standenen Oxalsäuremenge den Glyceringehalt, berechnete. E. von Cochenhausen¹⁾ zeigte, dass dieses Verfahren unzulässig ist, weil Wollfett von seiner Fabrikation her häufig kleine Reste Aceton enthalten kann, und weil dieses letztere unter den Versuchsbedingungen — ebenso wie Glycerin — Oxalsäure als Oxydationsproduct liefert. Daneben entsteht wohl nur noch Kohlendioxyd. Die Oxydation des Acetons erfolgt unter diesen Verhältnissen also durchaus abweichend von der Popoff'schen Regel. Die Modificationen des Herbig'schen Verfahrens, die von Cochenhausen bei dieser Gelegenheit beschreibt, sind dieselben, die auch ich²⁾ gleichzeitig und unabhängig von ihm mitgeteilt habe.

Ueber Verseifung. A. C. Geitel³⁾ stellte Untersuchungen darüber an, mit welcher Geschwindigkeit die Verseifung fortschreitet, wenn man ein Fett nach der von R. Henriques⁴⁾ angegebenen Methode kalt verseift. Er stellte zum Beispiel fest, welche Fortschritte die Verseifung von Baumwollsaamenöl nach 1, 2, 3, 5, 7, 9 und 48 Minuten gemacht hat. Ganz allgemein bieten derartige Beobachtungen über den zeitlichen Verlauf von Reactionen die Möglichkeit, zu entscheiden, wie viel Molecüle sich an der Reaction betheiligen⁵⁾. Des Verfassers Untersuchungen zeigen nun mit voller Bestimmtheit, dass der Verseifungsvorgang eine bimoleculare Reaction ist, das heisst, dass nur je zwei Molecüle an derselben betheiligt sind. Die übliche Reaktionsgleichung, zum Beispiel die für Tristearin,

$(C_{17}H_{35} \cdot COO)_3 \equiv C_3H_5 + 3 KOH = 3 C_{17}H_{35} \cdot COOK + C_3H_5 \equiv (OH)_3$
ist also unrichtig, denn sie entspricht einer tetramolecularen Reaction. Die Verseifung verläuft vielmehr stufenweise, und zwar in den drei Intervallen, deren jedes bimolecular ist:

- 1) $(C_{17}H_{35} \cdot COO)_3 \equiv C_3H_5 + KOH =$
 $C_{17}H_{35} \cdot COOK + (C_{17}H_{35} \cdot COO)_2 \equiv C_3H_5(OH)$
- 2) $(C_{17}H_{35} \cdot COO)_2 \equiv C_3H_5(OH) + KOH =$
 $C_{17}H_{35} \cdot COOK + (C_{17}H_{35} \cdot COO) \cdot C_3H_5 \equiv (OH)_2$
- 3) $(C_{17}H_{35} \cdot COO) \cdot C_3H_5 \equiv (OH)_2 + KOH =$
 $C_{17}H_{35} \cdot COOK + C_3H_5 \equiv (OH)_3.$

1) Journal f. praktische Chemie [N. F.] **58**, 451.

2) Diese Zeitschrift **38**, 38 (1899).

3) Journal f. praktische Chemie. [N. F.] **55**, 429.

4) Vergl. diese Zeitschrift **37**, 698 (1898).

5) Vergl. hierüber z. B. J. H. van 't Hoff: Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Erstes Heft. Die chemische Dynamik. 1898, S. 185 ff.

Mit anderen Worten: bei der Verseifung entstehen nicht direct fettsaures Salz und Glycerin, sondern es bilden sich als Zwischenproducte zunächst Diglyceride und Monoglyceride. Die drei einzelnen Reactionen verlaufen natürlich, nachdem jede derselben erst einmal begonnen hat, neben einander. Um einen Begriff von diesem Verlauf zu geben, theile ich die folgenden berechneten Ergebnisse Geitel's über die Verseifung des Trimargarins mit, welche die Zusammensetzung des Reactionsproductes in 15 einzelnen Phasen erkennen lässt.

No.	Aus einem Molecül Trimargarin wurden bereits abgespalten		Molecularverhältniss der Margarinsäure und des Glycerins in dem noch zu Glyceriden verbundenen Rest
	Margarinsäure- Molecüle	Glycerin-Molecüle	
1	0	0	3 : 1
2	0,1053	0,00021	3 : 1,036
3	0,2240	0,0016	3 : 1,079
4	0,3560	0,0057	3 : 1,127
5	0,5086	0,0152	3 : 1,186
6	0,75	0,0452	3 : 1,273
7	1,00	0,0835	3 : 1,360
8	1,50	0,2125	3 : 1,575
9	2,00	0,4175	3 : 1,748
10	2,50	0,6500	3 : 2,100
11	2,60	0,7000	3 : 2,252
12	2,70	0,7800	3 : 2,200
13	2,80	0,8650	3 : 2,025
14	2,90	0,9400	3 : 1,800
15	3,00	1,0000	—

Dieselben Vorgänge wie bei der Verseifung mit Alkali müssen sich auch bei der hydrolytischen Spaltung der Fette mit Wasser abspielen; auch hier werden Diglyceride, Monoglyceride und freie Fettsäure neben einander entstehen. Der Verfasser macht es sehr wahrscheinlich, dass der Vorgang des Ranzigwerdens nichts anderes ist, als eine derartige hydrolytische Spaltung, neben der freilich auch Oxydationsvorgänge, die bisher in der Hauptsache allein zur Erklärung herangezogen wurden, einher laufen mögen. Namentlich die Ergebnisse von E. Spaeth's¹⁾

¹⁾ Diese Zeitschrift 35, 471 (1896).

Untersuchungen lassen, wie der Verfasser zeigt, sehr wohl auch diese Deutung zu. Die Erhöhung der Acetylzahl beim Ranzigwerden eines Fettes ist durchaus nicht als strenger Beweis für eine fortschreitende Bildung von Oxyfettsäuren anzusehen; auch die bei der hydrolytischen Spaltung entstehenden Diglyceride und Monoglyceride vom Typus $S_2 = C_3H_5(OH)\bar{S} - C_3H_5 = (OH)_2$ ¹⁾ enthalten Hydroxylgruppen, welche durch Acetyl ersetzbar sind.

Für die praktische Analyse der Fette zieht Geitel aus seinen Untersuchungen in einer zweiten Abhandlung²⁾, die sich im Uebrigen mit der Zersetzung der Triglyceride durch verdünnte Säuren beschäftigt, zwei wichtige Folgerungen.

Viele Handelsfette haben bei ihrer Gewinnung eine Behandlung mit Wasser, auch wohl mit Säuren erfahren; sie müssen dann auch Diglyceride und Monoglyceride enthalten.

Derartig bereitete oder ausgewaschene, ranzig gewordene Fette enthalten also gebundene Fettsäuren und Glycerin nicht mehr im Molecularverhältniss 3 : 1, und es geht deshalb nicht an, ihren Glycerin-gehalt nach R. Benedikt's Angabe³⁾ durch Multiplication der Aetherzahl mit 0,5466 zu ermitteln. An Stelle dieser Berechnungsweise hat vielmehr die folgende einwandfreie zu treten. Zieht man vom Gewicht eines Tri-, Di- oder Monoglycerides das Gewicht der Fettsäuren ab, so bleiben Reste, denen die Zusammensetzungen C_3H_2 , beziehungsweise $C_3H_3(OH)$, beziehungsweise $C_3H_4(OH)_2$ zukommen. Um von dem Gewichte dieser Reste zum Glycerin zu gelangen, hat man nur 3, 2, beziehungsweise 1 Molecül Wasser hinzu zu addiren. Allgemein findet man also den Glycerin-gehalt, wenn man zur Differenz zwischen Fettgewicht und Fettsäuregewicht⁴⁾ eine den gebundenen Fettsäuren aequivalente Wassermenge⁵⁾ hinzuzählt. Ein Gehalt an unverseifbaren Stoffen beeinflusst das Resultat nicht, sofern dieselben ätherlöslich sind, weil sie zusammen mit den Fettsäuren in Abzug gebracht werden.

1) $\bar{S}$ bedeutet den Säurerest.

2) Journal für praktische Chemie [N. F.] **57**, 113.

3) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette, 3. Aufl., 1897, S. 182.

4) Bestimmt durch Ausschütteln der angesäuerten Lösung des verseiften Fettes mit Aether — Petroläther.

5) Berechnet aus der Aetherzahl.

J. Lewkowitsch¹⁾ erbrachte den experimentellen Beweis für die Richtigkeit der von Geitel vorwiegend auf theoretischem Wege abgeleiteten Resultate. Er zeigte, dass in der That bei der Verseifung eines Fettes die Acetylzahlen anfangs steigen und dann erst wieder auf den ursprünglichen Werth zurückgehen, wie das Geitel vorausgesagt hatte. Ein weiterer Beweis wurde durch die Bestimmung der Verseifungszahlen der acetylierten Proben erbracht, sowie auch der Hehner'schen Zahlen derselben, nachdem ihre Acetylgruppen wieder verseift waren. Auch diese Werthe ändern sich entsprechend einem Gehalt an Diglycerid und Monoglycerid, wie folgende Tabelle zeigt:

	Verseifungszahl	Hehner's Zahl
Tristearin	189,1	95,73
Distearin	179,8	91,02
Monostearin	156,7	79,33
Monoacetyldistearin . .	252,7	85,3
Diacetylmonostearin . .	380,8	64,2
Stearinsäure	197,5	100,0

Diese Arbeiten beschäftigen sich mit den Zwischenproducten der unvollendeten Verseifung. Ihnen reißen sich Untersuchungen von R. Henriques²⁾ über fractionirte Verseifung an, das heisst über Verseifung mit Alkalimengen, die für die vollständige Zerlegung des vorhandenen Fettes nicht ausreichen. Er fand, dass bei der Verseifung irgend eines Triglycerides mit alkoholischer Alkalilauge, die nur 33⁰/₁₀, ja sogar noch weniger, des für die vollständige Verseifung nöthigen Alkalis enthält, dennoch eine vollständige Aufspaltung des Fettes eintritt. Entsprechend dem Alkaligehalt bildet sich fettsaures Alkali; aber auch aus dem übrigen Theil des Fettes wird das Glycerin — insbesondere bei der kalten Verseifung — vollständig abgespalten, und die Fettsäuren vereinigen sich mit Alkohol zu Aethylestern. Die Bildung von Fettsäureäthylestern scheint also ganz allgemein eine Zwischenstufe bei der Verseifung mit alkoholischem Alkali zu sein. Ganz analog ist der Vorgang in methylalkoholischer und in amyalkoholischer Lösung. Aehnliches hatten bereits P. Duffy³⁾ und

¹⁾ Journal of the society of chemical industry **17**, No. 12 (1898). Vom Verfasser eingesandt.

²⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, S. 338 u. 697.

³⁾ Journal f. prakt. Chemie **58**, 358 (1853).

J. Bouis¹⁾ ausgesprochen, und auch Kossel und Krüger bei der Verseifung mit Natriumalkoholat²⁾ beobachtet.³⁾

Die entstehenden Fettsäureäthylester sind sowohl in Alkohol als auch in Petroläther löslich. Die Aethylester, welche bei der fractionirten Verseifung von Leinöl erhalten wurden, sind wenig beständig. Lässt man auf dieselben Luft einwirken⁴⁾, so tritt Oxydation ein. Die anfangs neutralen Körper werden schwach sauer, ihre Verseifungszahl wächst, die Jodzahl sinkt, man findet in ihnen eine bedeutende Acetylzahl, und sie werden schliesslich in Petroläther unlöslich. In diesem letzten Stadium reagiren sie dann auch mit Phenylhydrazin; es scheinen also Aldehyd- oder Ketongruppen entstanden zu sein.

Eine Differenzirung der Fettsäuren, wie sie W. Fahrion⁵⁾ bei der fractionirten Verseifung vermuthet hatte, erfolgt nach Henriques nicht; eine Trennung der einzelnen Fettsäuren ist auf diesem Wege unmöglich. Ebenso wenig konnte Henriques das Auftreten von Diglyceriden und Monoglyceriden unter den Producten der fractionirten Verseifung beobachten. Er hält das für einen Beweis gegen Geitel's Theorie der Verseifung. Ich kann mich dem nicht anschliessen. Henriques beobachtete eben nur die Endproducte der fractionirten Verseifung, und in diesem Endstadium hat sich die Reaction zwischen intermediär gebildetem Di- und Monoglycerid und Aethylalkohol unter Bildung von Aethylestern und Glycerin bereits vollendet. Der Hauptvorgang bei der Verseifung ist doch nach Henriques eigener Auffassung die Reaction zwischen Aethylalkohol und Triglycerid, und diese kann ungestört zu Ende gehen, da Alkohol im Ueberschuss vorhanden ist. Die Entstehung des Alkalisalzes beruht erst auf einer secundären Reaction zwischen Aethylestern und Alkali.

1) Journal f. prakt. Chemie **72**, 308 (1857).

2) Vergl. diese Zeitschrift **31**, 91 u. 572 (1892).

3) Diese Beobachtungen liefern die Erklärung für die oft gemachte Wahrnehmung, dass bei der Verseifung von Butter — zum Beispiel bei der Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl — Buttersäureäthylester entsteht. Bei Anwendung unzureichender Alkalimengen erhielten schon W. Fox und J. A. Wanklyn, The Analyst **9**, 73 (1884), Buttersäureester in quantitativ bestimmbar Mengen.

4) Bereits die Aufbewahrung in nicht ganz gefüllten, verstopften Gefässen genügt hierzu.

5) Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, S. 272.