

sich nach den Erfahrungen in den Erdgasdistrikten der nordamerikanischen Union nicht verschließen konnte, wenn- gleich auch in Siebenbürgen mit einem raschen Eintritt dieses Falles nicht zu rechnen war. Ohne solche Reserven wäre natürlich die Investierung eines größeren Kapita- les völlig verfehlt gewesen.

In fünf weiteren Bohrlöchern erschloß man in Tiefen von 68—220 m Vorräte von 36 000—210 000 cbm, zusam- men 431 000 cbm Erdgas pro 24 Stunden und in anderen Bohrungen noch etwa 10 000 cbm in dem gleichen Zeitraum, so daß rund 440 000 cbm täglich und hiervon fast 400 000 Kubikmeter in der näheren Nachbarschaft des ersten Gas- brunnsens zur Verfügung standen. Damit war also eine Re- serve geschaffen von annähernd der Hälfte der Ergiebigkeit des Hauptbrunnens. Zudem hatte man bei der Bohrung des Hauptbrunnens und auch bei den anderen Bohrungen allenthalben die Erfahrung gemacht, daß der Erdgasreich- tum mit zunehmender Bohrlochtiefe ebenfalls wächst, und dadurch die Möglichkeit erhalten, beim Nachlassen der Er- giebigkeit durch einfaches Vertiefen der einzelnen Brunnen die Ergiebigkeit wieder zu steigern. Von der Herkunft des Gases soll hier aus den in der Fußnote angegebenen Gründen nicht gesprochen werden.

Die Untersuchungsarbeiten sind nunmehr so weit ge- diehen, daß man an eine Verwertung herantreten kann, ohne daß es zunächst der Erschließung noch weiterer Re- servebrunnen bedarf.

Es stehen allein aus dem Hauptbrunnen, wie gesagt, bei vorsichtigster Berechnung 800 000 cbm Erdgas täglich zur Verfügung. Diese Menge würde mehr als ausreichen die Landeshauptstadt Budapest mit Gas für Kraft- und Licht- zwecke zu versehen, welche in der kürzesten Linie 450 km vom Hauptbrunnen entfernt ist. Die Kosten der Durchfüh- rung eines solchen Projektes werden einschließlich der Fern- leitung und der notwendigen Kompressorstationen von ungarischer fachmännischer Seite auf 23 Mill. Kronen zu- mindest veranschlagt, gewiß ein ziemlich erheblicher Be- trag, der sich indes sehr leicht und schnell amortisieren läßt, wie die folgenden Überlegungen zeigen werden. Buda- pest braucht täglich rund 300 000 cbm Gas, welches heute mit 17 Heller für 1 cbm an die Verbraucher abgegeben und größtenteils aus ausländischen, nur zum kleineren Teile aus heimischen Kohlen hergestellt wird. Nehmen wir zum Zwecke einer überschlägigen Rechnung in runden Zahlen einmal an, die Fertigstellung der ganzen Anlage habe 40 Mill. Kronen gekostet, und das Gas werde zum gleichen Preise wie bisher abgegeben, so würde die tägliche Ein- nahme aus der Gasabgabe 300 000mal 17 = 51 000 K. be- tragen und mithin die jährliche Einnahme den Betrag von 18,5 Mill. Kronen überschreiten. Nimmt man weiter an, die jährliche Nettoeinnahme betrage rund 8 Mill. Kronen, da der Rest der Einnahme auf Betriebskosten und Ver- zinsung des Anlagekapitals verbucht werden soll, was un- bedingt zu ungünstig angenommen ist, so würde die ge- samte Anlage in fünf Jahren bereits amortisiert. Eine so kurzfristige Amortisation ist aber bei werbenden industri- ellen Unternehmungen nicht üblich. Es folgt daraus, daß man die Gaspreise auf die Hälfte, ja auf ein Drittel herab- setzen könnte und so ohne den geringsten Zinsverlust die Anlage nach 15 Jahren bereits amortisiert haben würde. Im volkswirtschaftlichen Interesse wäre eine solche Ver- billigung der Gaspreise sehr zu begrüßen und würde zwei- felsohne auch zur Erhöhung des Tagesverbrauches führen, wodurch sich die Einnahmen abermals vermehren würden. Der Wert des Gases am Orte seiner Entstehung wurde bei der Berechnung gleich Null angenommen, da infolge der ungünstigen absichtlich zu hoch gewählten Zahlen für die Ausführung des Projektes die für die Bohrungen und die Fassungen der Quellen aufzuwendenden Kosten vernach- lässigt werden können.

Selbst nach Durchführung des Projektes bleiben von dem Vorräte des Hauptbrunnens, wenn bei steigender Nachfrage der Tagesbedarf Budapests zu 400 000 cbm angenommen wird, immer noch 400 000 cbm täglich ungenutzt und könn- ten anderen Zwecken dienstbar gemacht werden, sei es durch die Gasversorgung der zwischen Budapest und der Quelle liegenden namhafteren Orte, wie Kolozsvár, Nagy-

várád (Großwardein) und anderer, des südostwärts der Quelle liegenden Marosvásárhely und des südlich liegenden Brásó (Kronstadt) oder durch Errichtung einer großen elektrischen Überlandzentrale, die ihren Antrieb durch Großgasmotoren enthält, oder auf sonst irgendeine andere Weise. Der Anschluß der zwischen Budapest und der Quelle liegenden Orte ließe sich an die Hauptleitung ohne erheb- lichere Kosten bewirken.

Ein kleineres Elektrizitätswerk ist bereits an der Gas- quelle errichtet, und eine Probefabrik zur Herstellung künstlichen Düngers nach einem neuen Verfahren in Betrieb genommen. Es verdient noch erwähnt zu werden, daß der frühere Besitzer der Quelle (Grundeigentümer) das Gas mit großem Nutzen zum Brennen von Ziegeln und zur Feuerung der Antriebslokomobile der Dreschmaschine verwendet hatte. Auch ist eine Anregung, die Staatsbahnwagen mit Naturgas zu beleuchten, keineswegs zu verwerfen.

Wir haben also mannigfache Wege zur Verwendung und Ausnutzung dieser Quelle kennen gelernt. Diese unerwar- teten Erdgasfunde waren aber für Ungarn geradezu not- wendig, um das Land vom Auslande hinsichtlich des Brenn- stoffes unabhängig zu machen, da nach den für das Sammel- werk des diesjährigen Geologentages in Toronto (Canada) angestellten vorsichtigen Berechnungen Ungarns Kohlen- vorräte etwa in 65 Jahren (1977) völlig erschöpft sein wer- den. Denn es besteht nur wenig Aussicht, noch neue abbau- würdige Kohlenlager zu entdecken, wenn es auch möglich sein mag, in Nordungarn noch einige Ausläufer der ober- schlesisch-galizischen Steinkohlenmulde zu erschließen. So bedeutend können diese Vorräte indes nicht sein, um die trübe Aussicht des allmählichen Versiegens der Brennstoff- vorräte um eine größere Reihe von Jahren zu verschieben.

Neben dem bisherigen Haupterdgasgebiete von Sár- más hat der ungarische Geologe Dr. Strempl im Laufe des vergangenen Jahres weiter südlich bei Mezözah und Mezö- sámsond noch ein zweites Erdgasgebiet durch seine Unter- suchungen feststellen können, welches seinem Gebirgsbau nach dem von Sármas würdig an die Seite zu treten ver- spricht.

Es ist also nunmehr der Zeitpunkt gekommen, dieses zweite Erdgasgebiet systematisch zu erschließen und an die Verwertung des ersten Gaszentrums mit allen Kräften her- anzutreten, da man kaum noch um die Zukunft der Erdgas- vorkommen besorgt zu sein braucht.

Bei weiterer Erschließung des Landes werden sich — das läßt sich mit ziemlicher Sicherheit schon heute voraus- sagen — noch weitere Hauptgebiete finden, die auch den letzten Zweifel an einer Ergiebigkeit auf Jahrzehnte hinaus beseitigen. [A. 16.]

Die Hydrolyse der Fette.

(Mitteilung aus dem Königlichen Materialprüfungsamt.)

Von Prof. J. MARCUSSON.

(Eingeg. 8./3. 1918.)

Behufs Beurteilung der Vorgänge bei der Hydrolyse der Fette hat man zu unterscheiden, ob die Hydrolyse im homogenen oder im inhomogenen System verläuft. Im homogenen System geht die Reaktion zweifellos stufen- weise, unter intermediärer Bildung von Mono- und Di- glyceriden, vor sich. Hierfür sprechen, abgesehen von älteren angreifbaren Versuchen Geitels¹⁾, neuere Unter- suchungen von Kremann²⁾, J. Meyer³⁾, Weg- scheider⁴⁾, Fanto und Stritar⁵⁾, Grün und Corelli⁶⁾ sowie Fortini⁷⁾.

Bei der mehr den technischen Verhältnissen entsprechen- den Spaltung der Fette im inhomogenen System hat man

¹⁾ J. prakt. Chem. **55**, 429 (1897); **57**, 113 (1898).

²⁾ Wiener Monatshefte **27**, 607, 630 (1906).

³⁾ Z. f. Elektrochem. **13**, 490, 493 (1907).

⁴⁾ Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch., Wien 1907.

⁵⁾ l. c. 1908.

⁶⁾ Angew. Chem. **25**, 665—670 (1912).

⁷⁾ Chem.-Ztg. **36**, 1117 (1912).

zu berücksichtigen, ob die Hydrolyse durch Alkalien, Säuren, gespannten Wasserdampf oder Fermente erfolgt. Bei der Verseifung mit Alkalien im inhomogenen System konnte bislang, obwohl sich verschiedene Forscher mit dieser Aufgabe beschäftigt haben⁸⁾, in keinem Falle Zwischenbildung von Mono- und Diglyceriden nachgewiesen werden. Die entgegenstehenden Versuche von Lewkowsch⁹⁾ sind, wie von mir früher gezeigt wurde¹⁰⁾ nicht beweisend; trotzdem wurde von mir die Möglichkeit eines stufenweisen Verlaufs der Reaktion nicht bestritten, in einer Zusammenfassung der festgestellten Ergebnisse¹¹⁾ heißt es ausdrücklich: „Es erscheint natürlich nicht ausgeschlossen, daß es noch einmal gelingen wird, die Zwischenglieder der Verseifung auf analytischem Wege nachzuweisen.“

Zur endgültigen Klärung der Frage wurden weitere Untersuchungen in Aussicht gestellt.

Neuerdings ist nun auch Kellner¹²⁾ zu dem Ergebnis gelangt, daß sich beim Verseifen der Fette mit wässrigen Laugen Mono- und Diglyceride nicht fassen lassen. Dagegen glaubt Kellner, bei der Hydrolyse durch gespannten Wasserdampf, durch Fermente und Sulfosäuren (Twitchells Reagens) stufenweisen Verlauf der Reaktion nachgewiesen zu haben.

Die Beweisführung gründet sich im wesentlichen auf Bestimmung des Glyceringehaltes partiell verseifter Palmkernfette. Der gefundene Glyceringehalt lag stets etwas höher als der von Kellner unter Zugrundelegung tetramolekularen (nicht stufenweisen) Reaktionsverlaufs berechnete. Die Bestimmung des Glyceringehaltes geschah nach dem Bichromatverfahren, bei der Berechnung des theoretischen Glyceringehaltes der gespaltenen Fette wurde von der jeweiligen Bestimmung der Säurezahl ausgegangen. Aus dieser wurde unter Zugrundelegung des Molekulargewichts 258 für Palmkernölfettsäure der Gehalt an freier Säure ermittelt, woraus sich dann, bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Verseifungszahl, der Gehalt an Neutralfett und weiterhin der Gehalt an Glycerin (in Form von Neutralfett gebunden) ergab.

Die Kellnersche Berechnungsweise wäre einwandfrei, wenn zur Ausführung der Spaltungsversuche ein einheitliches wenig veränderliches Triglycerid, z. B. Tristearin gedient hätte. Sie erscheint nicht ohne weiteres zulässig bei Verwendung von Palmkernfett, weil dieses Glyceride ganz verschiedenartiger hoch- und niedrigmolekularer, gesättigter und ungesättigter Fettsäuren enthält¹³⁾; es müßte sonst erst der Beweis erbracht werden, daß auch ein derartig ungleichmäßig zusammengesetztes Fett im Verlauf der Hydrolyse die verschiedenartigen Fettsäuren stets in gleichem Sinne abspaltet. Das ist aber tatsächlich nach neueren Untersuchungen von Fahrion¹⁴⁾ nicht der Fall. Fahrion kommt zu dem Schluß, „daß sich aus der Säurezahl partiell gespaltenen Fette die Menge der freien Fettsäuren nicht berechnen läßt, weil die Säurezahl der abgespaltenen Fettsäuren im weiteren Verlauf des Spaltprozesses ganz beträchtlich sinken kann und daher unbekannt ist“.

Ähnliche Beobachtungen wie die von Fahrion angeführten sind auch hier schon wiederholt gemacht. Unter diesen Umständen erschien eine erneute Prüfung der vorliegenden Frage wünschenswert. Bei dieser wurden in erster Linie einheitliche Glyceride wie Tribenzoin, Tripalmitin und Tristearin, weiterhin erst Gemische verwandt. Die Prüfung auf Bildung von Mono- und Diglyceriden erfolgte mit Rück-

sicht darauf, daß die bekannten Verfahren zur Bestimmung des Glyceringehalts zum Teil umständlich, zum Teil nicht genügend zuverlässig sind, abweichend von der Kellnerschen Arbeitsweise, und zwar folgendermaßen: Aus den teilweise gespaltenen Glyceriden wurden die neutralen, noch nicht verseiften Anteile nach dem Verfahren von Spitz & Hönig abgeschieden. In diesen Anteilen mußten sich etwa gebildete Mono- und Diglyceride angereichert vorfinden. Bei Gegenwart dieser Zwischenstufen war gegenüber dem aus reinen Triglyceriden bestehenden Ausgangsmaterial eine Veränderung des Schmelzpunktes, eine Verringerung der Verseifungs- und Hehnerzahl, dagegen eine Erhöhung der Acetylzahl zu erwarten, wie ein Blick auf die nachfolgende Zusammenstellung der Konstanten von reinem Mono-, Di- und Triglycerid zeigt.

	Schmelzpunkt	Hehnerzahl	Verseifungszahl	Acetyl-verseifungszahl
Tristearin	71,5	95,7	189,1	189,1
Distearin α und β	72,5 u. 74,5	90,7	179,8	252,7
Monostearin	61	79,0	156,7	380,8

Die Versuche wurden vorläufig nur nach einem Spaltungsverfahren, durch Erhitzen mit Wasser im Autoklaven, ausgeführt, weil bei dieser Arbeitsweise am ehesten Bildung von Mono- und Diglyceriden zu erwarten war. Die Ergebnisse waren kurz zusammengefaßt folgende: Die aus teilweise gespaltenem Tribenzoin abgeschiedenen Neutralstoffe hatten beträchtlich niedrigeren Schmelzpunkt als das Ausgangsmaterial. Versuche, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid eine Acetylgruppe einzuführen und so den näheren Nachweis für Bildung von Mono- und Diglyceriden zu erbringen, führten freilich nicht zum Ziele. Das mit Essigsäureanhydrid behandelte Produkt hatte nicht, wie erwartet wurde, eine höhere, sondern eine etwas niedrigere Verseifungszahl als das angewandte Tribenzoin. Anscheinend ist bei Gegenwart der negativen Benzoylreste Acetylierung einer Hydroxylgruppe durch alleiniges Kochen mit Essigsäureanhydrid (ohne Anwendung eines Kondensationsmittels), wie dies in der Fettanalyse üblich ist, mit Schwierigkeiten verknüpft.

Eindeutige Ergebnisse wurden dagegen bei Verwendung von Tripalmitin bzw. Tristearin, also eigentlichen Fetten, gewonnen. Die abgeschiedenen Neutralstoffe schmolzen um 5–8° niedriger als das verwandte Triglycerid, die Verseifungszahl war merklich, z. B. um 7 Einheiten, gesunken, der Prozentgehalt an Fettsäuren (Hehnerzahl) war bis zu 3,4% geringer als beim Ausgangsmaterial. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wurden beträchtliche Mengen von Acetylverbindungen gebildet, die Verseifungszahlen der acetylierten Fette waren 239,9 und 224 gegenüber 208,8 und 189,1 bei reinem Tripalmitin bzw. Tristearin.

Durch besondere Versuche (siehe unten) wurde nachgewiesen, daß Acetolyse (Ersatz von Fettsäureradikalen durch Acetylgruppen), wie sie unlängst von Willstätter und Madinaveitia beobachtet wurde¹⁵⁾, unter den von mir angewandten Acetylierungsbedingungen¹⁶⁾ nicht eintritt. Die festgestellten hohen Acetylzahlen können demnach lediglich auf Ersatz von Hydroxyl durch Acetylgruppen zurückgeführt werden.

Gleichartiges Verhalten wie die Individuen Tripalmitin und Tristearin zeigte auch ein in den Kreis der Untersuchungen gezogenes technisches Palmkernfett.

Hiernach muß geschlossen werden, daß die Hydrolyse der Fette beim Erhitzen mit Wasser unter Druck bimolekular, unter intermediärer Bildung von Mono- und Diglyceriden, erfolgt. Das Gleiche dürfte nach dem derzeitigen Stande der Untersuchungen für die Hydrolyse durch Säuren und

⁸⁾ Balbiano, Ber. **36**, 1571 (1903); Fanto, Wiener Monatshefte **25**, 919–928.

⁹⁾ Ber. **33**, 89 (1900).

¹⁰⁾ Ber. **39**, 3466 (1906) und **40**, 2905 (1907).

¹¹⁾ Vgl. Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 1908, 180.

¹²⁾ Chem.-Ztg. **33**, 453 (1909).

¹³⁾ Aus dem gleichen Grunde beweist auch die Angabe von Kellner, daß in einem Falle die aus dem partiell gespaltenen Palmkernfett abgeschiedenen Neutralstoffe eine geringere Verseifungszahl als das ursprüngliche Fett gezeigt hätten, an sich nicht die Gegenwart von Mono- und Diglyceriden; denn eine Erniedrigung der Verseifungszahl ungleichmäßig zusammengesetzter Fette kann auch durch Anreicherung hoch molekularer Fettsäuren bedingt werden.

¹⁴⁾ Seifensiederztg. 1912, 135 u. 158ff.

¹⁵⁾ Ber. **45**, 2327 (1912).

¹⁶⁾ Vgl. Marcusson, Laboratoriumsbuch f. d. Industrie der Öle und Fette 1911, S. 59.

Fermente gelten. Anzeichen für Bildung von Mono- und Diglyceriden bei enzymatischer Spaltung sind von mir schon früher festgestellt¹⁷⁾, wenngleich der Reaktionsverlauf damals noch nicht sicher gestellt werden konnte.

Eine (scheinbare) Sonderstellung nimmt somit nur die Hydrolyse durch wässrige Alkalien ein. Vielleicht gelingt es aber auch hier noch einmal, die Zwischenglieder der Reaktion nachzuweisen. Schon jetzt ist nach den bei den anderen Spaltungsbedingungen gemachten Erfahrungen der Schluß zu ziehen, daß auch bei der Verseifung durch Alkalien die Reaktion bimolekular, nicht tetramolekular verläuft.

Das Fehlen des Nachweises von Mono- und Diglyceriden bei der Alkaliverseifung im inhomogenen System läßt sich nach R. Wegscheider¹⁸⁾ folgendermaßen erklären:

Die Verseifung des Fettes findet in der wässrigen Schicht statt, in welcher das Fett etwas, wenn auch nur sehr wenig, löslich ist¹⁹⁾. In dieser (homogenen) Lösung erfolgt nun die Verseifung (ebenso wie bei dem wasserlöslichen Triacetin) stufenweise.

Die zunächst gebildeten Mono- und Diglyceride vermögen nur dann in die unverseifte Fettschicht überzugehen, wenn die wässrige Lösung für sie übersättigt ist. Eine solche Übersättigung findet aber, weil die Mono- und Diglyceride größere Löslichkeit und größere Verseifungsgeschwindigkeit zeigen als die Triglyceride, nicht statt, so daß ein Fehlen der Zwischenprodukte in der Fettschicht erklärlich ist. Auch der Gehalt der wässrigen Lösung an niederen Glyceriden kann bei der Schwerlöslichkeit der Fette nur außerordentlich gering sein; er wird vermutlich unterhalb der Grenze der Nachweisbarkeit liegen.

Vom theoretischen Standpunkte ist zu der Wegscheiderschen Annahme, die Mono- und Diglyceride könnten nur bei Übersättigung der wässrigen Lösung in die Fettschicht übergehen, zu bemerken, daß nach dem Berthelotschen Verteilungssatz ein Übergang der niederen Glyceride in die Fettschicht schon vor Übersättigung der wässrigen Lösung möglich erscheint, zumal da diese Glyceride im Fett weit leichter löslich sind als im Wasser. Vielleicht ist die nachfolgende, an Wegscheider und an frühere Ausführungen von Stritar und Fanto²⁰⁾ anknüpfende Erklärung für die Vorgänge bei der Hydrolyse am Platze: Bei der Behandlung der Fette mit wässrigen Alkalien findet die Verseifung im wesentlichen an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten in der wässrigen Phase statt. Die zunächst sich bildenden niederen Glyceride zeigen relativ kleine Diffusionsgeschwindigkeit, d. h. sie vermögen nur verhältnismäßig langsam aus der wässrigen Lösung in die Fettschicht überzugehen und sich so dem zersetzenden Einfluß des Alkalis zu entziehen. Andererseits ist die Verseifungsgeschwindigkeit der niederen Glyceride sehr groß, nachgewiesenermaßen wesentlich größer als diejenige der Triglyceride. Demgemäß erscheint die Weiterveränderung intermediär gebildeter Mono- und Diglyceride mehr begünstigt als die Spaltung frischen Fettes.

Anders liegen die Verhältnisse bei der Autoklaven-spaltung, durch Überhitzen der Fette mit Wasser. Infolge der durch den größeren Druck bedingten höheren Temperatur ist die Diffusionsgeschwindigkeit erhöht, während die Verseifungsgeschwindigkeit infolge der geringeren Konzentration der Hydroxylionen vermindert ist. Daher ist das Auftreten merklicher Mengen von Mono- und Diglyceriden in dem partiell gespaltenen Fett erklärlich.

Experimenteller Teil.

Hydrolyse von Tribenzoin.

10 g des von Kahlbaum bezogenen, nach Umkrystallisieren aus Benzol konstant bei 73–74° schmelzenden Tribenzoins wurden im kupfernen Autoklaven einige Stunden mit Wasser auf etwa 10 Atm. erhitzt. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert, zur Entfernung in geringer Menge gebildeter Kupferseife mit verd. Salzsäure geschüttelt und hinterher mineralisäurefrei gewaschen. Das nach dem

Abdestillieren des Äthers erhaltene Reaktionsprodukt hatte die Säurezahl 133,5 entsprechend 29% Benzoesäure.

Die nach Spitz & Hönig (unter Verwendung von Benzol) ausgezogenen Neutralstoffe schmolzen nach Entfernung geringer Mengen durch Einwirkung von Alkohol auf freie Benzoesäure gebildeten Benzoesäureäthylesters (durch Wasserdampf) von 60–62°. Sie wurden behufs Acylierung mit dem gleichen Raumteil Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Dephlegmator erhitzt, dann wurde in 1/2 l Wasser eingegossen und zur Zersetzung des Essigsäureanhydrids 1/2 Stunde gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Wasser abgelassen, die Operation wurde noch mehrfach bis zur Entfernung der Essigsäure wiederholt. Die Verseifungszahl des Reaktionsproduktes betrug 407; reines Tribenzoin hat die Verseifungszahl 416,7, Dibenzoin 374,1, acetyliertes Dibenzoin 492,2.

Ein zweiter mit Tribenzoin ausgeführter Spaltungsversuch, bei dem nur 24,1% freie Benzoesäure gebildet waren, lieferte Neutralstoffe vom Schmelzpunkt 61–65°, Verseifungszahl nach der Behandlung mit Essigsäureanhydrid = 407,4.

Hydrolyse von Tripalmitin.

Tripalmitin und Tristearin sind leichter spaltbar als Tribenzoin.

9 g Tripalmitin wurden im Autoklaven mit 2 l Wasser auf 8 Atmosphären erhitzt und 2 1/2 Stunden bei diesem Druck gehalten. Das Reaktionsprodukt hatte die Säurezahl 96,6 entsprechend 44,1% abgespaltener Palmitinsäure. Die abgeschiedenen Neutralstoffe schmolzen von 56,5 bis 57°, während das verwandte Tripalmitin den Schmelzpunkt 64–65° zeigte. Nach dem Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde die Acetylverseifungszahl zu 239,9 ermittelt. Tripalmitin ergab nach gleichartiger Behandlung den wesentlich niedrigeren Wert 205,5. Dieser entspricht nahezu der theoretischen Verseifungszahl des Tripalmitins (208,8); Acetolyse ist somit unter den eingehaltenen Reaktionsbedingungen nicht eingetreten.

Hydrolyse von Tristearin.

10 g Tristearin wurden mit 2 l Wasser 1 1/2 Stunden auf 8 Atmosphären erhitzt.

Das Reaktionsprodukt hatte die Säurezahl 89,0 entsprechend 45% abgespaltener Stearinsäure. Die Neutralstoffe schmolzen von 64–66,5°, während das ursprüngliche Tristearin den Schmelzpunkt 69–70° aufwies. Die Verseifungszahl der Neutralstoffe betrug 181,8, der Gehalt an Fettsäuren (Hehnerzahl) 92,3%. Beide Zahlen liegen beträchtlich niedriger als die entsprechenden Konstanten des Tristearins. Für letzteres wurde gefunden: Verseifungszahl = 188,7 (Theorie 189,3), Hehnerzahl 96,3 (Theorie 95,7). Die Abweichungen sind nur durch Gegenwart von Mono- bzw. Diglyceriden in dem Spaltungsprodukt zu erklären. Diese niederen Glyceride bedingen auch, daß nach dem Kochen der Neutralstoffe mit Essigsäureanhydrid die hohe Acetylverseifungszahl 224 gefunden wurde. Die Acetylzahl ergab sich nach dem Filtrationsverfahren von Lewkowsky zu 46. Reines Tristearin zeigte nach der Essigsäureanhydridbehandlung die Acetylverseifungszahl 186,7, also einen Wert, der nicht höher liegt als die Verseifungszahl.

Hydrolyse von Palmkernfett.

Palmkernfett besteht aus Glyceriden der Stearin-, Palmitin-, Myristin-, Laurin-, Capryl- und Capronsäure, sowie der Ölsäure.

Es wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt, deren Ergebnisse nachfolgend zusammengestellt sind.

Material	Fettsäuregehalt %	Verseifungszahl	Acetylverseifungszahl	Acetylzahl
Palmkernfett (Säurezahl 14)	92,7	244	250	—
Neutralstoffe aus hydrolysiertem Palmkernfett	nach Abspaltung von 21% Fettsäuren	91,8	240	268,6
	nach Abspaltung von 50% Fettsäuren	90,2	236,4	283,8
				66,1

¹⁷⁾ Ber. 39, 3469 (1906).

¹⁸⁾ Wiener Monatshefte 29, 128 (1907).

¹⁹⁾ Die Löslichkeit wird durch die Gegenwart der sich bildenden Seife erhöht.

²⁰⁾ Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch., Juni 1904.

Wie aus der Zusammenstellung hervorgeht, ist beim Behandeln des (ungespaltenen) Palmkernfettes mit Essigsäureanhydrid Acetolyse nicht eingetreten, Verseifungszahl und Acetylverseifungszahl waren nahezu gleich. Die hohen Acetylverseifungszahlen der aus den gespaltenen Fetten gewonnenen Neutralstoffe weisen daher im Verein mit den übrigen Konstanten und den bei einheitlichen Glyceriden erhaltenen Ergebnissen auf Gegenwart von Mono- und Diglyceriden hin. [A. 63.]

Ein Kühler für Kjeldahlsche Stickstoffbestimmungen aus einem Stück.

Mitteilung aus dem zootechnischen Institut der Kgl. Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin.

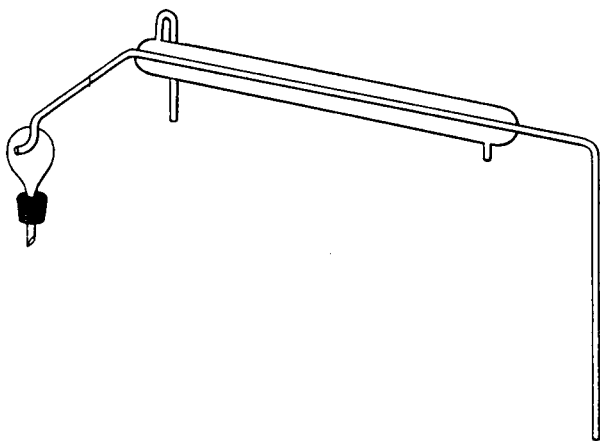
Von Dr. ERNST PESCHECK.

(Eingeg. 22./2. 1913.)

Obwohl gerade in den letzten Jahren zahlreiche Veröffentlichungen über Destillationsapparate erschienen sind, möchte ich trotzdem einen Apparat bekannt geben, den ich weder in der Literatur beschrieben, noch in Laboratorien vorgefunden habe.

Bei der Konstruktion des Kühlers kam es mir einmal darauf an, nach Möglichkeit alle Teile zu vermeiden, die zu Undichtigkeiten Veranlassung geben können und öfters ergänzt werden müssen; ferner zu verhindern, daß das aus dem nicht gekühlten Teile des Apparates durch heiße Dämpfe aus dem Glase gelöste Alkali in den Kühler und somit in die Vorlage gelangen kann, wodurch bekanntlich zum Teil nicht unbeträchtliche Fehler entstehen können.

Ich habe deshalb alle Schlauchverbindungen fortgelassen, durch die sehr leicht Undichtigkeiten entstehen mit Ausnahme natürlich derjenigen für die Zuleitung und den Abfluß des Kühlwassers. Die einzige Kautschukverbindung stellt der Stopfen dar, an den der Destillationskolben angeschlossen wird.



Wie aus der Zeichnung ersichtlich, sind alle nicht gekühlten Teile des Apparates so gerichtet, daß der darin sich kondensierende Dampf in den Destillationskolben zurückfließen muß, also Fehler durch aus dem Glase gelöstes Alkali auf ein Minimum beschränkt sind.

Bekanntlich gibt Glas, mit heißem Wasser behandelt, nicht unbeträchtliche Mengen Alkali ab. Man kann sich davon sehr leicht überzeugen, wenn man ein Glasrohr auf einer Seite zuschmilzt und darin etwas Wasser, mit Phenolphthalein als Indicator versetzt, kocht. Nach kurzer Zeit wird man eine kräftige alkalische Reaktion erhalten. Mit Reagensgläsern läßt sich der Versuch auch sehr gut machen. Durch das vom Glase abgegebene Alkali können nun bei Stickstoffbestimmungen ohne Kühlung ganz bedeutende

Fehler entstehen, wie ich seinerzeit, vgl. meine diesbezügliche Arbeit im Journal für Landwirtschaft 1906, S. 367, gezeigt habe. Alkaliarme Gläser, z. B. Jenaer Thermometerglas 16 III oder Borosilicatglas geben beim bloßen Kochen mit Wasser kein Alkali ab, wie ich mich wiederholt habe überzeugen können. Durch Anwendung solcher alkaliarmen Gläser läßt sich also der erwähnte Fehler bei Ammoniakdestillationen ohne Kühlung sicher vermeiden. Die trotzdem noch wahrzunehmenden Unsicherheiten bei dieser Bestimmungsart beruhen auf verschiedenen großen Ammoniakverlusten, die von dem Stickstoffgehalt der angewandten Substanz abhängen und auch durch die Menge des in die Vorlage mitgegebenen Wassers beeinflusst werden. Weiteres findet sich darüber in meiner schon erwähnten Arbeit.

Obwohl nun der vorstehende Apparat aus gewöhnlichem Natronglas geblasen ist, gibt er, wie ich durch viele Versuche habe feststellen können, fehlerfreie Zahlen, resp. liegen die Fehler innerhalb so kleiner Grenzen (es handelte sich immer nur um wenige Hundertstelkubikzentimeter, die von der in Zehntelkubikzentimeter eingeteilten Burette abgelesen wurden), daß sie ohne weiteres vernachlässigt werden können. Zu Titrationen benutze ich übrigens Büretten, die ich selbst ausgewogen habe. Außerdem berücksichtige ich genau nach der Zeit den Nachlauf, so daß Ablesungen von Hundertstelkubikzentimetern, wie man sich leicht durch Versuche überzeugen kann, sehr gut möglich sind.

Daß das für die Kühler verwendete Glas Alkali abgibt, davon konnte ich mich erst jetzt wieder an einem ganz neuen Apparat überzeugen. Bei halbstündigem Durchspülen mit heißen Dämpfen, also bei Ausschaltung der Wasserkühlung, fand ich in der Vorlage¹⁾, unter der Annahme, daß 1 g Substanz angewandt worden war, eine 0,2% N entsprechende Alkalimenge. Mit 6,25 multipliziert als Rohprotein berechnet, ergibt sich demnach ein Fehler von 1,25%. Derselbe Kühler gab, nachdem die Wasserkühlung angedreht worden war, keine Fehler.

Als Aufsatz für die Destillierkolben habe ich den alten bewährten von Reimair beibehalten. Von Wichtigkeit ist, daß das kleine schräg gebogene Röhrchen in der Kugel nicht zu eng ist, wie man das häufig findet, damit das Kondenswasser abtropfen kann, weil sonst leicht oberhalb des zu engen Röhrchens eine Ansammlung von Flüssigkeit stattfindet, die von dem nachströmenden Dampfe mit in den Kühler gerissen werden und so zu Fehlern Veranlassung geben kann.

Das in die Vorlage eintauchende Rohr habe ich nicht mit einer Kugel oder irgend einer Erweiterung versehen, wie man sie im allgemeinen anzubringen pflegt, um die aus der Vorlage ev. zurücksteigende Flüssigkeit aufzunehmen. Ich habe dies einmal nicht getan, weil bei einer normal verlaufenden Destillation die Flüssigkeit nicht zurücksteigen kann, und weil ferner, für den Fall des Zurücksteigens, z. B. bei Erlöschen der Flamme unter dem Destillierkolben, oder wenn die Wasserkühlung aussetzt, Fälle, die nur durch grobe Versehen möglich sind, dann eine so beträchtliche Erweiterung an dem Rohre angebracht werden müßte, um alle Flüssigkeit aufnehmen zu können, daß dadurch nicht nur der Apparat recht zerbrechlich werden dürfte, sondern auch noch durch die wesentliche Vergrößerung des Volumens des Destillationsrohres eine unnötige Verlängerung der Destillationsdauer nötig sein würde, um das an den Wänden haftende Ammoniak in die Vorlage überzuspülen.

Vorstehender Apparat, zum Teil in wenig anderer Form, ist seit vier Jahren im hiesigen Institut fast täglich im Gebrauch. Er hat sich, namentlich was seine Haltbarkeit anbetrifft, ein Punkt, der mir seinerzeit recht bedenklich erschien, vorzüglich bewährt. Es ist bisher noch kein Kühler weder gesprungen, noch zerbrochen worden.

Der Destillationsapparat wird mit Stativ, Brenner usw. von der Firma Paul Altmann, Berlin NW. 6, Luisenstr. 47, hergestellt. [A. 50.]

¹⁾ Die Vorlage gab nach halbstündigem Kochen mit Wasser kein Alkali ab.