

44° - 48° lagen. Dieses letzte Präparat, welches etwa 13° höher schmolz als reines Töhl'sches Dithienyl, zeigte die Löslichkeitsverhältnisse dieser Verbindung, gab mit Isatin und Schwefelsäure eine intensive Violetfärbung und lieferte bei erschöpfender Bromirung ein bei 249° — statt 257° — schmelzendes Bromsubstitutionsproduct, das in heissem Eisessig kaum, leicht in siedendem Benzol löslich war, und daraus in dünnen Nadeln wie das Hexabromderivat des Töhl'schen Dithienyls krystallisirte.

Das Nahnsen'sche Dithienyl ist mithin kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von mindestens zwei isomeren Dithienylen, dem Töhl'schen, welches man wohl als $\alpha\alpha$ -Dithienyl ansehen darf, und der $\beta\beta$ -Verbindung. Ob das Product als dritten Bestandtheil vielleicht noch das $\alpha\beta$ -Derivat enthält, muss dahingestellt bleiben; bei der geringen Substanzmenge, die uns zur Verfügung stand, musste der Versuch, aus den mittleren Fractionen eventuell eine Substanz von constantem Schmelzpunkt zu isoliren, aussichtslos erscheinen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

331. F. Krafft und A. Stern: Ueber das Verhalten der fettsauren Alkalien und der Seifen in Gegenwart von Wasser. I.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Eine Bearbeitung der Frage nach der Wirkung der Seife bietet nicht unbedeutende experimentelle Schwierigkeiten und ist deshalb auch, trotz ihres theoretischen Interesses und ihrer Wichtigkeit für die Praxis, seit Chevreul's Untersuchungen nie mehr in irgend befriedigender Weise ausgeführt worden, obwohl es an Hypothesen und Einzelbeobachtungen über den Gegenstand zu keiner Zeit gefehlt hat. Der genannten Frage vom Standpunkt des Chemikers aus eine sichere Grundlage zu geben, ist die Aufgabe der vorliegenden Versuche gewesen, die ihren Zweck indessen nur unter genügender Berücksichtigung einiger geschichtlicher Daten zu erfüllen vermögen.

Man betrachtete die Seifen früher geraume Zeit hindurch als directe salzartige Verbindungen der Fette oder Oele, die noch Berthollet als saure Körper auffasste, mit den Alkalien. Mehrfach wurde jedoch beobachtet, dass die Zersetzung der Seifen durch eine Säure nicht zum ursprünglichen Fett oder Oel zurückführt, dabei vielmehr in Alkohol leichter lösliche Producte entstehen, die nun erst vollkommen den Charakter leicht neutralisirbarer Säuren besitzen. Bekanntlich entdeckte Scheele bei der Verseifung des Baumöls mit Bleioxyd den »Oelzucker«. Aufklärung über die Chemie der Fette brachten aber erst Chevreul's zehnjährige Studien, bei deren Ab-

schluss er 1823 in seinen klassischen »Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale« zeigte, dass die Oele und Fette Verbindungen der fetten Säuren mit einem organischen sauerstoffhaltigen Körper sind, meist mit dem Oelzucker oder Glycerin. Obwohl er eine Wasseraufnahme bei der Verseifung hatte feststellen können, nahm er doch, den damaligen Anschauungen gemäss, Fettsäuren und Glycerin als solche in den Fetten an, so dass der vollkommene Sachverhalt erst später durch Berthelot und Wurtz aufgedeckt wurde.

So oft nun jenes Werk Chevreul's auch genannt wird, so wenig scheint man noch mit seiner Arbeitsmethode und seinen Resultaten vertraut zu sein. Die Folge davon aber ist, dass über die in vielfacher Hinsicht so bedeutsame Wirkung der Seife eine klare chemische Vorstellung unseres Wissens kaum irgendwo mehr sich findet. Durch eine Reihe sorgfältiger und theilweise mühsamer Versuche haben wir die Ueberzeugung gewonnen, dass es nicht ganz leicht sein dürfte, den einfachen und klaren Ansichten von Chevreul, Berzelius und Persoz viel wesentlich Neues hinzuzufügen. Freilich fehlte es bisher an einer ordnenden Zusammenstellung jener Anschauungen.

Chevreul's Versuche über Fette und Seifen.

Chevreul erhielt beim Behandeln von Natronseifen, die sein eigentliches Ausgangsmaterial für die Untersuchung der Fette und Oele bildeten, mit viel Wasser eine Lösung, und in derselben eine Suspension, bestehend aus zahlreichen feinen glänzenden Schüppchen. Abfiltrirt und getrocknet erschienen dieselben als lockere, perlmutterglänzende Masse, die er »Margarin« nannte und die ein saures Natronsalz der »Margarinsäure« war. Diese schwer lösliche und daher fast vollständig auskrystallisirende »matière nacrée«, die übrigens je nach Umständen auch aus saurem stearinsäurem Natron bestehen konnte, war für Chevreul von wesentlichster Bedeutung als Hilfsmittel zur Abscheidung und mithin zur erstmaligen Entdeckung der in den Fetten enthaltenen festen Säuren (Margarinsäure resp. Palmitinsäure, Stearinsäure) von der daneben vorhandenen flüssigen Oelsäure, deren Natronsalz grösstentheils in der oben genannten wässrigen Lösung verblieb. — Darauf einzugehen, wie derselbe Forscher die verschiedene Löslichkeit der Barytsalze und die Destillation mit Wasserdampf zur Auffindung der gleichfalls vorher unbekanntenen Buttersäure, Baldriansäure, Capronsäure und Caprinsäure ausnutzte, ist hier nicht der Ort.

Es ist aber nun gerade die völlige Unkenntniss des vorerwähnten, von Chevreul mit grösster Sorgfalt ausgearbeiteten und eingehend beschriebenen Trennungsverfahrens der Stearin- und Margarinsäure von der Oelsäure, die neuerdings zu einer irrigen Theorie (Rotondi u. A.) der Seifenwirkung geführt hat.

Im Einzelnen ist nun das Verhalten der fettsauren und ölsauren Alkalien gegen Wasser nach Chevreul das folgende.

Eine Lösung von neutralem stearinsauerm Kali, $C_{18}H_{35}O_2K$, in 20 Th. siedenden Wassers liefert nach Zusatz von weiteren 1000 Th. siedenden Wassers und dem Erkalten ein saures Kaliumstearat von der Zusammensetzung $C_{18}H_{35}O_2K \cdot C_{18}H_{36}O_2$ (Corps gras, 34); in Lösung verbleiben Kalihydrat und eine fast unmerkliche Spur (»une trace presque insensible«) Stearinsäure. Auch durch eine grössere Menge kalten Wassers wird dem Kaliumstearat Alkali entzogen und es hinterbleibt saures Salz. Neutrales Natriumstearat giebt beim Auflösen in 2–3000 Th. heissen Wassers und Erkaltenlassen das in Wasser unlösliche saure Salz $C_{18}H_{35}O_2Na \cdot C_{18}H_{36}O_2$ (Corps gras, 53).

Mit weniger Sorgfalt wurde auch das Verhalten der margarinsauren Salze geprüft, wobei sich ergab, dass Kaliumbimargarat beim Behandeln des neutralen Salzes mit einer angemessenen (convenable) Wassermenge entsteht, und dass auch Natriumbimargarat durch Auflösen des neutralen Salzes in einer grossen Menge heissen Wassers erhalten wird.

Auch saure ölsaure Salze existiren nach Chevreul, der Kaliumbioleat aus abgewogenen Mengen Oelsäure und Kalihydrat als eine in Wasser sehr schwer lösliche, kaum filtrirbare Substanz erhielt. Ueber die Einwirkung des Wassers auf neutrale Oleate sagt er dagegen ausdrücklich (Corps gras 408): »Das ölsaure Kali ist zerfliesslich, und damit seine Lösung sich spontan zersetze, muss man sehr stark mit Wasser verdünnen und eine ziemlich geraume Zeit einer niedrigen Temperatur aussetzen.« Hieraus ergibt sich sofort ein bedeutender Unterschied im Verhalten ölsaurer, und demjenigen anderer fettsaurer Alkalien gegen Wasser, und damit auch die Möglichkeit einer Trennung beider, wie sie Chevreul mit so wichtigen Ergebnissen ausführte.

Da nun auf diese praktische Verwendung der sauren Salze das Hauptgewicht gelegt wurde, so ist es begreiflich, dass Chevreul der Frage über die Existenz weiterer saurer Salze nicht näher trat, obwohl ihm eine solche nicht unwahrscheinlich erschien. Wenn man z. B. 1 Th. Kaliumstearat in 100 Th. siedenden Wassers löst, dann erhält man beim Erkalten eine feste Substanz, die aus Kaliumstearat und Kaliumbistearat besteht, indem in Lösung nur wenig mehr als ein Viertel vom Alkali des neutralen Kaliumstearats verbleibt; die empirische Formel der Ausscheidung wäre somit annähernd $3 C_{18}H_{35}O_2K + C_{18}H_{36}O_2$ (Corps gras, 34).

An einer anderen Stelle seines Werks spricht dagegen Chevreul mit ziemlicher Bestimmtheit von einem »Viertelsalz« (l. c. 417 f.): »Kaliumbistearat verwandelt sich nach wiederholtem Ausziehen mit

siedendem Wasser in eine bei 72° schmelzende Substanz, die viermal mehr Säure als das neutrale Stearat enthält, so dass also dies Product ein Quadrostearat zu sein scheint, analog dem Kaliumquadroxalat.«

Ueber die Richtung, in welcher das Wasser auf fettsaure Salze einwirkt, lassen somit die Untersuchungen Chevreul's keinen Zweifel: es handelt sich einfach um eine Alkaliabspaltung. Trotzdem ist man neuerdings zu der Ansicht gekommen, dass bei der Einwirkung des Wassers auf die Seifen diese letzteren in saure und basische Salze zerlegt würden, wonach also neben dem alkali-abspaltenden auch ein alkali-anlagernder Prozess stattfände. Man kann nun von vornherein an dieser Anschauung, die etwas ganz Unbewiesenes, nämlich »basische Salze der Alkalien« voraussetzt, Mancherlei aussetzen; da dieselbe aber mehr und mehr in der chemischen Litteratur Aufnahme findet, so lohnt sich wohl eine experimentelle Prüfung derselben. Finden doch wenige Erzeugnisse der chemischen Industrie eine so ausgedehnte und alltägliche Anwendung, wie gerade die Seife.

Die hydrolytische Spaltung reiner fettsaurer Alkalien.

Mit Rücksicht auf jene neueren Widersprüche schien uns nicht sowohl eine Bestätigung, denn an dieser war ja nicht zu zweifeln, als vielmehr eine Verallgemeinerung von Chevreul's wesentlichsten Resultaten durchaus nothwendig zu sein. Hierzu wurde das Natriumpalmitat gewählt, um zugleich einen Ersatz für die bekanntlich noch nicht ganz reinen »margarinsauren« Salze des Genannten zu erhalten.

Das neutrale Natriumpalmitat haben wir nach drei verschiedenen Methoden dargestellt, die zur Gewinnung chemisch reiner Seifen aus reinen Fettsäuren ganz allgemein brauchbar sind.

Man kann die Fettsäure in einer genügenden Menge heisser, mässig concentrirter Natronlauge auflösen, das beim Erkalten ausgeschiedene Salz nöthigenfalls durch calcium- und magnesiumfreie Kochsalzlösung in eine körnige, leicht filtrirbare Form bringen, schliesslich auspressen, trocknen und aus Alkohol oder Weingeist umkrySTALLISIREN.

Man kann ferner z. B. 1 Th. Palmitinsäure mit etwa dem gleichen Gewicht feingepulverter Soda zerreiben, das Gemisch in etwa 50 Th. unter Rückfluss siedenden Alkohols vorsichtig eintragen, zwei bis drei Stunden kochen, heiss filtriren und die hierauf ausgeschiedene Salzmasse auspressen und trocknen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{31}O_2Na$.

Procente: Na 8.27.

Gef. » » 8.23.

Endlich kann man, wie wir fanden, nicht nur zur Gewinnung neutraler, sondern auch für eine solche von beliebigen sauren Seifen

mit abgewogenen Natriummengen arbeiten: für feinere Versuche der vortheilhafteste Weg. Man löst z. B. 3.59 g Natrium in 480 g Alkohol, fügt zu der heissen Lösung 40 g geschmolzene Palmitinsäure hinzu und digerirt den ausgeschiedenen Salzbrei unter Durchrühren und Umschütteln während einer bis zwei Stunden auf dem Wasserbad, worauf man abkühlen lässt. Das ausgepresste und getrocknete Natriumpalmitat enthielt 8.15 pCt. Na.

Das Verfahren bei der Zersetzung des neutralen Natriumpalmitats durch wechselnde Mengen von Wasser war stets wieder dasselbe. Je 2 g fein zerriebenes Salz wurden in verschiedenen Versuchen mit je der 200-, 300-, 400- bis 900-fachen Menge reinen Wassers aufgeköcht, wobei immer starkes Schäumen eintrat und die Flüssigkeit eine trübe, augenscheinlich äusserst feine Tröpfchen von geschmolzener freier Fettsäure in Suspension haltende Lösung vorstellt, etwa einer mit Wasser sehr stark verdünnten Milch vergleichbar. Beim Erkalten schied sich stets eine mikrokrySTALLINISCHE, perlmutterglänzende Masse aus, die sich je nach der angewandten Wassermenge mehr oder weniger leicht abfiltriren liess, was bisweilen einen oder zwei Tage beanspruchte und nach längerem Stehenlassen der Niederschläge unter zeitweiligem Umschütteln noch am ehesten ohne Verstopfung des Filters und ohne trübes Filtriren gelang.

Analysirt wurden die im Vacuumexsiccator bis zur Constanz getrockneten Salzausscheidungen.

1 Th. Natriumpalmitat wurde aufgeköcht mit:	Natriumgehalt des beim Erkalten ausgeschiedenen Salzes:
200 Th. Wasser	7.01 pCt. Natrium
300 » »	6.84 » »
400 » »	6.60 » »
450 » »	6.32 » »
500 » »	6.04 » »
900 » »	4.20 » »

Um das Fortschreiten der hydrolytischen Spaltung des palmitinsäuren Natrons in Bezug auf die Mischungsverhältnisse der Producte beurtheilen zu können, folgt die Procentberechnung für die nachstehenden Combinationen:

Formel: $C_{16}H_{31}O_2Na$	$3 C_{16}H_{31}O_2Na + C_{16}H_{32}O_2$
Na 8.27	6.33 pCt.
$C_{16}H_{31}O_2Na \cdot C_{16}H_{32}O_2$	$C_{16}H_{31}O_2Na + 3 C_{16}H_{32}O_2$
Na 4.31	2.20 pCt.

Hieraus ersieht man, dass das neutrale Natriumpalmitat mit etwa der neunhundertfachen Menge Wasser aufgeköcht werden muss, um beim Erkalten das Natriumbipalmitat, $C_{16}H_{31}O_2Na \cdot C_{16}H_{32}O_2$, zu bilden; ferner, dass sich bei Anwendung kleinerer Wassermengen saure Seifen von jeder beliebigen Mischung erhalten lassen.

Als ganz besonders wichtig für die Frage nach der Wirkung der Seifen muss der Umstand hervorgehoben werden, dass in den alkalischen Filtraten sämmtlicher vorstehend aufgeführter Abscheidungen saurer Seifen der Zusatz von Mineralsäuren niemals eine bemerkenswerthe Fällung oder Trübung von freier Fettsäure hervorbrachte, was doch hätte der Fall sein müssen, wenn den neueren Ansichten gemäss die fettsauren Alkalien in kaum oder nicht lösliche saure und in leichtlösliche basische Salze zerlegt würden.

Beständen die technisch wichtigen Seifen lediglich aus Natriumpalmitat oder Natriumstearat, so würde nach dem Vorausgehenden ihre Wirkung in Gegenwart von kaltem Wasser eine sehr geringe sein, soweit es sich um eine rein chemische Wirkung handelt. Anders aber liegen die Verhältnisse beim Aufkochen oder Erwärmen, z. B. von 1 g Natriumpalmitat mit 900 ccm Wasser. Wie schon erwähnt, resultirt dann eine milchig-trübe, äusserst feine Tröpfchen von geschmolzener freier Fettsäure in Suspension haltende und zugleich stark alkalisch reagirende Lösung; durch Schichten mit etwa 200 ccm Toluol, mit welchem unter öfterem Durchschütteln einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt wird, Abheben des Toluols und Verjagen desselben lässt sich der nahezu kochenden oder auch schon etwas kälteren Seifenlösung reine Palmitinsäure vom Schmp. 62° ohne Mühe entziehen; 1 g Salz lieferte 0.6 g aschenfreier Säure. Während man hiernach in einer kochenden Natriumpalmitatlösung freie Palmitinsäure anzunehmen hat, enthält die nämliche Lösung z. B. von 1 g Natriumpalmitat in 900 ccm heissem Wasser soviel freies Alkali, dass man z. B. bei 95° etwa 15 ccm $\frac{1}{10}$ Normalschwefelsäure zuzufügen hat, um die durch eine Spur Phenolphthaleïn hervorbrachte Rothfärbung zum Verschwinden zu bringen; dabei wird die anfängliche Trübung von freier suspendirter Fettsäure durchaus nicht stärker, dies geschieht vielmehr erst bei weiterem Schwefelsäurezusatz.

Hieraus ergibt sich, dass in einer verdünnten heissen Natriumpalmitatlösung nur noch ein Theil der Palmitinsäure und des Alkalis sich neutralisiren, während ein Theil der Seife durch das Wasser in wasserlösliches Alkali und in nicht lösliche und daher in der Wärme in Form feiner Oeltröpfchen suspendirt bleibende freie Fettsäure gespalten ist; beim Erkalten treten das neutrale Salz und die freie Fettsäure zu einer unlöslichen sauren Seife zusammen, die sich ausscheidet, und nur Alkali bleibt gelöst.

Die Wirkung einer solchen heissen Seifenlösung beruht mithin, je nach Umständen, nicht nur auf ihrem Alkaligehalt, sondern auch auf der Anwesenheit einer ölförmigen Fettsäure, der geschmolzenen Palmitinsäure.

Dem Natriumpalmitat ganz analog verhält sich das Natriumstearat, aus dem man nach Chevreul durch Auflösen in 2000 bis

3000 Th. warmen Wassers und Umkrystallisiren der nach dem Erkalten gebildeten Abscheidung aus Alkohol das Bistearat, $C_{18}H_{35}O_2Na$. $C_{18}H_{36}O_2$, bekommt; dementsprechend bringt Aufkochen mit kleineren Wassermengen eine weit geringere Alkaliabspaltung hervor:

1 Th. Natriumstearat	Natriumgehalt des beim
wurde aufgekocht mit:	Erkalten ausgeschiedenen Salzes:
200 Th. Wasser	6.34 und 6.27 pCt. Natrium
300 » »	5.81 » 5.71 » »

Das neutrale Natriumstearat enthält 7.52 pCt., eine saure Seife von der empirischen Formel $3 C_{18}H_{35}O_2Na + C_{18}H_{36}O_2$ 5.74 pCt., und das Bistearat 3.89 pCt. Natrium. Aus den Versuchen sieht man, dass 300 Th. Wasser dem Natriumstearat verhältnissmässig mehr Alkali entziehen, als dem Natriumpalmitat, mithin die Zersetzlichkeit der Alkalisalze in der Fettsäurereihe nach oben hin zunimmt.

Das Verhalten von ölsaurem und elaidinsaurem Natron gegen Wasser.

Bereits Chevreul hat darauf hingewiesen, das ölsäure Alkalien sich durch ihre relativ grosse Löslichkeit in Wasser von den margarinsäuren (palmitinsäuren) und stearinsäuren Salzen scharf unterscheiden und benutzte, wie oben erwähnt, diesen Umstand zur Trennung der flüssigen Oelsäure von den festen Fettsäuren.

Reines neutrales ölsaures Natron, $C_{18}H_{33}O_2Na$, löst sich kalt in etwa der zehnfachen Wassermenge klar auf, wie man das beim Stearat oder Palmitat erst in der Wärme beobachtet. Während aber die Lösung des Natriumstearats oder Palmitats durch viel heisses Wasser getrübt und dasselbe sichtbar zerlegt wird, bleibt die Lösung des Natriumoleats auf weiteren Wasserzusatz zunächst klar, und erst das zweihundertfache Gewicht Wasser bringt eine ganz minimale Trübung hervor, die aus äusserst feinen Oelsäuretröpfchen bestehen dürfte, auch mit neunhundert Theilen Wasser noch nicht sehr merklich ist, und auf Zusatz von wenig Alkali sofort verschwindet. Ganz anders verhält sich das saure ölsäure Natron, $C_{18}H_{33}O_2Na$. $C_{18}H_{34}O_2$, ein festes Salz, welches beim Eintragen in viel Wasser sofort unter Bildung einer starken milchigen Trübung zergeht, die aus sehr vielen äusserst feinen, aber unter dem Mikroskop sehr deutlich wahrnehmbaren Oelsäuretröpfchen besteht. Während also nach dem Obigen saure fettsäure Alkalien erst durch heisses Wasser sichtbar zerlegt werden, ist dieses beim sauren ölsauren Natron schon bei gewöhnlicher Temperatur der Fall.

Bequemer wie bei den ölsauren Alkalien lässt sich der spaltende Einfluss des Wassers bei den isomeren elaidinsauren Salzen verfolgen. Es liegen auch hier schon kurze Angaben von Boudet

(Ann. Chim. Phys. 50, 391) und von Laurent (ibid. 65, 152) vor, wonach die verdünnte wässrige Lösung von Natriumelaïdat beim Stehen alkalisch wird und sich durch Ausscheidung krystallinischer Schuppen von zweifachsaurem Salz trübt. Der Versuch zeigte uns, dass neutrales Natriumelaïdat, $C_{18}H_{33}O_2Na$, beim Aufkochen seiner wässrigen Lösung ungefähr ebenso leicht Zersetzung erleidet, wie das Natriumstearat.

1 Th. Natriumelaïdat	Natriumgehalt des beim
wurde aufgeköcht mit:	Erkalten ausgeschiedenen Salzes:
300 Th. Wasser	5.80 pCt. Natrium
1500 » »	3.24 » »

Da das saure Natriumelaïdat 3.92 pCt. Natrium enthält, geht die Zersetzung mit 1500 Th. Wasser noch über dieses saure Salz hinaus und es entsteht freie Elaïdinsäure; ein Unterschied im Verhalten von deren Seifen und denjenigen der gesättigten Fettsäuren gegenüber dem Wasser ist in keiner Weise wahrzunehmen.

Bereits Chevreul hat die Frage nach der Existenz von einviertel- und dreiviertelsauren fettsauren Salzen aufgeworfen und wir haben uns auch mit derselben beschäftigt; für das Problem der Seifenwirkung ist jene Frage jedoch zunächst wohl ohne Interesse, denn bei allmählicher Steigerung der zersetzenden Wassermenge erhält man aus neutralen Salzen alle nur irgend denkbaren Gemische saurer Seifen.

Wie nun den neutralen fettsauren Salzen durch grosse Mengen Wasser Alkali entzogen und hierdurch saure Seifen gebildet werden, so geben umgekehrt diese letzteren, wie wir oft beobachteten, an absoluten Alkohol, an Aether, Chloroform, Benzol, Toluol etc. sehr leicht freie Fettsäure ab, um ins neutrale Salz überzugehen. Dasselbe hat auch Chevreul schon wahrgenommen; dieser Umstand aber erschwert die Bearbeitung der Frage nach der Individualität saurer fettsaurer Alkalisalze ganz bedeutend. Wir haben indessen bisher keinen Anhaltspunkt zu Gunsten der Existenz anderer, als der zweifachsauren, dem Kaliumbiacetat entsprechenden Salze gewinnen können.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.