

einen elektrischen oder einen gewöhnlichen Schießofen geheizt. Man leitet nun die Dämpfe des zu hydrierenden Körpers, den man aus einer Bürette einfach eintropft oder in einem besonderen Gefäß erst verdampft, mit einem Überschuß von Wasserstoff langsam über den Katalysator und kondensiert die Reduktionsprodukte in einer gut gekühlten Vorlage.

Den Katalysator stellt man am einfachsten dar, indem man Nickelnitrat oder mit Nickelnitrat getränkte Tonscherben bis zum Verschwinden der nitrosen Dämpfe in einem offenen Tiegel glüht und sie dann bei 320–350° so lange in einem Wasserstoffstrom erhitzt, bis sich keine Wassertropfen mehr am kalten Teile des Rohres ab scheiden. Nach einem der Firma C. u. G. Müller erteilten Patent soll man einen bedeutend wirksameren Katalysator bekommen, wenn man nicht langsam im Wasserstoffstrom erkalten läßt, sondern die entstandenen Metallhydrüre noch im Kohlensäurestrom glüht, bis nur wasserstoffreies, fein verteiltes Metall zurückbleibt. Ein solcher Art hergestellter Nickelkatalysator soll die Reaktionsbeschleunigungsfähigkeit von Palladium erhalten.

Die wichtigsten Hydrierungen, die Sabatier und seine Schüler nach dieser Methode ausführten, waren die Reduktion der aromatischen Körper zu den entsprechenden hydroaromatischen Verbindungen und die Hydrierungen der Terpene. Sie haben dann im weiteren Verlauf ihrer Untersuchungen fast alle Gruppen organischer Verbindungen hydriert und sind dabei auf allerlei interessante Umlagerungen und Zersetzungen gestoßen. Es würde zu weit führen, wollte ich auf alle diese Arbeiten näher eingehen.

Der Nachteil der Methode besteht darin, daß einmal bei den hohen angewandten Temperaturen immer Umlagerungen usw. eintreten, so daß man fast immer ein durch Nebenprodukte verunreinigtes Präparat erhält, und daß bei den meisten Reduktionen von einer gewissen Temperaturgrenze ab die Reaktion auch umgekehrt verläuft, und Dehydrogenisation eintritt.

Ähnliche Erscheinungen treten zum Teil auch bei den Ipatiewschen Reduktionskatalysen und bei den Versuchen von Zelinsky auf. Ipatiew arbeitet bei hohen Drucken und hohen Temperaturen und benutzt als Katalysatoren die Metalloxyde. Er ist der Ansicht, daß nicht das Metall der wirksamste Katalysator ist, sondern seine Sauerstoffverbindung. Zwar wird Nickeloxyd zu Nickel hydriert, aber aus dem stets vorhandenen und nach seinen Untersuchungen zur Reduktion notwendigen Wasser regeneriert das Oxyd immer wieder und vermag so die Reaktion zu beschleunigen. Interessant ist, daß Ipatiew an speziellen Versuchen erwiesen hat, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Benzolhydrierung bei Gegenwart von Nickeloxyd bedeutend größer ist als bei Gegenwart von Nickelmetall. Daher verwirft er auch die Ostwaldsche Katalysatordefinition und sieht in ihm eine Substanz, die Wärmeenergie in chemische umsetzt.

Es würde zu weit führen, wollte ich auf die Untersuchungen von Eijkman, Enklaar, Schmidt und Erdmann noch eingehen. Wesentliches Neues im Prinzip der Hydrogenisation ist durch diese Arbeiten nicht zutage gefördert worden, wenn auch einiges technisch Interessante dabei gefunden wurde, wie z. B. der Cedford-Gasprozeß von E. Erdmann und F. Bedford.

So umfangreich und zahlreich die Arbeiten über Reduktionskatalysen sind, so wenig ist bisher auf dem Gebiete der Oxydationskatalyse erreicht. Bekanntlich wirkt Osmiumtetroxyd auf Fett schwärzend ein, und man benutzt diese Reaktion in der Mikroskopie. Man hat nun gefunden, daß das dabei entstehende Osmiumdioxyd Sauerstoffanlagerungen zu katalysieren vermag. K. A. Hoffman oxydierte auf diese Weise Alkohol in 3–4 Stunden zu Essigsäure und Aldehyd, eine Reaktion, die ja nichts besonderes Auffälliges an sich hat. Interessanter aber ist, daß ihm auch die Oxydation von Anthracen zu Anthrachinon in Eisessiglösung bei Gegenwart von Osmiumdioxyd in eine Sauerstoffatmosphäre gelang. Wenn ich zum Schluß noch erwähne, daß O. Hauser eine Geschwindigkeitsbeeinflussung der Sauerstoffübertragung durch Mg-Ionen beobachtet hat, so bin ich am Ende dessen, was ich Ihnen heute Abend mitteilen wollte. [A. 92.]

## Über Ricinusölsäure.<sup>1)</sup>

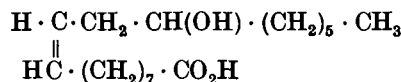
Von B. RASSOW, Leipzig.

(Nach Versuchen von Dr. J. Rubinsky.)

(Eingeg. 5./4. 1913.)

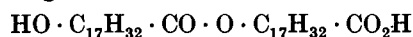
### I.

Ricinusölsäure, der man nach Goldsobel<sup>2)</sup> am besten die Formel

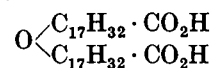


zuerteilt, zeigt beim Aufbewahren und Erwärmen eine starke Neigung zur intramolekularen Veresterung, die für diese Säure und ihre Analogen charakteristisch ist. Die Acidität der Produkte geht dabei stark herunter, umso mehr je länger man die Erhitzung fortsetzt.

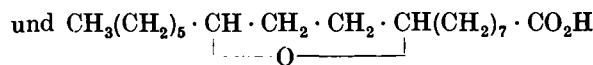
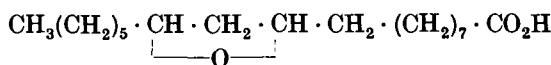
Über die Natur der so aus Ricinusölsäure gewonnenen Produkte, die man gewöhnlich als „Polyricinusölsäuren“ bezeichnet, herrschen sehr verschiedene Meinungen. H. Meyer<sup>3)</sup> beschreibt diese Veränderung, ohne über das Wesen der neuen Produkte etwas zu äußern. P. Juillard<sup>4)</sup> und Scheurer-Kestner<sup>5)</sup> halten das Erhitzungsprodukt für „Diricinusölsäure“, die Juillard als eine Verbindung von der Formel



anspricht, während Scheurer-Kestner sie als Äthersäure von der Formel



bezeichnet. Adolf Grün<sup>6)</sup> hat Ricinusölsäure mit konz. Schwefelsäure behandelt und dabei Ricinolschwefelsäure, Dioxystearinsäure und deren Esteranhydrid erhalten. Juillard und Scheurer-Kestner erhielten bei der gleichen Reaktion daneben eine zweibasische Diricinusölsäure und höhermolekulare Säuren. Chonowsky<sup>7)</sup> spricht das so erhaltene Produkt als ein Gemisch von Glycidsäuren:



an.

Die Umwandlung der Ricinusölsäure und die Erkennung der dabei entstehenden Produkte hat in mehreren Beziehungen technisches Interesse. Einerseits sind diese Substanzen Bestandteile des Türkischrotöles und ähnlicher Präparate, wie der Monopoleiseife und der Isoleiseife, andererseits wäre es denkbar, daß man durch Erhitzen von Ricinusölsäure schließlich zu vollständig neutralen Produkten käme, die bei dem niedrigen Preise der Ricinusölsäure als Schmiermittel hätten Verwendung finden können. Ich habe es daher mit Dr. Rubinsky unternommen, die Erhitzungsvorgänge der Säure für sich allein und bei Gegenwart von Katalysatoren zu untersuchen, um Aufklärung über die Natur der Produkte zu bekommen; vor allem auch darüber, ob es möglich sei, die Umwandlung bis zur Bildung vollkommen neutraler Produkte zu treiben.

Die Untersuchung der Produkte stieß aber auf sehr große Schwierigkeiten. Ricinusölsäure selber ist zwar flüchtig, sie liefert aber eine ganze Zahl von wohlkrystallisierten Salzen, die ihre Abscheidung und Trennung ermöglichen.

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten auf dem 8. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Neu-York, 1912. Wegen der experimentellen Einzelheiten sei auf die Dissertation von J. Rubinsky, Leipzig 1912, verwiesen.

<sup>2)</sup> Ber. 27, 3121.

<sup>3)</sup> Beilstein, I. Erg. Bd. S. 613.

<sup>4)</sup> Bll. Soc. Chim. [3] 11, 280.

<sup>5)</sup> Compt. rend. 113, 201.

<sup>6)</sup> Ber. 39, 4400.

<sup>7)</sup> Ber. 42, 3339.

Die Erhitzungsprodukte hingegen sind nicht nur selber alle amorph, sondern auch ihre Salze, und sie ähneln sich in bezug auf Löslichkeit so sehr, daß eine genaue Trennung und Reindarstellung fast unmöglich ist. Dagegen unterscheiden sich die Produkte durch ihr verschiedenes Sättigungsvermögen gegenüber Alkalien, durch die verschiedene

Zahl der in ihnen enthaltenen alkoholischen Hydroxyle sowie der Doppelbindungen und durch ihr verschiedenes Molekulargewicht so sehr, daß man mit großer Genauigkeit nachweisen kann, welche Veränderungen beim Erhitzen der Ricinusölsäure vor sich gehen, und welche Arten von Produkten bestimmt nicht auftreten.

Tabelle I.

Konstanten der **Ricinusölsäure** und der theoretisch möglichen Produkte ihrer Umwandlung durch Hitze.

	Mol.-Gew.	Säure-zahl	Verseif.-Zahl	Acetyl-Zahl	Jod-zahl
1. Ricinusölsäure: $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{13}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{HC}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	298,3	188,1	188,1	188,1	85,2
2. Gesättigtes Lacton: $\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_{13}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO} \\   \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	298,3	0	188,1	188,1	0
3. Gesättigtes Lactid: $\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_{13}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COO} \\   \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \\ \text{OCO}(\text{CH}_2)_7-\text{HC}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{13} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	596,5	0	188,1	188,1	0
4. Glycidsäure: $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_{13}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{Chonowsky, Ber. 42, 3339.} \end{array}$	298,3	188,1	188,1	0	0
5. Halbgesättigte Diricinusölsäure: $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{13}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{HC}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COO} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_{13}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	596,5	94,1	188,1	188,1	42,0
6. Anhydrid der Ricinusölsäure: $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{13}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{HC}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_{13}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{HC}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO} \end{array} \text{O}$	578,5	0	194,2	194,2	87,8
7. Dibasische Dirizinusölsäure: $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{13}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{HC}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH} \\   \\ \text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_{13}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{HC}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH} \\ \text{Scheurer-Kestner, Compt. rend. 113, 201.} \\ \text{P. Juillard, Bl. Soc. Chim. [3] 11, 280.} \end{array}$	578,5	194,2	194,2	0	87,8
8. Ungesättigtes Lacton: $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{13}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{HC}=\text{CH}-\text{C}_7\text{H}_{14}-\text{CO} \\   \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	280,2	0	200,4	0	90,6
9. Ungesättigtes Lactid: $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{13}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{HC}=\text{CH}-\text{C}_7\text{H}_{14}-\text{COO} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{OCO}-\text{C}_7\text{H}_{14}-\text{HC}=\text{CH}-\text{C}_8\text{H}_{16} \end{array}$ Ad. Grün, Ber. 42, 3759.	560,4	0	200,4	0	90,6
10. Polyricinusölsäuren: Diricinusölsäure $\text{OH} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{32} - \text{COO} - \text{C}_{17}\text{H}_{32} - \text{COOH}$ Triricinusölsäure $\text{OH}(\text{C}_{17}\text{H}_{32} \cdot \text{COO})_2 - \text{C}_{17}\text{H}_{32} - \text{COOH}$ Tetraricinusölsäure $\text{OH}(\text{C}_{17}\text{H}_{32} - \text{COO})_3 - \text{C}_{17}\text{H}_{32} - \text{COOH}$ Pentaricinusölsäure $\text{OH}(\text{C}_{17}\text{H}_{32} - \text{COO})_4 - \text{C}_{17}\text{H}_{32} - \text{COOH}$ Hexaricinusölsäure $\text{OH}(\text{C}_{17}\text{H}_{32} - \text{COO})_5 - \text{C}_{17}\text{H}_{32} - \text{COOH}$ u. s. w. Scheurer-Kestner, loc. cit. P. Juillard loc. cit.	578,5 858,7 1138,9 1419,2 1699,5	97,1 65,4 49,3 39,6 33,0	194,2 196,2 197,2 197,9 198,0	97,1 65,4 49,3 39,6 33,0	87,8 88,7 89,2 89,5 89,6

Ich habe auf der T a b e l l e I die verschiedenen theoretisch möglichen Veränderungen der Ricinusölsäure zusammengestellt und dazu geschrieben, wie sich bei den entsprechenden chemischen Umwandlungen verändern würde:

1. der Sättigungsgrad in der Kälte (Säurezahl),
2. der Sättigungsgrad nach dem Erhitzen mit Alkalien (Verseifungszahl),
3. die Zahl der alkoholischen Hydroxyle (Acetylzahl),

4. die Zahl der Doppelbindungen (Jodzahl),

5. das Molekulargewicht.

Man ersieht ohne weiteres aus der Tabelle, daß man durch die Bestimmung der angeführten Konstanten mit großer Sicherheit sagen kann, welcher Art die Veränderung ist, die Ricinusölsäure beim Erhitzen erleidet. Auch kann man noch Schlüsse auf diese Umwandlung ziehen, wenn verschiedene Reaktionen nebeneinander verlaufen, was natürlich theoretisch auch denkbar ist.

## II.

Die als Ausgangsmaterial benutzte Ricinusölsäure wurde aus Ricinusöl durch Verseifung und partielle Fällung sowie Umkrystallisation des Calcium-, Barium- oder Bleisalzes hergestellt. Alle in der Literatur beschriebenen Methoden führen zu dem gleichen Ziele; sie erlauben die Trennung von den gesättigten und ungesättigten Fettsäuren, deren Glyceride auch im Ausgangsmaterial enthalten sind. Es ist aber dringend notwendig, beim Trocknen der in Freiheit gesetzten reinen Säure, die man schließlich in Äther aufgenommen hat, sehr vorsichtig zu verfahren. Schon beim Abdampfen des Äthers bei Temperaturen von 40° beginnt eine Wasserabspaltung, die sich durch eine Erniedrigung der Säurezahl deutlich bemerkbar macht. Man verdampft deshalb den Äther am besten in einem heizbaren Vakuumexsiccator, wobei man die Temperatur nicht über 30° steigen läßt. Aus der so dargestellten Ricinusölsäure scheidet sich bei kurzem Stehen eine sehr geringe Menge sog. „Margaritinsäure“ ab; wir fanden den Schmelzpunkt dieses Produktes zu 141° und halten sie für identisch mit der Trioxystearinsäure von Hazura und Grüßner<sup>8)</sup>.

Bei längerem Aufbewahren spaltet die Ricinusölsäure ständig Spuren von Wasser ab. Die Säurezahl einer frisch dargestellten Säure betrug 188,2 (theoretisch 188,1); sie sank nach 6 Monaten auf 180,0, nach 12 Monaten auf 176,2 und nach 24 Monaten auf 171,0.

Es ist also nötig, für genauere Bestimmungen stets frische Säure anzuwenden.

Die Bestimmung der in der Tabelle I aufgeführten Konstanten führten wir im wesentlichen nach den in der Literatur (vgl. Lewkowitsch u. a.) aufgeführten Vorschriften aus. Ich möchte nur folgendes bemerken:

Die Verseifungszahl erwies sich bereits als konstant, nachdem die Präparate zwei Stunden mit alkoholischem Kali gekocht waren. Es fielen aber die Verseifungszahlen stets etwas zu hoch aus (z. B. 194,2 statt 188,1), weil die Säure schon bei kurzem Kochen durch das Kali eine geringe Zersetzung erleidet.

Auch die Jodzahl, die wir nach Wijs mit Chlorjod in Tetrachlorkohlenstofflösung bei Gegenwart von Eisessig bestimmten, ergab durchgängig etwas zu hohe Zahlen (z. B. 87,4, statt 85,2 bei reiner Ricinusölsäure). Ich führe das auf eine Substitution von Wasserstoff durch Chlor zurück.

Die Bestimmung der Doppelbindungen mittels Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung läßt sich nicht durchführen. Zwar entstehen hierbei nach Hazura und Grüßner<sup>9)</sup> Trioxystearinsäuren, aber nebenher findet eine Aufspaltung des Moleküls unter Bildung von Azelainsäure und Önanthol statt. Es ist merkwürdig, daß das Auftreten dieses so stark riechenden Stoffes bei der Einwirkung von Chamäleonlösung auf Ricinusölsäure bisher in der Literatur nicht erwähnt worden ist.

Die Bestimmung der Acetylzahl machte sehr große Schwierigkeiten. Eisessig allein acetyliert Ricinusölsäure nicht vollständig, auch wenn man viele Stunden lang auf 100° erhitzt; Essigsäureanhydrid wirkt gleichzeitig acetylierend und anhydrierend. Es gelang uns, diese letztere Nebenreaktion dadurch in bescheidenen Grenzen zu halten, daß wir die Acetylierung mit einem Gemisch von 2 Teilen Essigsäureanhydrid und 5 Teilen Eisessig zuerst in der Kälte vornahmen und schließlich das Gemisch kurze Zeit auf 100° erhitzen. So wird die Acetylierung vollständig,

und die nebenher auftretende Acetyldiricinusölsäure läßt sich durch Rechnung feststellen und eliminieren.

Die Molekulargewichtsbestimmungen haben wir sowohl nach der Methode der Erhöhung des Siedepunktes als nach der Methode der Erniedrigung des Gefrierpunktes vor.

Die Siedepunktmethode gibt bei Ricinusölsäure selbst und Verwendung von Benzol als Lösungsmittel leidliche Resultate. Die Gefrierpunktmethode liefert mit Benzol viel zu hohe Zahlen. Dagegen zeigt es sich, daß die Resultate in gefrierendem Eisessig und gefrierendem Phenol untereinander und mit den erwarteten Theorien sehr gut übereinstimmen.

## III.

Erhitzt man Ricinusölsäure für sich allein auf Temperaturen über 100°, so sinkt die Säurezahl allmählich auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Wertes. Um das zu erreichen, muß man aber 25 Stunden und darüber erhitzen oder bis auf mindestens 150° gehen. In beiden Fällen zeigt eine starke Bräunung der Säure die beginnende Zersetzung an. Die Produkte werden immer zäher und lösen sich im Gegensatz zu der ursprünglich angewendeten Ricinusölsäure nicht mehr in Petroleum. Die Verseifungs- und die Jodzahlen bleiben aber die normalen (vgl. Tab. II).

Um die Reaktion zu beschleunigen und sie vollständiger zu machen, haben wir dann die Ricinusölsäure in Gegenwart der verschiedensten Katalysatoren erhitzt. Eine kurze Zusammenstellung der dabei gewonnenen Resultate ergibt die Tabelle II. Man sieht aus dieser Tabelle folgendes:

Tabelle II.

### Ricinusölsäure

mit Katalysatoren 9 Stunden erhitzt.

Gleichzeitig erhitzte Kontrollproben ohne Katalysatoren hatten die Säurezahl 159—140; die betreffenden Zahlen stehen in Klammern.

Katalysator	Säurezahl
Platin . . . . (bei 110°).	160 (159)
1% Natriumacetat. „	150 (159)
6% „ „ „	124 (159)
5% Natriumsulfat . (bei 115°).	157 (152)
5% Zinksulfat „	151 (152)
2% Ferrichlorid „	140 (157)
0,4% Mercurisulfat „	70 (155)
1,6% Jod „	136 (143)
0,2% Borsäure „	135 (143)
0,4% Acetylchlorid „	146 (149)
0,5% Phosphoroxychlorid „	136 (149)
0,5% Phosphorsäure „	114 (145)
1,8% Kaliumbisulfat „	113 (145)
0,2% Oxalsäure „	145 (140)
0,4% Dimethylsulfat „	120 (140)
0,6% Anilin „	168 (154)
0,6% Chinolin „	158 (154)
0,8% Dimethylanilin (bei 130°).	175 (140)
0,2% Schwefelsäure (bei 115°).	80 (152)
0,2% „ (bei 130°).	48 (135)

Neutralsalze sind ohne Einfluß auf den Verlauf der Reaktion.

Säuren und solche Salze, die durch Einwirkung der Ricinusölsäure Säuren abspalten, haben einen deutlich beschleunigenden Einfluß.

Organische Basen wirken verzögernd, also als negative Katalysatoren.

Den stärksten Einfluß haben geringe Mengen von konz. Schwefelsäure; wir haben uns dieses Mittels daher bei allen im folgenden beschriebenen Versuchen bedient.

Die Erhitzungsprodukte wurden so gewonnen, daß 20 bis 30 g Ricinusölsäure mit 0,1 g Schwefelsäure vermischt und im Thermostaten auf 140—160° erhitzt wurden; dabei wurde ein trockener Strom von Kohlendioxyd durchgeleitet, und die Masse vorsichtig gerührt.

Eine Zusammenstellung einer Reihe von besonders markanten Versuchsergebnissen bringt die Tabelle III.

<sup>8)</sup> Wiener Monatshefte 9, 476.

<sup>9)</sup> Wiener Monatshefte 9, 475.

Tabelle III.  
Ricinusölsäure und ihre Erhitzungsprodukte.

	Säure- zahl	Verseif.-Zahl	Jod-Zahl	Acet.- Zahl	Mol.-Gew.
Ber.:	188,1	188,1	85,2	165	315
1. Frisch dargestellte Säure:					
bei 30° getrocknet . . . . .	188,2	194,2	87,4	142	360; 328 in sd. Benzol 515; 608 in gefr. Benzol 316; 315 in „ Eisessig 308; 313 in „ Phenol
bei 40° getrocknet . . . . .	184,2				
nach 6 Monaten . . . . .	180,0				
nach 1 Jahr. . . . .	176,2				
nach 2 Jahren. . . . .	171,7				
2. Erhitzte Säure:					
8 Stunden auf 120° . . . . .	147,8	198,5 ber. 190,0			
25 „ „ 120° . . . . .	119,2		89,2 ber. 86,5		
5 „ „ 150° . . . . .	109	203 ber. 193,5	91,0 ber. 87,6		
3. Mit Spuren Schwefelsäure erhitzte Säure:					
a) kurze Zeit mit 0,2 % Schwefelsäure auf 150°; Rohprodukt . . .	92,6	199	92,0 ber. 87,8	89,0 87,0	gef. 599
Aus der Säurezahl berechnetes mittleres Molekulargewicht:					
für Ricinusölsäure + Lacton . . . . .	—	—	—	—	ber. 289
für Ricinusölsäure + Lactid. . . . .	—	—	—	—	ber. 391
für Polyrinusölsäure . . . . .	—	—	—	—	ber. 605
b) 8 Stunden mit 0,05 % Schwefelsäure auf 140°; Rohprodukt . .	103,5	198,5			
Durch fraktionierte Kryst. der Bariumsalze getrennt in:					
α) Ricinusölsäure . . . . .	182	196	86,7		
β) Polyrinusölsäure; diese zerlegt durch Alkohol-Äther und dabei ein Öl erhalten von den Konstanten: . . . . .	30,5	205,8 ber. 198,0	—		
c) 8 Stunden mit 1 % Schwefelsäure auf 160°; Rohprodukt . . .	59,5	202 ber. 197	91 90		
Durch Äther-Alkohol getrennt in:					
Polyrinusölsäure A. . . . .	84,6	203,5	—	80,5 ber. 79,0	gef. 632 ber. 639
und Polyrinusölsäure B. . . . .	31,3	205 ber. 198,3	—	31,0 ber. 29,5	gef. 1653 (in Phenol) ber. 1700

Die Durchmusterung dieser Tabelle läßt folgendes erkennen:

Die Produkte zeigten durchweg eine normale Jodzahl. Es bleiben somit die Doppelbindungen unverändert erhalten, und alle die in Tabelle I aufgeführten Möglichkeiten, bei denen die Doppelbindungen gelöst werden, scheiden für die weitere Diskussion von vornherein aus.

Es bleiben dann nur noch diejenigen Reaktionsmöglichkeiten übrig, bei denen die Bildung von Lacton, Lactid, dibasische Diricinusölsäure, Ricinusölsäureanhydrid oder Estersäuren, sog. Polyrinusölsäuren, auftritt.

Das Entstehen von Ricinusölsäureanhydrid ist sehr unwahrscheinlich, da die Produkte sich scharf mit Alkali titrieren lassen; wäre Anhydrid zugegen, so würde es durch Alkali allmählich gespalten und der Endpunkt der Titration unscharf werden.

Die dibasische Diricinusölsäure kann höchstens als Gemengteil auftreten, sonst müßte ja die Säurezahl nicht ab-, sondern zunehmen.

Zur Prüfung, ob die dibasische Diricinusölsäure in den Erhitzungsprodukten überhaupt enthalten wäre, wurden ferner von verschiedenen Präparaten und ihren Natriumsalzen Elementaranalysen ausgeführt. Da der Unterschied der von der Theorie verlangten Gehalte an Kohlenstoff und Natrium ein sehr beträchtlicher ist, hätte sich hierbei die Diricinusölsäure bemerkbar machen müssen. Die Resultate

der Analysen sprachen für die Abwesenheit dieser Säure. Schließlich sprach noch dagegen, daß die Erhitzungsprodukte sich durch Kochen mit Alkali glatt wieder zu Ricinusölsäure aufspalten lassen, und daß in allen Fällen die Acetylzahl der Säurezahl der Produkte gleich war; beides ist bei einer Diricinusölsäure unmöglich, da sie an Stelle der freien Hydroxylgruppen eine ätherartige Bindung hat.

Es bleiben somit nur noch die folgenden Möglichkeiten für die Substanzen, die das Erhitzungsprodukt zusammensetzen, übrig:

Ungesättigtes Lacton.

Ungesättigte Lactide.

„Polyricinusölsäuren d. h. Estersäuren.“

Die Entscheidung hierüber ließ sich durch die Bestimmung des Molekulargewichtes der Erhitzungsprodukte selbst und ihrer, soweit möglich, auf chemischem Wege getrennten Bestandteile erbringen.

Man kann aus der Säurezahl einer erhitzten Ricinusölsäure, ein „mittleres Molekulargewicht“ berechnen unter der Annahme, daß sie enthält:

a) unveränderte Ricinusölsäure neben Lacton,

b) unveränderte Ricinusölsäure neben Lactid,

c) unveränderte Ricinusölsäure neben Estersäuren, den sog. Polyrinusölsäuren

So wurde für eine Probe erhitzter Ricinusölsäure berechnet als Molekulargewicht unter der Annahme:

- a) 289,
- b) 391,
- c) 605,

es wurde gefunden das Molekulargewicht 599.

In anderen Fällen berechnete sich für die Annahme c) 689, gefunden wurde 632. In einem dritten Falle wurde berechnet für c) 1700, gefunden 1653 als Molekulargewicht.

Diese Zahlen beweisen mit voller Sicherheit, daß in den erhitzten Produkten weder Lacton, noch Lactid, sondern nur „Polyricinusölsäuren“ neben unveränderter Ricinusölsäure vorliegen.

Daß beim Erhitzen von Ricinusölsäure immer ein Teil dieser Säure unverändert bleibt, wurde dadurch nachgewiesen, daß die Erhitzungsprodukte in die Bariumsalze umgewandelt wurden; dabei läßt sich das Bariumricinat als kristallinische, in Äther unlösliche Substanz leicht rein darstellen, während die Bariumpolyricinate amorphe, bernsteinähnliche Substanzen sind.

Bei stark erhitzten Produkten tritt die Ricinusölsäure selber sehr zurück. Es ließ sich ein solches Produkt von der Säurezahl 59,5 durch Lösen in Äther und fraktioniertes Fällen mit Alkohol in zwei Teile zerlegen, von denen der eine in Alkohol löslich war; er bildete ein gelbliches Öl von der Säurezahl 84,6 und bestand aus schwach polymerisierten Säuren (Di- bis Tetraricinusölsäure). Dies Produkt ist in der Tabelle III als Polyricinusölsäure A. bezeichnet. Der zweite Teil zeigte die Säurezahl 31,3 und war in Alkohol unlöslich, er bildete ein dunkelgelbes, sehr zähes Öl und bestand aus einem Gemisch von Hexa- und Heptaricinusölsäure. In der Tabelle ist er als Polyricinusölsäure B. aufgeführt.

Hiernach ist die Gegenwart von Lacton oder Lactiden in den Erhitzungsprodukten der Ricinusölsäure vollkommen ausgeschlossen. Dieselben bestehen vielmehr ausschließlich aus einem Gemische von sog. Polyricinusölsäuren, das sind Estersäuren, bei denen das alkoholische Hydroxyl der Ricinusölsäure mit dem Carboxyl eines zweiten Moleküls unter Wasseraustritt verbunden ist. Es kann somit ein Erhitzungsprodukt der Ricinusölsäure praktisch niemals die Säurezahl 0 bekommen, und die Verwendung der Produkte als Schmieröle ist ausgeschlossen.

Ganz ähnlich wie Ricinusölsäure verhält sich Ricinelaidsäure, nur daß sie beim Erhitzen auf gleiche Temperaturen und bei Gegenwart der gleichen Katalysatoren stärkere Zersetzung erleidet.

#### IV.

Die Resultate dieser Arbeit sind folgende:

1. Ricinusölsäure spaltet beim Erhitzen Wasser ab; dabei geht die Acidität bis auf 50% des ursprünglichen Wertes herunter; flüchtige Zersetzungsprodukte außer Wasser entstehen bei Temperaturen bis 150° nicht.

2. Ricinusölsäure liefert beim Erhitzen in Gegenwart von Spuren von Schwefelsäure Produkte, deren Acidität schließlich nur 25% des Ausgangsmaterials beträgt; die Acidität 0 wird aber nie erreicht.

3. Die Produkte der Erhitzung von Ricinusölsäure sind sog. Polyricinusölsäuren, d. h. Estersäuren, bei denen das alkoholische Hydroxyl des einen Moleküls mit dem Carboxyl eines anderen verestert ist. Es wurde nachgewiesen, daß alle anderen Umwandlungsmöglichkeiten ausgeschlossen sind.

4. Das Erhitzungsprodukt ist nicht einheitlich, sondern ein Gemisch von schwer oder gar nicht trennbaren Polyricinusölsäuren mit mehr oder weniger unverändertem Ausgangsmaterial.

5. Die hochmolekularen Säuren sind in Alkohol unlöslich; ihre Bariumsalze sind bernsteinartig und lösen sich in Äther.

Die niedrigmolekularen Säuren lösen sich in Alkohol, ihre Bariumsalze sind in Äther schwer löslich.

Eine genaue Trennung der einzelnen Polyricinusölsäuren gelingt nicht.

6. Von den verwendeten Katalysatoren haben Neutralsalze wenig Einfluß, wenn sie nicht Säuren abspalten; ebenso wenig organische Säurechloride. Spuren von starken Säuren, besonders Schwefelsäure, beschleunigen die Re-

aktion. Organische Basen wirken als negative Katalysatoren.

7. Ricinelaidsäure verhält sich ähnlich wie Ricinusölsäure, wird aber durch Erhitzen leichter zersetzt. [A. 84.]

## Die Differenzierung der Magnesiahärte im Wasser unter besonderer Berücksichtigung der Verhärtung der Flußwässer durch die Endlaugen der Chlorkaliumfabriken.

(Mitteilung aus dem staatlichen Hygienischen Institut Hamburg (Direktor Professor Dr. Dunbar; Abteilungsvorsteher Professor Dr. Kister.)

Von Dr. H. NOLL.

(Eingeg. 8./5. 1913.)

Über dieses Thema liegt wenig Literatur vor. Vor einiger Zeit habe ich in einer Veröffentlichung: „Über die Differenzierung der Magnesiahärte in Carbonat- und Nichtcarbonathärte, sowie über den Nachweis von Alkalicarbonaten im Wasser“<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, daß eine Differenzierung der Magnesiahärte im Wasser in Carbonat- und Nichtcarbonathärte von Pfeiffer<sup>2)</sup> versucht wurde. Die Methode wurde damals von Hermann Emde und Richard Senst<sup>3)</sup> nachgeprüft und von diesen für den genannten Zweck als nicht empfehlenswert bezeichnet. Neuerdings sind die Pfeifferschen Versuche von E. Bosshard und W. Burawzow<sup>4)</sup> noch einmal wieder aufgenommen worden. Auch diese Autoren haben sich dahin ausgesprochen, daß das Pfeiffersche Verfahren zu einer auch nur annähernden Bestimmung des Chlormagnesiumgehaltes in Gemengen verschiedener Salze nicht tauglich sei, daß aber die beim Erhitzen des Trockenrückstandes entweichende Salzsäuremenge einen Maßstab für das Korrosionsvermögen des Wassers zu liefern scheine. Die Verfasser schlagen dann einen anderen Weg vor, das in dem Abdampfrückstand eines Wassers enthaltene Chlormagnesium zu bestimmen. Hierauf werde ich bei meinen weiteren Ausführungen noch einmal zurückkommen.

In meiner obengenannten Veröffentlichung hatte ich vorgeschlagen, zwecks Differenzierung der Magnesiahärte das Wasser von 1000 auf 250 ccm einzukochen und aus den in der Einkochung gefundenen Resthärten an Kalk und Magnesia den Wert für die Nichtcarbonathärte der Magnesia festzustellen. Die Brauchbarkeit der Methode begründete ich darauf, daß die gegenseitigen Umsetzungen der im Wasser vorhandenen Salze in einem natürlichen, organische Substanz enthaltenden Wasser geringer seien als in einem Wasser, welches man sich künstlich durch Auflösen von Salzen in destilliertem Wasser hergestellt hätte. Daß nach der von mir vorgeschlagenen Methode nur Näherungswerte erhalten werden können, habe ich damals betont.

Die Ausführung der Methode ist folgendermaßen:

1 l des eventuell filtrierten Wassers wird in einem 2 l-Kolben auf etwas unter 250 ccm eingekocht. Dann wird die heiße Flüssigkeit unter Nachspülen mit ausgekochtem destillierten Wasser in einen 250 ccm-Meßkolben gebracht, zur Marke aufgefüllt und bis zum anderen Morgen beiseite gestellt. Die Flüssigkeit wird nun durch ein quantitatives Filter in einen 250 ccm-Meßkolben filtriert (ohne Auswaschen des Filters) und mit ausgekochtem destillierten Wasser zur Marke aufgefüllt. In 100 ccm der Flüssigkeit wird dann die Alkalität unter Verwendung von Methylorange bestimmt und in den restierenden 150 ccm Kalk und Magnesia. Die für die Alkalitätsbestimmung verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure werden mit 2,5 und die erhaltenen Befunde an CaO und MgO mit  $\frac{5}{3}$  multipliziert. Ist das Wasser arm an Kalk und Magnesia, so kann die Alkalität direkt in den 250 ccm Restflüssigkeit

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. **36**, 997 (1912). Angew. Chem. **23**, 2025—2029 (1910).

<sup>2)</sup> Angew. Chem. **22**, 435 (1909).

<sup>3)</sup> Angew. Chem. **22**, 2038—2040, 2236—2238 (1909).

<sup>4)</sup> Angew. Chem. **26**, I, 70 (1913).