Ich habe mich endlich überzeugt, dass die Stärke die Eigenschaft, durch Jod blau gefärbt zu werden, auch in Gegenwart von Speichel und andern thierischen Secretionen beibehält, und dass das Nichterscheinen der Färbung, welches bei Gegenwart geringer Mengen Alkalis beobachtet worden ist, hauptsächlich von einer die Färbung maskirenden thierischen Substanz abhängt.

Sobald die in dieser Richtung unternommenen Versuche beendigt sind, werde ich sie ebenfalls veröffentlichen.

XXXI.

Ueber die Verseifung der Oele unter dem Einflusse der sie in den Samen begleitenden Stoffe.

Von

J. Pelouze.

(*Compt. rend. t. XL, No. 12. p. 605.*)

Seit wir aus Chevreul's Arbeit wissen, dass die Fette gleich Aethern oder Salzen angesehen werden können, und wir dadurch mit ihrer regelmässigen Spaltung unter dem Einflusse der Hydrate der Alkalien in besondere Säuren und in Glycerin, bekannt geworden sind, war es leicht vorherzusehen, dass sich analoge Reactionen auch unter andern Umständen zeigen würden. Es ist auch Fremy, indem er diese Arbeiten als Leitfaden benutzte, gelungen, zu beweisen, dass Oele, so wie Fette im Allgemeinen, vollständig durch concentrirte Schwefelsäure in Fettsäuren umgewandelt werden können.

Die vorhergehende Vereinigung der Schwefelsäure mit der Olein- und Margarinsäure, so wie mit dem Glycerin, hindert das Endresultat des Verseifungsprocesses nicht.

Ausser diesen zwei Arten der Verseifung, mit Basen

oder mit Säuren, ist bis jetzt über ihre Umwandlung in Säuren durch andere Agentien nichts bekannt geworden.

Es ist daher von Wichtigkeit, den Stand der Frage, wie er zur Zeit der von mir begonnenen Studien war, hier anzugeben.

Die fremdartigen Substanzen, mit welchen die Fette vermischt sind, üben auf dieselben die nämliche Wirkung aus, wie ein Ferment auf zuckerhaltige Flüssigkeiten; sie bewirken die Zersetzung der glycerinhaltigen Verbindung. Die Fettsäuren, so wie das Glycerinoxid, welches Letzteres sich manchmal unverändert, wie aus Palmöl, öfters zersetzt, ausscheidet, wie aus den meisten andern Fetten, werden alsdann frei. (Liebig, Lehrb. d. Chemie, II, p. 982.)

Die zur Fermentation der fetten Körper nöthigen Umstände sind dieselben, wie die bei allen Gährungen auftretenden; es müssen dabei mitwirken eine albuminöse Substanz, Wasser, Luft und eine Temperatur von 15—30° C.

Unter diesen Umständen erhitzt sich die Materie und nimmt bald alle Eigenschaften eines ranzigen Fettes an. (Dumas, *Traité de Chimie*, t. VI, p. 373.)

Die geruch- und geschmacklosen Oele erhalten unter dem Einflusse der Luft und der Feuchtigkeit einen unangenehmen Geschmack und sehr anhaftenden Geruch. Die fleischigen, ölhaltigen Früchte, so wie die gequellten ölhaltigen Samen erleiden eine wirkliche Gährung, deren Resultat die Trennung der Säuren vom Glycerin ist.

Ich habe Gelegenheit gehabt, eine ähnliche Entstehung einer freien Säure während der Fäulniss fettreicher Samen zu beobachten. (Boussingault, *Économie rurale*, I. Vol., pag. 300.)

Bernard giebt an, dass der pankreatische Saft die neutralen Fette schnell in Fettsäure und Glycerin umwandle. (*Compt. rend. t. XXVIII. pag. 249 u. 283.*)

Berthelot erwähnt der Säurebildung der natürlichen oder künstlichen Fette, in Berührung mit der Luft, und schreibt diese Umbildung der atmosphärischen Feuchtigkeit zu. Er vergleicht sie mit der Spaltung, welche dieselben Körper in verschlossenen Gefässen bei erhöhter Temperatur unter dem Einflusse des Wassers erleiden.

Endlich erinnere ich daran, dass Boudet und ich schon vor 17 Jahren gezeigt haben, dass das im Handel vorkommende Palmöl aus einem Gemenge von Glycerin, neutralen fettigen Stoffen und einer Säure besteht, deren Menge manchmal $\frac{4}{3}$ vom Gewichte des Oels beträgt.

Ich will hier nicht von der langsamen Veränderung sprechen, welche die Fette in Berührung mit der Luft erleiden. Dies noch so dunkle Phänomen scheint überdies in sehr entfernter Beziehung zur eigentlichen Verseifung zu stehen. Es ist von einer Sauerstoffabsorption und Kohlensäureentwicklung begleitet, welche bei der eigentlichen Verseifung nicht vorkommt.

Die folgenden Thatssachen lassen eine sehr bestimmte Spaltung in Säuren und in Glycerin, ohne den Einfluss der Luft bei der Reaction, erkennen. Man kann sie folgendermassen kurz zusammenfassen: Wenn die ölhaltigen Samen zerkleinert, also ihre Zellen zerrissen und die Substanzen, aus welchen sie bestehen, in nahe Berührung gebracht werden, so verwandeln sich die in ihnen enthaltenen neutralen Fette in Fettsäure und Glycerin. Es geht hier etwas ähnliches vor, wie man es bei den Trauben, Äpfeln und vielen andern Früchten findet, deren Zucker sich, sobald die ihn vom Ferment trennenden Zellen zerrissen sind, in Alkohol und Kohlensäure verwandelt.

Samen von Lein, Raps, Senf, Mohn, Erdnuss, Sesam, Dotter, Camille; dann Wallnüsse, Haselnüsse, süsse und bittere Mandeln wurden nach einander in einem Mörser zerstossen. Das entweder durch Druck, durch Aether oder durch Benzin unmittelbar erhaltene Oel enthielt keine oder nur geringe Spuren von Fettsäuren.

Diese öfters wiederholten Versuche bewiesen, dass die Körner in dem Augenblicke, in welchem man sie zerkleinert, ihr sämmtliches Fett in neutralem Zustande enthalten. Es stimmt dies mit dem, was man schon im Allgemeinen über diesen Punkt wusste, überein.

Auf meine Bitte liess Herr Bouquet, Director des grossen chemisch-pharmaceutischen Etablissements des Herrn Menier, unter seinen Augen eine gewisse Quantität der meisten oben erwähnten Samenkörner mahlen und

schickte mir dieselben in steinernen Gefässen mit Kork verschlossen in mein Laboratorium. Die Gewichte der einzelnen Arten von Körnern variierten zwischen 2 und 6 Kilogrammen.

Ich habe bemerkt, dass alle diese Mehlarthen nach Verlauf einiger Tage bedeutende Quantitäten Glycerin und Fettsäure enthielten, und dass diese während einiger Monate unaufhörlich zunahmen.

Die zerstoßenen Körner waren in verschlossene Gefässe gebracht worden, weshalb Grund vorhanden war, zu glauben, es wirke die Luft bei dieser Reaction nicht mit. Ich fand diese Vermuthung bestätigt, indem ich Körner, bei welchen am schnellsten diese Art von freiwilliger Verseifung eintrat, zerstiess und damit steinerne Gefässe vollständig anfüllte, worauf ich dieselben sorgfältig verschloss.

Nach Verlauf einiger Tage habe ich immer sehr leicht wägbare und manchmal beträchtliche Mengen von Fettsäuren erhalten.

Eben so haben mir zu Teig verwandelte Nüsse bei einer Temperatur von 10—25° nach 5 Tagen ein Oel geliefert, das 9 p. C., und nach 8 Tagen ein anderes, das 15 p. C. seines Gewichts an Fettsäuren enthielt.

In Sesamöl habe ich nach 8 Tagen 6 p. C., nach 1 Monat 17,5 p. C. und nach 3 Monaten 47,5 p. C. Fettsäure gefunden.

Das Mohnöl zeigte nahe dasselbe Verhalten.

Die süßen Mandeln gaben nach 3 Wochen ein Oel, das nur 3½ p. C. Fettsäure enthielt; das Oel der Erdnüsse (*Arachis*) enthielt nach Verlauf von 1 Monat 6,3 p. C., nach 3 Monaten 14 p. C.

Lein- und Rapssamen lieferten nach 3 Wochen ein Oel mit 5 bis 6 p. C. Fettsäuregehalt.

Die Verseifung, von der hier die Rede ist, scheint übrigens, was ihre Intensität betrifft, nicht allein mit der Temperatur, sondern mit der Menge der gestoßenen Körner, welche zu dem Versuch verwandt wird, zu variiren. Vollständig verseiftes Oel habe ich bis jetzt noch nicht gefunden, die meiste Fettsäure gab Mohnöl.

Seit 4 Monaten hatte ich den gestossenen Mohnsamen in einem der Thongefässe aufbewahrt, welche mir Herr Bouquet geschickt hatte und erhielt nach Verlauf dieser Zeit daraus ein Oel, das 85 bis 90 p. C. Fettsäure enthielt.

Wenn ich jetzt zu den einfach zerkleinerten Samen, zu den bei der Darstellung der Oele im Grossen entstehenden Oelkuchen übergehe, so muss ich bemerken, dass sie Alle Fettsäuren enthalten und dass, wenn sie alt werden, in ihnen fast nie mehr Oel vorkommt, da das Letztere gänzlich in Säure umgewandelt worden ist.

Es wäre interessant, die in alten Oelkuchen vollständige Umwandlung der neutralen Fette in Säuren, so wie ihren Einfluss auf die Nahrung des Viehes zu untersuchen, und sie vom Anfange dieser freiwilligen Verseifung an zu verfolgen, d. h. von dem Augenblicke an, wo die Samen eben gestossen sind und das Oel ausgezogen wird, bis zu der Zeit, wo die Säuerung vollständig geworden ist.

Es bleiben durchschnittlich 10 p. C. Fettsubstanzen in den Oelkuchen, und es ist kaum wahrscheinlich, dass der neutrale oder der saure Zustand dieser Körper indifferent bei der Nahrung der Thiere sei.

Wenn die ölhaltigen Samen zu Pulver zerrieben und mit Wasser angefeuchtet werden, gehen sie nach einigen Tagen in Fäulniss über und verbreiten einen stinkenden, stark ammoniakalischen Geruch. Die Samen enthalten dann nicht etwa mehr Fettsäure, als einfach zerriebene, sondern merklich weniger als diese. Es scheint, dass das Ferment oder irgend eine dasselbe ersetzende organische Materie zerstört wird und aufhört, auf die neutralen Fette zu wirken. Ich habe vergebens versucht, diese Substanz zu isoliren.

Im Verlaufe meiner Untersuchungen habe ich gefunden, dass der in den Nüssen, Haselnüssen, süssen und bittern Mandeln in beträchtlicher Menge enthaltene Zucker mit dem des Zuckerrohrs identisch ist und dass diese Früchte nicht eine Spur Glucose enthalten. Fast ihr ganzer Zuckergehalt bleibt, nachdem aus den Oelkuchen das Oel durch Pressen entfernt worden ist, in diesen zurück. Die

Kuchen von Nüssen sind so reich daran, dass man nach wenig Augenblicken eine lebhafte Gährung eintreten sieht, wenn dieselben mit Wasser und Bierhefe vermischt werden. Man erhält dadurch ansehnliche Quantitäten von Alkohol, welcher leicht durch Destillation zu trennen ist.

Die Verfahrungsweisen zur Bestimmung der mit den Oelen gemischten fetten Säuren werde ich später genau angeben.

Wenn man sich darauf beschränkt, derartige Mischungen mit absolutem Alkohol zu behandeln, würde man die grössten Fehler begehen. Ich habe in der That gefunden, dass die Auflösung der neutralen Oele in Alkohol durch vorhandene Fettsäuren begünstigt wird. Mischt man Alkohol mit Oel, so beschleunigt man die Auflösung des Letztern, indem man dem Gemische Oelsäure zusetzt; und wenn diese Säure im Verhältniss zum Oel im Ueberschuss vorhanden ist, bewirkt ein weiterer Zusatz von Alkohol keine Trübung mehr.

Bei der Verseifung habe ich eine Erfahrung gemacht, welche zwar mit dem Vorstehenden in keinem Zusammenhange steht, doch aber hier erwähnt werden soll, weil ich glaube, dass sie das Verhalten der starken Basen Kali und Natron, fette Körper viel langsamer als die schwächere Basis Kalk zu verseifen, hinlänglich erklärt. Es war zu vermuthen, dass diese Eigenschaft darin ihren Grund hat, dass sich Kalkmilch viel leichter mit fetten Körpern mischt, als dies bei einer Auflösung von Kali oder Natron der Fall ist.

Die folgenden Versuche machen diese Erklärung wahrscheinlich.

Wenn man ein neutrales Oel in heissem Alkohol löst und eine alkoholische Lösung von Kali zufügt, so verseift sich die bis zum Siedepunkte erhitzte Mischung augenblicklich. Wasser scheidet daraus nicht die geringste Spur von Fett ab und die Lösung giebt mit Salzsäure Fettsäuren, welche vollkommen löslich in Alkalien und in Alkohol sind.

Eben so findet die Verseifung augenblicklich vollständig statt, wenn man ein Oel mit überschüssiger concen-

trirter Schwefelsäure mischt. Das Oel wird vollständig in Fettschwefelsäure und Glycerinschwefelsäure umgewandelt.

In den beiden angegebenen Fällen tritt die Verseifung augenblicklich ein, weil die angewendeten Körper, und die, welche entstehen, sich in allen Verhältnissen mischen und deshalb sehr zahlreiche und innige Berührungspunkte darbieten.

Die Verseifung der Fette mittelst Kali oder Natron in alkoholischer, statt in wässriger Lösung, könnte mit Nutzen bei Vorlesungen angewendet werden, denn sie erfordert zu ihrer Ausführung weniger Zeit, als man zu ihrer Beschreibung braucht. Bis jetzt bedurfte man zur Ausführung dieses interessanten Versuchs, in der bisherigen Weise, viel zu viel Zeit, um denselben vor den Augen eines Auditoriums während einer Vorlesung ausführen zu können.

Dieselbe Leichtigkeit der Ausführung findet bei der Verseifung der Oele mittelst concentrirter Schwefelsäure statt.

Da ich von den Fettschwefelsäuren Fremy's gesprochen habe, möchte ich noch hinzufügen, dass die Rückstände von der Reinigung des Rapsöls hauptsächlich aus diesen Säuren und Glycerinschwefelsäure bestehen. Diese Rückstände, deren Preis fast plötzlich von 5 Frs. auf 60 Frs. per 100 Kilogramm. gestiegen ist, werden in der Weissgerberei angewendet und besonders bei der Gewinnung des Alkohols aus Runkelrüben, um den während der Gährung entstehenden Schaum zu vertilgen. Die Industriellen, welche davon Gebrauch machen, werden sich daran zu erinnern haben, dass diese Rückstände nicht, wie man glaubt, blos durch färbende und kohlige Substanzen verunreinigte Oele sind, welche Letztere durch die Behandlung des Oels mit Schwefelsäure entstehen, sondern dass sie hauptsächlich Doppelsäuren enthalten und keine Fettsäure erzeugen können, ohne zu gleicher Zeit eine gewisse Quantität Schwefelsäure abzuscheiden. Eine mir aus Lille durch Herrn Kuhlmann zugesandte Probe solcher Rückstände war in kaltem Wasser vollständig löslich, obgleich dieselbe bei oberflächlicher Betrachtung mit Oel hätte verwechselt werden können. Thenard, der Erfinder der Brennöl-

Reinigung, hatte bemerkt, dass sich die Reinigung nur mit sehr concentrirter Schwefelsäure bewerkstelligen lässt, welcher Umstand jetzt durch genaue Kenntniss der Natur der Reinigungsrückstände erklärlich ist. Die in meiner Arbeit enthaltenen neuen Thatsachen werden auch einige Anwendung finden.

So ist das Leinsamenmehl, je nachdem es frisch oder alt ist, neutral oder sauer. Es wirkt natürlich dann nicht auf gleiche Weise als Heilmittel. Hiervon muss aber Leinsamenmehl ausgeschlossen werden, das schon lange Zeit bereitet, sodann aber in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt worden ist. Ich habe öfters im Handel Leinsamenmehl gefunden, dessen Oel vollständig in Säure übergegangen war.

Eben bereitete Mandelmilch von süssen Mandeln enthält neutrales Oel, aber schon am andern Tage beginnt dieses Oel sich zu säuern.

Jedes Speiseöl wird eine verschiedene Zusammensetzung und mithin einen verschiedenen Geschmack besitzen, je nachdem die Samen, aus denen es gewonnen wurde, nach kürzerer oder längerer Zeit gepresst worden sind. Die besten Speiseöle sind diejenigen, welche unmittelbar nach dem Zerstossen der Samen ausgepresst werden.

Die alten Oelkuchen können sehr vortheilhaft zur Fabrikation einer billigen Seife verwendet werden. Es genügt, sie mit alkalischem Wasser zu mischen, nur ist die Vorsicht zu gebrauchen, geringe Quantitäten vorrätbig zu nehmen, denn nach 12 bis 14 Tagen beginnen die darin enthaltenen albuminösen Substanzen, sich zu zersetzen und einen unangenehmen Geruch zu verbreiten.

In einer spätern Abhandlung werde ich eine neue Anwendung von theilweise gesäuerten Oelen bekannt machen, welche ich bei der Fabrikation des Türkischroth gemacht habe.

Chevreul hat beobachtet, dass Samen, welche aus Afrika geschickt worden waren, eine fettsäureähnliche Substanz, ähnlich dem Leichenfett, enthielten, welche

grösstentheils an Kalk gebunden war. Er fand später, dass der frische Samen eine ölige, verseifbare und eine stickstoffhaltige Substanz enthielt, dass die verseifbare Materie zufällig in der sie einschliessenden holzigen Hülle eine vollständige Verseifung erlitten hatte, und zu gleicher Zeit die stickstoffhaltige Substanz verschwunden war. Fand nun diese Verseifung durch Kalk statt, oder war sie, wovon man bis jetzt noch kein Beispiel kannte, durch Wirkung eines Ferments entstanden? In diesem Falle würde die Verbindung mit Kalk eine spätere Wirkung nach der Verseifung gewesen sein. Chevreul will dies nicht entscheiden. Wie dem auch sei, für unsere gegenwärtige Kenntniss lebender Körper ist die Untersuchung derjenigen, welche wie Ferment wirken, oder, wie man zu sagen pflegt, durch ihre blosse Gegenwart, anscheinend ohne Veränderung in ihrer Zusammensetzung und ohne Verbindungen einzugehen, einer der wichtigsten Gegenstände; denn es giebt viele Erscheinungen in der organischen Natur, welche sich der gewöhnlichen chemischen Verwandtschaft, wie sie sich in den meisten Fällen äussert, in welchen man organische Stoffe energischen Wirkungen aussetzt, entziehen.

Chevreul fügt noch hinzu: Die Samen, von denen es sich handelt, sind von der Grösse eines Daumengliedes; sie stammen von einem Baume, *Pentadesma* (Afzelius). Die mit Aether behandelten Kerne gaben an diesen ungefähr die Hälfte ihres Gewichts ab.

Die Lösung liess eine fettsäureähnliche, bei 54° C. schmelzbare Substanz zurück, welche aus zwei Säuren bestand, von welchen die eine bei 60°, wie Margarinsäure, die andere noch viel leichter schmelzbar war.

Der nochmals mit Aether behandelte Rückstand bestand aus der bei 60° schmelzbaren Säure, verbunden mit Kalk und sehr geringen Mengen von Magnesia.

Die frischen, von Gabon gekommenen Samen gaben Chevreul im Laufe des Monats October 1853 folgende Resultate:

100 Th. der Kerne gaben 63,63 Fett; dieses gab bei Behandlung mit Magnesia 0,05 bei 60° schmelzbare Fett-

säure. Der mit Magnesia behandelte Rückstand gab an Aether noch 0,95 neutrales, bei 18—20° C. schmelzbares Oel ab.

Diese Resultate beweisen, dass das Oel des Pentadesma im natürlichen Zustande neutral ist, und dass die Säuerung in den Körnern durch eine eintretende Veränderung erzeugt wird.

Uebrigens gaben die Kerne nur 2,02 p. C. Asche. Chevreul kennt den Ursprung des Kalkes nicht, welcher in den veränderten Petadesma-Körnern mit der Fettsäure verbunden war.

XXXII.

Ueber die Veränderungen, welche die neutralen Fette in Berührung mit der atmosphärischen Luft erleiden.

Von
Berthelot.

(*Journ. de Ph. et de Chim.* 3. Sér. t. XXVII. Févr. 1855, pag. 96.)

Beim Ranzigwerden oxydiren sich die Fette und werden sauer. Der dabei auftretende unangenehme Geruch und Geschmack der zersetzten Fette rührt von der Bildung verschiedener Fettsäuren her, welche bald präexistiren im neutralen Fette, bald erst durch Oxydation desselben entstehen.

Die erwähnten Veränderungen der Fette scheinen durch die Gegenwart verschiedener in den Geweben der Pflanzen und Thiere, aus welchen die Fette ausgezogen worden sind, enthaltener Stoffe hervorgerufen und beschleunigt zu werden.

Bei der Umänderung der natürlichen Fette sind diese drei Erscheinungen: die Säurebildung, die Oxydation und