

### 332. F. Krafft und A. Stern: Ueber das Verhalten der fettsauren Alkalien und der Seifen in Gegenwart von Wasser. II.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Aus den weiter unten mitgetheilten Versuchen geht mit Sicherheit hervor, dass die heutzutage weit verbreitete Ansicht, es beruhe die Wirkung der Seife auf einer Zerlegung derselben »durch kaltes sowohl wie heisses Wasser in ein leicht lösliches basisches und ein, auch in siedendem Wasser schwer lösliches, saures Salz« (Rotondi u. A.) eine unbegründete ist. Sie ist schon deshalb eine anfechtbare, weil man basische fettsaure Salze der Alkalien gar nicht kennt und solche nur gelegentlich — auf eine a priori unzulässige Analogie mit den basischen Salzen, z. B. des Kalks oder des Bleioxyds, also mehrsauriger Basen, sich berufend — gemuthmasst hat; ausserdem machen unsere schon vorher mitgetheilten Versuche es mindestens wahrscheinlich, dass solche basisch fettsauren Alkalisalze, wenn überhaupt, so doch in verdünnter wässriger Lösung nicht existenzfähig sind. Vor Allem aber haben, wie unten gezeigt werden wird, die Vertreter jener Ansicht die seit Chevreul allbekannte Thatsache, wonach die Gebrauchsseifen ausnahmslos Gemische der Alkalisalze von zwei oder mehreren Fettsäuren sind, nicht in bestimmter Weise berücksichtigt und deshalb die neben freiem Alkali gelöst bleibenden ölsauren Salze kurzweg als basisch fettsaures Alkali angesprochen.

#### Theorien der Seifenwirkung.

Schon Chevreul sah sich durch eine gelegentliche Beobachtung veranlasst, in ganz klarer Weise seine Ansicht über die Seifenwirkung zu äussern. Er zeigte nämlich, dass für die Verseifung der Fette und Oele eine gewisse Alkalimenge erforderlich ist. Bei Anwendung einer geringeren Quantität Alkali bildet, wie er wahrnahm, das unangegriffene Fett mit der Seife »wenn auch nicht eine chemische Verbindung, so doch eine sehr innige Mischung, die mit Wasser eine Emulsion gibt und nicht mehr die Fähigkeit hat, Stoffe zu beflecken. Eine Emulsion dieser Art entsteht beim Entfetten, wobei die Fettkörper, die man von den Stoffen beseitigt, nicht verseift werden.« (*C'est une émulsion de ce genre qui se produit dans les dégraisages, où les corps gras qu'on sépare des étoffes ne sont pas saponifiés.* Corps gras, p. 376.) Die reinigende Wirkung der Seifen beruht also nach Chevreul wesentlich auf deren Fähigkeit, die Fette zu emulgiren.

Nach Berzelius, für den noch 1828 das oft citirte Werk Chevreul's »die beste und am vollständigsten ausgeführte Untersuchung ist, welche die Chemie aufzuweisen hat,« beruht die Anwendung der Seife zum Waschen auf zwei Umständen, nämlich: »1) auf ihrem

Vermögen, als emulsionsartige Auflösung fette Stoffe vom Zeuge aufzunehmen, die sich dadurch in dem Seifenwasser auflösen, und 2) auf der Leichtigkeit, mit der ihre aufgelösten Salze ihr Alkali fahren lassen.« Das neutrale ölsäure Salz wird bei gewöhnlicher Temperatur noch leichter zersetzt, als die Kohlensäure aus Alkalicarbonaten ausgetrieben wird, und von kaustischen Alkalien, die ein wohlfeileres Waschmaterial wären, unterscheidet es sich vortheilhaft durch die Schonung von Zeugen, Epidermis u. s. w. (Berzelius, Lehrbuch d. Chem., II. Aufl. (1828), III, 438).

Im ersten Bande seines »*Traité théorique et pratique de l'impression des tissus*«, welches Werk Chevreul gewidmet ist, behandelte Persoz 1846 ausführlich die Seifen. Auf Seite 354 sagt er: »Die Seife besitzt die Fähigkeit, viele Körper, die für sich in Wasser unlöslich sind, in diesem Mittel löslich zu machen oder zu suspendiren. Indem die Seife sich in Wasser in basisches Salz und saures Salz zerlegt, verbindet sich derjenige Theil der Fettsäure, der in Berührung mit Fetten oder ähnlichen Substanzen kommt, mit diesen letzteren, versetzt sie in einen Zustand feiner Zertheilung und entfernt dieselben unter Mitwirkung ihres löslichen alkalischen Antheils. Hieraus erklärt es sich, warum man zur Entfernung von Fett- oder Harzflecken von einem Gewebe solche zuerst mit ähnlichen Substanzen behandelt und hierauf successive mit anderen, die sich mehr und mehr davon entfernen und dem Wasser nähern. Will man z. B. einen Theerfleck von Baumwollstoff beseitigen, so reibt man denselben erst mit Oel ein, hierauf bedient man sich einer Seifenlösung und zuletzt einer ganz verdünnten Lauge. Dies Beispiel erklärt auch, warum Harzseifen besser entfetten, als andere Seifen.«

Während so der Praktiker Persoz die Ansichten von Chevreul und Berzelius über einen der alltäglichsten Vorgänge in zutreffender Weise ergänzt, konnte freilich derselbe als Theoretiker sich über die Zerlegung der neutralen Seifen durch Wasser keine klare Ansicht bilden. Auf Seite 363 bemerkt er hierüber: »Dabei entstehen zwei neue Salze, ein unlösliches mit Säureüberschuss, das sich ausscheidet, und ein basisches oder mit einem Basenüberschuss, das in Lösung bleibt«. Einige Zeilen weiter spricht er von einem »*sel alcalin*«. Man sieht hieraus, dass Persoz eine bestimmte Definition für den gelösten bleibenden Theil der Seife, trotz der Arbeiten Chevreul's, schon nicht mehr geben konnte und denselben daher nur ganz allgemein als »*sel basique*«, oder als »*sel avec excès de base*«, oder als »*sel alcalin*« bezeichnet.

Ueberhaupt wird nun die Erklärung der Chemiker für die Seifenwirkung mehr und mehr zu einer rein chemischen. In der von deutschen Fachgenossen, auf Wöhler's Veranlassung, besorgten V. Auflage von Berzelius Lehrbuch (1848), treten die Ansichten von

Chevreul, Berzelius und Persoz ganz zurück vor einer einseitigen, rein chemischen Interpretation. Auf der grossen Neigung der neutralen fettsauren Alkalien, mit Wasser fein schimmernde Schuppen der zweifachsauren Salze zu bilden, indem zugleich eine schwache Lösung von freiem Alkali mit wenig neutralem Salz entsteht, beruht die Anwendung der Seife zum Waschen; denn hierbei »wird das Natron theils frei in der Lösung, so dass es als Lösungsmittel auf die Unreinigkeiten wirkt, theils üben mehrere von diesen die Wirkung einer schwachen Säure aus, so dass sie noch mehr von dem zweifachsauren Salz der fetten Säuren hervorbringen, und theils wirkt der noch unzerstörte Theil von den neutralen Salzen als Lösungsmittel für fette Stoffe«. (Bd. 5, S. 329.)

Von der Emulsionsbildung wird gar nicht mehr gesprochen, und über die stets räthselhaften basischen Salze heisst es nur (p. 330): »Die Fällung des neutralen Salzes durch Wasser, wo zweifach saures Salz gebildet wird, macht die Existenz von basischen Salzen mit alkalischer Basis nicht ganz unwahrscheinlich« — wobei freilich übersehen wird, dass nach Chevreul in solchem Falle nur noch Spuren von Fettsäure in Lösung verbleiben.

Schliesslich sei nur noch kurz angeführt, wie ebenfalls nicht frei von Einseitigkeit, Kolbe 1854 sich äussert (vergl. hierzu Org. Chem. II. Aufl. (1880), I, p. 817, wo es fast unverändert heisst): »Die reinigende Wirkung der Seifen ist dem Umstande zu verdanken, dass die fettsauren Alkalisalze in Berührung mit viel Wasser in freies Alkali und ein in Wasser unlösliches, damit einen starken Schaum bildendes saures Salz zerlegt werden. Das Alkali nimmt den fettigen Schmutz der mit Seife behandelten Objecte fort, der Schaum trägt durch Einhüllen dazu bei, ihn mechanisch zu entfernen.«

#### Neuere Bemühungen zum Nachweis der Existenz basischer Seifen.

Aus der gegebenen Auswahl von Ansichten kompetenter Chemiker über die Seifenwirkung ersieht man namentlich, dass vom chemischen Standpunkte aus der dunkelste Punkt in der Frage die Existenz oder Nichtexistenz »basischer Seifen« ist, worunter man solche fettsaure Alkalien zu verstehen haben würde, die etwa dem basischen Bleiacetat analog wären.

Eine Untersuchung über das »Verhalten der Seife beim Waschen« veröffentlichte Fricke in »Dingler's polyt. Journ. 209, 49 (1873)«. Aus einer Talgkernseife die 89.55 pCt. fette Säuren und 10.45 pCt. Natron enthielt, bekam er durch Auslaugen mit etwa dem 6—700-fachen Gewichte kalten Wassers einen perlmutterglänzenden, unlöslichen Auslaugerückstand mit 91.36 pCt. fetten Säuren und 8.64 pCt. Natron und einen in Wasser von allen Temperaturen löslichen ex-

tractiven Theil mit 86.51 pCt. fetten Säuren und 13.49 pCt. Natron (diese Zahlen beziehen sich auf den rohen Abdampfrückstand des gelösten Theils).

Hierzu bemerkt Fricke, dem es unbekannt war, dass er nur ein von Chevreul bereits mit grosser Sorgfalt ausgearbeitetes Trennungsverfahren in nicht sehr vollkommener Form wiederholt hatte, l. c. S. 54: »Bei der Einwirkung von viel kaltem Wasser auf die Talgkernseife findet in der That Zersetzung der Seife statt. An ein Zerfallen derselben in saure Salze der Fettsäuren und freies Alkali ist jedoch nicht zu denken; wohl aber ist der unlösliche Theil der Seife saurer, der lösliche basischer, als die ursprüngliche Seife.« Also Trennung in saure und basische Seife; trotz dieser unrichtigen Auffassung hat jedoch Fricke den richtigen Thatbestand nicht übersehen, denn er glaubt vermuthen zu dürfen, dass bei dem Versuch das ölsäure Natron in Lösung gegangen sei (als basisches Salz), während die festen fetten Säuren den unlöslichen Rückstand (als saure Salze) constituiren. Fricke verfolgte jedoch das Thema nicht weit genug, um bis zu den Resultaten Chevreul's zu gelangen.

Während man es nun gewiss Fricke kaum zu einem besonderen Vorwurf wird machen wollen, dass Chevreul's scharfsinnige Trennungsmethode in Vergessenheit gerathen war, theilweise wohl, weil seither die Aetherlöslichkeit der ölsäuren Salze (die Chevreul 1823 noch nicht kannte) das bequemere und schärfere Hülfsmittel zur Trennung der Oelsäure von den gesättigten Fettsäuren geworden zu sein schien, ist man bei näherem Zusehen genöthigt, über eine spätere Arbeit, die als ausschlaggebend in der Seifenfrage angesehen wird, etwas bestimmter zu urtheilen.

Es ist dies eine Abhandlung von E. Rotondi (*Atti della R. Accad. delle scienze di Torino*, vol. XIX, p. 146; 1883).

Wir glauben vor Widerspruch ziemlich sicher zu sein, wenn wir annehmen, dass keiner der neueren Autoren, welche diese Mittheilung beifällig citiren, dieselbe im Original gelesen hat. Rotondi greift zunächst die Ansichten von Berzelius an, die nach ihm »aus den Versuchen von Chevreul abgeleitet, sich im Widerspruch mit den Thatsachen befinden.«

Indessen, wie gezeigt wurde, nahmen weder Chevreul noch Berzelius 1828 an, dass, wie Rotondi citirt, »die Verwendung der Seifen beim Reinigen der Gewebe auf der Leichtigkeit beruhe, mit welcher die Neutralseifen sich mit kaltem Wasser in saure Seifen und freies Alkali zersetzen«, was sich vielmehr mit der Auffassung Kolbe's u. A. deckt, welche eine an und für sich richtige Thatsache etwas einseitig verwerthet. Rotondi stellt jedoch auch diese Thatsache in Abrede und versucht nachzuweisen, dass die Seifen durch Wasser in saure und basische Salze zerlegt werden. Zu dem Zweck unterwirft

er eine Lösung von gereinigter Marseiller Seife (aus Olivenöl) der Dialyse in Gegenwart von Wasser, wobei natürlich wieder saure Seife ungelöst zurückbleibt; sowohl in dieser wie auch im dialysirten, stark alkalischen Theil, der vorher auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht wurde, bestimmt er den Natriumgehalt, und zieht ohne Weiteres seine Schlüsse. Vor Allem glaubt er bewiesen zu haben: »Die neutralen Seifen mit Alkali als Basis ( $C_n H_{2n-1} M O_2$ ) werden durch Wasser zerlegt in basische Seifen ( $C_n H_{2n-1} M O_2$ ,  $OMH$ ), löslich sowohl in kaltem, wie in warmem Wasser, und in saure Seifen ( $C_n H_{2n-1} M O_2 \cdot C_n C_{2n} O_2$ ), die äusserst wenig in heissem und gar nicht in kaltem Wasser löslich sind.« Es ist das der in die neuere Literatur fast allgemein aufgenommene Satz.

Hätte Rotondi nähere Kenntniss von den klassischen Arbeiten Chevreul's gehabt, so würde er leicht haben finden können, dass bei der Behandlung von neutraler Marseiller Seife mit Wasser vorwiegend ölsaures Alkali und freies Alkali in Lösung gehen, während vorwiegend das saure Salz der festen Fettsäure zurückbleibt.

Ganz analoge Thatsachen hatte Chevreul bei der Untersuchung thierischer Fette von ähnlichen Mischungsverhältnissen kennen gelernt und benutzt. Aufs Eingehendste beschreibt derselbe (*Corps gras*, p. 200 ff.) den von ihm eingeschlagenen Weg zur Trennung z. B. der Stearinsäure (resp. Margarinsäure) von der Oelsäure, der wie schon erwähnt (s. o.) darauf beruht, dass die neutralen Alkalisalze bei Behandlung mit dem fünfzigfachen Gewichte Wasser sich abweichend verhalten, indem vorwiegend oelsaures Alkali und freies Alkali in Lösung gehen, während saures stearinsaures Salz ungelöst bleibt.

Der Versuch zeigt nun, was Fricke zwar richtig (für Talgkernseife) vermuthete, aber Rotondi ganz übersah, dass auch die Natronseife des Olivenöls durch Wasser in das saure Salz der festen Fettsäure, das im Rückstand bleibt, und in das neben freiem Alkali in Lösung gehende Oleat (dem etwas feste Fettsäure folgt) zerlegt wird.

Basische fettsaure Salze oder Oleate der Alkalien hat noch Niemand beobachtet, u. A. ist es auch Dechan und Maben (diese Berichte 18, R. 437) nicht gelungen, solche zu isoliren. Bei dem Interesse der Frage haben jedoch auch wir geglaubt, uns durch besondere Versuche von der Nichtexistenz solcher Substanzen, namentlich in Anwesenheit des Wassers, überzeugen zu müssen.

Es entsteht z. B. nur neutrales elaidinsaures Natron, wenn man 3 g Elaidinsäure, in 120 ccm Alkohol gelöst, mit 3 g gepulvertem Natronhydrat digerirt, heiss filtrirt und den ausgeschiedenen Krystallbrei scharf auspresst und im Vacuum trocknet. Gefunden 7.66 pCt. Na; Ber. für  $C_{18} H_{33} O_2 Na$  7.56 pCt. Na.

Rotondi giebt an: »Bei der Zersetzung der neutralen Seifen durch Wasser wird weder Alkalihydrat, noch Alkalicarbonat frei, wo-

von man sich leicht überzeugen kann, wenn man die basische Seife mit Kochsalz niederschlägt und die Flüssigkeit nach dem Filtriren analysirt. Der folgende Versuch zeigt, dass auch beim Aussalzen stark alkalischer Seifenlösungen keine basischen, sondern nur neutrale Salze ausgeschieden werden (was man auch aus der Praxis weiss).

Zu der aus 2.01 g Oelsäure und 20.25 ccm Normalnatronlauge unter Zusatz von etwas Wasser erhaltenen gelatinösen Masse wurde feingepulvertes, chemisch reines Chlornatrium zugefügt, worauf die Seife sich in festen, leicht filtrirbaren Flocken über der wässrigen Lösung ansammelte. Nach der Filtration und dem Auswaschen mit Kochsalzlösung erforderten die gesammten Filtrate zu ihrer Neutralisation 13.1 ccm Normalsäure. Zieht man diesen Betrag von 20.25 ccm ab, so ergibt sich, dass in dem durch Kochsalz aus der stark alkalischen Lösung ausgefällten ölsauren Natron das Alkali aus 7.15 ccm Normalnatron verblieben war. Es war mithin nur neutrales Salz ausgefällt worden, denn 2.01 g Oelsäure brauchen zur Neutralisation 7.03 ccm Normalnatron. — Bei einem zweiten Versuch mit 2.0 g Oelsäure war in das ausgefällte Oleat das Natron aus 7.05 ccm Natronlauge eingetreten, während die Rechnung 7.00 ccm Normalnatron fordert. Oelsäure war nicht in den Filtraten nachzuweisen.

Ein weiterer Versuch zeigte, wie übrigens zu erwarten war, dass sich Oelsäure durch Normalalkali in Gegenwart von verdünnter Kochsalzlösung scharf titiren lässt, was gleichfalls gegen die Bildung eines in Kochsalzlösung unlöslichen basischen Salzes spricht.

Schliesslich sei nochmals darauf hingewiesen, dass bei Zersetzung z. B. von palmitinsäurem Natron durch 900 Th. Wasser keine irgend bemerkbaren Mengen Palmitinsäure in Lösung verbleiben (wovon wir uns wiederholt, auch durch umständliche quantitative Versuche, überzeugt haben); dieses müsste aber der Fall sein, wenn das Palmitat neben dem unlöslichen sauren auch ein leicht lösliches basisches Salz bildete. Eine zu Gunsten der Existenz basisch fettsaurer oder ölsaurer Alkalien verwerthbare Thatsache ist somit nicht bekannt, denn der Umstand, dass sich ölsaure Alkalien zugleich mit freiem Alkali in Wasser lösen, kann nicht als eine solche Thatsache betrachtet werden.

Wie zutreffend für die physikalische Seite der Frage die schon vom wissenschaftlichen Entdecker der Seife, von Chevreul, über deren Wirkung geäusserte Ansicht gewesen ist, geht auch aus neueren Untersuchungen hervor. Ueber Emulsionsbildung bemerkt namentlich G. Quincke, seine Resultate zusammenfassend (Archiv für Physiologie 1879, 19, 143): »Seifenlösung breitet sich an der Grenzfläche von fetten Oelen mit Wasser oder wässrigen Salzlösungen aus. Durch die Ausbreitung der Seifenlösung entstehen Wirbelbewegungen im Innern des Oels und der umgebenden Flüssigkeit, einzelne Oeltröpfchen werden in die umgebende Flüssigkeit hereingerissen und bilden hier

kleine Oelkugeln. Sehr kleine Mengen Seife genügen, um die Ausbreitungserscheinungen und die dadurch hervorgerufenen Bewegungen der ganzen Oelmasse herbeizuführen. Die Oeltröpfchen sind mit einer dünnen Seifenschicht bekleidet, welche durch Molecularwirkung ihr Zusammenfliessen verhindert und die Haltbarkeit der Emulsion wesentlich befördert«.

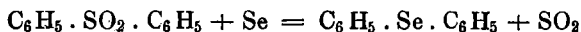
Die Untersuchungen auf diesem Gebiete werden fortgesetzt.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

### 333. F. Krafft und R. E. Lyons: Ueber Diphenylselenid und einige Derivate desselben.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Nach der bequemen Methode, welche der Eine von uns und W. Vorster vor einigen Monaten<sup>1)</sup> zur Umwandlung des Diphenylsulfons in Diphenylsulfid und Diphenylselenid angegeben haben, stellten wir etwas grössere Mengen beider Körper für weitere Versuche dar. Die Beständigkeit des Diphenylselenids beim Sieden unter gewöhnlichem Druck macht dessen Gewinnung zu einer noch einfacheren und ergiebigeren Operation, als schon angegeben wurde. In Gewichtsverhältnissen entsprechend der Gleichung:



erhitzt man die Materialien, z. B. je 43.6 g Diphenylsulfon und 15.8 g Selen, in einem Destillirkolben während einiger Stunden so stark, dass Schwefeldioxyd entweicht. Hierauf wird langsam abdestillirt, sodass ein in die Dämpfe des übergehenden Diphenylselenids eintauchendes Thermometer nie höher als bis gegen 320° steigt. Dergestalt sammeln sich in der Vorlage etwa 44 g annähernd reines Selenphenyl und das nach zweimaliger Rectification im luftverdünnten Raume nahezu constant übergehende und farblose Product wiegt durchschnittlich etwa 40.5 g; also 87 pCt. der theoretischen Ausbeute, die für 43.6 g Diphenylsulfon sich auf 46.6 g Diphenylselenid berechnet. Eine dem Präparat bisweilen anhaftende schwache Färbung — freies Selen, das beim Destilliren in Form des sich leicht bildenden und wieder zersetzenden Diphenyldiselenids (s. u.) übergeht — kann man durch Destilliren mit etwas Kupferpulver entfernen. Die Selenbestimmung, nach dem Verbrennen der Substanz mit Salpetersäure im Rohr bei 240° ausgeführt, ergab 33.68 pCt. Se, während sich für  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se} = 33.90$  pCt. Se berechnen; man fällt, nach dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2813.