Für die Titerstellung der Lösung von unterchlorigsaurem Natron werden 10 cc der Acetonlösung (1), entsprechend 0,1 g Aceton, in ein Becherglas von circa 50 cc Inhalt gebracht, man fügt 20 cc der alkalischen Jodkaliumlösung (3) hinzu und lässt aus einer Bürette unter stetem Umrühren tropfenweise 8—10 cc der Hypochloritlösung (4) zufließen. Erzeugen die einfallenden Tropfen nur noch eine schwache Trübung durch ausgeschiedenes Jodoform, so geht man um je 0,1 cc vor, bis ein Tropfen der Lösung mit einem Tropfen der Stärkelösung (5) auf einem Porzellanteller zusammengebracht eine blaue Färbung erzeugt.

Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter entspricht alsdann 0,1 g Aceton. Bei der Analyse von Acetonlösungen sucht man möglichst dieselben Concentrationen inne zu halten und macht zweckmässig zunächst einen Vorversuch.

Da die Hypochloritlösung nicht sehr beständig ist, so ist der Titer derselben häufig zu controliren.

Hinsichtlich des Einflusses, welchen gleichzeitig vorhandener Aethylalkohol auf die Genauigkeit der Bestimmung ausübt, konnte Squibb die Angaben von Robineau und Rollin bestätigen, dass nämlich der Alkohol die Bestimmung nicht beeinträchtigt.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Ueber die Verseifung der Fette und Wachsorten und über die Analyse des Wollfettes. A. Smetham¹⁾ zeigt, dass die Verseifung der Fette bei der Bestimmung der Verseifungszahl nach Koettstorfer wesentlich beschleunigt wird, wenn man dem betreffenden Fett vor der Zugabe der alkoholischen Kalilauge Aether hinzufügt. Er fand es am besten, 3 g Fett und 20 cc Aether anzuwenden. Nimmt man 40 cc Aether, so erfolgt bei Rindstalg schon beim Stehen über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur vollständige Verseifung.

¹⁾ The Analyst 18, 193.

Ein — wie es scheint — sehr vortheilhaftes Verfahren der kalten Verseifung bei der Fettanalyse beschreibt R. Henriques¹⁾. 3–4 g des zu untersuchenden Fettes werden in einem Kolben mit 25 cc Petroläther übergossen; nachdem Lösung eingetreten ist, fügt man 25 cc alkoholische Normal-Natronlauge²⁾ zu. Man lässt dann über Nacht stehen. Nach dieser Zeit ist vollständige Verseifung erfolgt. Die weitere Verarbeitung ist dann die gewöhnliche: Zurücktitriren des Alkaliüberschusses mit wässriger $\frac{1}{2}$ normaler Salzsäure unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator.

Nach Vollendung der kalten Verseifung findet sich bei vielen Fetten ein Theil der gebildeten Natronseifen ausgeschieden und der Gefässinhalt gelatinös erstarrt. Bei flüssigen Oelen ist die Masse wenig consistent und wird von der $\frac{1}{2}$ normalen Salzsäure leicht angegriffen und verflüssigt. Bei festen Fetten dagegen ist der Seifenkuchen bisweilen so fest, dass die Säure ihn nur schwierig durchdringen kann, so dass die Arbeit des Zurücktitrirens erschwert wird. In diesem Falle wärmt man den Kolben auf dem Wasserbad leicht an, nöthigenfalls unter Hinzufügung von mehr Alkohol, womit die Schwierigkeit behoben ist.

Das Verfahren eignet sich auch vorzüglich zur Untersuchung schwer verseifbarer Fette, wie der Thrane und des Bienenwaxes. Thrane geben bei der üblichen warmen Verseifung so stark gefärbte Laugen, dass sich die Titration selbst bei Verdünnung mit erheblichen Mengen Alkohol nur sehr schwer zu Ende führen lässt. Die kalt verseifte Masse bleibt erheblich heller und der Farbenumschlag ist viel schärfer. Auch Cottonöl und Rindermargarin geben bei der kalten Verseifung wesentlich hellere Laugen als bei der warmen. Bei Ricinusöl gelingt die vollständige Verseifung auf dem beschriebenen kalten Wege sogar viel sicherer als auf dem warmen.

Alle mitgetheilten Beleganalysen stimmen mit den nach der üblichen Weise ermittelten Verseifungszahlen gut überein. Der Verfasser hat seine Versuche nicht nur auf Glyceride beschränkt, sondern auch die kalte Verseifung der Aethylester vieler fetter und aromatischer Säuren, sowie auch diejenige des Essigsäureamylesters näher untersucht. Einen

¹⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1895, S. 721; 1896, S. 221 u. 423; 1897, S. 366 u. 398.

²⁾ Dieselbe muss durch Auflösen von Aetznatron in 96 procentigem Alkohol dargestellt werden. Nimmt man schwächeren Alkohol, so ist die Lauge mit der petrolätherischen Fettlösung nicht mehr klar mischbar.

vollständigen Widerstand setzte nur der Salicylsäureäthylester der kalten Verseifung entgegen, ebenso verhielt sich Salol (Salicylsäurephenylester).

Abgesehen von diesen beiden Ausnahmen liessen sich alle untersuchten Ester unter den beschriebenen Versuchsbedingungen in der Kälte vollständig verseifen¹⁾, ja die Verseifung war in vielen Fällen selbst dann eine vollständige oder fast vollständige, wenn die Natronlauge nicht im Ueberschuss, sondern nur in der eben ausreichenden Menge zugesetzt wurde. Im Gegensatz hierzu bedürfen die Essigsäureester aromatischer Alkohole, insbesondere des Phenols, der drei Kresole und des α -Naphtols, eines bedeutenden Ueberschusses an alkoholischem Natron, um in der Kälte vollständig verseift zu werden.

Eine kleine Modification verlangt das Verfahren für die Wachsorten. Da diese in kaltem Petroläther nur spärlich löslich sind, so verfährt man hier so, dass man 3 g Substanz in 25 cc Petroleumbenzin von höherem Siedepunkte (100—150° C.) in der Wärme löst. Man titrirt dann sofort mit alkoholischer $\frac{1}{2}$ Normal-Natronlauge und Phenolphthaleïn bis zur bleibenden Rothfärbung und erfährt so die Säurezahl. Dann setzt man, nachdem man zur Wiederauflösung ausgeschiedener Substanzen nöthigenfalls nochmals erwärmt hat, 25 cc alkoholischer Normal-Natronlauge zu, lässt 24 Stunden²⁾ in der Kälte stehen und bestimmt in der oben beschriebenen Weise den zur Verseifung verbrauchten Theil des Alkalis und damit die Esterzahl.

Bei dem gewöhnlichen Verfahren sind Mischungen von Bienenwachs und Ceresin besonders schwer verseifbar. Bei der neuen Methode zeigen sich nach Henriques keine derartigen Schwierigkeiten, was darauf zurückgeführt wird, dass die Substanz der Einwirkung des Alkalis in gelöstem Zustande unterworfen wird, während bei der warmen Verseifung das in Alkohol unlösliche Ceresin das Wachs leicht umhüllt und die Spaltung desselben hindert.

K. Dieterich³⁾ hat die Anwendbarkeit der Methode auf die Untersuchung des Bienenwachses sehr eingehend studirt. Er ist hierbei

¹⁾ C. Schmitt hat bereits früher, diese Zeitschrift **35**, 381 (1896), dargestellt, dass Fettsäureester bei 24 stündigem Stehen mit Kalilauge in der Kälte quantitativ verseift werden.

²⁾ Henriques schreibt das l. c. ausdrücklich vor, mit der Motivirung, dass ein Stehen über Nacht, wie in den übrigen Fällen, bei Wachs nicht ausreichend sei. Neuerdings, Zeitschrift f. öffentl. Chemie **4**, 416 (1898), reducirt er jedoch die Einwirkungsdauer bei Wachs gleichfalls auf 12 Stunden.

³⁾ Helfenberger Annalen 1897, S. 218.

zu dem Resultat gelangt, dass die Zahlen der kalten Verseifung etwas tiefer liegen, als die der heissen. Der Unterschied beträgt im Durchschnitt für die Säurezahl 0,7 Einheiten, für die Esterzahl 6 Einheiten. Doch erreichten die Differenzen bei der Esterzahl nicht selten 8 bis 10 und mehr Einheiten und stiegen in zwei Fällen ¹⁾ auf 23 Einheiten. Es lassen sich trotzdem nach Dieterich mit Ausnahme des Ceresins, »wo die kalte Verseifung viel zu niedrige Zahlen und keine abnorme Verhältnisszahl ergab«, mit Hülfe der kalten Methode ebenso wie mit der heissen die üblichen Verfälschungen des Waxes erkennen. Ich kann die Berechtigung, dem Ceresin eine solche Ausnahmestellung zuzuschreiben, auf Grund des mitgetheilten Analysenmaterials nicht anerkennen. Dieterich veröffentlicht nur die beiden folgenden Versuche mit Ceresin:

	Rohes Wachs + 10 % Ceresin				Rohes Wachs + 20 % Ceresin			
	heiss		kalt		heiss		kalt	
Säurezahl	17,56	18,02	18,02	18,02	16,17	16,40	16,17	16,17
Esterzahl	69,53	69,30	64,40	64,40	56,93	59,27	56,93	56,93
Verseifungszahl . . .	87,09	87,32	82,42	82,42	73,10	75,67	73,10	73,10
Verhältnisszahl . . .	3,96	3,85	3,57	3,57	3,52	3,61	3,52	3,52

In diesen Zahlen vermag ich nichts zu erblicken, was zu Ungunsten der kalten Methode im Gegensatz zur heissen spräche. Die Verhältnisszahl zwischen Säurezahl und Esterzahl muss unverändert geblieben sein, wenn es sich — wie hier — um Zusatz von Kohlenwasserstoffen handelt. Dieterich hat für seine Versuche bei der kalten Verseifung das Petroleumbenzin des deutschen Arzneibuches (Siedepunkt 55—75°) als Lösungsmittel benutzt. Die Verwendung von so niedrig siedendem gegenüber hoch siedendem Benzin soll nach ihm keinen Unterschied bedingen, da mit beiden Benzinen. — was die Hauptbedingung sei — völlige Lösung eintritt.

G. Buchner ²⁾ empfiehlt die kalte Verseifung für die Untersuchung von Bienenwachs und weist nochmals eindringlich darauf hin, in diesem

¹⁾ a. a. O. S. 232, No. 50 u. 51.

²⁾ Zeitschrift f. öffentliche Chemie 3, 570 (1897).

Falle als Lösungsmittel Petroleumbenzin vom Siedepunkt 100—150° zu benutzen. Er glaubt die Ergebnisse Dieterichs durch die Verwendung niedrig siedenden Petroleumbenzins erklären zu können. Die kalte Verseifung lieferte jedoch auch ihm bei Bienenwachs etwas niedrigere Esterzahlen, dagegen etwas höhere Säurezahlen, als die heisse; die Unterschiede sind jedoch unbedeutend.

A. Beythien¹⁾ verseift Bienenwachs durch halbstündiges Kochen am Rückflusskühler mit Natriumalkoholat, nachdem er es zuvor in hoch siedendem Petroleumbenzin aufgelöst hat. R. Henriques²⁾ weist mit Recht darauf hin, dass die Vortheile dieser Arbeitsweise weniger in der Anwendung des Alkoholats, als in der des Lösungsmittels liegen.

Henriques hatte zu Beginn seiner Arbeiten die kalte Verseifung auch für eine geeignete Methode zur Bestimmung der Verseifungszahl des Wollfettes gehalten, gelangte jedoch später in dieser Beziehung zu einem anderen Resultat. Seine darauf sich beziehenden Untersuchungen stehen einer Reihe von Arbeiten anderer Autoren nahe, und ich bespreche sie daher im Zusammenhange mit diesen.

Die Verseifung des Wollfettes unter den meist üblichen Versuchsbedingungen ist bereits seit lange für eine unvollständige gehalten worden und es waren schon E. Schulze³⁾, sowie Helbing und Passmore⁴⁾ zur Verseifung unter Druck übergegangen. Sie erhitzten das Fett mit alkoholischem Kali in verschlossenen Steingutkrügen 20 Stunden, beziehungsweise in Glasflaschen 2 Stunden lang auf 100° C. Gegen diese Verfahren ist einzuwenden, dass sie sich wegen der Angreifbarkeit des Gefässmaterials durch das Alkali nicht zu quantitativen Bestimmungen eignen. Es hat auch Schulze fern gelegen, seine Methode in diesem Sinne auszunutzen.

Das nähere Studium dieser Verhältnisse wurde von W. Herbig⁵⁾ aufgenommen. Er zeigte, dass sich die Verseifung des Wollfettes sowohl unter gewöhnlichem als auch unter erhöhtem Druck so leiten lässt, dass übereinstimmende Ergebnisse erhalten werden, dass aber die unter erhöhtem Druck gewonnenen Verseifungszahlen höher sind als

1) Pharm. Centralhalle **38**, 850 (1897).

2) Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie **5**, 16 (1898).

3) Journal f. praktische Chemie [N. F.] **7**, 166 (1873).

4) Vergl. diese Zeitschrift **32**, 115 (1893).

5) Dingler's polytechnisches Journal **292**, 42 u. 66 (1894).

die unter gewöhnlichem Druck erhaltenen. Die Verseifung unter gewöhnlichem Druck ist so auszuführen, dass 1 bis 2 g Wollfett mit 25 cc alkoholischer $\frac{1}{2}$ normaler Kalilauge auf freiem Feuer eine Stunde am Rückflusskühler gekocht werden. Das Verseifungsproduct wird mit neutralisirtem Alkohol in ein Becherglas gespült und mit $\frac{1}{2}$ normaler Salzsäure zurücktitirt, unter Zugabe von 1 cc 0,1 procentiger Phenolphthaleinlösung als Indicator. Eine Ausdehnung der Erhitzungsdauer von 1 Stunde auf 4 Stunden beeinflusst das Resultat nicht wesentlich. Dagegen gibt die übliche Arbeitsweise ($\frac{1}{2}$ stündiges Erwärmen im Wasserbade) erheblich niedrigere Resultate; es bedurfte eines zweistündigen Erhitzens, um im Wasserbade (am Rückflusskühler) dieselben Werthe zu erreichen, die bei 1 stündiger Erhitzung auf freiem Feuer erhalten wurden.

Die Verseifung unter erhöhtem Druck erfolgte in Kupferrohren. Die zur Verwendung kommenden Rohre waren aus starkem Kupfer aus einem Stück getrieben, ausgedreht und inwendig spiegelglatt polirt. Der Verschluss der Rohre wurde hergestellt durch eine Rothgussmutter, welche eine Bleidichtung auf die obere, glatt geschliffene Ringfläche des Rohres presste. Die lichte Weite und die Höhe der Rohre waren so beschaffen, dass man bequem das Innere der Rohre beobachten konnte, ausserdem aber die Möglichkeit gegeben war, die alkoholische Seifenlösung umzuschütteln, ohne dass die abdichtende Bleipatte benetzt wurde. Die Rohre wurden mit 1 bis 2 g Fett und mit 25 cc doppelt normaler alkoholischer Kalilauge beschickt und im Oelbade eine Stunde bei 105 bis 110° C. erhitzt. In das Oelbad wurde immer ein Rohr mit eingelegt, das nur mit Kalilauge beschickt und zum blinden Versuch, also zur Titerstellung der Kalilauge, benutzt wurde¹⁾. Nach Beendigung des Versuchs wurde die zu einer Gallerte erstarrte Seifenlösung im siedenden Wasserbade vorsichtig wieder verflüssigt und in ein Becherglas übergeführt. Die letzten Reste wurden mit siedend heissem, neutralisirtem, mit Phenolphthalein versetztem Alkohol nachgespült. Die tief braunschwarze Lösung wurde nun mit Alkohol so weit verdünnt, dass man den Umschlag bei dem nun folgenden

¹⁾ Es ist das nöthig, weil die alkoholische Kalilauge das Kupfer angreift. W. Schmitz-Dumont (Dingler's polytechn. Journ. **296**, 234 (1895) hat deshalb vorgeschlagen, die Innenseite des Kupferrohres, sowie die Bleidichtung und die Verschlussmutter zu versilbern.

Titrieren (mit Normal-Salzsäure) deutlich erkennen konnte. Gewöhnlich betrug die gesammte Flüssigkeit 200 bis 250 cc.

Von wesentlicher Bedeutung für das Gelingen der Verseifung unter Druck ist ein öfteres Durchschütteln des Reaktionsgemisches, damit nicht Fett unangegriffen bleibt.

Die vorgeschriebene Einwirkungsdauer ist völlig ausreichend; 10—20stündige Erhitzung liefert keine anderen Ergebnisse als einständige. Herbig nimmt aus diesem Grunde an, dass unter den angegebenen Versuchsbedingungen bei Wollfett die Grenze der Verseifbarkeit erreicht wird. Die Anwendung dünnerer Kalilauge als doppelt-normale ist unzulässig; $\frac{1}{2}$ normale gibt selbst bei 10stündiger Einwirkung meistens zu niedrige Resultate.

Herbig hat auch das Verfahren der Verseifung mit Natriumalkoholat ¹⁾ mit seinen beiden Verseifungsmethoden verglichen. Wollfett lieferte in alkoholischer Suspension mit Natriumalkoholat wesentlich niedrigere Verseifungszahlen als bei der Druckverseifung, lässt sich also auf diese Weise mit Natriumalkoholat nicht vollständig verseifen. Auch in ätherischer Lösung zeigte sich im Allgemeinen dasselbe; nur eine Probe, die sich auch sonst als relativ leicht verseifbar erwies, gab so die gleichen Ergebnisse wie bei der Druckverseifung. Bestimmte Beziehungen zwischen der Verseifungszahl nach Kossel-Obermüller und der am Rückflusskühler auf freiem Feuer bestimmten lassen sich nicht erkennen.

Zur genaueren Feststellung der chemischen Zusammensetzung des Wollfettes bestimmt W. Herbig ²⁾ auch noch den Gehalt desselben an »unverseifbaren Substanzen«, das heisst an solchen Verbindungen, die in dem ursprünglichen Fett in Esterbindung mit den Fettsäuren vereinigt sind und welche durch den Verseifungsprocess als Alkohole in Freiheit gesetzt werden. Es sind das, wie bekannt, in der Hauptsache Cholesterin und Isocholesterin. Zu ihnen gesellen sich unter Umständen noch esterartige Verbindungen, die bei dem benutzten Verseifungsverfahren unverseift blieben.

Die in der Fettanalyse für derartige Bestimmungen meist üblichen Methoden ³⁾, welche in der Hauptsache auf einem Ausschütteln der

¹⁾ Vergl. Kossel, Obermüller und Krüger, diese Zeitschrift **31**, 91 u. 572 (1892).

²⁾ Dingler's polytechnisches Journal **297**, 135 u. 160 (1895).

³⁾ Vergl. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette. 3. Aufl., S. 193.

Lösung des verseiften Fettes mit Petroläther beruhen, verwirft der Verfasser. Sie bergen sämtlich zwei Fehlerquellen: die leichte Bildung von Emulsionen und die Schwierigkeit, die letzten Reste von Seife aus dem Petroläther auszuwaschen¹⁾.

Der Verfasser versuchte behufs Gewinnung besserer Resultate zunächst die Fettsäuren der Seifen als Metallsalze auszufällen, dieselben abzufiltriren und aus dem Niederschlage, in welchen die Cholesterine etc. gleichfalls unlöslich eingehen, die letzteren mit Aether oder Petroläther zu extrahiren. Das Verfahren eignet sich jedoch gleichfalls nicht für genaue Bestimmungen, weil nach dem Verfasser die Kupfer-, Zink-, Cadmium-, Aluminium-, Baryum-, Strontium-, Calcium- und Magnesiumsalze der im Wollfett enthaltenen Säuren in den genannten Lösungsmitteln nicht völlig unlöslich sind. Dagegen führte eine andere Methode zum Ziel, welche dem deutschen Reichs-Patent No. 38 444 nachgebildet ist und auf der Extraction der Kalksalze mit Aceton beruht. Die Ausführungsweise ist die folgende:

1 bis 2,5 g Wollfett werden in der oben beschriebenen Weise am Rückflusskühler verseift. Danach wird der Ueberschuss an Aetzkali genau mit Säure zurückgemessen und die so erhaltene Lösung mit neutralisirtem Alkohol in ein Becherglas gespült. Der Alkohol wird dann verjagt und die entgeistete Lösung mit 50 cc Wasser zum Sieden erhitzt. Bleibt die Lösung trübe, so setzt man vorsichtig so viel Alkohol zu, dass eben eine klare Lösung entsteht. Die Lösung wird genau auf 70 bis 75° C. erhitzt, alsdann mit einer aus der Verseifungszahl zu berechnenden Menge Chlorcalcium in geringem Ueberschuss in der Weise versetzt, dass man die ungefähr 50° warme Lösung in dünnem Strahl unter lebhaftem Rühren in die Seifenlösung einfließen

1) Auf eine weitere Schattenseite der Petroläthermethoden hat J. Lewkowsch, Journal of the society of chemical industry **15**, No. 1 (1896), aufmerksam gemacht. Bei der Bestimmung des Unverseifbaren im Haifischleberthran, sowie in manchen Walfischthranen nahm der Petroläther ganz ungewöhnlich grosse Mengen Seife auf, von denen er nur durch gründliches Waschen mit 50procentigem Alkohol befreit werden konnte. Die so erhaltenen Resultate waren jedoch um mehrere Procente niedriger als diejenigen, die erhalten wurden, wenn man das Unverseifbare mit Aethyläther ausschüttelte. Es rührt dies daher, dass das Unverseifbare in den betreffenden Fällen zum Theil aus Cetylalkohol bestand, der in Petroläther nur schwer löslich ist. Hieraus ergibt sich die Nothwendigkeit, sich bei der Untersuchung von Fischthranen des Aethyläthers zu bedienen.

lässt. Man rührt kurze Zeit gut durch, verdünnt dann die Lösung mit der doppelten Menge Wasser, welchem man einige Cubikcentimeter alkoholische Lauge zugesetzt hat, und lässt erkalten. Die Kalksalze setzen sich, sobald die Fällung normal verläuft, in Form eines gelblich-weißen, feinkörnigen Niederschlags schnell ab. Die gesammte Flüssigkeit beträgt etwa 250 cc. Man decantirt durch ein genügend grosses Filter und wäscht unter Decantation mit sehr verdünntem kalten Alkohol (1:20) so lange nach, bis die Waschflüssigkeit mit Silberlösung nur noch opalisirt. Das Auswaschen ist in $1\frac{1}{2}$ Stunden beendet. Der Niederschlag wird schliesslich auf das Filter gebracht, dieses auf einer dicken Fliesspapier-Unterlage ausgebreitet und im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Trocknung ist nach 48 Stunden beendet und der Niederschlag wird mit dem Filter im Soxhlet-Extractor 6 Stunden lang mit reinem, wasserfreiem, frisch destillirtem Aceton extrahirt. Nach beendigter Extraction wird das Aceton bei Wasserbadtemperatur möglichst vollständig vertrieben. Man löst dann das Extract in frisch destillirtem, reinem wasser- und säurefreiem Aether, giesst die Aetherlösung in eine Platinschale, verdunstet den Aether, trocknet den Rückstand unter zeitweiligem Umschwenken 1 Stunde bei 105° C., lässt im Exsiccator erkalten und wiegt alsbald. Das Extract ist hygroskopisch. Bei richtiger Ausführung des Verfahrens muss es vollständig neutrale Reaction zeigen¹⁾.

Bei der Fällung müssen die vorgeschriebenen Versuchsbedingungen mit grosser Sorgfalt inne gehalten werden. Insbesondere gilt das für die angegebenen Alkoholstärken. Werden die Flüssigkeiten reicher an Alkohol, so geht Cholesterin in merklicher Menge in Lösung, statt beim Niederschlag zu bleiben, und entzieht sich so theilweise der späteren Extraction mit Aceton. Verwendet man aber weniger Alkohol als die Vorschrift angibt, so tritt Dissociation der Kalksalze ein und die auf diese Weise theilweise in Freiheit gesetzten Fettsäuren werden vom Aceton mit gelöst. Man erkennt diesen Fehler an einer sauren Reaction des Acetonextractes.

Mit Hülfe der eben beschriebenen Methoden will Herbig in folgender Weise ein Bild von der Zusammensetzung des Wollfettes gewinnen. Er bestimmt in einer Portion in üblicher Weise die Säure-

¹⁾ Herbig hat später, Dingler's polytechn. Journal **301**, 114 (1896), die Meinung ausgesprochen, dass dieses Verfahren sich auch zur Bestimmung des Unverseifbaren in anderen Fetten als Wollfett eignen würde.

zahl in ätherischer Lösung, verjagt den Aether, fällt in der beschriebenen Weise mit Chlorcalcium und extrahirt mit Aceton. Dieses Aceton-extract (I) muss die gebundenen Fettsäuren und die mit denselben zu Estern verbundenen Alkohole enthalten. Er bestimmt ferner das Aceton-extract des am Rückflusskühler verseiften Fettes (II), sowie dasjenige des unter Druck verseiften Fettes (III)¹⁾. Hieraus ergibt sich:

100 — I = freie Fettsäuren.

I — II = in leicht verseifbarer Form gebundene Fettsäure-Reste.

II — III = in schwer verseifbarer Form gebundene Fettsäure-Reste.

III = Alkohole (Cholesterine).

Die Säurezahl und die beiden Verseifungszahlen werden weiter in Beziehung gesetzt zu den in dieser Weise berechneten Procentgehalten der drei Fettsäuregruppen, und man kann so die durchschnittlichen Säurezahlen (beziehungsweise Moleculargewichte) dieser drei Gruppen ermitteln.

Die vorstehende Deutung der Analysenresultate, ebenso wie die Druckverseifung überhaupt, ist von J. Lifschütz²⁾ für fehlerhaft erklärt worden. Die Erhöhung der Verseifungszahl beim Verseifen unter Druck gegenüber der Verseifung am Rückflusskühler soll nach Lifschütz nicht auf eine Spaltung von schwer verseifbaren Estern, sondern auf eine Zerstörung der hochmolecularen Fettsäuren zurückzuführen sein. Lifschütz nimmt an, dass je ein grosses Fettsäuremolecül in mehrere Säuremoleküle kleineren Moleculargewichtes zerfällt³⁾, was natürlich einen höheren Kaliverbrauch bedingen müsste. Eine andere Fehlerquelle der Druckverseifung soll darin liegen, dass die Kupferröhren durch das alkoholische Kali angegriffen werden, wodurch ein ganz bedeutender

¹⁾ Bei dieser letzten Bestimmung geht fettsaures Kupfer (von der Einwirkung des Kalis auf die Kupferröhren herrührend) in das Acetonextract ein. Man soll deshalb den Aschengehalt des Acetonextractes auf stearinsäures Kupfer umrechnen und in Abzug bringen.

²⁾ Pharm. Zeitung **40**, 643 u. 693 (1895).

³⁾ Solche Spaltungen sind in der That von Fr. Varrentrapp, Liebig's Annalen der Chemie **35**, 209 (1840), von S. Marasse, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **2**, 359 (1869), und von M. Bodenstein, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **27**, 3397 (1894), beim Schmelzen von Oelsäure, Elaïdinsäure, Stearolsäure und Behenolsäure mit Kali beobachtet worden.

Titerrückgang bedingt wird. Je nachdem man die Ungunst dieser Bedingungen steigere, je höhere Concentrationen der Lauge und je höhere Drucke (beziehungsweise Temperaturen) man beim Verseifen wähle, um so höhere scheinbare Verseifungszahlen müsse man erhalten. Lifschütz gibt die folgenden Ergebnisse seiner Versuche über die dreistündige¹⁾ Einwirkung von alkoholischem Kali auf Wollfett im geschlossenen Kupferrohr.

Concentration der Kalilauge	Temperatur Grade C.	Verseifungs- zahl
doppelt normal	105—106	86,5
dreifach normal	105	97,1
desgleichen	106	126,9
halb normal	108—110	155,8
normal	108—110	178,7
ein und einhalb normal	110	231,4
doppelt normal	108—110	241,2
zwei und einhalb normal . . .	108—110	245,9
desgleichen	110	251,1
dreifach normal	110	256,1

Noch viel auffallender sind andere Resultate von Lifschütz. Technische Oelsäure von circa 93 % Oelsäuregehalt ergab bei gewöhnlicher Temperatur eine Säurezahl von 185,1. Beim einstündigen Erhitzen mit $\frac{1}{2}$ Normal-Alkali stieg diese Zahl auf 204,6; beim Verseifen unter Druck mit Doppelt-Normal-Kali wurde 252,2 gefunden. Cholesterin — ein Alkohol — soll bei der Druckverseifung eine scheinbare Verseifungszahl von 100 ergeben haben.

Diese Einwände sind weder von W. Herbig²⁾, noch von E. von Cochenhausen³⁾ als berechtigt anerkannt worden. Was die Einwirkung der Lauge auf die Kupferröhren betrifft, so ist dieser Fehler durch die erwähnte Anstellung eines blinden Versuchs nahezu compensirt. Uebrigens ist die Kalizerstörung nur gering, wenn man — wie die genannten Autoren — wasserhelle alkoholische Kalilauge benutzt; sie wird jedoch grösser, je dunkler die Laugen vor der Einschliessung in das Rohr gefärbt waren, wie folgende Versuchsergebnisse zeigen.

¹⁾ Vergl. J. Lifschütz. Dingler's polyt. Journ. **300**, 191 (1896).

²⁾ Dingler's polyt. Journ. **298**, 118 (1895).

³⁾ Dingler's polyt. Journ. **299**, 233 u. 256 (1896).

Farbe der Lauge	Angewendetes	Verbrauchtes
	KOH	KOH
	<i>g</i>	<i>g</i>
Farblos	3,38785	0,0058
Schwach gelblich . .	3,38655	0,0087
Gelb	3,26605	0,0174
Dunkelgelb	3,24860	0,0209

Eine Zerstörung der Fette in Folge einer Verseifung unter Druck konnte von den Verfassern in dem Umfang, wie sie Lifschütz beobachtet hat, gleichfalls nicht aufgefunden werden. Möglichst reine Oelsäure gab nach Cochenhausen bei der Behandlung mit alkoholischem Kali in der Wärme nur eine um 4,5 bis 6,1 Einheiten höhere Säurezahl als bei der Titration in der Kälte. Diese Erhöhung ist immer dieselbe, gleichgültig ob der Kaliüberschuss nur Spuren oder 100 % betrug, ob eine Stunde am Rückflusskühler gekocht oder zwei Stunden im Kupferrohr auf 112° erhitzt wurde. Sie ist höchst wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Oelsäure geringe Mengen Starolakton enthielt. Beim Behandeln mit überschüssigem Alkali in der Wärme wird die Laktonbindung gelöst und die restituierte Carboxylgruppe (und vielleicht auch die Hydroxylgruppe) abgesättigt. Lifschütz's Versuche mit der Oelsäure sind (soweit sie sich auf die gewöhnliche Verseifung beziehen) so zu erklären, dass die von ihm benutzte unreine Säure noch verseifbare Substanzen enthielt. Auch die Behandlung von Cholesterin unter Druck gab wesentlich niedrigere Werthe als der von Lifschütz angegebene.

Herbig fand zunächst bei drei Versuchen Druckverseifungszahlen von 4,64 bis 8,30; später¹⁾ hat er in 6 Versuchen 1,45 bis 3,6 gefunden und aus den «verseiften» Flüssigkeiten nach dem Aceton-Extraktionsverfahren 99,5 bis 100,31 % des angewandten Cholesterins in schmelzpunktreinem Zustande wieder gewinnen können. Ferner hat Herbig reinen Palmitinsäurecholesterinester und reinen Cerotinsäurecholesterinester synthetisch dargestellt und gezeigt, dass diese Verbindungen hochmolecularer Fettsäuren mit hochmolecularen Alkoholen beim Verseifen unter Druck die theoretische

¹⁾ Zeitschrift f. öffentliche Chemie 4, 234 (1898).

Verseifungszahl liefern. Eine namhafte Zerstörung der Substanz durch die Druckverseifung ist also in keinem Falle nachzuweisen. Sie ist auch beim Wollfett unwahrscheinlich, weil — wie bereits angegeben — bei einstündiger und bei zwanzigstündiger Einwirkung der Lauge unter Druck dieselben Verseifungszahlen erhalten wurden.

E. von Cochenhausen¹⁾ studirte auch die Anwendbarkeit von Henriques kalter Verseifung auf die Analyse schwer verseifbarer Fette, speciell des Wollfettes und des chinesischen Insecten-Wachses²⁾. Er erhielt wesentlich niedrigere Verseifungszahlen als bei der Verseifung in der Wärme.

Diese letzteren Resultate erklären sich nach R. Henriques³⁾ theilweise daraus, dass Cochenhausen Natronlauge zum Verseifen benutzt hatte, die eine zu geringe Alkoholstärke besass⁴⁾, zum anderen Theil daraus, dass das verseifte Wollfett und das verseifte chinesische Wachs in ihren Lösungen beim Zurücktitriren mit wässriger Säure dissociirt werden. Henriques schreibt daher vor, bei der Titration solcher Lösungen alkoholische $\frac{1}{2}$ Normal-Salzsäure zu verwenden⁵⁾.

Aber auch unter diesen verbesserten Versuchsbedingungen erhielt Henriques bei Wollfett durch kalte Verseifung keine übereinstimmenden Resultate. Je länger die Verseifungsdauer währte, um so höher fielen die Verseifungszahlen aus. So gab eine Probe Wollfett folgende Werthe:

1. Warme Verseifung (am Rückflusskühler).

124,04	124,54	125,72
127,01	126,73	123,80
122,86	125,38	

Mittel 125,01.

1) Dingler's polyt. Journ. **299**, 257 (1896).

2) Vergl. diese Zeitschrift **34**, 765 (1895).

3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1896, S. 223 u. 424; 1897, S. 366.

4) Vergl. S. 698, Anm. 2.

5) Wenn man die Seifenlösung mit Alkohol versetzt, so kann man sie danach auch mit wässriger Säure titriren ohne Dissociation befürchten zu müssen. Henriques hält das für minder empfehlenswerth, während sich Herbig, Zeitschrift f. öffentliche Chemie **4**, 266 (1898), dafür erklärt.

2. Kalte Verseifung.

Versuchs- dauer	Verseifungs- zahl	Versuchs- dauer	Verseifungs- zahl
15 Stunden	115,90	48 Stunden	122,86
	114,66		123,82
20 Stunden	116,30	72 Stunden	127,96
24 Stunden	121,24	7 Tage	128,18
	121,52		127,90
	122,40		126,42 ¹⁾
	120,80		126,64 ¹⁾

Henriques glaubt diese ständige Zunahme der Verseifungszahl nicht auf die Gegenwart schwer verseifbarer Verbindungen zurückführen zu dürfen. Nach ihm erleiden die Wollfette durch Behandeln mit alkoholischem Alkali, sei es in der Kälte, sei es in der Wärme, unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck ausser der Esterspaltung noch weitere, tiefer greifende Veränderungen, und zwar um so grössere, je energischer die Behandlung erfolgt. Es lässt sich schon in der Kälte eine vollkommene Verseifung erzielen. Keine Methode zur Bestimmung der Verseifungszahl aber gibt die Garantie, dass einerseits sämtliche Ester verseift sind, andererseits keinerlei secundäre Reactionen stattgefunden haben.

Zur Stütze dieser Auffassung sucht Henriques²⁾ nachzuweisen, dass wirklich Substanzen existiren, welche durch alkoholisches Alkali in der Kälte solche Spaltungen erleiden. Es gelingt ihm in der That zu zeigen, dass sowohl Linalool als auch Geraniol, Safrol und Anethol nach seinem Verfahren der kalten Verseifung scheinbare Verseifungszahlen geben, obwohl sie gar keine Ester, sondern ungesättigte Alkohole sind. Zimmtalkohol wird durch 24stündiges Stehen mit Normal-Alkali fast völlig zerstört; unter den Reactionsproducten befand sich Benzaldehyd.] Beim Stehen mit $\frac{1}{4}$ normalem Alkali bilden sich Säuren, darunter Benzoësäure. Anethol geht in Anisaldehyd und in Anissäure über. Bei diesen Versuchen wurden die gebildeten Aldehyde durch Schütteln mit Bisulfit abgeschieden.

¹⁾ In einer Wasserstoffatmosphäre.

²⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1897, S. 398.

Schliesslich wurde auch Lanolin in der Kälte mit Alkali verseift und der unverseifte Theil mit Bisulfit geprüft. In der That bildeten sich auch hier Bisulfitverbindungen in kleiner Menge — das ursprüngliche Lanolin ergab solche nicht — die isolirt und zersetzt wurden. Aus ihnen konnten feste, krystallisirbare Verbindungen abgeschieden werden, die wegen Substanzmangel nicht weiter untersucht wurden. Immerhin glaubt Henriques vollkommen sicher nachgewiesen zu haben, dass sich auch aus dem Lanolin aldehydartige Körper bilden, so dass der Eingriff des Alkalis in die vorhandenen ungesättigten Verbindungen ebenso verläuft, wie das für Anethol und Zimmtalkohol nachgewiesen werden konnte.

W. Herbig¹⁾ hat das Gewicht dieser Beweisgründe wiederum zu entkräften versucht. Das ist ihm jedoch in Beziehung auf den eben angeführten Versuch mit Lanolin meiner Meinung nach bisher nicht gelungen. Licht in die ganze Streitfrage wird wohl erst dann kommen, wenn man die einzelnen Bestandtheile des Wollfettes in ihrem Verhalten bei der kalten Verseifung und bei der Druckverseifung studirt haben wird. Es ist daher mit Dank zu begrüßen, dass L. Darmstädter und J. Lifschütz²⁾ an die Aufgabe herangetreten sind, das Wollfett in seine näheren Bestandtheile zu zerlegen. Bisher wurden bei diesen Arbeiten folgende Resultate gewonnen.

Unterwirft man das Wollfett der fractionirten Verseifung, so findet man in der vom unverseift zurückgebliebenen Antheil abgezogenen alkalischen Flüssigkeit das Lakton $C_{30}H_{58}O_3$ der gleich zu erwähnenden Lanocerinsäure, ferner einen alkohol- oder lakton-ähnlichen Körper $C_{11}H_{22}O$, sowie Carnaubasäure, Myristinsäure und die Fettsäuren der Seifen, die zum Waschen der Wolle gedient hatten.

Extrahirt man den bei dieser fractionirten Verseifung zurückgebliebenen Antheil mit Amylalkohol, so geht das Wollwachs in Lösung. Dasselbe wurde durch Kochen mit alkoholischem $\frac{1}{2}$ normalem bis normalem Kali auf dem Wasserbade verseift. Nach Beendigung der Reaction wurde das Product mit Petroläther, der die abgeschiedenen Alkohole aufnehmen sollte, ausgeschüttelt. Von Säuren fanden sich in

¹⁾ Zeitschrift f. öffentliche Chemie **4**, 257 (1898).

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **28**, 3133 (1895); **29**, 618, 1474, 2890 (1896); **31**, 97, 1122 (1898).

der Seifenlösung als Hauptbestandtheile die beiden bisher unbekannten, Lanocerinsäure $C_{30}H_{60}O_4$ und Lanopalminsäure $C_{16}H_{32}O_3$ und daneben Myristinsäure, Carnaubasäure, geringe Mengen Cerotinsäure, ferner eine ölige, nicht näher untersuchte Säure, sowie eine der Capronsäure ähnliche, gleichfalls noch in Untersuchung befindliche. — Im Petrolätherauszuge fanden sich von Alkoholen: Cholesterin (etwa 5 % des Wollwachses ausmachend), Cerylalkohol $C_{27}H_{56}O$, ein neuer, schwer oxydirbarer, gesättigter, vielleicht mit Cerylalkohol isomerer Alkohol vom Schmelzpunkt $69-70^\circ C.$, ferner ein ungesättigter Alkohol, sowie Carnaubylalkohol. 100 Theile Wollwachs liefern bei der Verseifung 33 Theile Roh-Alkohole, 41,6 Theile rohes lanocerinsaures Kalium und 36,2 Theile Salze der anderen Säuren (als Kalksalze gewogen), hauptsächlich der Lanopalminsäure.

Nachdem das Wollwachs mit Amylalkohol entfernt war, blieb das bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssige Weichfett zurück, welches die charakteristische Hauptgruppe des Wollfettes bildet und 85—90 % desselben ausmacht. Es wurde durch 3ständiges Kochen mit alkoholischem Normalkali auf dem Wasserbade verseift. Die Trennung der Alkohole von den Seifen wurde mit Petroläther bewerkstelligt. Die Säuren machen 40—45 %, die Alkohole 55—60 % des Weichfettes aus. Die Säuren des Weichfettes enthalten weder Lanocerinsäure, noch Lanopalminsäure; dagegen findet sich ein hoher Gehalt an der vorhin erwähnten öligen Säure (circa 40 % des sauren Theils), sowie erhebliche Mengen Myristin- und Carnaubasäure.

100 Theile der Alkoholmasse geben

50—54 Theile Alkohol 2 c,

11 « sogenanntes Isocholesterin,

3—4 « Alkohol 2 a,

6—7 « « 2 b,

24—30 « Nichtcholesterine.

Der Alkohol 2 c ist eine Substanz, welche dem Cholesterin sehr nahe steht und sehr leicht in dasselbe übergeht. Vielleicht ist es ein »Wasserderivat« des Cholesterins. Reines Cholesterin geht, mit doppelt normaler Kalilauge am Rückflusskühler 8 Stunden gekocht, theilweise in den Alkohol 2 c über. Lässt man dagegen $1-1\frac{1}{2}$ fach-normales alkoholisches Kali auf reines Cholesterin 3 Stunden im geschlossenen Rohr bei $112-115^\circ$ einwirken, so ist die Reaction eine viel intensivere

und man erhält neben unverändertem Cholesterin eine dunkelbraune, theerige Masse, welche die Reactionen des Alkohols 2c nicht zeigt.

Das »sogenannte Isocholesterin« stimmt in den meisten seiner Eigenschaften, in den Reactionen und im Schmelzpunkt mit dem von E. Schulze¹⁾ beschriebenen Isocholesterin überein, unterscheidet sich aber von ihm durch seine Krystallform, Löslichkeit und Zusammensetzung. Die letztere entspricht der Formel $(C_{26}H_{45}O)_2O$.

Die Alkohole 2b und 2a sind noch nicht näher untersucht, ebenso wenig die Nichtcholesterine. Unter letzteren finden sich Cerylalkohol und Carnaubylalkohol.

J. Lewkowitsch²⁾ beschäftigte sich gleichfalls mit der Ermittlung der Zusammensetzung des Wollwachses. Der Verfasser versteht unter Wollwachs den neutralen Antheil des Wollfettes³⁾. Er hat sein Präparat durch Schmelzen entwässert, hat es in Alkohol gelöst und mit Natriumalkoholat am Rückflusskühler verseift. Die Seifenlösung wurde in Wasser gegossen und mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung enthielt die Alkohole; die Seifenlösung schied einen Theil der Seifen unlöslich aus. Aus der löslichen und aus der unlöslichen Seife wurden die Fettsäuren mit Mineralsäure abgeschieden. Es ergab sich folgende Zusammensetzung:

Alkohole (Unverseifbares)	51,84 %
Fettsäuren der löslichen Seifen . .	25,5 «
Fettsäuren der unlöslichen Seifen .	26 «

Die Alkohole zeigten folgende Eigenschaften:

Schmelzpunkt	46—48° C.
Jodzahl	26,35.
Gewichtszunahme beim Kochen mit	
Essigsäureanhydrid	8,26 %
Acetylverseifungszahl	153,23.

1) Journal für prakt. Chemie [N.F.] **7**, 168 (1873).

2) Journ. of the soc. of chem. industry **15**, No. 1 (1896).

3) Wollfett enthält im Gegensatz zu Wollwachs noch Kalisalze von Fettsäuren, die aus dem Vliess stammen, sowie die Fettsäuren, welche aus der für die Wollwäsche benutzten Seife herrühren. — Der Name Wollwachs wird hier in anderem Sinne gebraucht als von Darmstädter und Lifschütz.

Die Alkohole wurden beim Erhitzen mit Natronkalk auf 250° nur wenig verändert ¹⁾.

Für die Säuren wurde gefunden:

	Roh-Säuren der	
	leichtlöslichen Seifen	schwer lös- lichen Seifen
Jodzahl	10,1	3,9
Säurezahl	168,92	86,16
Verseifungszahl .	192,89	135,86
Esterzahl	25,9	49,70

Der Umstand, dass die isolirten »Fettsäuren« Esterzahlen besitzen, beweist, dass ihnen Laktone beigemischt sind. Die letzteren wurden isolirt, indem der Verfasser die rohen Fettsäuren sorgfältig mit wässriger Kalilauge neutralisirte und die Seifenlösung mit Petroläther ausschüttelte. Die Laktone gingen hierbei in das Ausschüttelungsmittel. Aus den ausgeschüttelten Seifenlösungen wurden die wahren Fettsäuren in üblicher Weise isolirt. Es ergab sich:

	Leicht lösliche Seifen		Schwer lösliche Seifen ²⁾	
	Fettsäuren	Laktone	Fettsäuren	Laktone
Schmelzpunkt . . .	—	—	65—66° C.	—
Jodzahl	—	2,4	4,85	8,69
Säurezahl	194	1,5	131,38	—
Verseifungszahl . .	193	174,63	141,8	115,0

Die Laktonbindung wird beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren theilweise gespalten.

Ich füge an dieser Stelle noch die directen Analysenergebnisse von Wollfetten und Wollfettpräparaten ein, die Herbig und v. Cochenhausen in ihren besprochenen Arbeiten mitgetheilt haben:

¹⁾ Noch weniger wurde reines Cholesterin beim zweistündigen Erhitzen mit Natronkalk auf 280° angegriffen. Aus der Reaktionsmasse konnten 93% des angewendeten Cholesterins zurückgewonnen werden. Der Verfasser weist an anderer Stelle [Jahrbuch der Chemie 6, 377 (1897)] darauf hin, dass dieser Versuch zu Ungunsten von Henriques Auffassung der Einwirkung des alkoholischen Alkalis auf Wollfett spricht. Dazu ist jedoch zu bemerken, dass Wollfett noch andere Alkohole als Cholesterin enthält.

²⁾ Trennung nicht vollständig gelungen.

	Asche o/o	Asche berechnet auf eis. saures Kali. o/o	Säure- zahl	Verseifungszahl		Unverseifbares (Aetherextract)		Analytiker.
				am Rückfluss- kühler	Unter- Druck	Nach der Verseifung am Rückflusskühler o/o	Nach der Druck- verseifung o/o	
Wollfett ¹⁾ .								
Aus Rohwolle von Neuseeland .	1,06	4,9	14,29	107,60	110,6	46,30	43,82	W. Herbig.
Aus australischer Wolle . . .	0,91	4,24	15,53	103,03	113,01	—	—	
Aus südamerikanischer Wolle .	1,88	9,25	13,22	90,30	98,82	48,41	43,49	
Aus russischer Schweisswolle	5,27	24,4	13,84	77,97	95,01	37,20	38,50	
Lanolin des Handels.								
Adeps lanae I	—	—	0,67	83,57	—	61,17	—	E. v. Cochen- hausen.
Adeps lanae II	—	—	0,88	81,70	82,93	61,72	—	
Lanolinum anhydricum . . .	—	—	1,81	81,62	89,97	61,06	—	
Selbst bereitetes Lanolin ²⁾ .								
Erste Fraction	—	—	1,96	88,29	92,47	58,25	—	E. v. Cochen- hausen.
Zweite Fraction	—	—	3,74	102,01	—	46,81	—	
Dritte Fraction	—	—	10,32	113,09	120,82	36,93	—	

¹⁾ Dargestellt aus roher Wolle durch Extraction mit wasserfreiem Aether. Die in das Aetherextract eingehenden, aus der Rohwolle stammenden Seifen sind in dem Präparat mit enthalten.

²⁾ Dargestellt nach D. R. P. No. 38444 durch Fällen von Wollwaschwasser mit Chlorcalciumlösung und Extrahiren des Niederschlages mit Aceton. Die Acetonlösung wurde in drei Fractionen getheilt, die erste enthielt die am leichtesten, die dritte die am schwersten löslichen Antheile. Fraction I betrug 70% der gewonnenen Fettmenge, war schwach gelblich und besaß die Consistenz von Lanolin; Fraction II betrug 20% und war dunkler, consistenter und klebender als I; Fraction III betrug 10% und war bei gewöhnlicher Temperatur hart und fest wie Bienenwachs.

F. Ulzer und H. Seidel¹⁾ gelangten mit dem Verfahren der Druckverseifung bei Wollfett nicht zu Resultaten, welche für analytische Zwecke hinreichende Uebereinstimmung zeigten. Die Verfasser haben daher versucht, anstatt die Verseifungszahl zu bestimmen, bei der Analyse des Wollfettes so vorzugehen, wie es R. Benedikt und K. Mangold²⁾ bei der Ermittlung der «Gesammtsäurezahl» im Bienenwachs thun.

20 g Kalihydrat werden in einer halbkugeligen Porzellanschale von 350—500 cc Inhalt in 20 cc Wasser gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt. In dieselbe werden 20 g des bei Wasserbadtemperatur geschmolzenen Wollfettes eingerührt. Hierauf wird etwa eine Minute unter sehr gutem Umrühren gekocht und dann die Schale auf dem Wasserbade unter fortgesetztem Rühren bis zum Entstehen eines dicken gleichmässigen Seifenbreies weiter erhitzt. Schliesslich stellt man, um die Verseifung vollständig zu machen, die Schale noch 2 Stunden in den Dampftrockenschrank. Die so erhaltene Seife wird durch anhaltendes Kochen (unter Ersatz des verdampfenden Wassers) in circa 250 cc Wasser gelöst. Diese Lösung zersetzt man durch Zusatz von 40 cc vorher etwas mit Wasser verdünnter Salzsäure. Die Fettsäuren und die Alkohole des Wollfettes scheiden sich als zusammenhängende Schicht ab, die wiederholt mit Wasser ausgekocht und schliesslich im Dampftrockenschrank getrocknet wird. Die in üblicher Weise bestimmte Säurezahl dieser Ausscheidung, welche die Verfasser als »aufgeschlossenes Wollfett« bezeichnen, ist die Gesamtsäurezahl des Wollfettes.

Die Verfasser fanden bei zwei verschiedenen Proben Wollfett diese Gesamtsäurezahl zu 101,0 beziehungsweise 96,7. Dieselben Proben gaben die Reichert-Meissl'sche Zahl 6,7 beziehungsweise 9,9.

W. Fahrion³⁾ erhielt keine übereinstimmenden Werthe für die Gesamtsäurezahl einer und derselben Probe Wollfett. Die Gewinnung des »aufgeschlossenen Wollfettes« nahm er bei diesen Versuchen in anderer Weise vor als die oben erwähnten Autoren.

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1896, S. 349.

2) Chemiker-Zeitung 15, 474 (1891).

3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, S. 271.

W. Herbig¹⁾ versuchte auch die Hübl'sche Jodzahl für die Analyse des Wollfettes zu verwerthen und bestimmte das Jodabsorptionsvermögen der in einzelne Fractionen zerlegten Fettsäuren und Alkohole des Wollfettes. Es ergab sich hierbei, dass die Fettsäuren in der Hauptsache gesättigte Verbindungen darstellen, die Alkohole ungesättigte. Südamerikanisches Wollfett besass die Jodzahl 23,5; constante Werthe wurden erst bei 24 stündiger Einwirkung erhalten und bei Anwendung eines Jodüberschusses, der 400 % der absorbirten Menge betrug. Auch reines Cholesterin²⁾ lieferte nur bei grossem Jodüberschuss oder bei sehr langer Einwirkungsdauer die seiner chemischen Formel entsprechende Jodzahl, unter anderen Bedingungen jedoch erheblich zu niedrige Werthe.

Ich kehre nunmehr zur Besprechung der Methoden zurück, die zur Bestimmung der Verseifungszahl dienen. Die oben beschriebene Methode von Henriques wurde von K. Dieterich³⁾ an vielen Fetten und Oelen nachgeprüft. Hierbei ergab sich vollständige Uebereinstimmung zwischen den Werthen der kalten und heissen Verseifung bei Schweineschmalz, Presstalg, Hammeltalg, gewöhnlichem Baumöl, Leberthran, roher Oelsäure und roher Stearinsäure. Nicht vollständige Uebereinstimmung, wenn auch verhältnissmässig geringe Unterschiede, fand Dieterich bei Cacaobutter, Muskatbutter, Olivenöl (Bari) und Ricinusöl. Ganz unverseifbar auf kaltem Wege ist Harzöl.

Auch W. Herbig⁴⁾ ist gelegentlich einer neueren Untersuchungsreihe zu einer günstigen Beurtheilung des Verfahrens von Henriques gelangt. Er hat Substanzen untersucht, die für schwer verseifbar gelten, und zwar synthetischen Palmitinsäurecholesterinester und Cerotinsäurecholesterinester, sowie Cerotinsäurecerylester, den er aus chinesischem

¹⁾ Dingler's polyt. Journal **302**, 17 (1896).

²⁾ Vergl. diese Zeitschrift **31**, 720 (1892).

³⁾ Helfenberger Annalen 1897, S. 124.

⁴⁾ Zeitschrift f. öffentl. Chemie **4**, 227 u. 257 (1898).

Insectenwachs¹⁾ rein darstellte. Diese Verbindungen ergaben bei der kalten Verseifung sämmtlich den theoretischen Werth für die Verseifungszahl, während die Verseifung am Rückflusskühler wegen der Schwerlöslichkeit der Ester in alkoholischer Lauge bei einstündiger Einwirkung zu niedrige Werthe lieferte. Der Verfasser machte dagegen die Beobachtung, dass die Verseifung bei den hochmolecularen Estern sehr schnell verläuft, wenn man 1—2 g derselben in petrolätherischer Lösung 6 Minuten lang mit 25 cc $\frac{1}{2}$ normaler alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Diese modificirte Arbeitsweise wünscht Herbig geradezu als Normal-Verfahren zur Bestimmung von Verseifungszahlen eingeführt zu sehen. Der Verfasser

1) Ich stelle hier einige Daten zusammen, die in den oben besprochenen Abhandlungen gelegentlich über das chinesische Insecten-Wachs mitgetheilt sind.

Schmelzpunkt: 81° von Cochenhausen; 81,5 bis 83° Henriques.

Verseifungszahl: 78,09 von Cochenhausen; 84,75 Herbig;

82,4 und 93,0 Henriques.

Das chinesische Insecten-Wachs ist leicht löslich in Chloroform, in Tetrachlorkohlenstoff und in Petroleumbenzin vom Siedepunkt 115—135°. Sein Hauptbestandtheil ist Cerotinsäurecerylester. Henriques erhielt denselben durch wiederholtes Umkrystallisiren des Waxes aus Petroleumbenzin chemisch rein und stellte die bisher controverse Formel zu $C_{25}H_{51}.COO(C_{26}H_{53})$ fest. Derselben entspricht eine Verseifungszahl von 73,7. Das chinesische Wachs enthält noch einen anderen Bestandtheil, den Herbig in einer Menge von 8% durch Extrahiren mit Aethyläther daraus gewann. Derselbe schmilzt bei 60° C. und hat eine Verseifungszahl von circa 180.

Abweichend von dem Material dieser Proben scheint jenes gewesen zu sein, welches G. Buchner, Zeitschrift f. öffentl. Chemie 3, 570 (1897), mit folgenden Resultaten untersuchte:

	„Indisches Wachs“		„Chinesisches Wachs“
	a	b	(9 Proben)
Schmelzpunkt . . .	65°	66°	62—66°
Säurezahl	6,10	6,01	5,33—9,74
Esterzahl	77,20	76,11	83,82—111,45
Verseifungszahl . . .	83,30	82,12	90,20—120,17
Verhältnisszahl . . .	12,1	12,6	11,06—17,9
Jodzahl	10	10	—

gelangt zu dem Schluss, dass es dieser Verseifungsmethode gegenüber »schwer verseifbarer Körper überhaupt nicht gibt«, nur die Wollfettproducte möchte er bis auf Weiteres als Ausnahme hiervon betrachtet wissen.

Bei der Ausführung der bisher üblichen warmen Verseifung sind einige Vorsichtsmassregeln zu beachten. Nach R. Henriques¹⁾ darf die angewandte alkoholische Verseifungslauge hierbei nicht stärker sein als $\frac{1}{2}$ normal, weil bei höherer Concentration in der Siedehitze der Alkohol oxydirt wird und dann merkliche Alkalimengen bindet. Man muss aus diesem Grunde auch die Kolben, in welchen die Verseifung vorgenommen wird, immer mit einem Rückflusskühler verbinden, um jede nachtheilige Concentration der Lauge durch Alkoholverdampfung zu vermeiden, und darf sie nicht, wie vielfach üblich, nur lose mit einem Trichter bedecken.

R. Hefelmann und P. Mann²⁾ warnen vor der Anwendung von Kolben aus gewöhnlichem Gerätheglas zur Ausführung der warmen Verseifung, weil dieselben von dem alkoholischen Kali merklich angegriffen werden und so Veranlassung zu Analysendifferenzen geben. Ein blinder Versuch schützt vor dieser Fehlerquelle nicht, weil bei diesem während der ganzen Siededauer 2,8 procentige Kalilauge, beim eigentlichen Versuch bei Einwage von 1,5 g Fett sehr bald nur mehr die Hälfte des Kalis in freiem Zustande vorhanden ist und auf das Glas einwirkt. Die Verfasser empfehlen die Benutzung von Kolben aus Gerätheglas 100 von Schott und Genossen in Jena.

R. Henriques³⁾, R. Hefelmann⁴⁾ und W. Herbig⁵⁾ veröffentlichen eingehende Vorschriften über die Bestimmung der Verseifungszahl. Sie empfehlen jeder die seinige zur Vereinbarung als einheitliches Untersuchungsverfahren. Diese Vorschläge berücksichtigen hauptsächlich die im vorliegenden Referat bereits auseinander gesetzten Gesichtspunkte; von ihrer Wiedergabe im Einzelnen sehe ich daher ab.

Das Princip der kalten Verseifung sucht R. Henriques⁶⁾ auch auf andere analytische Bestimmungsmethoden auszudehnen, insbesondere

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1895, S. 722.

2) Pharmaceutische Centralhalle **36**, 231 (1895).

3) Zeitschrift f. öffentl. Chemie **3**, 236 (1897).

4) Zeitschrift f. öffentl. Chemie **3**, 241 (1897).

5) Zeitschrift f. öffentl. Chemie **4**, 267 (1898).

6) Zeitschrift f. angew. Chemie 1895, S. 724.

auf die Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl. Wie bekannt, tritt hier bei der Verseifung des Butterfettes mit alkoholischem Kali in der Wärme der Fehler auf, dass kleine Theile der flüchtigen Fettsäuren leicht in ihre Aethylester übergehen und sich der Bestimmung entziehen. Das lässt sich vermeiden, wenn man die Verseifung in Petrolätherlösung durch längeres Stehenlassen mit alkoholischem Natron in der Kälte vornimmt. Man erhält aus einer so bereiteten Seife einen um einige Zehntel höheren Werth für die Reichert-Meissl'sche Zahl.

H. Bremer¹⁾ hat die Bestimmung der Koettstorfer'schen Verseifungszahl und der Reichert-Meissl'schen Zahl zu einer Operation vereinigt²⁾. Er verfolgt bei seiner Vorschrift die Absicht, die bekannten Fehlerquellen des Reichert'schen Verfahrens in noch vollkommenerer Weise zu beseitigen, als das durch R. Sendtner's Methode³⁾ geschieht. Er will insbesondere die Kohlensäureabsorption während des Verseifens, sowie die zersetzenden Wirkungen des Laugenüberschusses auf den Alkohol und die Fettsubstanzen, vermeiden lehren.

Genau 5 g des geschmolzenen, klar filtrirten und gut durchmischten wasserfreien Fettes werden in einem Schott'schen Kolben von circa 300 cc Inhalt gewogen. Man misst dann genau 10 cc der Verseifungslauge⁴⁾ hinzu, deren Gehalt man zuvor titrimetrisch festgestellt hat. Der Kolben wird hierauf mit einem 1 m langen, ziemlich weiten Kühlrohr versehen, welches oben durch ein Bunsen'sches Ventil geschlossen ist, und auf das siedende Wasserbad gebracht. Sobald die ersten Tropfen aus dem Kühlrohr zurückzufließen beginnen, schwenkt man den Kolben über dem Wasserbade so lange kräftig um, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Dann setzt man den Kolben noch mindestens 5, höchstens 10 Minuten lang auf das Wasserbad, schwenkt während dieser Zeit noch einige Male gelinde um und hebt dann den Kolben vom Wasserbade. Nachdem der Kolbeninhalt so weit erkaltet ist, dass kein Alkohol

1) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **2**, 424 (1895).

2) Vergl. auch diese Zeitschrift **31**, 106 (1892).

3) Ber. über die 7. Vers. bayer. Chemiker in Speyer, S. 92; diese Zeitschrift **28**, 725 (1889).

4) Dargestellt, indem 20 Theile möglichst blanke Kalistangen in circa 60 Theilen absolutem Alkohol durch anhaltendes Schütteln in verschlossener Flasche gelöst werden. Man lässt absetzen, giesst ab, bestimmt den Gehalt dieser Lösung und verdünnt dieselbe mit Wasser und Alkohol auf eine Stärke von circa 1.3 g KOH in 10 cc und einen Alkoholgehalt von circa 70 0/0.

mehr in das Kühlrohr destillirt, lässt man durch das Bunsenventil Luft eintreten, nimmt das Kühlrohr ab und titirt sofort nach Zusatz von 3 Tropfen Phenolphthalein mit alkoholischer Normalschwefelsäure¹⁾ bis zur rothgelben Farbe. Dann setzt man noch 0,5 cc Phenolphthaleinlösung zu und titirt mit einigen Tropfen scharf bis zur rein gelben Farbe. So ermittelt man die Verseifungszahl.

Zu dem Kolbeninhalte werden alsdann circa 10 Tropfen Verseifungslauge hinzugegeben, worauf man den Alkohol auf dem Wasserbade durch Schütteln des Kolbens und schliesslich durch Einblasen von Luft vollständig verjagt. Die trockene Seife wird in 100 cc kohlensäurefreiem Wasser unter Erwärmen gelöst. Dann wird auf etwa 50° abgekühlt und — nach Zusatz einiger Bimssteinstückchen — mit 40 cc verdünnter Schwefelsäure (1:10 Vol.) versetzt. Der Kolben wird auf ein doppeltes Drahtnetz gestellt und sofort mit einem Kühler von genügender Länge verbunden, worauf man 110 cc abdestillirt. Abpipettirte 100 cc des filtrirten Destillats werden mit $\frac{1}{10}$ Normallauge und Phenolphthalein titirt, die verbrauchte Menge mit 1,1 multiplicirt und hiervon die in einem blinden Versuch gefundene Menge abgezogen. Für den blinden Versuch werden 10 cc Verseifungslauge mit so viel verdünnter Schwefelsäure (1:3) versetzt, dass ungefähr eine gleiche Menge Kali wie bei der Fettverseifung ungebunden bleibt; sonst wird wie bei dem Hauptversuch verfahren.

2. Auf Pharmacie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Ueber einen neuen Körper aus dem Gambir-Catechu und eine Reaction desselben berichtet K. Dieterich²⁾.

Im Handel befinden sich unter dem Namen Catechu zwei Extracte, die zwar verwandt sind, aber nicht von derselben Pflanze stammen. Man unterscheidet das eigentliche Catechu (Pegu-Catechu), welches durch Auskochen des Splintholzes von Acacia Catechu gewonnen wird und das Gambir-Catechu (schlechthin Gambir genannt), welches das aus den Blättern und jungen Zweigen von Uncaria Gambir erhaltene Extract darstellt.

¹⁾ Dargestellt durch Mischen von verdünnter Schwefelsäure mit 75 procentigem Alkohol. Nimmt man stärkeren Alkohol, so ändert die Säure ihren Titer sehr rasch in Folge von Esterbildung.

²⁾ Helffenberger Annalen 1896, S. 131.