

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Über Kresol-Seifenlösungen

Engler, Carl

Berlin, 1895

[urn:nbn:de:bsz:31-279963](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-279963)

~~A~~ 4

III E 204
✓

4121

io

1928. B. 382



Ueber Kresol-Seifenlösungen.

Von
C. Engler und E. Dieckhoff.

Im Laufe des letzten Sommers hat Dr. W. Reuss in der Pharmaceutischen Zeitung¹⁾ einen Artikel: „Zur Kenntniss der Lysole des Handels“ veröffentlicht, welcher eine Beantwortung unsererseits erforderlich macht, da er eine Reihe von Angriffen und Behauptungen enthält, deren Grundlosigkeit, bezw. theilweise Unrichtigkeit klarzulegen wir uns verpflichtet und auch in der Lage fühlen. Unsere Antwort würde auch prompter erfolgt sein, wenn nicht der Umstand, dass jener Artikel erst während der Sommerferien zu unserer Kenntniss gelangte und die Beantwortung desselben eine Reihe von Versuchen erforderlich machte, eine Verzögerung herbeigeführt hätte.

I. Bemerkungen zur Geschichte des Lysols von C. Engler. Als ich im Sommer 1890 meine erste Publikation²⁾ über Theerölseifenlösungen und über das Lysol machte, waren mir von ähnlichen Präparaten aus der Litteratur nur das Kreolin und überhaupt solche Theerölseifenpräparate bekannt, welche mit Wasser Emulsionen geben, sich also nicht klar in beliebigen Mengen Wassers auflösen. Bei den Versuchen mit den verschiedensten Präparaten dieser Art, wie Kreolin Pearson und Kreolin Artmann, Kresolin, Little's soluble Phenyle, Sapokarbol, fand sich allerdings ein Sapocarbol, welches sich als in Wasser klar löslich erwies, ein Befund, auf welchen in jener ersten Mittheilung von mir ausdrücklich hingewiesen wurde. Da aber in damaliger Zeit das Patent No. 52129 über Lysolpräparate schon ertheilt und auf Grund desselben das Lysol fabrizirt und in den Verkehr gebracht war, nahm ich an, es handle sich auch bei jenem wasserlöslichen Sapokarbol um ein Präparat allerneuesten Datums. Zu dieser Annahme lag insofern eine gewisse Berechtigung vor, als in allen bisherigen Mittheilungen Schenkel's, des Entdeckers des Sapokarbols, in unseren Fachzeitschriften³⁾ ausschliesslich

von emulgirenden, niemals aber von wasserlöslichen Sapokarbolen die Rede war. Als ich nach meiner ersten Publikation (a. a. O.), worin ich das Lysol noch für das erste bekannte in Wasser klar lösliche Theerölseifenpräparat hielt, von Dr. Schenkel darauf aufmerksam gemacht wurde, dass die Chemische Fabrik Eisenbüttel schon seit 1884 auch ein wasserlösliches Sapokarbol herstelle, dass sie auf ihr Verfahren vergeblich ein Patent nachgesucht habe und dass im gleichen Jahre eine Mittheilung von Hager⁴⁾ erschienen sei, worin das wasserlösliche Sapokarbol beschrieben ist, besielte ich mich, mein Versehen damit wieder gut zu machen, dass ich in derselben Zeitschrift⁵⁾ eine ausdrückliche Erklärung dahin abgab, dass nach der Hagerschen Mittheilung dem Sapokarbol I als wasserlösliches Karbolsäureseifenpräparat die Priorität gebühre und dass mir die kurze Mittheilung darüber von Hager in der — damals weder in meinem Besitz noch auf einer unserer Bibliotheken befindlichen — Pharmaceutischen Centralhalle entgangen sei, ein Versehen, welches um so eher zu begreifen sein dürfte, als die betreffende Mittheilung in keine der mir zur Verfügung stehenden Zeitschriften, auch in keinen unserer Jahresberichte übergegangen war.

Wenn übrigens Dr. Reuss jene kurze Mittheilung Hager's einen klar und sachlich gehaltenen Aufsatz nennt, so pflichte ich ihm darin insofern bei, als das was Hager sagen will, klar und sachlich gesagt ist; mehr als einige Angaben über die äusseren Eigenschaften und die Verwendbarkeit, sowie dass es sich um ein Karbolsäuresaponat handle, bringt der Aufsatz nicht, namentlich nichts über die nähere Zusammensetzung, über die Bereitungsweise und darüber, ob die Karbolsäure (reine und rohe) in dem Sapokarbol in freier oder an Alkali theilweise oder ganz gebundener Form enthalten sei. Bei der Wichtigkeit dieser Publikation von Hager für die Beurtheilung der vorliegenden Streitfrage bringen wir den ganzen, jetzt nicht mehr so

¹⁾ Pharm. Ztg. 1894, No. 60, S. 525.
²⁾ Pharm. Centralhalle 1890, No. 31.
³⁾ Chem.-Ztg. 1887, S. 1127 und S. 1229, ibid. 1888, S. 186.

⁴⁾ Pharm. Centralhalle 1884, S. 290.
⁵⁾ Pharm. Centralhalle 1890, No. 44, S. 649.

hova

leicht zugänglichen „Aufsatz“ hier⁵⁾ wörtlich zum Abdruck.

Inzwischen waren meine Untersuchungen über Theerölseifenlösungen in Gemeinschaft mit den Herren Dieckhoff und Schmidt fortgesetzt worden und es lag in dem entstandenen Prioritätsstreit gar keine Veranlassung vor, unsere schon weit gediehenen Arbeiten mit einem anderen Ausgangsmaterial weiterzuführen. Das Lysol hatte ich durch das erwähnte Patent kennen gelernt, es erregte das Interesse der beteiligten Fachkreise, besonders nachdem durch eingehende wissenschaftliche Untersuchungen von Schottelius⁷⁾ die stark bakterientödtende Wirkung desselben dargethan worden war, und für die Fortsetzung unserer Versuche erschien es um so mehr geeignet, als es sich bei oft wiederholter Kontrolle, welche letztere ich inzwischen übernommen hatte (dieselbe wird zur Zeit durch die Herren Prof. Schottelius-Freiburg, Arnold-Hannover und Verfasser geübt), als ein Präparat von ganz besonders konstanter Zusammensetzung erwies. Selbstverständlich werde ich es bezüglich der Wahl meiner Ausgangsmaterialien auch fernerhin so halten,

⁵⁾ „Sapokarbol, Karbol- oder Phenol-saponat wird von der Firma: Chemische Fabrik Eisenbüttel zu Braunschweig in den Verkehr gesetzt, durch welches flüssige Präparat die Unzuträglichkeiten und Unbequemlichkeiten, welche die Anwendung der reinen wie rohen Karbolsäure in den Lazarethen, chirurgischen Instituten, Hebammenanstalten usw. mit sich bringt, beseitigt werden, denn das Sapokarbol (wofür ich den Namen Karbolsaponat für passender halte) ist billig im Preise, löslich in Wasser in jedem Verhältnisse, die Lösung in Wasser bleibt stundenlang klar, und wird sie bei kalkhaltigem Wasser trübe, so scheiden sich dennoch keine Oeltropfen ab. Das Karbolsaponat ist ferner nicht ätzend, greift in der Verdünnung mit Wasser die Haut nicht an, bewahrt aber seine desinfizierenden Eigenschaften. Damit ist zugleich ein bequemes Mittel gegeben gegen Wanzen, Würmer, zum Waschen skabiöser und mit Flechten besetzter Hautstellen, gegen Filzläuse, Blattläuse, Würmer der Gewächse, Käfer usw. Zur Anwendung auf zarte Pflanzen ist natürlich eine Verdünnung mit Wasser nothwendig. Der Arzt, welcher seine Hände desinfizieren will, giesst etwas des Karbolsaponats in die Hand, bereibt dieselbe damit, um sie dann mit Wasser abzuwaschen, und der Zweck ist erreicht. Ein wesentlicher Werth liegt in der verminderten Giftigkeit des Karbols in dem Saponat, es ist also schon aus diesem Grunde bequemer zur Hand und nöthigt nicht zu der ängstlichen Aufbewahrung, welche die Karbolsäure erfordert. Die erwähnte Firma wird, so viel mir berichtet wurde, zwei Sorten, ein Sapokarbol I und II, in den Handel bringen, von welchem No. I die stärker karbolhaltige Flüssigkeit ist. — Da dieses Sapokarbol die Gewebefaser in keiner Weise angreift, so eignet sich dasselbe auch zum Waschen der Leibwäsche, welche einer Desinfektion bedarf. Dieses Sapokarbol kann übrigens im Handverkauf ohne Bedenken an verständige Leute dispensirt werden, die Herren Apotheker erhalten damit also einen Handverkaufsartikel, welcher wahrscheinlich viel gefordert und gesucht werden wird. Die Gärtner sind darauf aufmerksam zu machen, das Sapokarbol I mit 5 bis 6 Th., das No. II mit 3 bis 4 Th. Wasser vor der Anwendung auf Pflanzen zu verdünnen. Mit diesem Karbolsaponat ist in Bezug zur giftigen Karbolsäure wohl ein Fortschritt zu verzeichnen. Möchten die Herren Apotheker auch die Herren Aerzte auf dieses bequeme Präparat aufmerksam machen. Hager.“

⁷⁾ Zeitschr. f. Hygiene 18-9, S. 521.

wie ich dies für meine Versuchszwecke für gut finde. Hätte ich das wasserlösliche Sapokarbol vor dem Lysol gekannt, so würde ich mich wahrscheinlich dieses Präparates zu meinen Versuchen bedient haben, vorausgesetzt, dass seine Zusammensetzung und Bereitungsweise vollständig bekannt und seine konstante Beschaffenheit mir genügend gesichert erschienen wäre. Die in der Pharm. Centralhalle gegebenen Aufschlüsse hätten hierzu allerdings nicht ausgereicht.

Wenn Reuss in seinem Aufsatz zwischen den Zeilen gleichsam durchblicken lassen will, als hätte ich schon vor meinen ersten Arbeiten über Theerölseifenpräparate von der Hager'schen Publikation im Jahre 1884, und also auch von der Existenz eines wasserlöslichen Sapokarbols Kenntniss gehabt, so kann ich dies, meiner ausdrücklichen gegentheiligen Erklärung gegenüber, nicht mehr als einen Irrthum, sondern muss es als eine grundlose Verdächtigung bezeichnen, welche offen auszusprechen Herr Dr. Reuss sich sehr wohl gehütet hat. Abgesehen davon, dass es von unglaublicher Beschränktheit zeugen würde, eine Entdeckung ignorieren zu wollen, deren Prioritätsreklamation nach Lage der Sache unbedingt erfolgen musste — wie sie denn auch von Seiten des Herrn Dr. Schenkel⁸⁾ in durchaus maassvoller Weise erfolgt ist — bin ich in der Lage, Herrn Reuss jederzeit eine ganze Reihe von Namen zu nennen, deren Träger mit der Frage der Verwerthung der Theerölphenole zu Desinfektions- und ähnlichen Zwecken in näherer Beziehung stehen als ich, und die von der Existenz eines wasserlöslichen Sapokarbols im Jahre 1889 und der Hager'schen Mittheilung ebenfalls nichts gewusst haben.

Die Bezeichnung „Sapokarbol“, welche lediglich eine Lösung von Karbolsäure, d. h. Phenol oder „Phenylalkohol“, vermuthen liess, wofür es auch der Fabrikant desselben (Dr. Reuss) nach seiner Angabe anfänglich selbst hielt und der also selbst nicht wusste, dass er ein Kresolpräparat hatte, mag mit dazu beigetragen haben, dass es zu der Zeit, als Fränkel die stark desinfizierende Wirkung der Kresole entdeckte, auch seitens Derjenigen, die früher von dessen Existenz Notiz genommen hatten, nicht die ihm gebührende Beachtung fand. Jedenfalls habe ich keine Gelegenheit versäumt, den Sachverhalt klar zu stellen und wenn Reuss speziell gegen meine in Gemeinschaft mit E. Dieckhoff⁹⁾ im Jahre 1892 gemachte Publikation den Vorwurf erhebt, wir seien über die Erfindung des Sapokarbols einfach „zur Tagesordnung übergegangen“, so verweise ich dem gegenüber auf die zwei ersten Seiten jener Mittheilung, wo die Sapokarbolfrage wiederholt erörtert und u. a. wörtlich gesagt ist: „Wenn Schenkel usw. . . . die Priorität der Herstellung wasserlöslicher Theerölpräparate für die Chemische Fabrik Eisenbüttel in Anspruch genommen hat, so geschah dies, insoweit es sich um die Thatsache der ersten Herstellung handelte, mit vollem Rechte und in einer besonderen Mittheilung haben wir diesem Anspruch auch bereits Rechnung getragen. Nicht beipflichten dagegen können wir ihm, wenn er das Lysol, dessen Entstehungsgeschichte

⁸⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 639.

⁹⁾ Arch. d. Pharm., Bd. 230, S. 561.

uns genau bekannt ist, für eine Nachahmung erklärt. Nur Wenige hatten von der Existenz des Eisenbütteler Präparates überhaupt Kenntniss erlangt und auch uns war die kurze Ankündigung Hager's vollständig entgangen. Diese Worte kennzeichnen noch vollständig auch unsere heutige Auffassung von der Sache und ihr Inhalt entspricht genau den Thatsachen.

2. Zur Prüfung der Lysole von C. Engler und E. Dieckhoff. In dem Bericht über die Resultate seiner Untersuchungen über wasserlösliche Kresolseifenpräparate lässt Dr. Reuss die Bezeichnung „Sapokarbol“ fallen und adoptirt dafür die Bezeichnung „Lysol“, welche von der konkurrierenden Hamburger Firma zuerst eingeführt worden ist. Wir werden diesem Beispiele folgend in den nachfolgenden Mittheilungen desshalb ebenfalls die Bezeichnungen „Lysol Eisenbüttel“ und „Lysol Schülke & Mayr“ festhalten. Eine Billigung jenes Vorgehens soll damit unsererseits jedoch nicht ausgesprochen sein.

Da Reuss bei seinen Untersuchungen über die Zusammensetzung der beiden Lysole gegenüber zahlreichen von uns durchgeführten Bestimmungen mit Lysol Schülke & Mayr zu abweichenden Resultaten hinsichtlich der wesentlichsten Bestandtheile gekommen ist, haben wir nach den in den folgenden Mittheilungen genau beschriebenen Methoden unsere Bestimmungen, um sie mit den von Reuss erhaltenen Resultaten zu vergleichen, wiederholt und gleichzeitig auch das Lysol Eisenbüttel in den Bereich unserer Untersuchungen gezogen.

A schengehalt.

4 Bestimmungen mit Lysol Schülke & Mayr,
2 Bestimmungen mit Lysol Eisenbüttel in der
Platinschale ergaben in

Lysol Schülke & Mayr	Lysol Eisenbüttel
7,17 6,81 7,10 6,82	6,70 6,75

Diese Werthe stimmen mit den von Reuss und auch von uns schon früher gefundenen genügend überein.

Wasserlöslichkeit und Reaktion gegen Lakmus.

Beide Präparate lösen sich in jedem Verhältniss klar in Wasser auf; Trübung des Lysols Sch. & M. mit weniger als 5 Th. Wasser war nicht zu beobachten. Die 7 1/2prozentigen wässrigen Lösungen beider Präparate verhielten sich gegen Lakmuslösung neutral; in beiden Fällen trat eher etwas Violettfärbung als Rothfärbung ein. Die von Reuss beobachtete schwach saure Reaktion des Lysols Eisenbüttel konnten wir nicht wahrnehmen, auch war die wässrige Lösung des letzteren eher etwas dunkler gefärbt als die des ersteren, was übrigens völlig gleichgültig ist.

Gehalt an Kresolen.

Zur Bestimmung des Gehaltes der Lysole an rohem und reinem Kresol, bezw. Neutralölen (und Pyridinbasen usw.) bedienten wir uns nicht der von Reuss gewählten Methode; einmal weil nach unseren Erfahrungen die Erhitzung des Seifenrückstandes bis auf 250° ein vollständiges Uebertreiben der Kresole doch nicht ermöglicht, dann aber auch, weil das von dem Genannten zur Isolirung der Reinkresole wahrscheinlich befolgte Verfahren, wenn es auch zu ganz reinen Kresolen führt, je nach seiner Handhabung sehr variable Mengen an Reinkre-

solen ergeben muss und unter Umständen zu erheblichen Verlusten führt. Durch die Freundlichkeit des Chefs einer der grössten Fabriken, die sich in Deutschland mit der Herstellung von Karbolsäure befassen, haben wir Kenntniss von dem von Reuss erwähnten Verfahren, dessen sich die Fabrikanten reiner hochschmelzender Karbolsäure bedienen, erlangt und wir konnten uns überzeugen, dass die Methode für genaue quantitative Bestimmungen sich nicht eignet, was uns von Seiten unseres fachmännischen Gewährsmannes jener Fabrik auch bestätigt wurde. Aus diesem Grunde führten wir die Bestimmungen nach der Methode aus, welche wir unlängst ausführlich beschrieben haben¹⁰⁾ und worauf wir bezüglich der Details verweisen. Je 500 grm des Lysols werden unter Zusatz von Kochsalz im Wasserdampfstrom destillirt, bis in dem Destillat kein Kresol mehr nachzuweisen ist, worauf das wässrige Destillationsprodukt, immer mehrere Liter, mit Natronlauge stark übersättigt, mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug durch Schütteln mit wenig verdünnter Natronlauge, dann mit wenig Wasser gewaschen und nach Verjagen der Hauptmenge des Aethers mittelst Chlorcalcium getrocknet und vorsichtig verdunstet wird. Der dabei erhaltene Rückstand besteht aus den Neutralölen, Pyridin- und anderen Basen, von denen jedoch letztere bei sämtlichen Präparaten immer nur in geringer Menge vorhanden waren.

Zwei Bestimmungen ergaben in Lysol Eisenbüttel 0,18 und 0,22 pCt. Neutralöle usw.

In Lysol Schülke & Mayr wurden schon früher nach gleicher Methode 0,94 und 0,995 pCt. Neutralöle usw. gefunden. Da es indessen gleichgültig ist, ob den Lysolen etwas mehr oder weniger an solchen völlig unschädlichen Neutralölen, Pyridinbasen usw., die nur den ja auch durch jeden Laien zu beurtheilenden Geruch des Präparates beeinflussen könnten, enthalten, es vielmehr hauptsächlich darauf ankommt, ob die Präparate die nöthige Menge Kresole enthalten, wurden nun auch die letzteren bestimmt. Aus der alkalischen Lösung des wie oben beschriebenen Destillates wurden die Kresole mittelst Salzsäure ausgeschieden und mit Aether extrahirt. Die ätherischen Auszüge wurden einige Male mit wenig Wasser gewaschen, nach theilweisem Abdestilliren des Aethers mit neutralem Chlorcalcium entwässert, filtrirt und durch Destillation im Wasserbade so viel wie möglich vom Aether befreit. Der Rückstand wurde nun destillirt, wobei zuerst zurückgehaltener Aether und etwas Wasser übergingen, wonach das Thermometer rasch stieg. Aus den bis 185° übergangenen Antheilen wurden durch Verdunsten des Aethers und Trocknen des Rückstandes noch kleine Mengen Kresol erhalten, die mit den Hauptmengen des über 185° siedenden Rückstandes (Kresole) vereinigt wurden. Die Menge dieser in je 500 grm des Lysols gefundenen Kresole betragen in je zwei Bestimmungen

	I.	II.
Lysol Eisenbüttel	48,8	49,2 pCt.
Lysol Schülke & Mayr (schon früher genau nach gleicher Methode bestimmt ¹¹⁾)	49,2	49,7

¹⁰⁾ Arch. d. Pharm. 1894, S. 354.

¹¹⁾ a. a. O. S. 356.

Eine fraktionirte Destillation von je 100 grm der auf diese Weise ausgeschiedenen Kresole ergab bei Lysol Eisenbüttel 97,70 und 96,75 pCt. zwischen 185 und 205° siedender Kresole, das Schülke & Mayr'sche Lysol hatte schon früher 97 pCt. ergeben. Dabei ist insofern noch ein kleiner Unterschied zu konstatiren, als bei Lysol Eisenbüttel je ungefähr die Hälfte des an 100 grm fehlenden Theils (2,30 und 3,25 grm) unmittelbar unter 185° und über 205° siedete, während bei Lysol Schülke & Mayr der fehlende Theil (3 grm) unmittelbar unter 185° und so viel wie gar nichts über 202° übergang.

Jedenfalls kann davon, dass, wie Reuss gefunden hat, das Lysol Schülke & Mayr nur 44,58 pCt. Reinkresole enthält, nach diesen Resultaten, sowie auch nach schon früher von uns ausgeführten zahlreichen Kontrolproben, keine Rede sein; es enthält vielmehr so genau als irgend möglich die vorausgesetzte Menge von 50 pCt. Wenn bei der Analyse von Reuss nicht durch zu weit getriebenes Verjagen der Neutralöle (wodurch sich auch deren unrichtiger Befund erklären würde) jene zu geringe Menge sich erklärt, so können wir uns nur denken, dass derselbe vielleicht statt des Lysol. purum das Lysol. crudum zur Analyse genommen hat, oder dass schon vorher eine Verwechslung dieser Art vorgekommen ist, wofür auch das Verhalten des Präparates gegen Wasser sowie andere von Reuss beschriebene Eigenschaften sprechen würden.

Glyceringehalt.

Auch in der Feststellung des Glyceringehaltes konnten wir uns nicht der von Reuss befolgten Methode bedienen. Schon a priori war zu erkennen, dass sie zu völlig falschen Schlüssen führen müsse und wir werden weiter unten, bei Besprechung des Gesamtergebnisses, zeigen, wie Reuss dabei thatsächlich auch zu ganz unrichtigen Resultaten gekommen ist. Die direkten Glycerinbestimmungen bedeuten ja allerdings einen schwachen Punkt in unseren analytischen Methoden, immerhin geben jedoch einige derselben ausreichend genaue Resultate, wenn sie mit der nöthigen Sorgfalt durchgeführt werden. Um sicher zu gehen, führten wir unsere Bestimmungen nach drei verschiedenen bekannten Verfahren durch.

Erste Methode. 50 grm Lysol wurden mit 50 grm verdünnter Schwefelsäure und Wasser (circa 250 grm) unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbade erhitzt, im Scheidetrichter geschüttelt, nach Absetzen des Kresols und der Leinölsäure die wässrige Schicht abgelassen, die Oelschicht noch zweimal mit heissem, etwas schwefelsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt die vereinigten wässrigen Flüssigkeiten filtrirt, dreimal mit Aether, dann zweimal mit Petroläther (Siedep. 60°) ausgeschüttelt und, nach Erwärmen auf dem Wasserbade, auf 500 ccm aufgefüllt. Je 100 ccm wurden mit Soda neutralisirt, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Verdampfungsrückstand mit Alkohol erwärmt, mit Aether versetzt und nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit noch verschiedene Male mit Aether-Alkohol (1:2) ausgezogen. Nach Verdunsten des letzteren wurde das rückständige

Glycerin 1 Stunde lang bei 100° getrocknet. Zwei Bestimmungen dieser Art ergaben

I.	II.
aus Lysol Schülke & Mayr 2,22 pCt.	u. 2,48 pCt.
Glycerin.	

Zweite Methode. 50 ccm obiger durch verdünnte Schwefelsäure bzw. Aether von Kresol und Leinölsäure befreiten und auf 500 ccm aufgefüllten Lösung von 50 grm Lysol wurden mit Kalilauge neutralisirt, sodann darin 10 grm festes Aetzkali gelöst und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit soviel 5prozentiger Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr grün, sondern blauviolett gefärbt war. Sodann wurde zum Kochen erhitzt, wodurch Mangansuperoxydhydrat ausfiel und die Flüssigkeit eine rothe Farbe annahm. Nach Entfärbung mittelst schwefliger Säure, Abfiltriren usw. wurde die gebildete Oxalsäure aus essigsaurer Lösung als Calciumoxalat gefällt und darin die Oxalsäure nach Lösen in verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat titirt. Eine zweite Probe mit 40 ccm derselben Lösung wurde genau so behandelt, nur die alkalische Lösung vor der Oxydation mit Kaliumpermanganat so lange erwärmt, bis sie nicht mehr nach Pyridin roch. Es wurden gefunden

III.	IV.
in Lysol Schülke & Mayr 3,6 pCt.	2,54 pCt.
Glycerin.	

Dritte Methode. Das Glycerin wurde schliesslich auch noch nach der durch Diez speziell für quantitative Bestimmung des Glycerins ausgearbeiteten Baumann'schen Methode als Benzoesäure-Glycerinester ermittelt. 50 ccm der wie beschrieben von Kresol und Leinölsäure geschiedenen, auf 500 ccm verdünnten Lösung von 50 grm Lysol wurden mit 10 prozentiger Natronlauge schwach übersättigt, auf dem Wasserbade erwärmt, bis kein Pyridingeruch mehr wahrzunehmen und das Volumen auf 20 ccm reduziert war, diese dann mit 5 ccm Benzoylchlorid und 35 ccm 10prozentiger Natronlauge versetzt und 20 Minuten lang kräftig geschüttelt unter zeitweiligem Zusatz von noch etwas Natronlauge. Der abfiltrirte und gewaschene Benzoesäure-Glycerinester wurde drei Stunden bei 100° getrocknet und dann auf dem Filter gewogen. Diese Bestimmung ergab für

V.
in Lysol Schülke & Mayr . . . 3,1 pCt. Glycerin.

Reuss hat für das Lysol Schülke & Mayr 3,48 pCt. aus dem Leinöl stammendes Glycerin und 4,12 pCt. überschüssig zugesetztes, im Ganzen also 7,60 pCt. Glycerin berechnet, für das Lysol Eisenbüttel dagegen nur 2,13 pCt., die aus dem Leinöl stammen. Letzteres kann und wird, da ja Reuss wissen muss, ob er seinem eigenen Fabrikat freies Glycerin zugesetzt hat oder nicht, ungefähr richtig sein. Dagegen ist es nach unseren immerhin ausreichend übereinstimmenden Resultaten zweifellos unrichtig, dass dem Lysol Schülke & Mayr „freies Glycerin künstlich zugesetzt ist.“ Wenn man mit einer derartig positiven Behauptung vor die Fachwelt treten will, so wäre doch zum mindesten eine strenge experimentelle Kontrolle zu verlangen und nicht bloss eine oberflächliche Berechnung, die zudem noch auf völlig unzutreffenden Voraussetzungen beruht.

Fettsäure- bezw. Seifengehalt.

Bei Kontrolle der von Reuss angegebenen Methode zur Bestimmung der Fettsäure in dem Lysol durch Ausfällen aus verdünnten Lösungen mit titrirtem Chlorcalcium und Bestimmen des überschüssigen Calciums aus dem Filtrat, woraus das an die Fettsäure gebundene Calcium und daraus die Fettsäure selbst berechnet wird, haben wir eigenthümliche Erfahrungen gemacht. Was die Methode selbst betrifft, so scheint sie, ohne damit ein endgültiges Urtheil abgeben zu wollen, unter gewissen Voraussetzungen sehr wohl brauchbar zu sein; wir erhielten jedoch bei zahlreichen Proben von künstlich hergestellten Gemischen von Leinöl mit der zur völligen Verseifung nöthigen Menge Kalilauge und Kresol so abweichende und ungenaue Resultate, dass wir uns zu einer genaueren Untersuchung des Verhaltens solcher Gemische gegen Chlorcalcium veranlasst sahen. Es stellte sich dabei heraus, dass die Unregelmässigkeiten durch verschieden langes Kochen verursacht waren. Eine Probe z. B., welche aus 25 pCt. Leinöl, 4,7 pCt. Kalihydrat, in 27,9 pCt. Wasser gelöst, und 42,4 pCt. Kresol durch Kochen am aufrechtstehenden Kühler hergestellt war, ergab nach einstündigem Kochen zwar ein völlig homogenes und in Wasser klar lösliches Produkt, indessen nur 18,5 pCt. leinölsaures Kalium statt der berechneten 27,2 pCt. Nach vierstündigem Kochen wurden 24,8, nach zehnstündigem Kochen 27,1 pCt. gefunden. Nach mehrstündigem Kochen enthalten deshalb solche Lysolgemische, trotzdem schon nach kurzer Zeit unter der lösenden Mitwirkung des Kresols eine völlig homogene und auch in Wasser klar lösliche Flüssigkeit entstanden ist, noch erhebliche Mengen unverseiften Fettes. Vielleicht erklärt sich dadurch der auffällige Befund von Reuss, wonach in den Lysolen, namentlich aber in dem von Eisenbüttel, im Verhältniss zum Alkali (K_2CO_3 der Asche) viel zu wenig leinölsaures Kalium gefunden wurde. Ferner beobachteten wir bei diesen Versuchen, dass wenn man bei gleichbleibenden Mengen von Leinöl und Aetzkali mit dem Kresol eine obere Grenze überschreitet, aber auch wenn man damit unter eine gewisse Grenze heruntergeht, keine oder nur geringe Verseifung und namentlich keine Klarlöslichkeit des Produktes in Wasser zu erzielen ist. Wir behalten uns vor, über diese ganz eigenthümlichen Verhältnisse, in denen wohl die Hauptschwierigkeiten der Herstellung hochprozentiger wasserlöslicher Kresol-Seifenpräparate gelegen haben, bei anderer Gelegenheit noch ausführlicher zu berichten und sehen deshalb auch von einem näheren Vergleich des an und für sich nicht wesentlichen Seifengehaltes der Lysole vorerst ab.

Zum Schluss glauben wir noch auf einige Fehler hinweisen zu sollen, welche den Bestimmungen und Berechnungen von Reuss unterlaufen sind.

1. Nehmen wir einmal den günstigsten Fall an, dass die von Reuss gefundenen Werthe der wirklichen Zusammensetzung der beiden Lysolpräparate entsprachen, so ergibt doch schon ein Blick auf seine Zusammenstellung (S. 527), dass

die dortige Berechnungsweise durchaus fehlerhaft ist. Es wird nämlich angegeben:

Lysol		Lysol	
Schülke & Mayr		Eisenbüttel	
Linols. Kalium	27,83	Linols. Kalium	19,80
Glycerin	3,48	Glycerin	2,13
Asche	7,17	Asche	6,51
zusammen	38,48	zusammen	28,44
Festrückstand .	42,60	Festrückstand .	28,50
Differenz	4,12	Differenz	0,06

Vorstehende 4,12 pCt. Differenz bei Lysol Schülke & Mayr werden nun als freies Glycerin angesprochen, welches nach schon vorher ausgesprochener Vermuthung diesem Lysol — zu welchem Zweck, ist allerdings nicht einzusehen — zugesetzt sein müsse. Hierbei ist nun aber das grosse Versehen unterlaufen, dass die Asche doppelt in Rechnung gebracht wird, denn es ist ohne Weiteres ersichtlich, dass die oben angeführten 7,17 bezw. 6,51 pCt. Asche (im Wesentlichen K_2CO_3) schon im leinölsauren Kalium enthalten und aufgeführt sind. Auch der oben angeführte Festrückstand enthält selbstverständlich nicht die Leinölseife plus Asche, sondern nur erstere, welche dann bei der erfolgenden Veraschung in kohlen-saures Kalium übergeht. Berechnet man also unter Ausschluss dieses Fehlers nach den Angaben und der Methode von Reuss das Glycerin, so findet man:

leinöls. Kal. . .	27,83	leinöls. Kal. . .	19,80
Glycerin	3,48	Glycerin	2,13
	31,31		21,93
Festrückstand	42,60	Festrückstand	28,50
Differenz	11,29	Differenz	6,57

Es würde dies in dem Lysol Schülke & Mayr 11,29, in dem Lysol Eisenbüttel 6,57 pCt. freies, künstlich zugesetztes Glycerin ergeben.

2. Die auf 27,83 pCt. leinölsaures Kalium berechnete Glycerinmenge für Lysol Schülke & Mayr beträgt nicht 3,48, sondern 2,68 pCt., wonach das hier zugesetzte freie Glycerin auf über 12 pCt. steigen würde.

3. Die für Lysol Eisenbüttel aus 3,70 cem Normal-Chlorcalciumlösung berechnete Menge leinölsaures Kalium beträgt, unter Annahme der Zusammensetzung $C_{18}H_{31}O_2K$, für 5 grm Lysol nicht 1,037, sondern 1,177 grm' also für 100 cem 23,539 grm, für 100 grm = 22,44 grm. Setzt man diese Zahl statt der unrichtigen (19,80) ein, so resultirt $(22,44 + 2,13 = 24,57)$ gegenüber dem von Reuss bestimmten Festrückstand (28,50) immer noch eine Differenz $(28,50 - 24,57)$ von 3,93 pCt., welche nach diesem als überschüssig zugesetztes Glycerin vorhanden sein müsste. Die für leinölsaures Kalium angeführte Zahl (19,80) ist die für die freie Leinölsäure. Aber auch wenn man hierzu noch das gesammte Kalium der Asche (die Kohlensäure ist aus der Leinölsäure entstanden) hinzunimmt, so erhält man dennoch einen Ueberschuss von rund 3 pCt. freiem Glycerin.

4. Berechnet man aus dem leinölsauren Kalium (22,44) des Lysols Eisenbüttel das bei der Veraschung daraus sich bildende Kaliumcarbonat, so ergeben sich 4,88 pCt., während 6,51 pCt. gefunden wurden. Es müsste hiernach Lysol Eisenbüttel unter Anwendung eines erheblichen Ueberschusses an freiem Alkali hergestellt sein, was jedoch thatsächlich nicht der Fall zu sein scheint, da das Präparat nach unserer Bestimmung neu-

