auch verständlich, daß man aus verschiedenen Oelen, wie E. Schmidt und Berendes fanden, Tiglinsäure in sehr wechselnder Ausbeute erhält.

C. Paal und K. Roth¹⁾ konnten durch Reduktion mittels kolloidalem Palladium Krotonöl vollständig von seiner scharfen und giftigen Wirkung befreien. Die ursprüngliche Jodzahl des Oeles: 99,8 war nach beendeter Reaktion auf 0 gesunken. Herr Professor Paal hatte die Güte, nach seiner Methode auch das von mir dargestellte Krotonharz (Präparate verschiedener Darstellung) mit Palladium zu behandeln. Nach hinreichend langer Einwirkung resultierten auch bei diesen Versuchen Produkte, die auf Frösche und Kaninchen nicht mehr giftig wirkten. Die Jodzahl — ursprünglich 77 — war aber nur auf 12,5 gesunken. Die Analyse ergab 70% C (gegen 68,8%) und 9,6% H (gegen 8,7%). Die reduzierte Substanz war amorph, noch optisch aktiv und wurde durch Natriumalkoholat noch rot gefärbt. Genauer sind die Reduktionsprodukte bis jetzt noch nicht untersucht worden.

Aus dem pharmazeutisch-chemischen Universitätsinstitut
in Königsberg.

Zur Vereinfachung der exakten Fettsäure- Bestimmung in Sapo kalinus.

Von Stabsapotheker E. Wende.

(Eingegangen den 27. XI. 1915.)

Zur Gehaltsbestimmung von Schmierseife läßt das Arzneibuch die verdünnte schwefelsaure Seifenlösung mit 50 ccm Benzin ausschütteln und den Verdunstungsrückstand von 25 ccm Fettsäure-Benzinlösung zur Wägung bringen. Das Verfahren ergibt nur Annäherungswerte, da die Volumvermehrung des Benzins durch die Fettsäuren unberücksichtigt bleibt. Der Fehler beläuft sich auf ungefähr 5%. Wie durch A. Müller²⁾ auf Veranlassung von Herrn Professor Rupp gezeigt wurde, läßt sich die Methode dadurch exakt gestalten, daß man die zur Auslösung der Fettsäuren dienende Benzinmenge und den zu verdunstenden aliquoten Teil der Fettsäure-Benzinlösung nicht mißt, sondern wägt.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1909, S. 154.

²⁾ Apotheker-Zeitung 1911, No. 19.

Die Trennung von Benzinlösung und sauerwässriger Flüssigkeit erreicht man sehr bequem dadurch, daß man letztere zum größten Teil wegfließen läßt und den Rest mit einer Messerspitze voll Tragant vergallertet. Die Gallerte reißt alle Trübungsstoffe an sich und scheidet sich äußerst scharf von der Fettsäurelösung, so daß man diese nahezu restlos abgießen kann. Infolgedessen genügt zur Bestimmung auch die Hälfte der vom Arzneibuch vorgeschriebenen Seifen- und Benzinmenge.

Wir haben nun vor einiger Zeit an den im Prinzip ganz ähnlich durchgeführten Bestimmungen des Fettgehaltes von Milch¹⁾, Butter und Käse²⁾ sowie der Hydrastin-Ermittelung in Hydrastis-Fluid-extrakt³⁾ gezeigt, wie sich die Extraktionsmethode noch dahin vereinfachen läßt, daß lediglich eine Wägung von Ausgangssubstanz und Verdunstungsrückstand auszuführen bleibt, Festlegungen des Lösungsmittels und eines aliquoten Lösungsteiles dagegen in Wegfall kommen. Zu diesem Zwecke wird die Auszugslösung möglichst vollständig von der steifen, nicht fließenden Tragantgallerte abgegossen und letztere zwei- bis dreimal mit wenigen Kubikzentimetern des Lösungsmittels nachgespült.

In Anwendung des Verfahrens auf die Gehaltsbestimmung von Schmierseife versetzte ich die Lösung von 2 g Seife in 50 ccm heißem Wasser in einem Arzneiglase mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und ließ die Fettsäuren aufrahmen. Nach dem Erkalten wurde mit ca. 20 g Petroläther durchgeschüttelt, die Arzneiflasche auf den Kopf gestellt, der Kork vorsichtig gelüftet und die sauerwässrige Flüssigkeit bis auf einen kleinen Rest abgelassen. Der verbleibende Flascheninhalt wurde mit 0,5 Tragant kräftig durchgeschüttelt, die Benzinlösung in einen Soxhletkolben abgegossen und die Tragantgallerte dreimal mit je ca. 5 ccm Petroläther nachgespült. Die vereinigten Auszüge wurden wie üblich abgedunstet, die Fettsäurerückstände getrocknet und gewogen.

Drei verschiedene Proben von Schmierseife deren Kontrollanalyse nach dem früher mitgeteilten Verfahren durch Bestimmung des Fettsäurerückstandes in einem aliquoten Extraktionsteile durchgeführt wurde, ergaben folgenden Fettsäuregehalt:

Probe I.	42,6—42,85%,	Kontrollanalyse	42,8—43,2%.
Probe II.	54,2—54,60%,	Kontrollanalyse	54,2—54,9%.
Probe III.	43,0—43,50%,	Kontrollanalyse	43,5%.

¹⁾ E. Rupp u. A. Müller, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel 23, 338.

²⁾ E. Rupp u. K. Kropat, Arch. d. Pharm. 252, 76.

³⁾ E. Rupp u. E. Wende, Apoth.-Ztg. 1914, No. 39.

Die Uebereinstimmung der Resultate nach den beiden Verfahren ist eine gute. Wie man sieht, ist die Schwankungsweite bei dem vereinfachten Arbeitsmodus unter Umständen eine geringere als bei dem früheren. Dies ist insofern leicht erklärlich, als bei der Verarbeitung eines aliquoten Petroläther-Fettsäurelösungssteiles sich während des Abwiegens leicht kleine Verdunstungsverluste einstellen können.

In einigen weiteren Versuchen begnügte ich mich mit einem zweimaligen Nachspülen der Tragantgallerten mit Petroläther. Die Resultate entsprachen dabei teils den obigen teils lagen sie um ein Geringes tiefer. Es ist also an einer dreimaligen Nachspülung festzuhalten.

In der technischen Seifenanalyse wird statt Petroläther zumeist Aether angewandt und die Ausschüttelung in Spezial-Büretten oder Meßzylindern (Sapometer) vorgenommen, welche das Aether-Fettsäurevolumen direkt und exakt abzulesen gestatten. Aether ist das sicherere und billigere Extraktionsmittel, da nur allerbeste Petroläthersorten keine über 80—100° siedende Fraktion enthalten. Die üblichen Handelsbenzine sind wegen ihres sehr beträchtlichen Gehaltes an hochsiedenden Bestandteilen ganz unbrauchbar zur Seifenbestimmung. Während nun das Arzneibuchverfahren unbedingt auf völlige Wasserunlöslichkeit des Fettsäure-Extraktionsmittels also auf Petroläther bzw. Leichtbenzin angewiesen ist, kennt das von mir beschriebene Ausschüttungsverfahren eine solche Beschränkung nicht. Ich stellte daher mit den oben verwendeten Seifenproben Extraktionsversuche an, bei denen ich genau wie beschrieben verfuhr, jedoch statt Petroläther Aether zur Ausschüttelung der Fettsäuren und zur Nachspülung der Tragantgallerte verwendete.

Die Ergebnisse waren:

Seife No.	Fettsäure-Befund	
	mit Aether	mit Petroläther
I	46,20—46,50%	42,60—42,85%
II	61,00—61,50%	54,20—54,60%
III.	45,50—45,85%	43,00—43,50%

Seife II war sehr alt und dunkel rotbraun.

Wie ersichtlich sind die Befunde mit Aether höher. Des weiteren fiel auf, daß die aus der Schwefelsäure-Seifenlösung abgetrennten Fettsäuren sich in Aether klar lösten, während dieselben

durch Petroläther eine gelbschleierige bis braunschleierige Trübung erlitten, welche sich an der Grenze von Wasser und Petroläther absetzte. Eine ähnliche Erscheinung trat ein, wenn die klare ätherische Lösung des Fettsäuregemisches mit Petroläther verdünnt wurde. Dieses enthielt also einen seiner Größe nach aus der zuletzt aufgeführten Versuchsreihe erkenntlichen Prozentsatz von Fettsäuren, welche wohl in Äther nicht aber in Petroläther löslich sind.

Eine Durchsicht der Spezialliteratur lehrt, daß diese noch keineswegs allgemeiner bekannte Erscheinung auf einen Gehalt an Glyceriden oxydierter Fettsäuren, kürzer aber unpräziserweise auch Oxyfettsäuren genannt, zurückzuführen ist. W. Fahrion teilt hierüber in der Seifensieder-Zeitung¹⁾ mit, daß in halbtrocknenden und trocknenden Ölen an der Luft oder noch rascher beim Einblasen von warmer Luft unter Erhöhung der Konsistenz und Erniedrigung der Jodzahl aus den ungesättigten Fettsäuren mit mehr als einer Doppelbindung also aus Linol-, Linolen- und besonders Clupanodonsäure sogenannte „Oxysäuren“ gebildet werden, welche in Petroläther unlöslich sind, und deren Menge einen direkten Maßstab für den Grad der stattgehabten Oxydation bildet. Diese Oxysäuren, welche konstitutionell verschieden sind von den Oxyfettsäuren des Typus der Rizinolsäure, $C_{17}H_{32}(OH)COOH$, sind amorph und wesentlich dunkler als die ursprünglichen Fettsäuren. Ihre Konsistenz wechselt von sirupartig bis klebrig-harzig und pulverförmig.

In Mengen von 0,1—0,2% sollen derartige oxydierte Fettsäuren in allen Fetten vorhanden sein, spielen aber naturgemäß in diesen geringen Mengen praktisch keine Rolle. Dagegen kann ihr Gehalt in Abfallfetten, deren Verwendung ausschließlich auf dem Gebiete der Seifenfabrikation liegt, wesentlich höher steigen.

Die Natronsalze solcher Oxysäuren sind durch Kochsalz unaussalzbar. Infolgedessen bleiben sie bei der Herstellung von Kernseifen aus Neutralfetten in der Unterlauge. Dagegen gehen bei der „Karbonatverseifung“ die Oxysäuren in die Kernseifen über, und in den Leim- und Schmierseifen sind sie natürlich auch enthalten.

Fahrion hat aus „geblasenem Leinöl“ die Fettsäuren und die Oxysäuren abgeschieden. Er behielt an petrolätherlöslichen Fettsäuren 80%, an ätherlöslichen oxydierten Fettsäuren 14%. Erstere waren hellfarbig und kristallin, letztere dunkelrot und harzig-weich.

Man wird hiernach die Dunkelfarbigkeit von Schmierseifen z. T. auf den Gehalt an Glyceriden oxydierter Fettsäuren zurückzuführen haben, wobei noch anzufügen wäre, daß das Kolophonium

¹⁾ Jahrgang 1914, No. 43.

sich bei der Autoxydation ebenso verhält, wie die ungesättigten Fettsäuren, indem es gleichfalls petrolätherunlösliche Oxysäuren liefert.

Je nach Anwendung von Aether oder Petroläther als Extraktionsmittel läßt sich die von mir beschriebene Bestimmungsmethode also den technischen Sapometer-Verfahren oder dem Arzneibuchprinzip anpassen. Im ersteren Fall werden die oxydierten Fettsäuren mitbestimmt, im letzteren scheiden sie aus. Man wird sich dessen bei Schiedsanalysen unter Umständen zu erinnern haben.

Das Arzneibuch dürfte wohl lediglich aus Gründen des Erfordernisses eines möglichst wasserunlöslichen Ausschüttelungsmittels für das eingeschlagene Bestimmungsverfahren Petroläther bzw. Benzin gewählt haben. Wie man sieht, hat es sich damit nun aber gleichzeitig auf die Nichtbestimmung oxydierter Fettsäuren festgelegt. Mit Beibehaltung dieses Gesichtspunktes ergibt sich somit in Zusammenfassung folgende Modifikation der

Fettsäure-Bestimmung in Schmierseifen.

2 g einer gut gemischten Durchschnittsprobe werden auf einem Stückchen Pergamentpapier abgewogen und nach dem Zusammenrollen desselben in eine 100 g-Arzneiflasche gebracht. Darauf werden ca. 50 g heißes Wasser hinzugegeben und die Lösung der Seife durch gelindes Schwenken bewirkt. Hierauf wird mit 10 g verdünnter Schwefelsäure angesäuert, und solange im Wasserbade erhitzt, bis die Fettsäuren sich klar abgeschieden haben. Zur völlig erkalteten Flüssigkeit gibt man ca. 20 g Benzin D. A.-B. (Petroläther), verschließt das Glas und bewegt es bis die Fettsäuren im Benzin gelöst sind. Darauf wird die Flasche auf den Korken gestellt und durch vorsichtiges Lüften desselben die wässrige Flüssigkeit bis auf etwa 2 g aus der Flasche entfernt. Zum verbleibenden Flascheninhalt wird 0,5 Tragantpulver gegeben und durch etwa zwanzig kräftige Schüttelschläge die Fettsäurelösung von der entstandenen Gallerte abgeschieden. Die klare Fettsäure-Benzinlösung wird darauf in ein gewogenes Soxhletkölbehen abgegossen und die Gallerte unter Umschwenken dreimal mit je 5 ccm Benzin nachgespült. Die vereinigten Auszüge werden auf bedecktem Wasserbade eingedunstet, und bei ca. 80° bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet. Das Gewicht des Rückstandes muß mindestens 0,8 g betragen, was einem Mindestgehalt von 40% Fettsäuren entspricht.