

395. J. Marcusson: Zur Theorie der Verseifung.

(2. Mitteilung.)

[Aus dem Kgl. Materialprüfungsamt.]

(Eingegangen am 23. Mai 1907; vorgetragen in der Sitzung vom Verf.)

Nach physikalisch-chemischen Untersuchungen von Kremann¹⁾ erfolgt die Verseifung der Fette theoretisch stufenweise, d. h. unter intermediärer Bildung von Mono- und Diglyceriden; Kremann gibt aber selbst an, die Verseifungsgeschwindigkeiten der einzelnen Acylgruppen seien nur so wenig verschieden, daß der Effekt derselbe sei, als ob der Ester eines einwertigen Alkohols mit der äquivalenten Menge Alkali verseift würde. Dies sei auch der Grund, weshalb es Balbian²⁾ mißlang, die Zwischenglieder der Reaktion zu fassen. Lewkowitsch glaubt demgegenüber, durch Bestimmung der Acetylzahlen partiell verseifter Fette die Existenz niederer Glyceride in den partiell verseiften Massen sicher festgestellt und damit bewiesen zu haben, daß auch praktisch die Verseifung stufenweise vor sich geht. Die von mir gegen die Beweiskraft seiner Versuche angeführten Untersuchungen³⁾ hält Lewkowitsch nicht für stichhaltig und wirft mir vor, daß ich den logischen Fehler beginge, partielle Verseifung und stufenweise Verseifung zusammenzuwerfen⁴⁾. Die von mir gewählten Versuchsbedingungen sollen im Gegensatz zu den von Lewkowitsch eingehaltenen gerade dazu angetan sein, die als Zwischenglieder der Verseifung auftretenden Mono- und Diglyceride weiter zu zerlegen.

Die Unterschiede in der Arbeitsweise von Lewkowitsch und mir sind nun folgende:

Lewkowitsch hat einige Pfund Fett oder Öl mit theoretischen Mengen wäßriger Alkalilauge, wie in der Seifenindustrie üblich, erhitzt, aus der Mischung in verschiedenen Stadien der Verseifung Proben entnommen und das aus diesen durch Ansäuern mit Salzsäure abgeschiedene Fett zur Bestimmung der Säurezahl und Acetylzahl verwendet. Bei meinen Versuchen wurden dagegen geringere Mengen, 50—100 g Öl, mit wechselnden Mengen Lauge gekocht, die Verseifung wurde bei den einzelnen Versuchen, nicht beim gleichen Versuch, in verschiedenen Stadien durch Zusatz von Salzsäure unterbrochen.

Beispielsweise wurde bei Versuch 1 die Unterbrechung vorgenommen, nachdem 30 % gespalten waren, bei Versuch 2 nach Spaltung von 45 % usw. Daß bei meiner Versuchsanordnung die Möglich-

¹⁾ Monatsh. f. Chem. **1906**, 607.²⁾ Diese Berichte **36**, 1571 [1903].³⁾ Diese Berichte **39**, 3466 [1906].⁴⁾ Diese Berichte **39**, 4095 [1906].

keit einer stufenweisen, d. h. unter Bildung von Mono- und Diglyceriden verlaufenden Verseifung ebensowohl vorliegt als bei der von Lewkowitsch gewählten, liegt hiermit auf der Hand.

Meine Versuche 5, 6 und 7 sind sogar der Bildung von Mono- und Diglyceriden noch günstiger als die Mehrzahl der von Lewkowitsch ausgeführten. Es wurden nämlich zur völligen Verseifung unzureichende Mengen Alkali verwandt, während Lewkowitsch meistens mit der theoretischen Menge Natron verseifte, so daß noch genügend Alkali zur völligen Verseifung etwa gebildeter niederer Glyceride vorhanden war. Übrigens hat auch R. Fanto¹⁾ seinen Arbeiten über die Theorie der Verseifung die von mir gewählte Verseifungsweise als besonders günstig für Bildung niederer Glyceride zugrunde gelegt.

Zu dem Vorwurf, daß ich partielle und stufenweise Verseifung zusammengeworfen hätte, ist zu bemerken: Natürlich ist bei meinen Versuchen partiell verseift worden. Stufenweise Verseifung ist doch nur möglich bei partieller Verseifung, sie kann nur eine Folge der letzteren sein.

Wie daher Lewkowitsch von einem logischen Fehler meinerseits sprechen kann, ist unbegreiflich. Ebenso ist die Art und Weise, in der Lewkowitsch meinen Versuch 7a (diese Berichte **39**, 4096 [1906]) ausgelegt hat, nicht zu rechtfertigen.

Ich hatte (Versuch 7, S. 3468) 100 g Cottonöl mit 10.8 g Ätznatron in etwa 10-prozentiger Lösung 20 Stunden lang gekocht. Nach dieser Zeit war das Alkali verbraucht, es waren etwa 75 % des Fettes gespalten. Die verseifte Masse wurde in zwei Teile geteilt. Der eine wurde sofort mit Salzsäure angesäuert. Das ausfallende Öl ergab die Acetylzahl 22.3. Der zweite Teil der verseiften Masse blieb drei Wochen in offener Schale stehen und wurde dann erst weiter untersucht (Versuch 7a). Die Acetylzahl des durch Ansäuern erhaltenen Öls wurde jetzt zu 38.3 gefunden. Da das freie Alkali bei dem 20-stündigen Kochen bereits ganz verbraucht war, konnte die Erhöhung der Acetylzahl beim Stehen nicht durch Bildung von Mono- und Diglyceriden infolge weiterer Hydrolyse bedingt sein. Dies wurde auch noch weiter in folgender Weise bewiesen: Aus einem Teil der verseiften, drei Wochen der Ruhe überlassenen Masse wurden nach dem Verfahren von Spitz und Hönig die Seifen (a) ausgezogen; das zurückbleibende Neutralfett wurde acetyliert. In diesem mußten etwaige Mono- oder Diglyceride angereichert sein, die Acetylzahl hätte also beträchtlich höher liegen müssen als die oben gefundene Zahl 38.3 der Mischung von 25 % Neutralfett und 75 % freien Fettsäuren.

¹⁾ Monatsh. f. Chem. **25**, 919.

Ermittelt wurde die Acetylzahl in Wirklichkeit zu 33.6, also statt beträchtlich höher noch um einige Einheiten niedriger als 38.3. Ein weiteres Postulat war bei Gegenwart von Mono- und Diglyceriden, daß die aus der Probe abscheidbaren Fettsäuren eine geringe Acetylzahl hätten, etwa entsprechend der des angewandten Cottonöls 13.2. Gefunden wurde aber die Acetylzahl zu 32.8, d. h. fast ebenso hoch wie die Acetylzahl des abgeschiedenen Neutralfettes 33.6 und des fett-säurehaltigen Öls 38.3.

Aus dem geschilderten Verhalten habe ich den einzigen möglichen Schluß gezogen, daß während des dreiwöchigen Stehens gewisse Veränderungen der Fettsäuren (z. B. Oxydation) eingetreten seien, welche die erhöhten Acetylzahlen bedingen. Es ist ja auch z. B. durch die Untersuchungen von Fahrion bekannt, daß trocknende und halbtrocknende Öle (ein solches liegt im Cottonöl vor) sowohl als solche wie auch nach Überführung in Alkalosalze aus der Luft leicht Sauerstoff aufnehmen. Die beobachtete Erhöhung der Acetylzahlen ist daher gar nicht überraschend.

Jedenfalls zeigt die Versuchsanordnung 7a unbedingt das Fehlen von Mono- und Diglyceriden in der fraglichen Probe.

Lewkowitsch schreibt nun über meinen Versuch 7a folgendes:

»Der Versuch 7a bot einem stufenartigen Verlauf der Verseifung freieren Spielraum, und tatsächlich fand Marcusson hier beträchtliche Acetylzahlen. Ich würde diesen Versuch als einen hübschen Beweis für die stufenartige Verseifung ansehen.«

Lewkowitsch hat sich offenbar nicht die Zeit genommen, die Versuchsanordnung von Versuch 7 und 7a, sowie die erhaltenen Zahlen eingehender zu prüfen. Er hat eine hohe Acetylzahl 38.3 gesehen und aus dieser eilfertig seine falschen Schlüsse gezogen. Wenn der Versuch 7a für stufenweise Verseifung sprechen soll, dann ist es allerdings mit den Beweisen für die Lewkowitschsche Anschauung schlecht bestellt.

Um nun auch durch neue Versuche Hrn. Lewkowitsch von der Stichhäftigkeit meiner Einwände gegen seine Theorie zu überzeugen, habe ich noch zwei Versuchsreihen ausgeführt, bei denen die Verseifung genau entsprechend dem Vorgehen von Lewkowitsch mit mehreren Pfund Cottonöl außerordentlich langsam vorgenommen wurde.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 (S. 2909) zusammengestellt. Spalte I in jeder der beiden Tabellen zeigt das allmähliche Ansteigen der Säurezahlen, Spalte IV die ermittelten Acetylverseifungszahlen, Spalte V die Acetylzahlen. Letztere zeigen zickzackförmiges Auf- und Absteigen, kommen auch in einzelnen Fällen zu einer beträchtlichen Höhe. Das Bild ist also ganz dasselbe wie bei den von Lewkowitsch ausgeführten Versuchsreihen.

Trotzdem wäre es übereilt, wenn man nach diesem Verhalten ohne weiteres Gegenwart von Mono- oder Diglyceriden in den verseiften Massen als erwiesen ansehen würde; denn Acetylzahlen können in Ölen durch eine ganze Reihe von Körperflassen bedingt werden, und zwar:

1. durch Mono- oder Diglyceride,
2. durch Oxyfettsäuren,
3. durch wasserlösliche Fettsäuren, da bei der Acetylzahlbestimmung außer der beim Verseifen abspaltbaren Essigsäure auch die gesamte, in der Probe enthaltene, wasserlösliche Säure als Essigsäure in Anrechnung gebracht wird,
4. durch gewisse Ranzigkeitsprodukte, Aldehyde usw.

Bevor man aus der Höhe oder aus einem zickzackförmigen Verlauf von Acetylzahlen verschiedener Verseifungsstufen auf Gegenwart von Mono- oder Diglyceriden schließt, ist daher festzustellen, ob die Acetylzahlen nicht durch andere Ursachen bedingt sein können.

Nach Tabelle 1, Spalte V, sind von mir die Acetylzahlen 28.1, 18.5, 20.7, 20.8, 11.8, 14.2 festgestellt worden. Um die Ursache des eigentümlichen Verlaufs dieser Zahlen zu ermitteln, habe ich zunächst in jedem Falle auch die Acetylzahl der aus den einzelnen Proben durch Verseifen mit alkoholischem Kali in bekannter Weise abscheidbaren Gesamt fettsäuren bestimmt.

Die Fettsäuren des ursprünglichen zu den Verseifungsversuchen benutzten Cottonöls hatten die Acetylzahl 18.5, und es war zu erwarten, daß sämtliche Stufen der Verseifung Fettsäuren mit derselben Acetylzahl ergeben würden, falls die Anschauung von Lewkowitsch zutreffend war.

Tatsächlich wurden aber stark, von 10.4—23.2 schwankende, zickzackförmig auf- und absteigende Acetylzahlen der Fettsäuren erhalten (Spalte VII).

In den Fettsäuren können natürlich keine Mono- oder Diglyceride mehr enthalten sein.

Aus dem Befund geht daher klar hervor, daß die grundlegenden Annahmen von Lewkowitsch:

1. bei quadrimolekularer Verseifung müssen in allen Stadien der Verseifung gleiche Acetylzahlen gefunden werden,
2. zickzackförmiges Auf- und Absteigen der Acetylzahlen partiell verseifter Fette beweist Gegenwart von Mono- oder Diglyceriden, unrichtig sind.

Tabelle 1. Verseitung von Oottonöl.

Eigenschaften des Öls						VIII. Eigenschaften der Fettsäuren			IX. Abweichung d. Acetylzahl des Öls von der Summe von Acetyl- und Sättigungszahl der löslichen Säuren (III)		
I. Säurezahl	II. Verseifungszahl	III. Sättigungs-zahl der löslichen Säuren	IV. Acetyl-verseifungs-zahl	V. Acetyl-zahl	VI. Acetyl-verseifungs-zahl	VII. Acetyl-zahl					
Ursprüng-liches Öl	0	—	3.7	205.7	17.3	213.1	18.5	22.2	—	—	—
Paraffinöl	1 2 3 4 5 6	13.9 45.9 89.8 110.0 165.5 192.3	196.8 193.3 — — — —	77 3.3 205.9 203.1 210.2 208.0 207.6	214 — 18.5 20.7 20.8 11.8 14.2	281 — 209.9 212.1 215.1 206.0 211.2	15.7 12.4 19.8 23.2 23.2 10.4 15.4	23.4 15.7 über 19.8 » » » »	+ 4.7 + 2.8 — — — — —		

Tabelle 2. Verseitung von Cottonöl.

Eigenschaften des Öls						VIII. Eigenschaften der Fettsäuren			IX. Abweichung d. Acetylzahl des Öls von der Summe von Acetyl- und Sättigungszahl der löslichen Säuren (III)			
I. Säurezahl	II. Verseifungszahl	III. Sättigungs-zahl der löslichen Säuren	IV. Acetyl-verseifungs-zahl	V. Acetyl-zahl	VI. Acetyl-verseifungs-zahl	VII. Acetyl-zahl						
Paraffinöl	1 2 3 4 5 6 7 8	6.9 19.9 24.8 48.7 87.6 125.2 172.4 181.3	189.0 193.0 — 193.3 192.6 194.7 — —	9.5 5.5 — 5.5 5.9 6.2 — —	216 202 203 205.1 208.5 210.5 216 208.7	28.1 15.6 16.7 17.3 22.8 22.6 16.4 16.3	206 203 207 205.7 206.6 205.5 209 204.7	9.8 9.7 9.8 13.2 14.8 20.7 18.8 14.4	19.3 15.2 — — 18.7 20.7 15.5 —	+ 8.8 + 0.4 — — — + 2.1 + 7.1 —		

Besonders bemerkenswert ist noch, daß die Acetylzahlen der Öle und der Fettsäuren in Spalte V und VII der Tabelle 1 in einer Reihe von Fällen erheblich niedriger lagen, als bei dem ursprünglichen Öl (17.3) und dessen Fettsäuren (18.5). Hierdurch erfährt die Annahme Balbianos, daß unter Umständen eine Anreicherung oxysäurehaltiger Glyceride und damit Erhöhung der Acetylzahl eintreten kann, eine wesentliche Stütze.

Übrigens hat Lewkowitsch selbst bezüglich des Sinkens der Acetylzahlen ganz ähnliche Beobachtungen wie die letztgenannten gemacht. Die Acetylzahl seines Cottonöls (Tabelle 3 und 4) war zu 19.8 ermittelt¹⁾, die Acetylzahl der einzelnen Verseifungsstufen ging in mehreren Fällen bis auf 10 und 12 herab. Dieses Verhalten ist auch Lewkowitsch aufgefallen. Er findet eine nach meinen obigen Versuchen wohl kaum ausreichende Erklärung darin, daß die Acetylzahl seines Cottonöls erst »etwas geraume Zeit« nach Ausführung der Verseifungsversuche bestimmt sei und während des Stehens zugenommen haben könnte.

Sind nun auch die Voraussetzungen von Lewkowitsch irrig, so war es doch nicht ausgeschlossen, daß neben anderen Faktoren Mono- oder Diglyceride den Verlauf der Acetylzahlen beeinflußten.

Vergleicht man zunächst die Acetylzahlen der Öle, Spalte V, und der Fettsäuren, Spalte VII, so ergibt sich folgendes:

Bei Nr. 3—6 der Tabelle 1 liegt die Acetylzahl der Fettsäuren ebenso hoch wie diejenige der Öle, aus denen sie abgeschieden sind, auch der zickzackförmige Verlauf ist der gleiche.

Gegenwart von Mono- oder Diglyceriden ist also gänzlich ausgeschlossen.

Bei Probe 1 und 2 beträgt dagegen die Differenz der Acetylzahlen zwischen Öl und Fettsäuren 12.4 bzw. 6.1 Einheiten. Hier lag also noch die Möglichkeit der Gegenwart niederer Glyceride vor, die bei der Überführung des Öls in Fettsäuren natürlich verseift werden mußten und so die Erniedrigung der Acetylzahlen der Fettsäuren bedingen konnten. Es gab aber noch eine andere Erklärungsmöglichkeit, daß nämlich in den Ölen merkliche Mengen wasserlöslicher Fettsäuren in Form von (wasserunlöslichen) Glyceriden enthalten waren. Solche löslichen Säuren werden ja, wie bereits oben erwähnt, bei der Acetylzahlbestimmung als Essigsäure mit in Rechnung gezogen, erhöhen also die Acetylzahl.

Bestimmt man dagegen die Acetylzahl der Fettsäuren aus Ölen, welche Glyceride löslicher Säuren enthalten, so muß unbedingt die

¹⁾ Diese Berichte **33**, 95 und 96 [1900].

Acetylzahl dieser Säuren erheblich geringer gefunden werden, als diejenige des ursprünglichen Öls, weil bei dem vorgeschriebenen dreimaligen Auskochen der acetylierten Säuren mit je $\frac{1}{2}$ Liter Wasser zur Entfernung des Essigsäureanhydrids die löslichen Säuren ausgezogen werden.

Die Bestimmung der löslichen Säuren in Nr. 1 und 2 wurde nach Lewkowitsch entsprechend der Acetylzahlbestimmung ausgeführt¹⁾. Die Sättigungszahl dieser Säuren wurde bei Probe 1 zu 7.7, bei Probe 2 zu 3.3 bestimmt. Im ursprünglichen Öl wurde die Sättigungszahl zu 3.7 ermittelt. In Probe 1 hatte also eine Anreicherung löslicher Säuren stattgefunden; dies bewies auch schon die Verseifungszahl (des nicht acetylierten Öls), welche zu 196.8 bestimmt wurde. (Probe 2 Verseifungszahl nur 193.3 trotz des größeren Gehalts an freien Fettsäuren, welcher höhere Verseifungszahl als bei Probe 1 erwarten ließ.) Die gefundenen Sättigungszahlen 7.7 und 3.3 müssen zu den Acetylzahlen der Fettsäuren 15.7 und 12.4 von Nr. 1 und 2 hinzugezählt werden, wenn man beurteilen will, inwieweit die Acetylzahlen 28.1 und 18.5 der Öle Nr. 1 und 2 für Gegenwart von Mono- oder Diglyceriden sprechen. Die Summen 23.4 (Probe 1) und 15.7 (Probe 2) weichen nur um 4.7 bzw. 2.8 Einheiten von den Acetylzahlen der Öle ab. Worauf diese geringen Unterschiede zurückzuführen sind, bedarf noch der Aufklärung; als Beweis für stufenweise Verseifung können sie wegen ihrer Geringfügigkeit und aus den oben bereits angeführten Gründen nicht angesehen werden. Bekannt ist, daß Cottonöl geringfügige Mengen eines aldehydartigen Körpers enthält, welcher die Bechische Reaktion (Reduktion von Silbernitrat) bedingt. Aldehyde vermögen nun Essigsäureanhydrid unter Bildung von Acetalen zu binden, sind daher bei Beurteilung der Acetylzahlen mit zu berücksichtigen.

Die Versuchsreihe 2, Tabelle 2, ist zur Kontrolle der ersten Versuchsreihe ausgeführt worden. Auch hier steigen die Acetylzahlen sowohl bei den Ölen wie bei den Fettsäuren zickzackförmig auf und ab, erreichen in einzelnen Fällen eine beträchtliche Höhe, liegen aber in anderen merklich niedriger als die Acetylzahlen des ursprünglichen Öls und der aus diesem abgeschiedenen Fettsäuren. Die Summe von Acetylzahl der Fettsäuren und Sättigungszahl der löslichen Säuren erreicht bei Nr. 2—5, 7 und 8 fast völlig die Acetylzahl der Öle, so daß Gegenwart von Mono- oder Diglyceriden in den Ölen ausgeschlossen erscheint; bei Nr. 1 beträgt dagegen die Differenz 8.8, bei Nr. 6 7.1 Einheiten. Diese Unterschiede wären noch aufzuklären.

1) Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse 1905 ,I, 298.

Auffällig ist jedoch, daß bei Nr. 1 ebenso wie bei Nr. 1 der Tabelle 1, d. h. also bei denjenigen Verseifungsstadien, welche die höchsten Acetylzahlen (28) ergaben, die Sättigungszahl der löslichen Säuren ganz besonders groß ist (9.5 bzw. 7.7). Die Hehner-Zahlen, d. h. diejenigen Zahlen, welche den Prozentgehalt an wasserunlöslichen Säuren angeben, müssen also entsprechend niedriger liegen.

Ich komme damit auf den zweiten Teil der Beweisführung von Lewkowitsch, die Angabe, daß hohen Acetylzahlen bei seinen partiell verseiften Fetten niedrige Hehner-Zahlen entsprechen und daher beide Zahlen gleichmäßig auf niedere Glyceride hinweisen.

Auch dieses Argument ist nicht stichhaltig; das Abfallen der Hehner-Zahlen bei steigenden Acetylzahlen würde sich beispielsweise bei obigen Proben leicht durch die Anreicherung wasserlöslicher Säuren erklären lassen.

Übrigens ist bezüglich der Hehner-Zahlen noch auf einen prinzipiellen Fehler der Lewkowitschschen Beweisführung hinzuweisen:

Zur Bestimmung dieser Zahlen sind nicht etwa die partiell verseiften Fette unmittelbar verwandt. Wäre dies der Fall, so könnte man einem Fallen der Hehner-Zahl bei steigender Acetylzahl eine gewisse Beweiskraft für die Lewkowitschsche Anschauung nicht absprechen, weil aus Mono- und Diglyceride enthaltenden Fetten natürlich geringere Ausbeute an Fettsäuren erhalten wird als aus Triglyceriden. In Wirklichkeit hat aber Lewkowitsch die Hehner-Zahlen der acetylierten Fette bestimmt. Es ist nun ganz selbstverständlich, daß ein Fett mit hoher Acetylzahl, das also viel wasserlösliche Essigsäure enthält, unter sonst gleichen Umständen geringere Ausbeute an unlöslichen Fettsäuren, d. h. eine niedrigere Hehner-Zahl ergibt, als ein Fett mit niedriger Acetylzahl. Eine niedrige Hehner-Zahl bestätigt daher nur das Ergebnis der Acetylzahlbestimmung insofern, als sie den Eintritt von Acetylgruppen in das Molekül anzeigen, beweist aber nicht Gegenwart von Mono- oder Diglyceriden. Würde man nämlich ein Fett mit hohem Gehalt an Oxsäuren acetylieren und, entsprechend dem Vorgehen von Lewkowitsch, die Hehner-Zahl des acetylierten Produkts bestimmen, so würde man ebenfalls eine sehr niedrige Hehner-Zahl erhalten, ohne daß irgend welche Mono- oder Diglyceride zugegen wären.

Der von Lewkowitsch aufgestellte Satz: »Die Hehner-Zahlen stellen das Spiegelbild der Acetylzahlen dar und beweisen daher dieselbe Gesetzmäßigkeit«, ist daher in seinem zweiten Teil unzutreffend.

Sieht man sich die von Lewkowitsch ermittelten Hehner- und Acetylzahlen genauer an, so findet man aber auch, daß so weitgehende

Beziehungen, wie Lewkowitsch annimmt, zwischen seinen Hehner- und Acetylzahlen in vielen Fällen gar nicht existieren. Bei der von Lewkowitsch herrührenden Tabelle 3¹⁾ (S. 2914) fällt z. B. sehr auf, daß Probe 3 mit einer Säurezahl 3.85 (entsprechend etwa 2 % freier Säure) und einer Acetylzahl 13.6, die sehr niedrige Hehner-Zahl 93.96 hat, während Probe 9 mit einer Säurezahl 19.41 (entsprechend etwa 10 % freier Säure) und der Acetylzahl 20.7 die hohe Hehner-Zahl 95.56 aufweist.

Die Verhältnisse liegen hier also gerade umgekehrt, als nach der Lewkowitschschen Anschauung anzunehmen wäre. (Die geringe Erhöhung des Gehalts an freier Säure — etwa 8 % — kommt für die Erhöhung der Hehnerzahl, wie eine einfache Rechnung ergibt, nicht wesentlich in Frage.)

Auch die etwa 2 betragende Differenz der Hehner-Zahlen von Probe 13 und 14 ist außerordentlich auffällig.

Endlich ist die Acetylzahl 38.3 der Probe 15 mit der Hehner-Zahl 97.87 im Sinne der Lewkowitschschen Anschauung gar nicht in Einklang zu bringen. Die Acetylzahl 38.3 gibt an, daß zur Sättigung der aus 1 g acetylierten Fettes abspaltbaren Essigsäure 38.3 mg Ätzkali erforderlich sind. Da das Molekulargewicht der Essigsäure 60, dasjenige des Ätzkalis 56.16 ist, berechnet sich aus der Acetylzahl der Gehalt von 1 g der Probe an gebundener Essigsäure zu 40 mg = 4 %. Daher dürfte die Hehner-Zahl auf keinen Fall höher als 96 gefunden werden. In Wirklichkeit ist sie von Lewkowitsch zu 97.87, also ganz erheblich höher ermittelt. Das beweist, daß der Reaktionsverlauf ein viel komplizierterer war, als Lewkowitsch annimmt. Ganz ähnlich wie bei Probe 15 liegen übrigens die Verhältnisse bei Probe 14, sowie bei Probe 9 der von Lewkowitsch gegebenen Tabelle 5²⁾. Daß die Verwendung der Acetylprodukte zur Bestimmung der Hehner-Zahlen leicht zu unrichtigen Schlüssen führen kann, ergibt sich nun noch leicht aus folgender Überlegung: Beim Kochen fettsäurehaltiger Öle mit Essigsäureanhydrid bilden sich nach Lewkowitschs eignen Untersuchungen merkliche Mengen gegen Wasser sehr beständiger Anhydride. Diese werden beim Verseifen mit Kalilauge hydratisiert, die nach Hehner abgeschiedenen Fettsäuren werden als Hydrate gewogen und berechnet, während sie im Ausgangsprodukt als Anhydride vorlagen. So ist es z. T. erklärlich, wenn die Hehner-Zahl stellenweise höher gefunden wird, als nach der Acetylzahl zu erwarten wäre. (Vergl. z. B. Probe 15 der Tab. 3).

¹⁾ Diese Berichte 33, 95 [1900].

²⁾ Diese Berichte 33, 96 [1900].

Tabelle 3. Von Lewkowitsch ausgeführte Verseifung von Cottonöl.

	Säurezahl	Acetyliertes Produkt			Hehner-Zahl	
		Acetylzahl mittels		Filtration		
		Destillation				
Ursprüngliches Öl, acetyliert	—	19.8	20.3	—	—	
Partiell verseiftes Öl	—	—	—	—	—	
1	0.57	11.8	15.8	94.48		
2	1.46	13.05	13.98	94.25		
3	3.85	13.6	13.9	93.96		
4	5.21	20.1	20.2	93.33		
5	8.4	—	35.2	89.91		
6	12.33	19.58	21.55	94.91		
7	14.5	—	25.1	93.59		
8	17.51	18.1	—	94.1		
9	19.41	20.7	18.3	95.56		
10	27.9	—	33.9	90.72		
11	36.3	—	33.2 (?)	87.17		
12	70.7	—	46.03	90.7		
13	136.0	42.5	43.1	95.42		
14	150.7	40.3	43.3	97.47		
15	161.2	37.0	38.3	97.87		
Fettsäuren, erhalten mittels } alkoholischem Kali, acetyl. }	200.7	20.88	—	—	—	
Ursprüngliches Öl, die flüchtigen Fettsäuren berechnet als Acetylzahl }	0.3	2.0	2.1	96.22		

Nach vorstehendem haben sich auch bei den neueren, ganz nach Lewkowitsch vorgenommenen Versuchen keine Hinweise auf Gegenwart von Mono- oder Diglyceriden in den verseiften Massen ergeben, dagegen hat sich gezeigt, daß Lewkowitsch von unrichtigen Annahmen ausgegangen ist. Die im Verlauf der Verseifung von ihm festgestellten hohen Acetylzahlen dürften teils auf Anreicherung wasserlöslicher Säuren und oxysäurehaltiger Verbindungen, teils auf Sauerstoffaufnahme aus der Luft zurückzuführen sein.

Zur Ableitung so weit gehender Schlußfolgerungen, wie sie Lewkowitsch aus seinen Versuchen gezogen hat, sollte man füglich nicht Gemische einer ganzen Reihe verschiedener, z. T. unbekannter Körper benutzen, wie sie in den natürlichen Fetten vorliegen, sondern nur Individuen wie Tristearin, Tribenzoin. Das erscheint um so mehr geboten, als Acetylzahlen nach obigen Ausführungen durch eine ganze Reihe verschiedener Körperfamilien bedingt werden. Die von Balliano mit Tribenzoin und von Fanto mit Tristearin ausgeführten Versuche sprechen gegen die Lewkowitschsche Anschaufung.

Zur völligen Klärung der vorliegenden Frage sollen noch Untersuchungen mit Tristearin ausgeführt werden. Es ist zu erwarten, daß

auch bei Einhaltung der für stufenweise Verseifung günstigsten Bedingungen in allen Verseifungsstadien die Acetylzahl 0 gefunden wird. Die bisherigen Ergebnisse sind schon veröffentlicht, weil sich auch Stritar und Fanto¹⁾ mit den Acetylzahlen unvollkommen verseifter Fette beschäftigen wollen.

Meine Versuche über die enzymatische Fettspaltung und über das Vorkommen von Mono- und Diglyceriden in ranzigen Fetten sind noch nicht beendet. Nach Abschluß werde ich Gelegenheit nehmen, auch auf die diesbezüglichen Einwände von Lewkowitsch zurückzukommen, sowie auf die Bedeutung der Angaben von Reimer²⁾ und Normann³⁾, nach denen Dierucein im Gegensatz zu Stohmanns und Kerls Erfahrungen⁴⁾ nur im rohen Rüböl vorkommt.

396. Niels Bjerrum: Über Entwässerungsprodukte des Dichloro-chromichlorids⁵⁾.

(Eingegangen am 5. Juni 1907.)

1. Entwässerung bei gewöhnlicher Temperatur.

Godefroy⁶⁾, sowie Werner und Gubser⁷⁾ haben gefunden, daß grünes Chromichlorid $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ beim Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum zwei Molekülen Wasser verliert, und geben an, daß es selbst bei langem Trocknen nicht gelingt, die übrigen 4 Moleküle Wasser zu entfernen. Als indessen etwas grünes Chromichlorid während 4 Monaten über Schwefelsäure im Vakuum von 2—4 cm gestanden hatte, bemerkte ich, daß es eine violette Farbe an der Oberfläche angenommen hatte. Es schien hiernach, als ob ein wenig von einem Produkt mit weniger als 4 Molekülen Wasser gebildet worden war.

Um zu untersuchen, ob ein solches Produkt wirklich gebildet werden konnte, stellte ich das Chromichlorid über Phosphorpentoxyd

¹⁾ Sitzungsber. der Wiener Akademie 1907, Februar.

²⁾ Diese Berichte **40**, 256 [1907]. ³⁾ Chem.-Ztg. **1907**, 211.

⁴⁾ Muspratt **1891** [3], 650.

⁵⁾ Gekürzte Übersetzung eines Teiles einer der Kgl. Dänischen Gesellschaft der Wissenschaften im März 1906 eingelieferten Arbeit. [Kgl. D. Vid. Selsk. Skr. [7], 4, 117—121]. Vergl. die Arbeit von J. Olie, Ztschr. für anorgan. Chem. **52**, 62 [1907].

⁶⁾ Compt. rend. **100**, 105 [1885].

⁷⁾ Diese Berichte **34**, 1579 [1901].