

Färberröthe u. dgl.<sup>30)</sup> und das alles, ohne dass die damalige Chemie im Stande gewesen wäre, die dabei stattfindenden chemischen Vorgänge zu erklären. Die chemische Industrie war der Chemie wesentlich vorausgeeilt.

Der geringe Umfang der meisten Betriebe erklärt sich aus dem Fehlen der Maschinenkraft, der Schwierigkeit des Bezuges der Rohstoffe und des Absatzes der Fabrikate, theilweise veranlasst durch das damalige Raubritterthum<sup>31)</sup> und den traurigen Zustand der Verkehrsmittel. Wesentlich hemmend für die Entwicklung der Industrie waren auch die politischen Verhältnisse<sup>32)</sup>, indem Deutschland durch die Wahl des Spaniers Karl V. zum deutschen Kaiser fremden dynastischen Zwecken untergeordnet und in zahlreiche Kämpfe verwickelt wurde. Besonders verhängnissvoll war aber der dreissigjährige Krieg (1618 bis 1648). Die Bevölkerung Deutschlands schmolz von 17 auf 4 Millionen zusammen, zahllose Dörfer und Städte wurden verwüstet, der Wohlstand und die Industrie Deutschlands auf lange Zeit vernichtet.

[Schluss folgt.]

## Über partielle Verseifung von Ölen und Fetten II.

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

Von

Dr. Rob. Henriques.

Zu einer ausführlicheren Arbeit über partielle Verseifung, die ich vor einiger Zeit S. 338 dieser Zeitschrift veröffentlicht habe, möchte ich mir gestatten, noch einige nachträgliche Beobachtungen bekannt zu geben. Ich habe dort zeigen können, dass unter der allmählich verseifenden Wirkung unzureichender Mengen alkoholischer Alkalilauge in der Kälte aus den Triglyceriden das gesamte Glycerin abgespalten, und neben

Sachsen, dann im ganzen römischen Reiche verboten (Beckmann: Beiträge 4, S. 528).

<sup>30)</sup> Vgl. M. Poppe: Geschichte der Technologie (Göttingen 1811) Bd. 3, S. 371.

<sup>31)</sup> Charakteristisch für die Auffassung dieser adligen Räuber ist Götz von Berlichingen (1481 bis 1562), welcher es für sein angestammtes Recht hielt, reisende Kaufleute zu plündern und Geldsendungen abzufangen, überhaupt zu rauben, was er bekommen konnte.

<sup>32)</sup> Entsetzlich waren die zahllosen Hexenverbrennungen, besonders in der zweiten Hälfte des 16. Jahrh., schmachvoll die durch die „peinliche Halsgerichtsordnung“ Karls V. (1532) eingeführte Folter und grausamen Strafen.

verhältnissmässig wenig fettsaurem Alkali der Haupttheil in die Äthylester übergeführt wird. Auch bei der üblichen warmen Verseifung mit alkoholischem  $\frac{1}{2}$ -Alkali konnte die stets intermediär eintretende Bildung der Äthylester nachgewiesen werden.

Merkwürdig ist es nun, dass, trotzdem alltäglich hunderte von Verseifungen mit alkoholischem Kali ausgeführt werden, dennoch meines Wissens Niemand bisher darauf aufmerksam geworden ist, dass schon in der Kälte die Reaction zwischen den Ölen und der Verseifungslauge auch ohne Gegenwart eines Lösungsmittels unter Umständen rapide vor sich geht. Schüttelt man 2 bis 3 g eines Öls mit 25 cc alkoholischer  $\frac{1}{2}$ -Kalilauge, — also unter den Verhältnissen, die gewöhnlich für die warme Verseifung gewählt werden —, so erhält man nach etwa drei Minuten plötzlich eine vollständig klare Lösung. Unterbricht man nun sofort den Versuch, so findet man, dass 10 bis 15 Proc. des Öls bereits verseift sind, lässt man aber ruhig in der Kälte stehen, so schreitet die Verseifung rasch weiter und ist nach spätestens 12 Stunden vollendet, so dass man alsdann durch Rücktitration die richtige Verseifungszahl findet. Es wurden auf diese Weise bei einigen Versuchen folgende Zahlen ermittelt:

Verseifungszahlen	
(kalte Verseifung ohne Lösungsmittel).	
Leinöl	191,5 (nach 4 stünd. Stehen gef. 182,0)
Mandelöl	190,3
Rüböl	177,9
Olivöl	196,1

Alkoholische Natronlauge empfiehlt sich für diese Ausführungsart nicht, da die sich rasch abscheidenden schwerer löslichen Natronseifen die unzersetzten Triglyceride leicht umhüllen und damit der weiteren Umwandlung entziehen. Auch möchte ich das beschriebene Verseifungsverfahren nicht etwa als allgemein empfehlenswerthes hinstellen, da es in den festen Fetten sich keineswegs bequem gestaltet und gegenüber der früher empfohlenen Verwendung eines Lösungsmittels (Petroläther) keine Fortschritte repräsentirt. Übrigens habe ich auch nach dem Lösen der Öle und Fette in Petroläther mit  $\frac{1}{2}$ -Alkali völlige Verseifung erzielt, möchte aber dennoch an der früher<sup>1)</sup> vorgeschriebenen Verwendung doppelt so starker Lauge nichts ändern, da es sich einerseits kaum empfiehlt, einmal gegebene und bereits vielfach adoptirte Vorschriften ohne dringenden Grund zu verändern, und weil andererseits der Versuchsfehler nicht etwa, wie von anderer Seite behauptet wurde,

<sup>1)</sup> d. Z. 1895, 721 ff.

sich der Stärke der Verseifungslauge entsprechend vergrössert. Benutzt man, wie es bei erfahrenden Analytikern wohl allgemein geschieht, zum Abmessen der Alkalimenge stets ein und dieselbe 25 cc-Pipette, die dauernd auf der Vorrathsflasche verbleibt, und deren Genauigkeit dabei völlig gleichgültig ist (da es nur darauf ankommt, gleich viel Lauge zur Titerstellung und zu den Versuchen abzumessen), so ist ein Irrthum auch nur um einen Tropfen ziemlich ausgeschlossen, besonders bei dem modernen in eine Capillare endenden, dafür allerdings recht langsam auslaufenden Pipetten. Benutzt man dagegen, wie es z. B. Herbig<sup>2)</sup> thut, Büretten, so mögen kleine Messfehler vorkommen können, und verfährt man auch übrigens leichtsinnig, so kann die von diesem Chemiker störend empfundene Ausscheidung von Krystallen (kohlsaurem Salz) bei Verwendung von n-Lauge vielleicht wirklich eintreten.

Unterbricht man die beim Schütteln der Öle mit alkoholischer  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge rasch verlaufende Reaction, sobald klare Lösung eingetreten ist, und scheidet das unverseifte Öl durch Neutralisation und Verdünnen mit Wasser ab, so ist dieses, wie zu erwarten stand, auch nach Entfernung der Seife in kaltem Alkohol völlig löslich, sollte demnach den früheren Erfahrungen entsprechend ganz oder doch zum allergrössten Theil aus den entsprechenden Äthylestern bestehen. Das ist in der That der Fall, wie eine Reihe von Versuchen zeigte, die mit Mandel- und mit Leinöl ausgeführt wurden, und die auch darüber Klarheit verschaffen sollten, wie weit mit der Menge von überschüssigem Alkali bei dieser Versuchsanordnung hinuntergegangen werden konnte, ohne die rasche und vollständige Abspaltung des gesammten Glycerins zu gefährden. Bei der ersten Reihe der Versuche wurden auf dieselbe Menge, 25 cc, annähernd  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge (25 cc = 26,04 cc  $\frac{n}{2}$ -KHO) steigende Mengen Öl genommen:

Substanz g	Vorhanden. KHO in Proc. d. Theorie	Dauer des Versuchs Minuten	Gefundene Verseifungs- zahl	Verseift Proc. des Öls
1,0775	353	4 $\frac{1}{2}$	34,3	18,0
2,1735	175	3 $\frac{1}{2}$	26,4	13,9
4,716	98 $\frac{1}{2}$	3	21,4	11,3
9,092	51	2 $\frac{3}{4}$	18,6	9,8

Um auch durch die früher beschriebene Dampfdestillation einen sicheren Nachweis über den Verlauf der Reaction zu gewinnen, wurden ferner einige grössere Versuche angesetzt, die nicht weniger rasch und glatt

vor sich gingen, und die überaus grosse Leichtigkeit recht deutlich illustriren, mit der alles oder doch annähernd alles Glycerin durch den Äthylrest verdrängt wird. Bei diesen Versuchen wurde die abgemessene Lauge vorsichtig auf das in einem geräumigen Kolben gewogene Öl geschichtet, dann rasch das Gesamtgewicht bestimmt und hierauf geschüttelt, bis völlig klare Lösung eintrat. Alsdann wurde rasch ein aliquoter Theil in einen tarirten Kolben eingewogen und sofort titirt, während gleichzeitig in der Hauptmenge durch Wasserzusatz und Neutralisation die Verseifung unterbrochen wurde. Es ergab sich, dass unter diesen Umständen nur 9 $\frac{1}{2}$  bis 10 $\frac{1}{2}$  Proc. Mandelöl verseift wurden und trotzdem die Umwandlung in die Äthylester zumeist eine völlige war, selbst bei Verwendung von viel weniger Alkali als bei den früheren Versuchen. Unter den in der ersten Arbeit mitgetheilten Versuchsbedingungen war dagegen eine Verseifung von annähernd 15 Proc. zur Überführung des Restes in die Äthylester nöthig befunden worden.

Angew. Subst. g	Verwend. cc etwa $\frac{n}{2}$ -KHO	Proc. der Theorie	Dauer des Versuchs Min.	Gefund. Verseifungs- zahl	Verseift Proc. des Öls	Resultate
48	360	110	3	19,1	10,0	fertig
48	150	47	3	19,75	10,41	fertig
48	75	23 $\frac{1}{2}$	3 $\frac{1}{2}$	20,1	10,6	3 g unzers. Glycerid
48	60 + 60 Alkohol	19	6 $\frac{1}{2}$	18,2	9,6	4 $\frac{1}{2}$ g unzers. Glycerid

Man kann auf diese Weise die Äthylester aus den Ölen kilowise im Verlauf weniger Minuten gewinnen; auch deren weitere Reinigung durch die früher beschriebene Destillation ist eine sehr rasch und glatt auszuführende Operation.

In den Fällen, bei denen ein kleiner Theil der Glyceride unverändert blieb — was sich durch das Auftreten schaumig übergehender freier Fettsäuren gegen Ende der Dampfdestillation stets zu erkennen gab — wurde der Destillationsrückstand im Fractionskolben gewogen und als „unzersetztes Glycerid“ notirt, trotzdem derselbe stets etwas Wasser und Seife enthält, mithin etwas grösser gefunden wird als den wirklich unzersetzten Antheilen entspricht.

Von den gesammten bei diesen Versuchen erhaltenen grösseren Mengen Mandelöläthylestern wurde die Verseifungszahl zu 181,1 bestimmt, während sich aus der Verseifungszahl des Mandelöls selbst (190,3) für die entsprechenden Äthylester berechnet: 180,8. Auch bei diesen Versuchen war also wie früher eine Differenzirung der einzelnen Säuren nicht

<sup>2)</sup> Z. öffentl. Chem. 1898, 232.

eingetreten. Glycerin konnte in dem Präparat auch nicht spurenweis gefunden werden. Dass also diese Äthylester etwa Diglyceride beigemischt enthalten hätten, deren Verseifungszahl und Moleculargewicht dasselbe ist, wie das der Äthylester, bleibt ausgeschlossen.

Die beschriebene rasche Abspaltung des Glycerins tritt aber nur dann ein, wenn das alkoholische  $\frac{1}{2}$ -Kali wenig Wasser enthält, und, wie von mir allgemein empfohlen, durch Lösen von festem Ätzkali in 96 proc. Alkohol dargestellt wurde. Löst man dagegen, wie es noch vielfach geschieht, das Kali in etwa gleich viel Wasser und setzt nunmehr die genügende Menge 96 proc. Alkohols hinzu, so gelingt die Abspaltung des Glycerins in der Kälte nur sehr langsam. 25 cc einer derartig hergestellten  $\frac{1}{2}$ -Lauge brachten beim energischen Schütteln 2, 4 und 8 g Mandelöl erst in 10, 16 $\frac{1}{2}$  bez. 23 Minuten in Lösung; der unverseifte Theil war dann reiner Äthylester.

Beim Leinöl lagen die Verhältnisse ganz ähnlich wie beim Mandelöl. Bei Verwendung wasserarmer alkoholischer  $\frac{1}{2}$ -Lauge konnte auch hier durch Schütteln in der Kälte eine äusserst rasche Abspaltung des Glycerins bewirkt werden, die bei viel weniger weit fortgeschrittener Verseifung als in den früher mitgetheilten Versuchen zu Ende gelangte. Folgende Versuche zeigen dies:

Angew. Subst. g	Verwend. cc etwa $\frac{1}{2}$ -KHO	Proc. der Theorie	Dauer des Versuchs Min.	Gefund. Verseifungs- zahl	Proc. d. Öls Verseift	Resultate
2,2895	25	164,8	3	26,0	13,6	fertig
40	120	45,6	3	20,5	10,8	fertig
40	60 + 40 Alkohol	23,8	6	17,5	9,3	2 $\frac{1}{2}$ g unzers. Glycerid

Mit Rücksichtnahme auf neuere Versuche von M. Weger (S. 490 und 507 d. Z.) und W. Lippert (S. 416 und 431 d. Z.), die die Gewichtszunahme experimentell bestimmt haben, die Leinöl und Leinölfirnisse in dünner Schicht an der Luft erfahrung, interessirte es mich, auch frisch bereitete Leinöläthylester einerseits, andererseits das früher beschriebene petrolätherunlösliche Oxydationsproduct derselben in gleicher Richtung zu untersuchen. Das letztere wurde durch längeres Hindurchleiten von Luft durch Leinöläthylester auf kochendem Wasserbad erhalten und durch häufiges Ausschütteln des noch löslichen Antheils mit Petroläther aus dem Reactionsproduct als dickes Öl isolirt. Dieses Endproduct der Oxydation veränderte nach dem Aufstreichen auf eine Fläche bei vierwöchentlicher Beobachtung sein Gewicht überhaupt nicht. Weder trat eine weitere Sauerstoffaufnahme noch eine

Gewichtsabnahme durch Bildung flüchtiger Producte ein, auch eine Consistenzänderung wurde nicht beobachtet. Dagegen nahmen frisch bereitete Leinöl-Äthylester ganz beträchtlich an Gewicht zu, ohne dass auch hier ein Auftrocknen, wie bei Leinöl, stattfand. Ebenso traten nach vollendeter Sauerstoffaufnahme Gewichtsabnahmen ein. In folgender Tabelle sind die Gewichtszunahmen verzeichnet, die bei täglicher Wägung gefunden wurden. Zum Vergleich setze ich die Gewichtszunahmen daneben, die dasselbe Leinöl ergab, das zur Bereitung des Äthylesters gedient hatte:

Leinöläthylester, frisch		Leinöl	
Eingewogen		Eingewogen	
0,1874 g		0,2362 g	
Zunahme nach		Zunahme nach	
24 Std. 0,0038 g =	2,0 Proc.	0,0018	= 0,8 Proc.
2 Tg. 0,0070 =	3,7	0,0064	= 2,7
3 - 0,0114 =	6,2	0,0180	= 7,6
4 - 0,0168 =	9,0	0,0320	= 13,5
5 - 0,0202 =	10,8	0,0386	= 16,3
6 - 0,0234 =	12,4	0,0391	= 16,55
7 - 0,0254 =	13,6	abgenommen	
8 - constant			
9 - abgenommen			

Die Proben waren auf die Bodenfläche flacher Aluminiumkästchen — Lippert hat dies Material bereits vorgeschlagen — derart aufgetragen, dass im Maximum 0,1 g Substanz auf 100 qc Oberfläche zur Verwendung kam.

Es sei bemerkt, dass nur gleichzeitig vorgenommene Versuche vergleichsfähige Zahlen ergeben, sowohl was die tägliche, als auch was die Gesamtzunahme betrifft. Wiederholungen obiger Versuche ergaben recht bedeutende Differenzen.

Ich benutze die Gelegenheit, um mich, in Hinblick auf einige Besprechungen meiner letzten Arbeit, etwas ausführlicher über die für diese in Betracht kommende ältere Litteratur zu äussern. Die Bildung von Äthylestern beim Behandeln von Fetten mit Alkohol und in Gegenwart von Alkalien ist beiläufig schon von mehreren Autoren bemerkt worden. Ich selbst hatte bereits auf die Beobachtung von Kossel und Krüger hingewiesen, die aus Hammelfett bei der Behandlung mit Natriumalkoholat als Zwischenproduct die Fettsäureäthylester isolirten. Ebenso hat Bell aus Kuhbutter beim Verseifen mit unzureichenden Mengen alkoholischer Lauge ein Estergemisch erhalten, das er für Diglyceride hielt, das aber aus Fettsäureäthylestern bestand, und Allen fand, dass Aceton beim Erhitzen mit dem 50. Theil der Theorie an alkoholischem Alkali 39 Proc. der theoretischen Menge an Essigester ergab<sup>3)</sup>. Dass

<sup>3)</sup> Die 3 Fälle finden sich zusammengestellt bei Lewkowitsch, Chemical analysis of oils, fats, waxes, 2. edit., S. 22.

beim Verseifen von Butter regelmässig der Geruch nach Buttersäureäthylester auftritt, wird jedem Nahrungsmittelchemiker bekannt sein. Auch das D.R.P. 39 939 von Kirchmann gehört hierher, nach dem man durch Verseifen von 1 k Cocosöl,  $\frac{1}{2}$  k Alkohol,  $\frac{1}{2}$  k Natronlauge und 100 g sulfoleinsaurem Ammoniak (das aber völlig überflüssig ist) und darauffolgende Destillation mit Wasserdampf die „Cocoinäther“ erhält, die nichts anderes sind als die flüchtigen Äthylester der im Cocosöl vorhandenen niederen gesättigten Fettsäuren. Aber durch alle diese und ähnliche Beobachtungen ist denn doch, wie mir scheint, der wesentliche Inhalt meiner Arbeiten keineswegs berührt. Nicht etwa deshalb, weil in allen diesen Fällen nur die Bildung von Äthylestern gesättigter Fettsäuren erwähnt wird, während ich zeigen konnte, dass alle Triglyceride, insbesondere die in den Pflanzenölen überwiegenden Triglyceride der ungesättigten Säuren, solche Äthylester bilden, sondern weil alle diese Beobachtungen die Äthylester nur als zufällig gefundene Nebenproducte erscheinen lassen. Mein Bestreben dagegen ging ganz allgemein dahin, die Frage zu lösen, wie die Hydrolyse der Triglyceride unter der Einwirkung alkoholischer Laugen im Einzelnen verläuft. Diese Frage aber konnte ich dahin beantworten, dass stets in erster Phase das ganze Glycerin abgespalten und durch den Äthylrest ersetzt wird, und dass es auch gelingt, unter geeigneten Verhältnissen dieses Zwischenstadium glatt zu erreichen, bevor die wirkliche Verseifung sehr weit vorgeschritten ist. Es konnte dann ferner gezeigt werden, dass mit fortschreitender Verseifung keine Differenzierung der Säuregruppen stattfindet, sondern dass die in verschiedenen Stadien der Verseifung noch restirenden Äthylester unter sich übereinstimmen und auch die dem ursprünglichen Fette entsprechende Zusammensetzung zeigen. Neuerdings bin ich indessen auf eine andere einschlägige Arbeit gestossen, die wohl ziemlich verschollen ist, deren Resultate wenigstens in keines der mir bekannten Lehr- und Handbücher übergegangen sind. Diese bereits aus dem Jahre 1857 stammende Arbeit von J. Bouis<sup>4)</sup> berührt sich in der That enger mit der meinigen, und ich halte es demgemäss für meine Pflicht, auf sie hinzuweisen. Sie betitelt sich „Über die Theorie der Verseifung und die Bildung der Äther“ und handelt über die Verseifung des Stearins. Bouis löst Stearin in Äther, fügt Alkohol und dann so lange Kalilauge hinzu, bis ein Nieder-

schlag entsteht. Die sich beim Erhitzen klärende Flüssigkeit neutralisirt er, sättigt mit Kalk, bringt zur Trockne und zieht hierauf mit kaltem Alkohol den Äthylester, mit Äther das unverseifte Stearin aus; es hinterbleibt stearinsaurer Kalk. Einen vollständigen Austausch des Glycerinrestes gegen die Äthylgruppe hat er mithin nicht erreicht, wohl aber findet sich der sehr richtige und wichtige Satz: „Aus verschiedenen Versuchen ersah ich, dass in allen Fällen, wo man das Fett mit einer zur vollkommenen Verseifung unzureichenden Menge von alkoholischer Kalilauge verseifte, Äther der Fettsäuren entstehen, während sich gleichzeitig Glycerin ausscheidet.“ Bei derselben Gelegenheit lernte ich eine noch ältere Publication von Duffy<sup>5)</sup> aus dem Jahr 1852 kennen, die wiederum die ganze Arbeit von Kossel und Krüger vorwegnimmt. Sie behandelt die Verseifung von Fetten durch Kochen mit einer Lösung von Natrium in wasserfreiem Alkohol und stellt fest, dass, wenn die Menge des Stearins derjenigen des Natriums beinahe äquivalent war, neben Natronsalz Stearinsäureäthylester entstand (Schmelzp.  $33,7^{\circ}$ ). Ebenso wurde aus Stearin und Palmitin mit Natrium und Amylalkohol Stearinsäureamylester (Schmelzp.  $25\frac{1}{2}^{\circ}$ ) und Palmitinsäureamylester (Schmelzp.  $13\frac{1}{2}^{\circ}$ ) gewonnen. Wurde weniger Stearin als die äquivalente Menge genommen, so entstand nach Duffy weniger Ester, und als über 2 Äquivalente Natrium auf 1 Äquivalent Fett angewendet wurden, entstand überhaupt kein Ester mehr<sup>(?)</sup>. — Nach diesen beiden Proben darf man gewiss sein Bedauern aussprechen, dass die ältere von einem Meister wie Chevreul beeinflusste Fettliteratur, die wahrscheinlich manche ähnlich exacten Arbeiten aufzuweisen hat, heutzutage in den zusammenfassenden Werken nur wenig Berücksichtigung findet.

Zum Schluss muss ich die Arbeiten von A. C. Geitel<sup>6)</sup> etwas näher betrachten, deren Resultate sich mit den meinigen zum Theil im Widerspruch befinden. In ihnen wird durch grösstentheils mathematisch-physikalische Deductionen dargethan, dass bei der Verseifung „in allen theilweise zersetzten Fetten immer Di- und Monoglyceride vorkommen“. Ohne mich in eine Discussion über die Richtigkeit und Berechtigung der hier gegebenen theoretischen Schlussfolgerungen einzulassen, für deren Beurtheilung es mir leider an der nöthigen Sachkenntniss fehlt, muss ich doch hervorheben, dass Geitel die experimentelle Begrün-

<sup>4)</sup> Comptes rend. 45, 35; J. prakt. Chem. 1857, 52, 308.

<sup>5)</sup> Chem. Soc. Qu. Journ. V, 303; Liebig's Jahresber. 1852, 513.

<sup>6)</sup> Journ. prakt. Chemie 1897, 429; 1898, 113.

dung jenes Satzes bisher nicht erbracht hat, und dass der einleitende Satz seiner letzten Arbeit, „das nothwendige gleichzeitige Auftreten von Diglyceriden, Monoglyceriden und freiem Glycerin bei der Hydrolyse der Triglyceride habe ich durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes erwiesen und ihr wirkliches Auftreten an hydrolysirten Fetten dargethan“, in seinem letzten Theil wenigstens auf einem Scheinbeweis beruht. Geitel hat Talg und Palmöl mit Alkohol zum Sieden erhitzt, mit alkoholischem Kali neutralisirt, mit wenig Wasser verdünnt und mit Petroläther ausgeschüttelt. „Die unverseiften Antheile zeigten sich viel alkohollöslicher als reine Triglyceride, und dass sie solche nicht waren, liess sich durch Bestimmung der Gesamtfettsäuren und deren Moleculargewicht leicht entscheiden.“ Dass Geitel hier Äthylester, rein oder mit Glyceriden gemischt, unter Händen hatte, und dass hierfür alle seine experimentellen Angaben stimmen, ist ohne Weiteres ersichtlich. Auch Bouis hat sich in jener alten oben citirten Arbeit aus dem Jahr 1857 mit der Theorie der Verseifung der Fette beschäftigt, und zwar mit der Verseifung durch Kalk und Wasser. Er sagt: „Man könnte glauben, es entstände durch Behandeln des Stearins mit einer kleinen Menge Alkali Mono- oder Distearin. Die zahlreichen und abgeänderten Versuche, die ich gemacht habe, lieferten nur immer Glycerin und unverändertes Tristearin. — Die neutralen Fette sind betrachtet worden als bestehend aus 3 Äq. Säure auf 1 Äq. Glycerin. Man wird also, wenn man 1 Äq. Säure durch 1 Äq. Base ersetzen lässt, ein neutrales Salz erhalten, und in Folge dieser molecularen Erschütterung wird die geringste Ursache hinreichen, um Wasser zu binden und die zwei anderen Äquivalente säurefrei zu machen.“ Überträgt man diese Sätze in eine etwas modernere Ausdrucksweise und ersetzt man, was die alkoholische Verseifung betrifft, das Wort „Wasser“ durch „Alkohol“, so scheinen mir die Ansichten Bouis' noch heute die richtigen zu sein und vor denen Geitel's so lange den Vorzug zu verdienen, als bis Di- und Monoglyceride bei der partiellen Verseifung wirklich isolirt und damit seine theoretischen Schlüsse auch praktisch erwiesen sind.

Nun hatte ich selbst (a. a. O. S. 342) ja bereits Producte unter Händen gehabt, in denen ich die Gegenwart von Diglyceriden muthmasste. Beim partiellen Verseifen von Leinöl unter Verhältnissen, bei denen nicht das gesamte Glycerin abgespalten wurde, hinterblieb ein undestillirbarer Rückstand, dessen Constanten in ihm ein Gemisch von Tri- und

Di- oder Monoglycerid vermuthen liessen. „Ob nun“, so sagte ich damals, „in der That hier ein unreines Diglycerid vorliegt, und ob dasselbe 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.“ Ich bin der hier berührten Frage nunmehr durch Untersuchung der analogen Verhältnisse beim Mandelöl nähergetreten. Es wurde zuerst Mandelöl 8 Stunden hindurch bei 250 bis 270° mit Wasserdampf behandelt, wobei eine Abspaltung und Destillation von etwa 10 Proc. der Gesamtsäuremenge erfolgte. Der nicht destillirte Theil wurde durch Waschen mit dünner alkoholischer Alkalilauge und Wasser von freier Fettsäure und Glycerin befreit und in üblicher Weise getrocknet. Das so erhaltene Öl ergab folgende Constanten:

Verseifungszahl	190,9
Jodzahl	94,3
Acetylzahl	1,6 (für Mandelöl gefunden 1,7)

Hier lag also unverändertes Triglycerid vor; die Spaltung mit überhitztem Wasserdampf hatte mithin lediglich Glycerin (das auch am Geschmack im Destillat erkannt werden konnte) und Fettsäure ergeben.

Andrerseits wurde Mandelöl in Petroläther gelöst und mit 10 Proc. der Theorie an alkoholischem Kali verseift. Wie früher wurde der unverseifte Theil isolirt, der Behandlung mit Dampf bei 250 bis 270° unterworfen und das nicht Übergehende wie oben gereinigt. Es ergab dieser Antheil:

Verseifungszahl	187,5
Jodzahl	93,1
Acetylzahl	0,7

Während auch hier Verseifungs- und Jodzahl etwas niedriger ausgefallen waren als beim ursprünglichen Triglycerid, zeigte doch die allein ausschlaggebende Acetylzahl, dass hier keineswegs Mischungen mit Di- und Monoglyceriden vorlagen, sondern dass wohl nur die Gegenwart von nicht mit überdestillirtem Äthylester jene Constanten etwas erniedrigt hatte. Die Differenz mit meinen früheren Ergebnissen beim Leinöl liegt einzig in der Acetylzahl. Ich hatte damals diese unsicherste aller quantitativen Reactionen, wie dort auch erwähnt, nach einer von Lewkowitsch neuerdings angegebenen Methode durchgeführt. Diese selbe Methode gab auch bei den obigen Ölen hohe „Acetylzahlen“. Da aber solche, und zwar in wechselnder Höhe, auch bei reinem Mandelöl erhalten wurden, so musste nunmehr diese Methode als für den vorliegenden Zweck unzuverlässig verlassen werden. Da aber ferner auch die Be-

stimmung der Acetylzahl nach dem ursprünglichen Verfahren von Benedikt und Ulzer schwankende Zahlen ergab, so wurde wieder auf eine Modification dieses Verfahrens zurückgegriffen, die unabhängig von einander Lewkowitsch<sup>7)</sup> und ich (Chemz. 1893, 637) angegeben haben. Es wurde die acetylierte Fettsäure verseift und dann die abgespaltene Essigsäure durch Destillation analog dem Reichert-Meissl'schen Verfahren direct bestimmt. So sind obige Zahlen erhalten worden, die sich durch wiederholte Versuche als zuverlässig erwiesen. Das Gleiche gilt von dieser Art der Acetylzahl-Bestimmung, die ich auch nach Resultaten, die ich bei anderer Gelegenheit erhielt, als die bisher einzig brauchbare Methode zur annähernd richtigen Bestimmung von Oxyssäuren betrachten muss.

Sind die soeben geschilderten Versuche ja bisher auch nur bei einem Öl durchgeführt, so haben sie mich doch in meiner den Bouis'schen Ansichten nahestehenden Auffassung der Verseifung wesentlich bestärkt. Ob es Geitel im Verfolg seiner Arbeiten gelingen wird, diese experimentell zu widerlegen, muss, wie gesagt, einstweilen abgewartet werden.

Berlin, Juni 1898.

### Apparat zur Vornahme von chemischen Operationen aller Art in einem Raum, der mit einem beliebigen Gas gefüllt werden kann.

Dieser Apparat stellt im Wesentlichen einen parallelepipedischen aus Glas und Messing gebauten Exsiccator von sehr grossen Dimensionen dar, der auf einer mit einer rechteckigen Vertiefung versehenen Holzplatte aufruhet. Seine Länge beträgt 50 cm, seine Höhe 40 cm und seine Tiefe 40 cm. Zwei seitliche Glas- oder Metallhähne (auf der Zeichnung nicht sichtbar) gestatten, den Apparat mit irgend einem Gas zu füllen, während andererseits die Dicke des Glases auch ein Evacuiren des Gefässes ermöglicht. Verzichtet man auf letzteres Erforderniss, so kann der Apparat billiger hergestellt werden.

Das Innere des Apparates ist auf zweierlei Weise zugänglich. Zum Einbringen grosser Gefässe, Waagen u. dergl. kann man die obere Glasplatte losschrauben, die, mit einer Metalleinfassung versehen, mittels einer Gummidichtung und mehrerer Stellschrauben

einen absolut hermetischen Verschluss bildet. Zum bequemen Manipuliren innerhalb des Gefässes selbst, ohne dass das innere Gas sich mit der äusseren Luft vermischt, sind zwei vordere und eine seitliche kreisrunde Öffnung in dem Glase angebracht. Durch diese Öffnungen führen ganz kurze Stutzen aus Messing, die von aussen mit dem Glase fest und luftdicht verkittet sind. Die vordere Öffnung des Stutzens ist mit Hülfe einer dicken Messingplatte und Gummidichtung durch eine äussere Stellschraube verschliessbar. Das rückwärtige Ende des Stutzens ist mit einer dünnen Membran aus Kautschuk verschlossen, die in der Mitte eine Öffnung trägt, welche etwa der Form und der Grösse eines männlichen Handgelenks entspricht. Der Kautschuk spannt sich dann um die eingesteckten Hände und schliesst den Innenraum völlig ab.

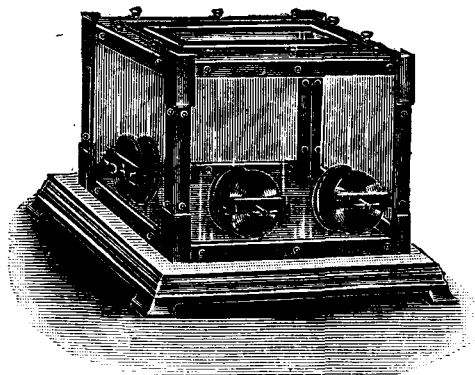


Fig. 174.

Die Membran ist nicht als ein ebenes Stück zu denken; sie hat mehr die Form eines Kegelstumpfes, dessen obere Basis eben jene Öffnung bildet, während die Höhe des Kegels den Händen eine grosse Freiheit in den Bewegungen gestattet. Die beiden vorderen und die seitliche Öffnung ermöglichen es, zu allen Punkten des Apparates zu gelangen.

Die hauptsächlichsten Anwendungen des Apparates sind folgende:

1. Alle Operationen, die in einem gewöhnlichen Exsiccator vorgenommen werden, können in demselben im grossen Maassstab ausgeführt werden.

2. Die in vielen Fällen so lästige Anwesenheit von Wasserdampf in der Atmosphäre wird durch den Apparat umgangen. Man kann in demselben hygroskopische Substanzen verreiben, abwägen, mit anderen vermischen u. s. w.

3. Dasselbe gilt für alle jene Fälle, in denen die Anwesenheit der Luft (namentlich von Sauerstoff) unerwünscht, oder die Gegen-

<sup>7)</sup> Journ. soc. Chem. Ind. 1890, 846.