehr wahrscheinlich, ob er auch da eintritt, wo niedrigere Alkohole ins Spiel kommen, und ob hier

vielleicht die Reaction in gewissen Grenzen umkehrbar ist, das ist eben nur durch Versuche zu entscheiden.

Es ist übrigens, wie ich erst nachträglich ersehe, die Bildung von Äthyl- und Amylestern direct aus Glyceriden schon einmal früher beobachtet worden. Kossel und Krüger<sup>5)</sup> haben aus Salol mit Natriumalkoholat Salicylsäureäthyläther und ebenso aus Hammeltalg mit Natrium und Alkohol als Zwischenprodukte die entsprechenden Ester erhalten. Sie erklären die Bildung derselben mittels der Claisen'schen Théorie, nehmen also an, dass sich zuerst Additionsprodukte der Formel



bilden, aus denen sich dann weiter die Ester und Salze abspalten.

Berlin, März 1898.

### Elektrochemie.

**Nickelanode.** Nach Th. R. Canning (D.R.P. No. 96 432) werden die schmalen Stücke oder Würfel *a* (Fig. 100 bis 102) aus Nickel in demselben Zustande verwendet, wie dieselben aus den Raffinirwerken kommen. Dieselben werden von einem Rahmen *b* gehalten und bilden so die Anode. Die Vorderseite dieses Rahmens ist von einem Latten- oder Gitterwerk *c* gebildet, während die Rückseite *d* eine Platte sein kann, die mit Gelenken *e* oder dergl. drehbar befestigt ist. Ein Innenrahmen *f* aus Kohle, welcher die Würfelplatte umschliesst, ist innerhalb des Rahmens *b* angeordnet und bildet nach aussen herausragende Verbindungsstücke *g*, welche vortheilhaft Durchbohrungen besitzen, so dass an diesen Augen die Anoden an den Anodenstäben mittels Haken einfach aufgehängt werden können.

Bei dieser Einrichtungsweise der Anode ist man im Stande, die Lage irgend eines Würfels oder Stückes *a*, je nachdem dieselben aufgebraucht sind, zu verändern oder diese Würfel durch frische Würfel zu ersetzen, ohne es nötig zu haben, die ganze Anode auszuschalten; dieses wird durch die beweglich angeordnete Hinterwand erleichtert.

**Waschapparat für Amalgam** von F. Störmer (D.R.P. No. 96 386). Bei der elektrolytischen Zersetzung von Alkalosalzen

unter Benutzung von Quecksilber als Kathode wird das Alkalimetall als Amalgam gewonnen. Um aus dem Amalgam das Quecksilber auszuscheiden, wird es gewöhnlich mit Wasser gewaschen. Der vorliegende Apparat

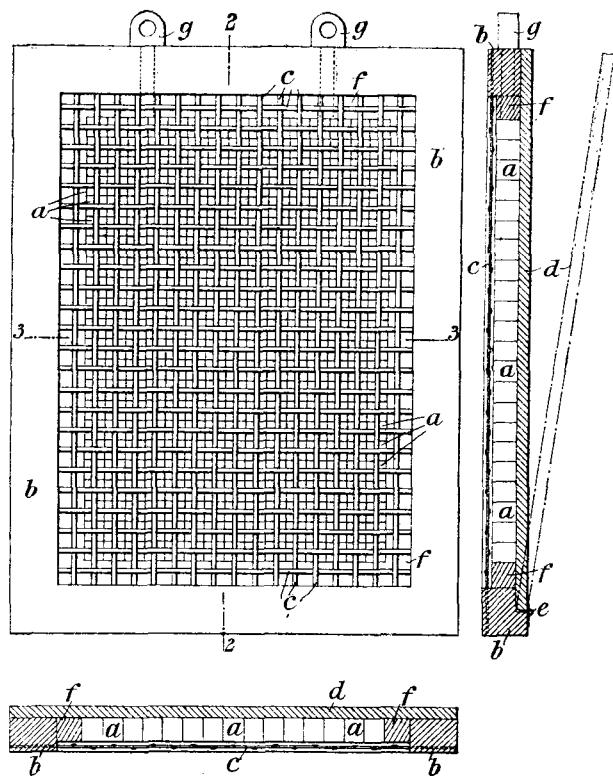


Fig. 100 bis 102.

ist für diesen Waschprocess bestimmt und weicht von den bisher bekannten Apparaten dieser Art durch die ausserordentlich grosse Oberfläche, welche der Einwirkung des Wassers geboten wird, ab.

In dem Behälter *A* (Fig. 103 u. 104) ist die eigentliche Waschvorrichtung drehbar angeordnet. An der Welle *B* sind zwei Scheiben *E* befestigt, welche an ihrem Umsange mit einem Rande *D* versehen sind, so dass die Scheiben an der gegeneinander gekehrten Seite eine kreisförmige Vertiefung erhalten. An der Innenseite der beiden Scheiben *E* sind dünne Scheiben *C* befestigt, welche am Umsange, der Vertiefung der Scheiben *E* entsprechend, mit Löchern versehen sind. In diesen Löchern sind dünne Stangen *F* angebracht. Der Apparat wird durch die an der Welle *B* angebrachte Riemscheibe *G* in Umdrehung versetzt. Nachdem in den Behälter Amalgam *Q* eingegossen ist, wird er mit Wasser gefüllt. Die zahlreichen Stangen nehmen bei der Drehung eine grosse Menge Amalgam mit sich ins Wasser herauf. Wenn man eine Anzahl dieser Apparate mit einander verbindet und das Amalgam durch sämmt-

<sup>5)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 1892, 15, 321.