

Algenfäden kontrahirte sich der Plasmaschlauch, und nahmen die Stärkekörner eine blaue Farbe an. Durch Lösung 1 zu 20000 wurden binnen 24 Stunden sämtliche eingesetzten Algen und niederer Thiere getötet; desgleichen durch Lösung 1:50000. In Lösung 1:100000 fanden sich nach dieser Zeit noch lebende Algen vor; von Cladophora waren die dünneren Zweige abgestorben, die dicken Äste noch am Leben.

Für Hefe sind die freien Halogene ebenfalls starke Gifte. Chlor wirkt auf sie noch bei einer Verdünnung 1:10000 tödtlich, Jod ebenfalls; durch Brom in der Verdünnung 1:10000 wird das Wachsthum und auch die Gährthätigkeit der Hefe nicht unterdrückt. Chlor von 1:50000 lässt ebenfalls die Gährung einer zuckerhaltigen Flüssigkeit aufkommen.

Lässt man freies Chlor auf Fäulnissbakterien einwirken, so findet man, dass jenes bei einer Verdünnung von 1:100000 nicht mehr schädlich wirkt; die Fäulniss einer Peptonlösung tritt unter diesen Verhältnissen schon binnen 2 Tagen ein.

Überblicken wir die erhaltenen Resultate, so fällt zunächst die alles übersteigende antiseptische Kraft der Silbersalze auf. 0,0002 Proc. Silbernitrat genügt, um die Fäulniss einer Pepton- oder Eiweisslösung zu verhindern. Dieser Grad von Giftigkeit wird nicht einmal vom Sublimat erreicht, welches sonst als sicherstes Bakteriengift bekannt ist. Auch für andere Organismen, wie Algen, ist gelegentlich schon eine staunenswerthe Giftigkeit der Silbersalze constatirt worden. Wie es scheint, liegt hier eine ausserordentliche Reagirfähigkeit mit den das Protoplasma zusammensetzenden Eiweissstoffen vor.

Formaldehyd ist auch ein starkes Antisepticum, erreicht aber die bakterienfeindliche Wirkung der Silbersalze und auch des Sublimate nicht. Wie dort, so liegt auch hier nicht eine specifische Giftwirkung auf Bakterien vor. Formaldehyd ist auch für andere Organismen sehr giftig. Auch andere Aldehyde sind giftig für Bakterien und sonstige Organismen.

Die bei höheren Thieren so furchtbar wirkenden Alkaloide, wie Strychnin, sind für Fäulnissbakterien nur schwache Gifte.

Der Grad der fäulnisswidrigen Wirkung hängt mit der chemischen Constitution zusammen. Ortho- und Paraverbindungen verhalten sich z. B. bei Nitrotoluol verschieden, desgleichen bei Oxybenzaldehyd.

Phenole, wie Carbolsäure, Kresol, Xylenol, gehören nicht zu den stärksten Bakterien-giften.

Über kalte Verseifung. IV.

Von

Dr. Rob. Henriques.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium für Handel und Industrie.)

In meinen früheren Mittheilungen über kalte Verseifung¹⁾ habe ich an einer ziemlich ausgedehnten Reihe von Verbindungen zeigen können, dass sich alle Öle, Fette und Wachse schon in der Kälte quantitativ und glatt verseifen lassen und dass da, wo dies scheinbar nicht der Fall ist, das heisst, wo beim Verseifen am Rückflusskühler oder unter Druck mehr Alkali verbraucht wird als in der Kälte, nicht die schwere Verseifbarkeit der betreffenden Körper hieran Schuld hat, sondern der Umstand, dass das Alkali tiefergreifende Zersetzung hervorruft, und zwar um so weitergehende, je energischer die Behandlung erfolgt. Es liess sich dies letztere für die Klasse der Wollfette nachweisen.

Während meine Angaben im Übrigen ziemlich allgemeine Bestätigung fanden und vielfach bereits zur Bestimmung der Verseifungszahlen nach der „kalten“ Methode geführt haben, glauben die Herren v. Cochenhausen und Herbig, die durch ihre Studien in der Wollfettreihe früher zu wesentlich anderen Anschauungen gelangt waren, diese meine Ergebnisse in manchen Punkten als zu weitgehend und unrichtig bezeichnen zu müssen.

Unter ihren Einwürfen bedürfen besonders zwei der näheren Prüfung und Erwiderung.

Der erste betrifft das sog. chinesische Wachs, das nach den Angaben meiner Gegner in der Kälte nur höchst unvollkommen gespalten werden soll. An einem aus Hongkong bezogenen Muster fanden sie²⁾ in der Kälte die Verseifungszahlen 58,43 — 52,58 — 38,32, während beim 1 stündigen Kochen mit $n/2$ -Kalilauge am Rückfluss die Zahlen 78,7 — 77,91 — 77,66, beim Verseifen mit 2n-Lauge unter Druck gar 121,4 und 119,2 gefunden wurden! Leider war es mir nicht sofort möglich, diese mir recht unwahrscheinlich erscheinenden Angaben zu widerlegen, da chinesisches Wachs im europäischen Handel z. Z. nur schwer aufzutreiben ist. Erst neuerdings ist es mir durch die Güte eines Hamburger China-Hauses gelungen, eine grössere Probe der interessanten Wachsart aus Ostasien zu erhalten, mit der

¹⁾ d. Z. 1895, 721; 1896, 221, 423.

²⁾ Dingl. 299, 261: 301, 118.

ich in der That die Angaben v. Cochenhausen's und Herbig's durchaus und in jedem Punkt widerlegen konnte. Da die Untersuchung dieses Musters, sowie die Revision der gegnerischen Angaben, die ich an einem Präparate vornehmen konnte, das mir nachträglich von jenen Herren freundlichst zur Verfügung gestellt wurde, recht interessante Ergebnisse gezeigt hat, und da diese Arbeit über die eigentliche Streitfrage hinaus auch zu einer kleinen Ergänzung unserer theoretischen Kenntnisse geführt hat, so seien meine Resultate in Folgendem ausführlicher wiedergegeben.

Im Äusseren zeigen die erhaltenen beiden Muster chinesisches Wachs, die ich kurz als Wachs I (aus Hamburg) und II (von Herbig erhalten) bezeichnen will, einige Verschiedenheiten: während das letztere eine kleinkristallinische, dichte Structur hat und verhältnismässig hart ist, zeigte das erstere ein grossstrahliges Gepräge, liess sich leichter zerreiben und erinnerte im Habitus durchaus an die bekannten Kuchen von destillirtem Naphtol. Der Schmelzpunkt ist bei den beiden Producten naturgemäss unscharf. Er liegt bei Wachs I etwas niedriger, hier ist bei $81\frac{1}{2}^{\circ}$ alles geschmolzen, bei II erst bei 83° . In heissem, nicht zu niedrig siedendem Petroleumbenzin — ich benutze solches von den S.P. 115 bis 135° — sind beide, entgegen den v. Cochenhausen'schen Angaben, ziemlich reichlich löslich, so dass die von mir für die Verseifung von Wachsen früher gegebene Vorschrift (d. Z. 1896, 221) auch hier in voller Gültigkeit bleibt. Nur empfiehlt es sich, nach Zugabe der kalten Verseifungslauge zur heissen Benzinlösung noch einen Augenblick zu erwärmen, bis die durch die Temperaturerniedrigung ausgefallene Masse sich wieder gelöst hat. Zur Controle der bei der kalten Verseifung erhaltenen Zahlen wurde auch am Rückflusskühler warm verseift. Doch ist das Zurücktitiren der rein alkoholischen Lauge recht lästig, da das cerotinsaure Salz sich rasch in festen Klumpen absetzt. Weit leichter verläuft auch die warme Verseifung, wenn man sie, ebenso wie die kalte, mit 25 cc Petroleumbenzin und 25 cc alkohol. n-Alkali ansetzt. Zum Zurücktitiren wurde alkoholische n/2-HCl verwendet, da mit wässriger zu niedrige Zahlen erhalten werden, falls man nicht die zu titrierende Flüssigkeit vorher mit viel Alkohol verdünnt, was sowohl kostspieliger als unsicherer ist. Nach diesen Methoden nun wurden beim Wachs I folgende ausgezeichnet stimmenden Resultate erhalten, wobei ich in Hinblick auf das Folgende bemerke, dass ich alle

erhaltenen Resultate anführe und nicht etwa diejenigen von bester Übereinstimmung:

Verseifungszahlen	
warm verseift	kalt verseift
93,4	92,7
93,1	92,7
92,9	93,2

Die kalte Verseifung verläuft also auch hier quantitativ und sogar äusserst leicht.

Ganz andere Resultate ergab die Verseifung von Wachs II:

warm verseift	kalt verseift
78,1	79,4
86	81,3
82,4	81
83,8	86,8

Auch hier liefert zwar die kalte Verseifung etwa eben so hohe Zahlen wie die warme, beide im Durchschnitt etwas höhere, als v. Cochenhausen mit demselben Muster erhalten hat, aber die Zahlen zeigen statt scharfer Übereinstimmung Differenzen, die weit über die möglichen Beobachtungsfehler hinausgehen. Ganz dieselben Erfahrungen hatte ich in der Wollfettklasse gemacht und die Differenzen dort auf die Gegenwart solcher ungesättigter Alkohole geschoben, die durch alkoholisches Natron mehr oder weniger leicht angegriffen werden. Weitere Beweise dieser Ansicht werden weiter unten gegeben werden. Die Gegenwart ungesättigter Verbindungen in seinem Wachs hat bereits Herbig nachgewiesen, meine Resultate sind daher ebensowohl verständlich, wie die noch viel höheren Verseifungszahlen, die Herbig beim Verseifen unter Druck erhalten hat. Da derselbe eine nähere Untersuchung der Bestandtheile des chinesischen Wachses in Aussicht gestellt hat, so hielt ich mich nicht für befugt, diese ungesättigten Verbindungen meinerseits näher zu studiren. Übrigens enthält auch das Wachs I ungesättigte Ester, wie sich durch Bestimmung der Hübl'schen Jodzahl ergab; offenbar werden dieselben aber nicht so leicht von kaltem Alkali angegriffen wie die des zweiten Musters.

Trotz dieser ziemlich grossen Verschiedenheiten der beiden Wachsproben in Bezug auf ihre Verseifung ist doch der Hauptbestandtheil beider identisch. Es ist das der schon von Brodie als Grundsubstanz des chinesischen Wachses angeführte Cerotinsäurecerylester. War die kalte Verseifung wirklich nur eine partielle, wie Herbig annahm, so musste sich das am besten durch Prüfung dieses chemischen Individuums nachweisen lassen. Ich habe darum durch oftmaliges Umkrystallisiren des Wachses aus Petroleumbenzin die reine Verbindung her-

gestellt. Bereits nach 4maligem Umkristallisiren des Musters I wurde ein bei $81\frac{1}{2}^{\circ}$ (Brodie: 82°) scharf schmelzender Ester erhalten, der bei weiterem Umlösen weder Änderungen in dem Schmelzpunkt noch in der Verseifungszahl zeigte. Die letztere ergab folgende Werthe:

Cerotinsäurecerylester					
kalt verseift (12 St.)					
73,1	4.	Krystallisation der 1. Partie	-	-	-
75,9 (?)	5.	-	-	1.	-
73,1	4.	-	-	2.	-
74,0	5.	-	-	2.	-
74,0	6.	-	-	2.	-
warm verseift					
6. Krystallisation, 2. Partie: 73,7					

Eine bessere Übereinstimmung ist kaum denkbar. Mit Ausnahme der einen, wohl etwas ungenauen Titration bewegen sich alle Zahlen innerhalb einer Einheit; der Mittelwerth der Versuche ist 73,9, bez. (mit Vernachlässigung des einen) 73,6. Der theoretische Werth für $C_{54}H_{108}O_2$ beträgt aber 71,1. Es sind mithin um 2 Einheiten höhere Werthe gefunden worden, die scharf nicht auf die von Brodie gegebene Formel, sondern auf die um 2 C ärmere: $C_{52}H_{104}O_2$ (ber. 73,7) stimmen würden.

Nun ist in der That die Brodie'sche Formel des Esters keine absolut sichere, ebensowenig wie die seiner Componenten, Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$, und Cerylalkohol, $C_{27}H_{55}OH$. Schon C. Hell und O. Hermanns³⁾ drückten einige Zweifel betreffs der Brodie'schen Cerotinsäureformel aus, und ganz neuerdings hat P. Marie⁴⁾ in einer sehr ausführlichen und fleissigen Arbeit den Nachweis zu führen gesucht, dass der Cerotinsäure aus Bienenwachs die Formel $C_{25}H_{50}O_2$ zukäme. Mit Analysen von Salzen und Derivaten solcher hochmolecularer Säuren lässt sich nun die Frage nach der richtigen Formel nur schwer entscheiden, da die analytischen Differenzen zwischen den entsprechenden Derivaten der Reihen C_{25} , C_{26} und C_{27} äusserst geringe sind. So sind denn die Marie'schen Schlussfolgerungen, die er an die Analysen der freien Säure, ihrer Methyl- und Äthylester, der Mono-, Di- und Triglycerate, des Chlorids, Amids und Nitrils, ferner des Mono- und Dibromids, der Oxy-, Amido-, Cyancerotinsäure, sowie der entsprechenden Dicarbonsäure knüpft, zwar soweit ziemlich beweisfähig, als die Formel $C_{27}H_{54}O_2$ definitiv ausgeschlossen erscheint, dagegen nicht ausreichend, um zwischen den Formeln $C_{26}H_{52}O_2$ und $C_{25}H_{50}O_2$ sicher zu entscheiden. Bei den ebenfalls von ihm analysirten

Baryum- und Silbersalzen ist der Unterschied schon grösser, hier aber spricht die Analyse des einen Salzes für die höhere, die andere für die niedrigere Formel:

Gefunden	Berechnet für	
	C_{26}	C_{25}
Ba-Salz: 14,83	14,77	15,23 Proc.
Ag-Salz: 22,01 bis 22,32	21,47	22,09

Wenn sich daher Marie schliesslich für die niedrige Formel entscheidet, so geschieht dies hauptsächlich, weil der aus der Cerotinsäure gewonnene Kohlenwasserstoff (für den eine Analyse übrigens fehlt) bei $53\frac{1}{2}$ bis 54° schmolz. Krafft⁵⁾ hatte nun früher für den Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{50}$ 51,1⁰, für $C_{27}H_{58}$ 59,5⁰ Schmelzpunkt gefunden und nachgewiesen, dass für je ein Kohlenstoffatom die Schmelztemperatur um rund 3⁰ steigt. Es würde hiernach der gefundene Kohlenwasserstoff die Stelle von $C_{25}H_{52}$ einzunehmen haben. Man wird zugeben, dass auch dieser Grund ziemlich trügerisch ist.

Dagegen versprach die Titration der freien Cerotinsäure, die merkwürdiger Weise noch nicht ausgeführt wurde, weit sicherere Ergebnisse. Je 2 g dieser Säure erfordern an n/2-Alkali bei der Zusammensetzung

$C_{25}H_{50}O_2$:	10,47 cc
$C_{26}H_{52}O_2$:	10,10
$C_{27}H_{54}O_2$:	9,76

Unterschiede, die weit ausserhalb der Fehlergrenzen liegen. Es wurde deshalb aus dem reinen Cerotinsäurecerylester die Cerotinsäure nach dem auch von Herbig empfohlenen Verfahren des D. R. P. No. 38444 abgeschieden, indem nach dem Verseifen die verdünnte alkalische Lösung durch Kochen vom Benzin und Alkohol befreit⁶⁾, hierauf mit Chlorcalcium das Kalksalz gefällt und das Gemisch dieses und des freien Cerylalkohols nach dem Auswaschen und Trocknen durch Extraction mit Aceton getrennt wurde. Aus dem Kalksalz wurde endlich die Säure in Freiheit gesetzt und durch Krystallisation gereinigt. Diese letztere erfolgt am besten aus Benzin oder Eisessig, wogegen die Krystallisation aus Alkohol durchaus vermieden werden muss. Eine so gereinigte Säure zeigte eine zu niedrige Säure- und ergab eine Verseifungszahl, enthielt mithin Äthylester, der sich also trotz Abwesenheit von Mineralsäure durch blosses Kochen der Componenten gebildet hatte. Übrigens macht auch Marie darauf aufmerksam, dass nur beim Krystallisiren aus Petroläther und Äther, nicht aber aus Alkohol scharf schmel-

³⁾ Ber. chem. Ges. 15, 1687, 1711.

⁴⁾ Ann. chim. phys. 1896, VII, 145.
⁵⁾ Ist die Lauge nicht deutlich alkalisch, so bildet sich beim Verdampfen des Alkohols stets Cerotinsäureäthyläther.

zende Säure erhalten werde, allerdings ohne den Grund hierfür zu erkennen. Die so erhaltene reine Cerotinsäure schmolz scharf bei $78\frac{1}{2}^{\circ}$ (nach Marie: $77,9^{\circ}$ corr.) und ergab beim Bestimmen der Säurezahl folgende Resultate:

Verbrauch an n/2-Alkali auf 2 g Substanz	Säurezahl	Theorie für		
		$C_{25}H_{50}O_2$	$C_{26}H_{52}O_2$	$C_{27}H_{54}O_2$
10,10 cc	141,4	146,3	141,4	136,6
10,17	142,4			
9,98	139,7			
10,00	140,0			
10,04	140,5			
10,10	141,4			

Die Bestimmung der Säurezahl wurde durch Titration von je 2 g Substanz, in heissem Petrolbenzin gelöst, mit alkoholischem n/2- oder n/4-Alkali vorgenommen. Es erscheint hiernach die Formel $C_{26}H_{52}O_2$ vollkommen sichergestellt; allerdings fehlt noch, genau genommen, der Nachweis von der Identität der aus Bienen- und chinesischem Wachs hergestellten Cerotinsäure, wenn man die alten Brodie'schen Angaben und die Übereinstimmung aller physikalischen Eigenschaften nicht als ausreichend betrachten will.

Der Cerylalkohol muss nach früheren Untersuchungen derselben Reihe angehören wie die Cerotinsäure, denn er ist mit Natronkalk glatt in jene überzuführen. Um aber sicher zu gehen, wurde der durch Spaltung des Cerotinsäurecerylesters gewonnene Alkohol mit Essigsäureanhydrid in sein Acetat übergeführt und dieses durch Krystallisation aus Benzin gereinigt. Es schmolz scharf bei $63\frac{1}{2}^{\circ}$ und wurde kalt verseift mit folgenden Resultaten:

Mehr kann man gewiss nicht verlangen, und die Einwendungen der Herren v. Cochenhausen und Herbig dürften in diesem Punkte für erledigt gelten; wodurch sich die zum Theil direct falschen Angaben dieser Chemiker über das chinesische Wachs erklären lassen, vermag ich nicht anzugeben.

[Schluss folgt.]

Zur Untersuchung von Leinöl. (Berichtigung.)

Von

H. Amsel.

Anlässlich der von Herrn Dr. Walther Lippert in Heft 10 d. Z. veröffentlichten Abhandlung „Zur Untersuchung von Leinöl“, welche im Wesentlichen die Brauchbarkeit meiner 1895 vorgeschlagenen Untersuchungsmethoden (d. Z. 1895, 3 und 9) bestätigt, darf ich mir wohl, um event. Missverständnissen vorzubeugen, die Bemerkung gestatten, dass die von mir vorgeschlagene Bestimmung der Verseifungszahl und Wasserreaction selbstverständlich nur in völlig klaren Ölen und Firnissen vorgenommen werden darf; trübe Öle und Firnisse, d. h. hauptsächlich zu frische oder nicht genügend abgelagerte Präparate müssen entweder durch längeres Absitzenlassen geklärt oder gar filtrirt werden.

Bezüglich des Nachweises von Harz (Colophonium) in Leinöl, dessen alkoholische Seifenlösung auf Wasserzusatz eine eigentliche Trübung nicht hervorruft, weshalb ich auch in meiner Broschüre „Über Leinöl und Leinölfirniss“ auf Seite 25 und 27 mittels der Wasserreaction nur den Nachweis von

Cerylacetat.

Verbrauch an n/2-Alkali auf 2 g Subst.	Ver- seifungs- zahl	Theorie für					
		$C_{25}H_{51} \cdot C_2H_3O$		$C_{26}H_{53} \cdot C_2H_3O$		$C_{27}H_{55} \cdot C_2H_3O$	
n/2-Alkali auf 2 g Subst.	Verseif.- Zahl	n/2-Alkali auf 2 g Subst.	Verseif.- Zahl	n/2-Alkali auf 2 g Subst.	Verseif.- Zahl	n/2-Alkali auf 2 g Subst.	Verseif.- Zahl
9,42 cc	131,9						
9,36	131,0						
9,26 (?)	129,6	9,76 cc	136,6	9,44 cc	132,1	9,12 cc	127,9
9,51	133,1						

Es ist also auch für den Cerylalkohol die Formel $C_{26}H_{54}O$, und somit für den Cerotinsäurecerylester die Zusammensetzung $C_{26}H_{51}O_2 \cdot C_{26}H_{53} = C_{52}H_{104}O_2$ nachgewiesen, genau jene, die sich aus der kalten Verseifung ableiten liess.

Diese Analysenmethode hat also ihre Genauigkeit an einem Beispiel erwiesen, wo es auf absolute Schärfe ankam, und wo sie, ohne dass dies ursprünglich beabsichtigt war, dazu geführt hat, die Entscheidung zwischen zwei strittigen Formeln zu fällen.

Mineralöl und Harzöl, nicht den von Harz zu geben vermag, möchte ich neben der Bestimmung des Alkohollöslichen noch die der Säurezahl vorschlagen, da reine Leinöle keine oder nach meiner Erfahrung stets eine unter 3 liegende Säurezahl besitzen, während ich im Colophonium (d. Z. 1896, 14) eine zwischen 162 und 172 variirende fand.

Merkwürdigerweise lassen sich diese Methoden jedoch für eingedickte Leinöle nicht anwenden, da es harzfreie Dick- oder Standöle gibt, die leicht 40 und mehr Proc.