

E_I bezeichnet. Die Kalksalze wurden mit Salzsäure zerlegt, in Aether aufgenommen, bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit Wasser gewaschen und nach dem Abdestilliren des Aethers in gleicher Weise, aber bei niedrigerer Temperatur getrocknet. In der Tabelle sind diese Fettsäuren als Fettsäuren II aufgeführt. Das Filtrat der oben erwähnten Kalksalze wurde bei gelinder Temperatur, etwa 60°, zur Trockene verdampft, alsdann mit heissem absolutem Alkohol, in dem die wasserlöslichen Kalksalze des Wollfettes sich sehr leicht lösen, ausgezogen, der Alkohol vollständig abdestillirt und die freien Fettsäuren wie oben dargestellt. Die Zerlegung dieser in Wasser löslichen Kalksalze wird indessen besser so vorgenommen, dass man die Kalksalze durch Kochen mit Sodalösung erst in die Natronsalze überführt und diese letzteren mit einem möglichst geringen Ueberschuss von Säure zerlegt, da bei der Behandlung mit Salzsäure sich schwarze harzige Producte abscheiden und die so dargestellten Fettsäuren tiefschwarz gefärbt erscheinen, einen scharfen beissenden Geruch besitzen und dickflüssige Consistenz aufweisen, während im anderen Falle dieselben als gelbliche, charakteristisch nach niederen Fettsäuren riechende, dickflüssige Massen erhalten werden. Dieselben sollen als Fettsäuren I bezeichnet werden. Ein Theil des Extractes I wurde mit doppelnormalem alkoholischem Kali unter Druck verseift und alsdann wie oben verfahren. Der so gewonnene Extract, in der Tabelle mit E_{II} bezeichnet, zeigt eine helle gelbbraunliche Farbe, ist geruchlos und wird beim Stehen hart und spröde. Die geringe Menge der Kalksalze, die hier bei der Extraction zurückblieben, ergab nach der Zerlegung eine Säure vom Molekulargewicht 392. Ihre Menge beträgt ungefähr 5 Proc. des angewendeten Wollfettes. Sie sei bezeichnet als Fettsäure III. Extract II löst sich äusserst leicht in sämtlichen organischen Lösungsmitteln. Man erhält, wiederholt aus Aceton umkrystallisirend, einen bei 127° nicht scharf schmelzenden, weissen, pulverförmigen Körper, der sich unter dem Mikroskop als ein Gemisch zweier Substanzen erwies, von denen die eine in äusserst kleinen Nadeln, während die zweite in grossen, rechteckig begrenzten Blättern, welche genau das Aussehen des aus Alkohol sich ausscheidenden Cholesterins besitzen, krystallisirend erkannt wurde. In der Tabelle ist der aus Extract II so erhaltene Körper mit A_{I u. II} bezeichnet. Die Krystallisationsmutterlauge hinterliess nach der Entfernung des Lösungsmittels eine geringe Menge einer gelben schwerflüssigen Substanz, welche ich als A_{III} in der Tabelle aufführe. Von diesen Gruppen ist die Jodzahl bestimmt worden von E_I, E_{II}, A_{I u. II}, A_{III} und Fettsäuren II, während Fettsäuren I und III vorläufig nicht mit zur Untersuchung herangezogen worden sind, da die Jodzahlen der E_I, E_{II}, A_{I u. II}, A_{III} und Fettsäuren II unzweifelhaft am wichtigsten für die Beurtheilung in der von mir erstrebten Richtung sein mussten. Endlich habe ich auch von reinem Cholesterin (Kahlbaum, Schmelzpunkt 147°) die Jodzahl bestimmt, um die Verhältnisse festzustellen, welche für diese ungesättigten Körper in Betracht kommen.

Was die Ausführung anbetrifft, so ist die mit der abgemessenen Jodlösung versetzte Chloroformlösung der zu untersuchenden Substanzen stets an einem Orte von sehr gleichmässiger mittlerer Temperatur von 17,5° C. im zerstreuten Tageslicht der Einwirkung überlassen worden. Im Uebrigen wurde dem in *Benedict, Analyse der Fette und*

Wachsarten, angegebenen Verfahren gefolgt; zugleich aber sind eingehendere Versuche über die Dauer der Einwirkung und die nothwendige Anwesenheit eines Jodüberschusses angestellt worden, welche die von *Holde*³ und *Fahrion*⁴ darauf gerichteten bezüglichen Bemerkungen im vollen Umfange bestätigen. Beiläufig will ich aber bemerken, dass die Abmessung der Jodlösung in der von *Benedict* angegebenen Weise (Ablauflassen einer Pipette in einer für alle Versuche einzuhaltenen gleichartigen Weise) von mir für die vorliegenden Bestimmungen nicht benutzt wurde. Abgesehen davon, dass man in diesem Falle die Menge der anzuwendenden Jodlösung nur innerhalb sehr weiter Grenzen, von 25 zu 25 cc, variiren kann, so muss noch besonders hervorgehoben werden, dass bei Arbeiten, die, wie eben die Bestimmung der Jodzahl, eine subtile Beobachtung aller einzelnen Punkte des Verfahrens seitens des Experimentators erfordern, wenn die geforderte Uebereinstimmung erreicht werden soll, besser die Abmessungen mit der Bürette vorgenommen werden, da anderenfalls Fehler und Täuschungen doch zu leicht unterlaufen können. Zu gleicher Zeit scheint mir nach meinen bisherigen Erfahrungen die Bemerkung sehr angebracht, dass nur mit Hilfe der exactesten Beobachtung Verseifungszahlen und Jodzahlen von guter Uebereinstimmung sein werden. Bei allen Versuchen, die von mir bis jetzt über diese beiden Reactionen am Wollfett angestellt wurden, sind stets Büretten verwendet worden, deren Graduirungen durch sehr genaues Auswägen corrigirt worden sind. Dabei stellen sich sehr oft Fehler der Graduirung heraus, die zu sehr merklichen Differenzen bei Controlbestimmungen führen können. Ferner ist namentlich bei Verwendung alkoholischer Flüssigkeiten, Kalilauge und Jodlösung, bei deren grösserem Ausdehnungsvermögen, die Berücksichtigung gleichmässiger Temperaturen und die Benutzung von Glashahnbüretten mit Verschlussstopfen (eingeschliffen mit seitlicher Oeffnung) zu empfehlen und schliesslich ist die Ablesung mit Schwimmer und Lupe ein weiteres Moment, welches das Gelingen einer guten Uebereinstimmung der Resultate fördern wird. Im Allgemeinen wird man für technisch-analytische Untersuchungsmethoden die von mir hier aufgeboteene Genauigkeit überflüssig erklären können, im Besonderen aber habe ich für diese Fragen, deren experimentelle Beantwortung seit längerer Zeit von mir in die Hand genommen worden ist, die ange deuteten Vorsichtsmaassregeln durchaus für nothwendig befunden.

Nach den in *Benedict, Analyse der Fette und Wachsarten*, die Bestimmung der Jodzahl einleitenden Worten bildet dieselbe im Allgemeinen ein Maass für den Gehalt eines Fettes an ungesättigten Fettsäuren bezieh. Estern derselben. Man soll danach von trocknenden Oelen 0,15 bis 0,18 g, von nicht trocknenden 0,3 bis 0,4 g, von festen Fetten 0,8 bis 1 g in 10 cc Chloroform lösen, 25 cc Jodlösung zugeben; bei grösseren Mengen, 0,3 bis 0,4 g, trocknender Oele soll man 50 cc Jodlösung verwenden. Die Zahlen sollen constant sein, wenn der Ueberschuss der verwendeten Jodlösung über 30 Proc. der verbrauchten beträgt. Die trocknenden Oele zeigen alle eine sehr hohe Jodzahl: Leinöl 158, Hanföl 143, Mohnöl 136, so dass,

³ *Chemiker-Zeitung*, 1892 S. 1176.

⁴ *Chemiker-Zeitung*, 1891 S. 1791; 1893 S. 1100; 1892 S. 1472.