

# Über Schmidt's Verfahren zur Umwandlung von Ölsäure in feste Fettsäuren

von

Rudolf Benedikt.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der  
k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 6. März 1890.)

Die Kerzenfabriken verarbeiten feste Fette — in Europa namentlich Rinder- und Hammeltalg und Palmöl — auf Stearin, welches eine Mischung von Stearinsäure und Palmitinsäure darstellt, wobei die flüssige Ölsäure als minderwertiges Nebenproduct abfällt. Es ist seit längerer Zeit bekannt, dass die Ausbeute an Stearin grösser wird, wenn man die Fette mit concentrirter Schwefelsäure statt mit Kalk oder hochgespanntem Wasserdampf verseift, indem dann ein Theil der Ölsäure in eine feste Fettsäure verwandelt wird, und zwar, wie ich vor Kurzem nachgewiesen habe,<sup>1</sup> in die von A. Saytzeff<sup>2</sup> entdeckte Isoölsäure. Die Mehrausbeute an festen Fettsäuren beläuft sich nach Versuchen von Stas auf 15—17%. In guter Übereinstimmung damit habe ich aus einem in einer renommirten Fabrik mittelst Schwefelsäureverseifung bereiteten Kerzenmaterial 15·5% Isoölsäure aufgefunden.

Dieses Verfahren hat jedoch einerseits die Kalkverseifung nur zum Theil verdrängen können, weil dieselbe bei der Verarbeitung reinerer Fette immer noch gewisse Vortheile bietet andererseits liefert es doch noch 20—30% Ölsäure.

Die Bestrebungen, Ölsäure technisch in feste Fettsäuren überzuführen, haben bisher noch keinen durchschlagenden Erfolg

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 9, 518.

<sup>2</sup> Journ. f. prakt. Chemie, [2] 37, 269.

gehabt. Man hat die Umwandlung in Elaïdinsäure, Palmitinsäure und in Stearinsäure versucht.

Die Einwirkung von salpetriger Säure ist nur bei frischer Ölsäure einigermaßen regelmässig, auch ist Elaïdinsäure ein schlechtes Kerzenmaterial.

Die Umwandlung in Palmitinsäure durch Schmelzen mit Ätzalkalien nach Varrentrapp ist wohl wiederholt im Grossen versucht worden, scheint sich aber nicht als ökonomisch erwiesen zu haben.

Über das Verfahren von P. de Wilde und A. Reyehler,<sup>1</sup> welche die Ölsäure durch Erhitzen mit wenig Jod, Brom oder Chlor in Stearinsäure überführen, liegen noch keine Erfahrungen vor.

Herr Max v. Schmidt hat nun eine neue Methode zur Erzeugung von festen Fettsäuren aus Ölsäure gefunden und mir bereitwilligst gestattet, die Reactionen, welche derselben zu Grunde liegen, im Laboratorium zu studiren, wofür ich ihm meinen besten Dank sage.

Nach seinen Angaben werden 10 Theile Ölsäure mit 1 Theil Chlorzink auf 180° C. erhitzt, dann mehrmals mit verdünnter Salzsäure, endlich mit reinem Wasser ausgekocht, vollständig vom Wasser getrennt, und sodann, geradeso wie dies mit den nach dem Schwefelsäure-Verseifungsverfahren gewonnenen Fettsäuren geschehen muss, mit überhitztem Wasserdampf destillirt. Das Destillat wird nach dem Erkalten durch Abpressen mit Kalt- und Warmpressen in Kerzenmaterial und Ölsäure getrennt.

Die Ölsäure, welche ich zu den in Folgendem beschriebenen Versuchen verwendete, war in der Fabrik von H. Trommsdorff in Erfurt aus Rindertalg mit Ausschluss von vegetabilischen Fetten, welche stets Linolsäure enthalten,<sup>2</sup> bereitet worden und erwies sich bei der Prüfung als frei von festen Fettsäuren, indem sie die richtige Jodzahl zeigte und ein in Äther vollständig lösliches Bleisalz gab.

Je 500 g Ölsäure und 50 g Chlorzink wurden in einer Glasflasche im Ölbad unter Anwendung eines in das letztere eingetauchten Reichert'schen Thermoregulators erhitzt. Die Temperatur soll möglichst genau bei 185° gehalten werden, steigt sie

<sup>1</sup> Bull. soc. chim., [3], 1, 295.

<sup>2</sup> Benedikt und Hazura, Monatshefte für Chemie, 10, 353.

über  $195^{\circ}$ , so erhält man kein festes Product. Die Reaction beginnt bei etwa  $180^{\circ}$  und gibt sich durch ein schwaches Schäumen kund, welches von entweichendem Wasserdampf herrührt. Man beschleunigt den Process durch Umrühren mit einem Glasstabe. Das am Boden liegende Chlorzink ist, wie man mit dem Glasstabe leicht fühlen kann, bald aufgelöst. Von Zeit zu Zeit nimmt man einen Tropfen der Flüssigkeit heraus, kocht ihn in einem Proberöhrchen mit verdünnter Salzsäure und kühlt dann in fliessendem Wasser ab. Wenn der aufschwimmende Öltropfen erstarrt, ist die Reaction beendet.

Der Inhalt der Flasche wird noch heiss auf verdünnte Salzsäure gegossen, und damit mittelst einströmenden Wasserdampfes gekocht. Man wiederholt diese Operation so oft, bis der saure Auszug nach der Neutralisation mit Ammoniak durch Schwefelammonium nicht mehr getrübt wird, und wäscht das Product schliesslich mit Wasser.

Die Destillation wurde in gewöhnlichen Destillirkolben bei auf  $120\text{--}150\text{ mm}$  vermindertem Luftdruck vorgenommen, da zur Destillation mit überhitztem Wasserdampf keine gut regulirbare Vorrichtung zur Verfügung stand und eine solche auch im Kleinen schwer ausführbar ist. Eine weitere Druckverminderung ist nicht statthaft, da der Kolbeninhalt sonst sehr stark schäumt und in die Vorlage übersteigt. Das Destillat ist weiss mit gelblichem Stich. Es lässt sich durch Aufstreichen auf Thonplatten leicht von den flüssigen Antheilen befreien und erscheint nach dem Zusammenschmelzen als rein weisse, grosskrystallinische Masse.

Zur Untersuchung gelangten:

1. Das von Chlorzink befreite, noch nicht destillirte Product.
2. Das Rohdestillat, welches noch die flüssigen Antheile enthält.
3. Der feste Theil des Destillates, das eigentliche Kerzenmaterial.

### 1. Untersuchung des Fettgemenges vor der Destillation.

Wo, wie in dem vorliegenden Falle, ein complicirtes Gemisch von Fettkörpern zur Untersuchung vorliegt, erweisen sich alle bekannten Trennungsmethoden meist als gänzlich unzulänglich. Dagegen erhält man durch die sogenannten „quantita-

tiven Reactionen<sup>1</sup> leicht raschen und sicheren Aufschluss über die Natur, und was besonders werthvoll ist, über das quantitative Verhältniss der einzelnen Bestandtheile.

Die Untersuchung ergab folgende Zahlen:

|  |       |
|--|-------|
| Säurezahl .....                          | 124·9 |
| Verseifungszahl .....                    | 179·7 |
| Ätherzahl .....                          | 54·8  |
| Constante Säurezahl.....                 | 125·7 |
| Constante Verseifungszahl.....           | 180·8 |
| Constante Ätherzahl.....                 | 55·1  |
| Acetylsäurezahl <sup>2</sup> .....       | 114·9 |
| Acetylverseifungszahl <sup>2</sup> ..... | 201·0 |
| Acetylzahl <sup>2</sup> .....            | 86·1  |
| Jodzahl .....                            | 36·0  |

Aus diesen Resultaten lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Die Säurezahl ist gegenüber der Ölsäure mit der Säurezahl 198·9 bedeutend erniedrigt. Somit muss ein Theil der Ölsäure entweder polymerisirt oder in Anhydride verwandelt worden sein.

Das Auftreten einer Ätherzahl, welche sich aus der Differenz zwischen Verseifungszahl und Säurezahl ergibt, deutet auf die Gegenwart verseifbarer Anhydride.

Aber auch die Verseifungszahl ist mit 179·7 immer noch für ein Gemisch von Fettsäuren, welche auf eine Carboxylgruppe nicht mehr als 18 Kohlenstoffatome enthalten, mit Anhydriden derselben Ordnung noch zu niedrig. Es muss demnach Polymerisation oder die Bildung von unverseifbaren Anhydriden eingetreten sein.

Zur Ermittlung eines Gehaltes an unverseifbaren Anhydriden wurden 100 g des Fettgemisches in Weingeist gelöst, mit 40 g in wenig Wasser gelöstem Ätznatron versetzt und gekocht.

Zur Extraction unverseifter Antheile aus Seifenlösungen ist Äther wenig geeignet, weil sich die Schichten nach dem Schütteln schwer trennen. Man schüttelt daher die alkoholische Flüssig-

<sup>1</sup> Benedikt: Analyse der Fette.

<sup>2</sup> Benedikt und Ulzer, Monatshefte für Chemie, 8, 41.

keit am besten mit Petroleumäther und setzt, falls sich die Flüssigkeiten mit einander mischen, nachträglich noch etwas Wasser zu, worauf die Trennung rasch und scharf erfolgt. Die Seifenlösung wurde in dieser Weise dreimal extrahirt, die Auszüge mit Wasser gewaschen, abdestillirt, der Rückstand unter wiederholtem Zusatz von etwas Alkohol erst auf dem Wasserbade und dann bei  $105^{\circ}$  getrocknet. Sein Gewicht betrug  $8\text{ g}$ , entsprechend  $8\%$ .

Dieses Anhydrid wird durch alkoholische Kalilauge erst bei  $150^{\circ}$  verseift. Es stellt eine zähe Flüssigkeit von gelber Farbe dar und ist unlöslich in Alkohol. Es addirt kein Jod und zeigt weder eine Säure- noch eine Verseifungszahl.

Constante Säure-, Verseifungs- und Ätherzahl. Diese Zahlen wurden in der Weise ermittelt, dass  $20\text{ g}$  des Fettes mit alkoholischer Kalilauge verseift und dann durch Verdünnen mit Wasser, Zusatz von Salzsäure und Kochen bis zur vollständigen Vertreibung des Alkohols wieder abgeschieden wurden. Das geschmolzene Fett wurde abgehoben und filtrirt.

Die nach dem gewöhnlichen Verfahren neuerlich ermittelten Zahlen, sind die „constanten“ Säure-, Verseifungs- und Ätherzahlen. Es handelt sich bei dieser Bestimmung wesentlich nur um die constante Ätherzahl, welche sich aus der Differenz zwischen Verseifungs- und Säurezahl ergibt.

Die constante Ätherzahl deutet mit Bestimmtheit auf die Gegenwart solcher Anhydride, welche durch Alkalien zwar in die Alkalisalze der entsprechenden Säuren übergeführt werden, sich aber sofort wieder zurückbilden, wenn diese Salze durch Säuren zerlegt werden.

Zur Isolirung dieses leicht verseifbaren Anhydrides wurde die stark alkalische, weingeistige Seifenlösung benützt, aus welcher mit Petroleumäther das unverseifbare flüssige Anhydrid extrahirt worden war. Die Flüssigkeit wurde mit heissem Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Vertreibung des Alkohols eingedampft.

Die aufschwimmende Fettschicht, welche  $100\text{ g}$  des ursprünglichen Productes entsprach, wurde abgehoben, mit Wasser gewaschen und musste nun auf das Genaueste mit Natronlauge neutralisirt werden, da schon der geringste Überschuss einen

Theil des Anhydrides verseift und damit der nachfolgenden Extraction entzogen hätte. Zu diesem Zwecke wurde die ganze Substanz in  $500\text{ cm}^3$  Alkohol gelöst, davon  $50\text{ cm}^3$  abgemessen, mit Phenolphthaläin versetzt und mittelst einer Burette mit einer verdünnten, nicht titrirten Natronlauge tropfenweise bis zur beginnenden Rothfärbung versetzt, wozu  $39\cdot4\text{ cm}^3$  nothwendig waren. Demnach mussten die restlichen  $450\text{ cm}^3$  Fettlösung  $9 \times 39\cdot4 = 354\cdot6\text{ cm}^3$  Natronlauge erfordern. Die Lösung konnte daher unter Umschwenken sofort mit  $340\text{ cm}^3$  Natronlauge versetzt werden und wurde dann vorsichtig zu Ende titirt. Durch Extraction mit Petroleumäther wurden nun  $28\text{ g}$  einer weissen krystallinischen Masse erhalten, welche nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gekrümmte Nadeln bildete und bei  $51\cdot2^\circ$  schmolz. Das Product zeigt keine Jodzahl und keine Säurezahl, die Verseifungszahl wurde zu 199 gefunden. Dasselbe ist offenbar mit dem von Geitel<sup>1</sup> entdeckten Lacton der  $\gamma$ -Oxystearinsäure, dem Stearolacton identisch. Damit stimmt auch das Ergebniss der Elementaranalyse überein:

| Gefunden          | Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ |
|-------------------|--|
| C . . . . . 76·41 | 76 60  |
| H . . . . . 12·05 | 12·05  |
| O . . . . . —     | 11·35  |
|                   | 100·00   |

Die quantitative Zusammensetzung des nicht destillirten Einwirkungsproductes von Chlorzink auf Ölsäure kann nun in folgender Weise berechnet werden.

Die constante Ätherzahl ist gleich der gewöhnlichen Ätherzahl, folglich sind keine bleibend verseifbaren Anhydride vorhanden.

Die constante Ätherzahl ist  $55\cdot1$ . Reines Stearolacton hat die Ätherzahl  $198\cdot9$ , folglich enthält die Substanz  $55100 : 1989 = 27\cdot7$  oder rund  $28\%$  Stearolacton, was mit der directen Bestimmung vollständig übereinstimmt.

<sup>1</sup> Journ. f. prakt. Chemie, [2], 37, 84.

Aus der Jodzahl findet man den Gehalt an Olsäure, respective an Ölsäure und Isoölsäure zusammen. Da reine Ölsäuren 90·07% Jod addiren, entspricht die Jodzahl 36 einem Gehalte von 40% Ölsäuren.

Die Acetylzahl wird aus der Differenz der Acetylverseifungszahl und Acetylsäurezahl gebildet, sie beträgt, wie oben ersichtlich, 86·1. Davon ist die constante Verseifungszahl in Abzug zu bringen.

|                                |      |
|--------------------------------|------|
| Acetylzahl.....                | 86·1 |
| Constante Verseifungszahl..... | 55·1 |
| Reine Acetylzahl .....         | 31·0 |

Die reine Acetylzahl entspricht dem Gehalte an gewöhnlicher Oxystearinsäure.

Den Gehalt der nicht acetylierten Fettmasse an Oxystearinsäure findet man durch folgende Überlegung:

Es sei:

$\xi$  der Procentgehalt der nicht acetylierten Fettmasse an durch Acetyl ersetzbaren Wasserstoff,

$X$  deren Procentgehalt an einer Oxysäure vom Molekulargewicht  $M$ ,

$c$  die reine Acetylzahl,

$b$  diejenige Menge Wasserstoff, welche dem in Procenten ausgedrückten Acetylgehalt in der acetylierten Probe äquivalent ist.

Aus 100 Theilen der nicht acetylierten Substanz entstehen  $100 + 42\xi$  Theile acetylierten Substanz, da Acetyl  $C_2H_3O$  das Äquivalent 43 hat und somit die Gewichtsvermehrung für jedes Procent Wasserstoff  $43 - 1 = 42$  beträgt.

Daraus folgt

$$\xi : b = 100 + 42\xi : 100$$

$$\xi = \frac{100b}{100 - 42b} \quad 1)$$

Da die Acetylzahl die zur Abspaltung des Essigsäurerestes nothwendige Menge Kalihydrat in Zehntelprocenten angibt, so ist die dem Acetyl entsprechende Wasserstoffmenge

$$b = \frac{c}{10} : 56 \cdot 1 = \frac{c}{561}.$$

Ferner ist

$$X = \xi M \text{ und } \xi = \frac{X}{M}.$$

Setzt man diese Werthe in Formel 1) ein, so erhält man

$$X = \frac{100cM}{56100 - 42c} \quad 2)$$

Das Molekulargewicht der Oxystearinsäure  $C_{18}H_{36}O_3$  ist 300,  $c$  wurde durch den Versuch zu 31·0 gefunden. Folglich ist der Gehalt an Oxystearinsäure

$$X = \frac{100 \times 31 \times 300}{56100 - 42 \times 31} = 16\cdot97\%.$$

Somit hat das nicht destillierte Fett näherungsweise folgende Zusammensetzung:

|                             |             |
|-----------------------------|-------------|
| Flüssiges Anhydrid .....    | 8%          |
| Stearolacton .....          | 28          |
| Oxystearinsäure .....       | 17          |
| Ölsäure .....               | 40          |
| Gesättigte Fettsäuren ..... | 7           |
| Summe ...                   | <u>100%</u> |

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich, ist der Gehalt an „gesättigten Fettsäuren“ aus der Differenz ermittelt worden, doch lässt sich die angegebene Zahl noch vermittelst der direct ermittelten Säurezahl auf ihre Richtigkeit prüfen.

|   |             |
|---|-------------|
| Säurezahl der Fettmasse .....                     | 124·9       |
| 40% Ölsäure bedingen eine Säurezahl .....         | <u>79·6</u> |
| 17% Oxystearinsäure bedingen eine Säurezahl ..... | <u>31·8</u> |
| Rest .....  | 13·5        |

Es sind somit neben Ölsäure und Oxystearinsäure noch andere Fettsäuren vorhanden, zu deren Absättigung 13·5% der Fettmasse an Kalihydrat verbraucht werden.

Die Säurezahl dieser Fettsäuren im isolirten Zustande ergibt sich aus der Proportion

$$7 : 13\cdot5 = 100 : S$$

und somit

$$S = 193.$$

Dieselbe fällt nahezu mit der Säurezahl der Ölsäure 198·9 zusammen, doch ist die Bestimmung natürlich nicht genau, da die Menge dieser gesättigten Fettsäuren nur aus der Differenz erschlossen ist.

Ein weiteres gewichtiges Argument für die Annahme, dass sich gesättigte Fettsäuren in dem analysirten Gemisch befinden, bietet das Verhalten von Ölsäure gegen Chlorzink bei Temperaturen, welche 195° übersteigen.

Eine durch zwei Stunden auf 200° erhitzte, nachher mit Salzsäure ausgekochte Mischung von Ölsäure mit 10% Chlorzink war dickflüssig und in Alkohol nur theilweise löslich. Sie zeigte folgende Constanten:

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| Säurezahl .....            | 113 |
| Verseifungszahl .....      | 142 |
| Acetylverseifungszahl..... | 140 |
| Jodzahl .....              | 22  |

Aus dem Umstande, dass die Verseifungs- und die Acetylverseifungszahlen gleich gross sind, ergibt sich die Abwesenheit von Oxystearinsäure, welche bei der Steigerung der Temperatur von 185 auf 200° wohl zum grössten Theil in ihr unverseifbares Anhydrid übergeführt wurde, wodurch sich der Gehalt des Productes an demselben von 8 auf 21% erhob.

Ein directer Versuch mit reiner Oxystearinsäure, welche mir seinerzeit von Herrn Leopold Mayer zur Verfügung gestellt worden war, hat in der That gezeigt, dass sich dieselbe beim Erhitzen mit Chlorzink auf 200° in eine zähe, in Kalilauge unlösliche Flüssigkeit verwandelt.

Der Ölsäuregehalt ist, wie sich aus der Jodzahl 22 ergibt, von 40 auf 24% gesunken.

Die Betrachtung der Säurezahl ergibt Folgendes:

|  |     |
|--|-----|
| Säurezahl .....                          | 113 |
| Säurezahl entsprechend 24% Ölsäure ..... | 48  |
| Differenz.....                           | 65  |

In einem Gramm der Substanz müssen also noch so viel andere Säuren enthalten sein, dass deren Menge im Stande ist, 65 mg Kalihydrat abzusättigen. Diese Differenz ist eine so grosse, dass sie unmöglich auf Versuchsfehler zurückgeführt werden kann, und da die Analyse die Abwesenheit von Oxyfettsäuren ergab, kann dieser Rest nur aus gesättigten, nicht hydroxylhaltigen Säuren bestehen. Dieselben sind sämmtlich, oder doch zum grössten Theile flüssig und liefern auch kein festes Destillat, sind also vorläufig für die Technik unbrauchbar.

## 2. Untersuchung des Rohdestillates.

Die unter vermindertem Druck destillirte Masse gab nach dem Waschen mit Wasser folgende Zahlen:

|                            |              |
|----------------------------|--------------|
| Säurezahl .....            | 126·3        |
| Verseifungszahl.....       | 188·1        |
| Ätherzahl .....            | 61·8         |
| Acetylsäurezahl .....      | 127·0        |
| Acetylverseifungszahl..... | 189·0        |
| Acetylzahl.....            | 62·0         |
| Jodzahl .....              | 47·1         |
| Unverseifbares .....       | <u>13·6%</u> |

Die Menge des unverseifbaren Antheiles wurde einerseits direct durch Extraction der alkoholischen Seifenlösung mit Petroleumäther und Wägen des Rückstandes, anderseits aus der Differenz bestimmt, indem die extrahirte Seife mit Salzsäure zerlegt und das abgeschiedene Fett wieder gewogen wurde.

Der unverseifbare Antheil bildet ein leicht bewegliches, hellgelbes Öl, welches nicht mehr aus Anhydriden, sondern, wie die Elementaranalyse lehrt, aus Kohlenwasserstoffen besteht, denen geringe Mengen sauerstoffhaltiger Körper beigemischt sind. ( $C = 84·10$ ,  $H = 13·70$ ,  $O = 2·20$ ).

Die Jodzahl des Unverseifbaren ist 74·1.

Die Zusammensetzung des Rohdestillates ergibt sich aus den oben angeführten Zahlen, wie folgt:

Der Ätherzahl 61·8 entsprechen 31% Stearolacton.

Da die Ätherzahl gleich ist der Acetylzahl, ist keine Oxy-stearinsäure vorhanden.

An der Jodzahl participiren die Ölsäuren und das Unverseifbare.

13·6% Unverseifbares mit der Jodzahl 74·1 absorbiren 8·1% Jod.

Somit bleiben für die Ölsäuren  $47·1 - 8·1 = 39·0\%$  Jod. Der Gehalt an Ölsäure und Isoölsäure beträgt demnach 43·3%.

Die Zusammensetzung des Rohdestillates ist demnach:

|                             |        |
|-----------------------------|--------|
| Unverseifbares .....        | 13·6%  |
| Ölsäure und Isoölsäure..... | 43·3   |
| Stearolacton .....          | 31·0   |
| Gesättigte Fettsäuren.....  | 12·1   |
|                             | 100·0% |

Auch hier ist die Anwesenheit gesättigter Fettsäuren durch die Säurezahl angezeigt, da dieselbe weit höher ist (126·3), als der ermittelten Ölsäuremenge (43·3%, beziehungsweise Säurezahl 86) entspricht.

Die wesentlichsten, durch die Destillation bedingten Veränderungen sind somit einerseits der Zerfall des flüssigen Oxy-stearinsäureanhydrides, andererseits die Umwandlung der gewöhnlichen Oxystearinsäure in Isoölsäure und Ölsäure.<sup>1</sup>

Die Isoölsäure aus dem Fettgemische in reinem Zustande zu isoliren ist mir bisher nicht gelungen. Die von Saytzeff angewandte Methode, welche auf der verschiedenen Löslichkeit der Zinksalze in Alkohol beruht, gab in diesem Fall ganz unbefriedigende Resultate. Es konnte dabei zwar in einzelnen Fractionen eine Anreicherung von Isoölsäure bis auf 70% constatirt werden, eine vollständige Trennung wurde jedoch nicht erzielt.

### 3. Untersuchung des festen Antheiles des Destillates (Kerzenmasse).

In der Praxis wird das Rohdestillat durch kaltes und warmes Abpressen von den flüssigen Antheilen befreit, im Laboratorium wurde diese Trennung durch Aufstreichen auf poröse Platten bewirkt.

<sup>1</sup> Saytzeff, Journ. für prakt. Chemie, [2], 37, 269.

Der vollkommen trockene Rückstand erstarrt nach dem Zusammenschmelzen zu einer ganz harten, krystallinischen Masse, welche auf Papier keinen Fettfleck macht und höchstens noch Spuren von flüssiger Ölsäure enthalten kann. Ihr Schmelzpunkt liegt meist bei 41—42°.

Die Untersuchung ergab:

|                            |       |
|----------------------------|-------|
| Säurezahl .....            | 53·3  |
| Verseifungszahl.....       | 204·3 |
| Ätherzahl .....            | 151·0 |
| Acetylverseifungszahl..... | 205·0 |
| Jodzahl .....              | 14·0  |

Daraus berechnet sich nach den früher aufgestellten Grundsätzen die Zusammensetzung des Kerzenmaterials:

|                            |        |
|----------------------------|--------|
| Stearolacton .....         | 75·8%  |
| Isoölsäure .....           | 15·7   |
| Gesättigte Fettsäuren..... | 8·5    |
|                            | <hr/>  |
|                            | 100·0% |

Und weiter:

|                                      |       |
|--------------------------------------|-------|
| Säurezahl der Kerzenmasse .....      | 53·3  |
| Säurezahl von 15·7% Isoölsäure ..... | 31·2  |
|                                      | <hr/> |
| Säurezahl von 8·5% Fettsäuren.....   | 22·1  |

Da 8·5% der gesättigten Fettsäuren 22·1 Säurezahl liefern, so käme diesen Fettsäuren im isolirten Zustande die Säurezahl 260 und nach der Formel

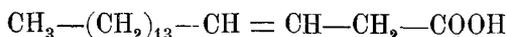
$$M = \frac{56 \cdot 1 \times 1000}{260}$$

das mittlere Molekulargewicht 216 zu, vorausgesetzt, dass dieselben nicht auch Dicarbonsäuren enthalten.

Das Max v. Schmidt'sche Verfahren liefert demnach ein zum grössten Theil aus Stearolacton und Isoölsäure bestehendes Kerzenmaterial. Die Einwirkung von Zinkchlorid auf

Ölsäure verläuft derjenigen von Schwefelsäure analog. Es bilden sich offenbar zwei isomere Chlorzinkadditionsproducte, gerade wie sich dort zwei Oläinschwefelsäuren bilden. Dieselben zerfallen beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Oxystearinsäuren und Chlorzink. Dieselben Oxystearinsäuren hat Geitel aus dem Einwirkungsproduct von Schwefelsäure auf Ölsäure erhalten. Die eine geht unter Wasseraustritt sofort in Stearolacton über, weshalb sie nach Geitel als  $\gamma$ -Oxystearinsäure anzusehen ist.

Die Bildung einer solchen Säure verlangt aber, dass sich die doppelte Bindung in der Ölsäure am  $\gamma$ -Kohlenstoff befindet, wodurch Saytzeff's Ansicht, dass Ölsäure die Constitution



habe, eine weitere Bestätigung findet.

Der zweiten Oxystearinsäure kommt dann die Formel einer  $\beta$ -Oxysäure zu.

$\beta$ -Oxysäure geht, wie Saytzeff ebenfalls nachgewiesen hat, leicht in ein Anhydrid über, welches durch alkoholische Kalilauge erst bei 150° C. zerlegt wird. Es ist dies das in dem Einwirkungsproduct von Chlorzink auf Ölsäure enthaltene „unverseifbare Anhydrid“.

Diese Oxystearinsäure liefert nach Saytzeff bei der Destillation Ölsäure und die feste Isoölsäure, woraus sich deren Vorkommen in der Kerzenmasse erklärt.

Die in dem nicht destillirten, namentlich in zu hoch erhitztem Producte auftretenden „gesättigten Fettsäuren“ dürften Dicarbonsäuren mit ringförmiger Bindung eines Theiles ihrer Kohlenstoffatome sein, entstanden durch Aneinanderlagerung zweier Molecüle Ölsäure oder Oxystearinsäure. Sie erfordern noch ein eingehendes Studium.