

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1903. Heft 4.

## Die Fettanalyse im Jahre 1902.

Von Dr. W. Fahrion.

Einen schweren Verlust für die wissenschaftliche Fettchemie bedeutet der Tod von Robert Henriques, welcher nach langem Leiden am 17. Juni v. Js. in Berlin starb. Von 1894—1900 redigierte er in muster-gültiger Weise die „Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie“. In seinen, die Fettchemie betreffenden wissenschaftlichen Arbeiten behandelte er zuerst den *Verseifungsprozeß*<sup>1)</sup> und man darf sagen, daß er die Vorgänge bei der Verseifung der Fette mit alkoholischem Alkali endgültig aufgeklärt hat. Später beschäftigte er sich, ausgehend von einer Untersuchung über das nahezu vollständig aus Oleodistearin bestehende Mkanifett<sup>2)</sup> mit der Zerlegung der Fette in verschiedene chemische Individuen. Beispielsweise hatte er, wie aus einem Privatschreiben an den Ref. hervorgeht, schon im Jahre 1899 aus dem Leinöl etwa ein Drittel in Form zweier gemischten Glyceride abgeschieden, und zwar mit Hilfe der Brom- bez. Chlorjodverbindungen. Er versprach sich von derartigen Arbeiten „ungeahnte Aufschlüsse über die Konstitution der Fette“ und unterschied demgemäß in der Entwicklung der Fettchemie drei Perioden, nämlich

1. Die Zeit der Farbreaktionen
2. Die Zeit der quantitativen Reaktionen
3. Die Zeit der Trennung der Fette in einzelne chemische Individuen.

Leider sind seine letzten Arbeiten unvollendet geblieben, wenn auch unterdessen das Studium der gemischten Glyceride von verschiedenen anderen Seiten in Angriff genommen wurde. Auch eine andere vielversprechende Arbeit: Über die flüchtigen und die unlöslichen Fettsäuren der Butter<sup>3)</sup> ist bedauerlicherweise nicht zum Abschluß gekommen. Schließlich mögen noch seine Vorschläge zur Vereinbarung einheitlicher Prüfungsmethoden für fette Öle<sup>4)</sup> erwähnt sein.

<sup>1)</sup> Über kalte Verseifung, D. Z. 1895, 721; 1896, 221, 423. Über partielle Verseifung, D. Z. 1897, 366, 398.

<sup>2)</sup> Henriques und Künne, Chem. Rev. 1899, 45.

<sup>3)</sup> Chem. Rev. 1898, 169.

Ch. 1903.

Literatur. Das „Laboratoriumsbuch für die Fett- und Ölindustrie“ von J. Lewkowitsch<sup>5)</sup> bildet eine Ergänzung zu dem vortrefflichen Werk desselben Autors: *Analysis of oils, fats and waxes*<sup>6)</sup>, dem englischen „Benedikt“. Das Laboratoriumsbuch besteht, wie schon in der Vorrede betont wird, fast ausschließlich aus Tabellen. Es enthält so ziemlich alles, was über Fette und Öle gearbeitet wurde und sich in Zahlen ausdrücken läßt, ferner eine Reihe allgemeiner Tabellen, wie sie die analytische Tätigkeit erfordert. Es wird dem Fettchemiker gute Dienste leisten, in erster Linie dann, wenn er ein neues Gebiet betritt. — Moriz Kitt: Die Jodzahl der Fette und Wachsarten<sup>7)</sup>. Die schon stark angeschwollene Literatur über den obigen Gegenstand wurde zusammengetragen und übersichtlich geordnet. Das Werkchen ist in erster Linie für die Praxis bestimmt, immerhin hätte wohl auf die theoretischen Arbeiten, speziell auf diejenigen über die Vorgänge bei der Hübl-Reaktion und über die Natur der dabei entstehenden Produkte (Ephraim, Wijs, Henriques) etwas näher eingegangen werden dürfen.

Fetteextraktion. Auch im vergangenen Jahre ist der Soxhlet-Apparat wieder mehrfach modifiziert worden<sup>8)</sup>. Vl. Stanék<sup>9)</sup> beschrieb eine Konstruktion zur Extraktion von Flüssigkeiten mit Äther, O. Stephani und Th. Böcker<sup>10)</sup> eine solche zur Extraktion von Flüssigkeiten mit spezifisch schwereren oder von festen Körpern mit beliebigen Lösungsmitteln. A. Landsiedl<sup>11)</sup> empfahl einen Universalextraktionsapparat, welcher je nach Anordnung zur Extraktion von festen Körpern und von Flüssigkeiten mit niedrig- oder hochsiedenden Lösungsmitteln zu gebrauchen ist. Eine von P. Radermacher<sup>12)</sup> beschriebene, nicht durchweg neue Konstruktion bezweckt in erster Linie eine Beschleunigung der Extraktion. — Bekannt-

<sup>4)</sup> Chem. Rev. 1897, 80, 131; 1898, 41.

<sup>5)</sup> Deutsch bei Vieweg, Braunschweig 1902.

<sup>6)</sup> 2<sup>nd</sup> edition, Macmillan & Co., London 1898.

<sup>7)</sup> Jul. Springer, Berlin 1902.

<sup>8)</sup> Vgl. den letzten Bericht, D. Z. 1902, 125.

<sup>9)</sup> Ref. Chem.-Ztg. Rep. 1902, 57.

<sup>10)</sup> Chem.-Ztg. 1902, 1042.

<sup>11)</sup> Dasselbst, S. 274.

<sup>12)</sup> Dasselbst, S. 1177.

lich läßt sich proteinhaltigen Substanzen das Fett erst dann vollständig entziehen, wenn das Protein peptonisiert ist. Dornmeyer<sup>13)</sup> hatte zu diesem Zweck direkt die Behandlung mit Pepsin empfohlen. C. Beger<sup>14)</sup> konstatierte bei der Fettbestimmung in Futtermitteln, daß in der Tat durch die Pepsinbehandlung die Ausbeute wesentlich erhöht wird. In einfacherer Weise wird die Peptonisierung durch Säuren erreicht. Bei geringem Stärkegehalt kann nach M. Wintgen<sup>15)</sup> die salzaure Lösung direkt mit Äther ausgeschüttelt werden. Bei hohem Stärkegehalt, wie z. B. im Brot, verfuhr M. Weibull<sup>16)</sup> in der Weise, daß er mit Schwefelsäure erwärmt, den Überschuß derselben durch Marmorpulver neutralisierte und das Gemenge nach dem Trocknen extrahierte. J. C. Berntrop<sup>17)</sup> hat die Weibullsche Methode derart abgeändert, daß anstatt mit Schwefelsäure mit Salzsäure erwärmt, die Peptonlösung abfiltriert und nur der unlösliche Rückstand nach dem Trocknen extrahiert wird. Er benützte die neue Methode in erster Linie zur Entscheidung der Frage, ob ein Weizenbrot mit Milch, mit Wasser oder unter Hinzufügung eines anderen Fettes als Milchfett gebacken wurde. — Bekanntlich läßt sich die Peptonisierung von Proteinsubstanzen auch durch Erwärmen mit alkoholischer Lauge erreichen. Die Fette werden hierbei allerdings nicht mehr als solche, sondern in Form von Seifen erhalten, welch letztere sich dem getrockneten Rückstand durch Extraktion mit Alkohol entziehen lassen. Vielleicht könnte dieses Verfahren in manchen Fällen Vorteile bieten, da ja die Fette zur näheren Untersuchung ohnehin verseift werden müssen. Dazu kommt, daß beim Backen des Brotes, wenigstens an dessen Oberfläche, alle Bedingungen zur Oxydation des Fettes gegeben sind: höhere Temperatur, ungehinderter Luftzutritt, feine Verteilung des Fettes und anscheinend auch stark ungesättigte Fettsäuren, denn nach G. de Negri<sup>18)</sup> hat Weizenöl die Jodzahl 115,2, enthält also jedenfalls Fettsäuren mit mehr als einer Doppelbindung. Hochoxydiertes Fett kann aber unter Umständen in den üblichen Fettlösungsmittern unlöslich sein, wogegen es bei Behandlung mit alkoholischem Alkali in wasser- und alkohollösliche Seifen übergeht.

<sup>13)</sup> Pflügers Arch. Physiol. 1895 (61), 341; 1896 (65), 90.

<sup>14)</sup> Chem.-Ztg. 1902, 112.

<sup>15)</sup> Zeitschr. Unt. N. u. G. M. 1902, 289.

<sup>16)</sup> D. Z. 1892, 450; 1894, 199.

<sup>17)</sup> D. Z. 1902, 121.

<sup>18)</sup> Chem.-Ztg. 1898, 20.

<sup>19)</sup> Ref. Chem. Rev. 1902, 232.

C. Hartwich und W. Uhlmann<sup>19)</sup> berichteten ausführlich über mikrochemische Reaktionen zum Nachweis von fetten Ölen.

Physikalische Konstanten. M. C. Schuyten<sup>20)</sup> machte, wie schon viele vor ihm, auf die Unsicherheit der Schmelzpunktbestimmung bei Fetten, Fettsäuren u. s. w. aufmerksam. Eine Reihe von Bedingungen, in erster Linie die Schnelligkeit des Erhitzens, beeinflussen das Resultat. Wenn aus diesem Grunde den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkten jeder positive Wert abgesprochen wird, so geht dies wohl zu weit, dagegen wird man dem Wunsche nach Vereinbarung einer allgemeinen Methode nur beipflichten können. — J. Jachzel<sup>21)</sup> empfiehlt einen neuen Apparat zur Schmelzpunktbestimmung von Fetten und Wachsarten. Ein mit der zu untersuchenden Substanz überzogenes Schrotkorn ruht auf der Mündung eines Röhrchens, dessen Durchmesser so gewählt ist, daß beim Schmelzen des Überzugs das Korn in das Röhrchen hineinfällt. In diesem Moment wird an einem entsprechend angebrachten Thermometer die Temperatur abgelesen. — Im Widerspruch mit Hansen (s. später), dagegen in Übereinstimmung mit früheren Autoren<sup>22)</sup> konstatierten auch H. Kreis<sup>23)</sup>, sowie H. Kreis und A. Hafner<sup>24)</sup> bei Triglyceriden einen doppelten Schmelzpunkt. Es wurden Präparate — wahrscheinlich gemischte Glyceride — untersucht, welche durch Umkristallisieren von Tierfetten aus Äther erhalten worden waren. Alle zeigten, nachdem sie im Kapillarröhrchen klar geschmolzen waren, beim weiteren Erhitzen eine Trübung, welche erst bei einer bestimmten höheren Temperatur wieder verschwand. Die betreffenden Temperaturen waren beim

Rindsfett . . . .	51,5°	und 61,9°
Rindsnierenfett . . .	45°	- 54°
Schweinefett . . . .	51,2°	- 66°
Hammelfett . . . .	52,3°	- 62,3°

Nach E. Dowzard<sup>25)</sup> soll zur Unterscheidung von Neufundland- und Dorschlebertran die Refraktionszahl (bei ersterem + 42—44,5, bei letzterem + 44—48) dienen können. — Utz<sup>26)</sup> bestätigt dies und hält auch zur Untersuchung der Kakaobutter<sup>27)</sup> auf Reinheit die Re-

<sup>20)</sup> Bull. de l'Ass. Belge des Chim. 1901, 372; vgl. Chem. Rev. 1902, 57.

<sup>21)</sup> Chem. Rev. 1902, 150.

<sup>22)</sup> Vgl. z. B. Heise, Chem. Rev. 1899, 91.

<sup>23)</sup> Chem.-Ztg. 1902, 384.

<sup>24)</sup> Zeitschr. Unt. N. u. G. M. 1902, 1122.

<sup>25)</sup> Ref. Chem. Rev. 1902, 136.

<sup>26)</sup> Zeitschr. öff. Chem. 1902, 304.

<sup>27)</sup> Ref. Chem. Rev. 1902, 259.

fraktionszahl (47,7 bei reiner Kakaobutter) für sehr geeignet.

Glycerin. W. Herbig<sup>28)</sup> zeigte in einer interessanten Arbeit, daß bei der Methode Benedikt-Zsigmondy auch die Verwendung von Kork- und Kautschukstopfen eine Fehlerquelle bilden kann, indem dieselben an verdünnte Salzsäure Substanzen abgeben, welche bei der nachherigen Oxydation mit übermangansaurem Kali Oxalsäure liefern. Ebenso geben Äther und ungesättigte Fettsäuren schon in der Kälte, wasserlösliche Fettsäuren — geprüft wurden Essig-, Propion-, Butter-, Valerian-, Capronssäure — beim Erhitzen mit Permanganatlösung Oxalsäure. Die Methode Benedikt-Zsigmondy muß daher, entgegen den Angaben der Autoren<sup>29)</sup>, in der Kälte ausgeführt werden und außerdem ist für völlige Abwesenheit von Äther und ungesättigten Fettsäuren zu sorgen. Weiterhin hat Herbig festgestellt, daß Olivenöl und wahrscheinlich alle Glyceride gesättigter Fettsäuren gegen kochende verdünnte Salzsäure ziemlich beständig sind und nur eine ganz geringe Menge Glycerin abspalten. Auf Grund der Herbig'schen Arbeit ist zu vermuten, daß oxydierte und leicht oxydierbare Öle nach der Methode Benedikt-Zsigmondy deshalb zu hohe Resultate ergeben<sup>30)</sup>, weil sie niedrige Fettsäuren enthalten. Eine neue, von Deiß<sup>31)</sup> vorgeschlagene Methode zur Glycerinbestimmung beruht auf folgendem Prinzip. Ein Gemisch von Glycerin und Phenol nimmt umso mehr Wasser auf, je konzentrierter das Glycerin ist. Die Methode ist zur Untersuchung von Rohglycerinen bestimmt und dürfte zur Glycerinbestimmung in Fetten kaum in Betracht kommen. Zwar sollen Salze ohne Einfluß sein, doch sind zur Ausführung 10 ccm Glycerin nötig. — Nach A. Chau-mel<sup>32)</sup> soll Glycerin in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure durch Jodsäure vollständig zu Wasser und Kohlensäure oxydiert werden, was aber M. Bernard<sup>33)</sup> bestreitet. Ohnehin wäre das Verfahren — das abgeschiedene Jod soll bestimmt werden — als Oxydationsverfahren für unsere Zwecke kaum in Betracht gekommen. — Mehr Aussicht bietet eine von S. Zeisel und R. Fanto<sup>34)</sup> empfohlene neue Methode. Das Glycerin wird durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Isopropyljodid übergeführt, letzteres

wird abdestilliert und in alkoholische Silbernitratlösung geleitet, aus welcher eine äquivalente Menge Jodsilber herausfällt.

Säurezahl. Verseifungszahl. M. Tortelli und A. Pergami<sup>35)</sup> machten darauf aufmerksam, daß das mittlere Molekulargewicht der unlöslichen Fettsäuren stets zu hoch ausfällt, wenn man es aus der Säurezahl der letzteren berechnet. Die Differenz soll um so größer sein, je älter und verdorbener das Öl ist. Die flüssigen Fettsäuren sind veränderlicher als die festen und von ersteren soll auffallenderweise die Ölsäure noch leichter veränderlich sein als die Fettsäuren mit mehr als einer Doppelbindung. Das richtige Molekulargewicht wird gefunden, wenn man die Fettsäuren mit überschüssiger alkoholischer Lauge behandelt und den Überschuß zurückmißt, mit anderen Worten, wenn man statt der Säurezahl der Fettsäuren deren Verseifungszahl bestimmt. Zur Erklärung der obigen Erscheinung nehmen die Verf. an, daß die Fettsäuren und auch die Fette selbst innere Anhydride bez. Lactone enthalten. Nun gehören bekanntlich zur Lactonbildung außer Carboxyl- auch Hydroxylgruppen. Man könnte allerdings vermuten, daß solche durch Oxydation entstanden seien, jedenfalls muß aber bei der Lactonbildung die Karboxylgruppe frei sein und es ist nicht gut denkbar, daß neutrale Öle Lactone in Form von Estern enthalten, wie dies T. und P. annehmen, denn wenn das Lacton einer einbasischen Säure in ein Salz bez. einen Ester übergeht, so ist es eben kein Lacton mehr. Auch eine Anhydridbildung ist nur bei freien Fettsäuren möglich, nicht aber bei Neutralfetten, deren Carboxylgruppen an Glycerin gebunden sind. Aber ganz abgesehen von diesen Einwänden ergibt schon eine einfache Überlegung, daß die von T. und P. beobachtete Erhöhung des Molekulargewichts nur bei freien Fettsäuren vom Lagern bez. Belichten herrühren kann. Sie geben ja selbst an, daß durch die Verseifung die richtigen Molekulargewichte wieder hergestellt werden und zur Abscheidung der Fettsäuren aus den Neutralfetten ist ja Verseifung nötig. Die Erhöhung des Molekulargewichts kann also in diesen Fällen nur dadurch verursacht sein, daß die abgeschiedenen Fettsäuren vor der Untersuchung längere Zeit auf eine höhere Temperatur erhitzt wurden. Daß in der Tat die Fettsäuren beim Erhitzen im Trockenschrank ihr Molekulargewicht erhöhen, hat Henriques<sup>36)</sup> an dem Beispiel der Butterfettsäuren, Ref.<sup>36)</sup>

<sup>28)</sup> Chem. Rev. 1902, 5, 275; 1903, 6.

<sup>29)</sup> Benedikt-Ulzer, S. 183.

<sup>30)</sup> Ref. Chem.-Ztg. 1902, 452.

<sup>31)</sup> Bull. soc. chim. 27/28, S. 541; Ref. D. Z. 1902, 1097.

<sup>32)</sup> Pharm. Zentralhalle 1902, 541.

<sup>33)</sup> Zeitschr. landw. Versuchsw. Österr. 1902, 729.

<sup>34)</sup> Chem. Rev. 1902, 182, 204.

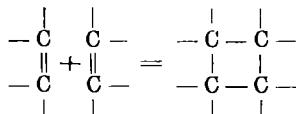
<sup>35)</sup> Chem. Rev. 1898, 171.

<sup>36)</sup> Chem. Rev. 1899, 28.

an demjenigen der Tranfettsäuren gezeigt. Hiermit steht im Einklang, daß T. und P. wiederholt für die aus sehr alten Ölen abgeschiedenen Fettsäuren niedrigere Molekulargewichte fanden als für diejenigen aus den entsprechenden frischen Ölen. Zu bedauern ist, daß sie bei ihren Untersuchungen nicht auch die Jodzahl bestimmt haben. Ref. hat schon vor Jahren<sup>37)</sup> darauf hingewiesen, daß das Sinken der Säurezahl stets auch von einem Sinken der Jodzahl begleitet ist. Beispielsweise ergaben die flüssigen Fettsäuren eines Sardinentrans, dargestellt durch ätherische Extraktion der Blei-, Baryt- oder Kalksalze, Zersetzen der Ätherlösung durch Schwefelsäure und Aufnehmen des Verdunstungsrückstandes mit Petroläther, unter verschiedenen Umständen folgende Konstanten.

	Jodzahl	Säurezahl	Molekulargewicht
I.	229,4	189,4	295,7
II.	219,6	179,8	311,5
III.	198,0	174,7	320,6
IV.	74,4	100,0	560,0

Die Abnahme der Jodzahl läßt sich, wie dies damals auch geschah, durch Polymerisation leicht erklären. Wenn sich verschiedene Moleküle einer ungesättigten Fettsäure an Stelle der doppeltgebundenen Kohlenstoffatome zu größeren Molekularkomplexen an einander legen, also:



so wird, ohne Gewichtsveränderung, die Jodzahl sinken. Da aber die Säurezahl ebenfalls sinkt, so muß auch die Carboxylgruppe an dem Veränderungsprozeß beteiligt sein, d. h. es muß mit der Polymerisation eine Anhydridbildung Hand in Hand gehen. Hierfür spricht, daß nach T. und P. auch die gesättigte Palmitinsäure beim Belichten ihr Molekulargewicht erhöht, während die Stearinsäure unverändert bleibt. Da dies einigermaßen auffällig ist, so wurden einige Kontrollversuche mit chemisch reiner Palmitin- und Stearinsäure (von Kahlbaum) ausgeführt, welche ergaben, daß in der Tat die letztere viel widerstandsfähiger ist. Palmitinsäure verlor bei dreistündigem Erwärmen in der Platingschale auf dem Wasserbad nur 0,17 Proz. an Gewicht<sup>38)</sup>, dagegen beim nachfolgenden zweimaligen, je dreistündigen Erwärmen auf 100–105° im Trockenschrank

<sup>37)</sup> Chem.-Ztg. 1893, 434.

<sup>38)</sup> Ref. hat wiederholt empfohlen, bei Bestimmung der Hehnerzahl etc. die Fettsäuren nicht im Schrank, sondern auf dem Wasserbad zu trocknen.

0,97 bez. 0,69 Proz. Die nunmehr bestimmte Säurezahl ergab anstatt des berechneten Wertes 218,7 nur 214,8, entsprechend dem Molekulargewicht 260,7 anstatt 256<sup>39)</sup>. Dagegen wurde die Verseifungszahl zu 222,5 gefunden, woraus sich ein zu niedriges Molekulargewicht 251,7 berechnen würde. Offenbar ist aber, da durch die Verseifung das gebildete Anhydrid wieder hydratisiert wird, die Verseifungszahl auf das ursprüngliche Gewicht zu beziehen<sup>40)</sup>, wodurch sie sich auf 218,4 erniedrigt, während das Molekulargewicht auf 256,4 steigt. Da sich übrigens für die Bildung von Palmitinsäureanhydrid ( $C_{16}H_{31}O_3$ ) aus  $C_{16}H_{32}O_2$  nur ein Gewichtsverlust von 3,5 Proz. berechnet, so kann die Gewichtsabnahme von zusammen 1,83 Proz. nicht ausschließlich durch Wasserverlust verursacht sein, außer wenn man annimmt, daß auch schon beim bloßen Neutralisieren eine teilweise Hydratierung eintritt. Dafür, daß beim Erwärmen der Palmitinsäure auch in geringem Maße Zersetzung eintreten, spricht ein deutlicher Geruch nach Buttersäure. Dagegen tritt eine Farbenänderung nicht ein, die Palmitinsäure ist auch nach dem Erwärmen rein weiß. Chemisch reine Stearinsäure verlor bei dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad 0,18 Proz. an Gewicht, nahm aber beim Stehen über Nacht wieder um ebensoviel zu. Beim nunmehrigen zweimaligen, je dreistündigen Erwärmen auf 100–105° im Schrank betrug der Gewichtsverlust 0,27 bez. 0,21 Proz. und beim darauffolgenden zweimaligen, je dreistündigen Erwärmen auf 110° 0,17 bez. 0,26 Proz., also insgesamt in 12 Stunden nur 0,91 Proz. Die Säurezahl der erhitzen Säure betrug 197,5 (berechnet 197,2). — Die Arbeit von T. und P. bietet auch noch in anderer Beziehung Interessantes. So wird u. a. die Beobachtung erwähnt, daß alte Öle in Alkohol leichter löslich sind als frische. Dies dürfte in einer stattgehabten geringen Oxydation seinen Grund haben. Schon die Löslichkeit des Ricinusöls in Alkohol spricht dafür, daß mit steigendem Sauerstoffgehalt auch die Löslichkeit der Glyceride in Alkohol steigt<sup>41)</sup>. Ferner glauben T. und P. aus Olivenöl nach der Methode von Gottlieb (ätherische Extraktion der Barytsalze, Umkrystallisieren der löslichen Salze aus Alkohol), chemisch reine Ölsäure isoliert zu haben. Da nun das Olivenöl

<sup>39)</sup> T. und P. fanden für eine, 10 Monate lang dem Licht ausgesetzte Palmitinsäure die Säurezahl 202,7.

<sup>40)</sup> Dies bedingt auch bei T. und P. eine Fehlerquelle.

<sup>41)</sup> Vgl. D. Z. 1898, 782.

außer Ölsäure auch Linolsäure enthält<sup>42)</sup>), so würden sich demnach diese beiden Säuren durch Krystallisieren ihrer Barytsalze aus Alkohol trennen lassen, was für die Fettuntersuchung von Bedeutung wäre.

Jodzahl. J. Wijs<sup>43)</sup> beschrieb nochmals ausführlich, unter welchen Bedingungen seine Methode der Jodzahlbestimmung<sup>44)</sup> richtige Resultate liefert. Die Essigsäure muß 99-proz. sein und darf keine reduzierenden Substanzen enthalten. Anstatt in einer solchen Säure Jod aufzulösen und dann Chlor einzuleiten, kann man auch (nach einem Vorschlag von Henriques) 9 g käufliches Jodtrichlorid in 1 Liter der obigen Essigsäure lösen und nach Bestimmung des Titers dieser Lösung so viel fein gepulvertes Jod hinzufügen, daß der Titer etwas mehr als  $1\frac{1}{2}$  mal so groß wird. Freies Jodtrichlorid darf die fertige Lösung nicht mehr enthalten, weil sie dadurch unbeständiger wird. Zum Auflösen des Fetts wird anstatt Chloroform, welches meist etwas Alkohol enthält, Tetrachlorkohlenstoff benutzt, welcher ebenfalls keine reduzierenden Substanzen enthalten darf. Zu Abweichungen kann auch eine verschiedene Temperatur der Jodlösung Veranlassung geben. Beim Abmessen von 25 ccm entspricht eine Temperaturdifferenz von  $1^{\circ}\text{C}$ . schon einem Mehr- bez. Minuderverbrauch von 0,06 ccm  $\frac{1}{10}\text{-N}$ . Thiosulfatlösung. Der Jodüberschuß soll 70 Proz., die Einwirkungsdauer bei festen Fetten und nichttrocknenden Ölen 15 Minuten, beim Leinöl 1 Stunde betragen. Die Differenzen, welche verschiedene Autoren mit seiner Methode gegenüber der Hüblschen gefunden haben<sup>45)</sup>, schreibt Wijs ausschließlich einer fehlerhaften Handhabung der letzteren Methode zu. Die rasche Abnahme des Titers hängt auch mit dem Gehalt des Alkohols an Wasser und an Verunreinigungen (Aldehyden) zusammen. Zu verwerfen ist die Titerstellung am Ende eines blinden Versuchs (wie sie u. a. auch Ref. vorgeschlagen hatte), weil der Titerrückgang beim eigentlichen Versuch geringer ist als beim blinden. Letzteres ist unzweifelhaft richtig, wenn die Jod- und die Sublimatlösung erst kurz vor der Verwendung gemischt werden. Es hat indessen nicht viel zu sagen, wenn der Fehler immer derselbe ist. Dies läßt sich dadurch erreichen, daß man die Einwage derart variiert, daß nicht nur der relative, sondern auch der absolute Jodüberschuß stets annähernd gleich ist. Dann gibt die Methode zweifellos gut übereinstimmende, unter sich

<sup>42)</sup> Vgl. Hazura und Grüssner, D. Z. 1888, 697.

<sup>43)</sup> Zeitschr. Unt. N. u. G. M. 1902, 497.

<sup>44)</sup> Ber. 1898, 750.

vergleichbare Zahlen und dies ist ja für die Praxis schließlich die Hauptsache. Auch Wijs behauptet ja von seinen Zahlen nicht, daß sie die absolut richtigen seien, wenigstens nicht bei Ölen, welche Fettsäuren mit mehr als einer Doppelbindung enthalten, und dies ist ja die Mehrzahl der Fälle. Zu Gunsten des blinden Versuchs könnte schließlich auch noch erwähnt werden, daß er den Einfluß von Temperaturdifferenzen auf das Abmessen der Lösung aufhebt. — F. W. Hunt<sup>46)</sup> hat vergleichende Jodzahlbestimmungen ausgeführt mit den Methoden von Hübl, Wijs und Hanus<sup>47)</sup>. Die Versuchsdauer betrug bei der ersten Methode 5 Stunden, bei der zweiten und dritten je 1 Stunde. Der Wirkungswert der Lösung wurde in allen Fällen durch einen blinden Versuch ermittelt. Die Wijs'sche Lösung gab, mit einer Ausnahme, die höchsten Werte, die Hanus'sche gab bei Tranen höhere, bei pflanzlichen Ölen annähernd dieselben Resultate wie die Hübl'sche. Beispiele:

	Hübl	Hanus	Wijs
Leinöl . .	174,8	174,5	177,3
Lebertran .	144,8	150,0	154,7

Die Hübl-Zahlen wären ohne Zweifel noch etwas höher ausgefallen, wenn die Versuche, anstatt 5, 24 Stunden gestanden hätten, wie dies heute bei den meisten geschieht. Hunt glaubt, die Methode Hanus den beiden anderen vorziehen zu sollen und zwar aus folgenden Gründen. Die Hübl'sche Lösung wirkt nur sehr langsam und erfordert wegen der Gegenwart von Quecksilberchlorid doppelt so viel Jodkalium wie die anderen. Außerdem wird sie auch durch den absoluten Alkohol — nebenbei bemerkt, schrieb Hübl 95 proz., Waller „möglichst wasserfreien“ Alkohol vor — ziemlich teuer. Die Wijs'sche Lösung ist billiger und konstanter als die Hübl'sche und die Reaktion ist eine sehr rasche. Dagegen ist das Einleiten von Chlor umständlich und Jodtrichlorid ist schwer zu erhalten und nicht sehr billig. Endlich ist die Lösung von Hanus weitaus die billigste, dabei ist sie ebenso konstant und rasch wirkend wie die Wijs'sche. Außerdem ist sie sehr leicht herzustellen und die nötigen Materialien: Eisessig, Brom und Jod sind überall leicht erhältlich. Hunt hat nämlich die ursprüngliche Vorschrift von Hanus<sup>48)</sup> dahin abgeändert, daß anstatt Jodmonobromid zuerst 6,6 g Jod, dann 1,5 ccm Brom in Eisessig gelöst und diese Lösung auf 500 ccm gebracht wird. In dieser Form erscheint die Methode allerdings ziemlich handlich. — An-

<sup>45)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 1902, 454.

<sup>46)</sup> Zeitschr. Unt. N. u. G. M. 1901, 913.

gesichts des Vorschlags von W. Kitt<sup>47</sup>), die Hüblsche Lösung behufs besserer Haltbarkeit vor dem Gebrauch am Rückflußkühler zu kochen, hatte Ref. die Befürchtung ausgesprochen<sup>48</sup>), daß eine derartige Lösung zu niedrige Zahlen liefern werde. Kitt<sup>47</sup>) bestreitet dies. Er fand für ein Leinöl mit einer ungekochten Hüblschen Lösung die Jodzahlen 166,3 und 163,5, mit einem Gemisch einer gekochten und einer 1 Jahr alten Lösung die Jodzahlen 163,2 und 164,5. Ref. findet die Differenz zwischen den beiden ersten Zahlen ziemlich hoch und alle 4 Zahlen für ein frisches Leinöl auffallend niedrig und ist in der Lage, den obigen einige andere Leinöljodzahlen gegenüber zu stellen. Bei durchweg 24 stündiger Einwirkung wurden die Zahlen 1—2 mit einer 6 Wochen alten Hübl-Wallerschen Lösung erhalten, die Zahlen 3—4 mit derselben, 6 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbad erwärmten Lösung (Titerabnahme 40 Proz.) und die Zahlen 5—6 mit einer, 1 Jahr alten Hübl-Wallerschen Lösung. Bei allen drei Lösungen blieb der Titer innerhalb 24 Stunden konstant.

	Jodüberschuss	Jodzahl
1.	47,0 Proz.	181,2
2.	45,7 -	180,6
3.	45,3 -	166,7
4.	20,5 -	158,2
5.	59,4 -	172,8
6.	39,2 -	168,8

Diese Zahlen dürften, ganz abgesehen von Sparsamkeitsrücksichten, die Behauptung rechtfertigen, daß der Kittsche Vorschlag nicht zu empfehlen ist.

Flüssige Fettsäuren. Nach N. J. Lane<sup>49</sup>) soll zur Trennung der Bleiseifen behufs Isolierung der flüssigen Fettsäuren anstatt Äther auch Petroläther anwendbar sein. — Partheil<sup>50</sup>) will gesättigte und ungesättigte Fettsäuren durch Behandlung der Lithiumsalze mit Benzol<sup>50</sup>) von einander trennen. Ferner sollen sich die „Leinölsäuren“ durch die Löslichkeit ihrer Barytsalze in wasserhaltigem Äther von der Ölsäure trennen lassen. Unter „Leinölsäuren“ sind wohl die ungesättigten Fettsäuren mit mehr als einer Doppelbindung zu verstehen, denn bekanntlich enthält das Leinöl außer Ölsäure noch 3 ungesättigte Fettsäuren. Aus diesem Grunde dürfte es auch schwer halten, die Menge der „Leinölsäuren“, wie P. angibt, aus der Jodzahl des Fettes und seinem

Gehalt an „ungesättigten Fettsäuren“ zu berechnen. Neu ist auch, daß Butterfett 6, Schweinefett 16 und Margarine gar 21 Proz. „Leinölsäuren“ enthalten soll. Im Schweineschmalz wurde zwar vom Ref.<sup>51</sup>) Linolsäure nachgewiesen, daß aber auch Butterfett und Rindstalg solche oder sogar Linolensäure enthalten, davon war bis jetzt nichts bekannt. — J. Walker und G. Warburton<sup>52</sup>) haben nach der von Hehner und Mitchell<sup>53</sup>) angegebenen Methode in einer Reihe von Fetten (hauptsächlich Tranen) und deren Fettsäuren die Menge der ätherunlöslichen Bromadditionsderivate (Hexabromide) bestimmt.

Oxydierte Fettsäuren (Oxidationsprodukte der ungesättigten Fettsäuren). J. Lewkowitsch<sup>53</sup>) berichtete über die Untersuchung einer größeren Zahl von oxydierten Ölen, nämlich von oxydiertem Rüböl, Cottonöl, Maisöl und von sog. „festem Leinöl“ (zur Linoleumbereitung). Zunächst wurden die Konstanten der Öle selbst festgestellt. Die Hehnerzahl schwankte zwischen 83,5 und 53,9, der Gehalt an (petrolätherunlöslichen) Oxysäuren zwischen 20,7 und 53,0 Proz. Hierauf wurden aus 100 g des oxydierten Öls die Fettsäuren abgeschieden. Auch diese wurden zunächst für sich untersucht, alsdann durch Petroläther in zwei Fraktionen zerlegt und beide Fraktionen wiederum für sich geprüft. In allen drei Fällen wurden wasserlösliche Anteile konstatiert. Der Gehalt an diesen „löslichen Säuren“ war bei den Oxysäuren nach dem Verseifen und Wiederabscheiden aus der Seife höher, als er beim bloßen Waschen gefunden worden war. Ferner lag in allen drei Fällen die Verseifungszahl höher als die Säurezahl, woraus auf die Gegenwart von Lactonen geschlossen wurde. Es wurde versucht, diese Lactone zu isolieren, indem die Oxysäuren mit wässriger Natronlauge neutralisiert und dann mit Äther ausgeschüttelt wurden. Es resultierten viscose, in Alkohol lösliche Flüssigkeiten. Wenn man es in denselben lediglich mit Lactonen, also mit neutralen Körpern, zu tun hätte, so dürften sie wohl eine Verseifungszahl, nach der Wiederabscheidung aus der Seife aber keine Säurezahl mehr geben. Dies war aber nicht der Fall, die betreffende Säurezahl war sogar höher als die Verseifungszahl. Ferner müßten bei den von den „Lactonen“ befreiten Oxysäuren nunmehr Säure- und Verseifungszahl gleich sein. Auch dies war nicht der Fall,

<sup>47</sup>) Chem.-Ztg. 1902, 554.

<sup>48</sup>) Ref. Chem. Rev. 1902, 57.

<sup>49</sup>) Ref. Zeitschr. Unt. N. u. G. M. 1902, 1035; Chem.-Ztg. 1902, 746.

<sup>50</sup>) Vgl. Farnsteiner, Zeitschr. Unt. N. u. G. M. 1898, 390.

<sup>51</sup>) Chem.-Ztg. 1893, 610.

<sup>52</sup>) Ref. Chem. Rev. 1902, 256.

<sup>53</sup>) Chem. Rev. 1902, 151.

die letztere Konstante lag immer noch beträchtlich höher. Man wird daher zwar nicht gerade die Gegenwart von Lactonen bezweifeln, wohl aber außer diesen noch andere Oxydationsprodukte annehmen müssen. Ref. ist der Ansicht und hofft diese Ansicht später auch experimentell beweisen zu können, daß die Oxydation der ungesättigten Fettsäuren nach der Englerschen Autoxidationsregel vor sich geht, daß somit die „Oxysäuren“ als Superoxyde aufzufassen sind. Außerdem dürfte jene Oxydation in besonders hohem Maße von denjenigen Prozessen begleitet sein, welche die Säure- und Jodzahl erniedrigen, aber durch Verseifung wieder rückgängig zu machen sind (s. o.). — Daß die Oxysäuren der Trane in der Hauptsache nicht aussalzbar sind, hat Ref.<sup>54)</sup> gezeigt.

Unverseifbares. Daß die alte Salkowskische Methode<sup>55)</sup> zum Nachweis von Pflanzenölen in Tierölen oft Irrtümer veranlassen kann, zeigt folgender Fall. Eine Sendung norwegischen Trans wurde von der Zollbehörde angehalten, mit der Begründung, er enthalte pflanzliche Öle und sei daher zu dem höheren Satze zu verzollen. Die „Fälschung“ war schon aus dem Grunde unwahrscheinlich, weil alle pflanzlichen Öle viel höher im Preise stehen als der betreffende Tran, und der Lieferant wies die Sache als ganz unsinnig weit von sich. Da die Beanstandung auf Grund der Salkowskischen Probe erfolgt war, so wurde nach der betr. Vorschrift das Unverseifbare abgeschieden. Hierbei zeigte sich, daß dem Cholesterin ein tief gelb gefärbtes, in Alkohol lösliches Öl beigemischt war. Durch einmalige Krystallisation aus Alkohol, wie sie S. vorschreibt, war es nicht vollständig zu entfernen, die Krystalle waren noch gelb gefärbt und zeigten den Schmelzpunkt 140—141°, welcher auf einen Gehalt von mindestens 20 Proz. Pflanzenölen hinweisen würde. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das Cholesterin nahezu farblos und zeigte nunmehr den richtigen Schmelzpunkt 145°. Der Tran wurde denn auch in der Folge freigegeben. — J. Marcusson<sup>56)</sup> hat ein neues Verfahren zur Abscheidung von Cholesterin und Phytosterin aus Mischungen von fettem Öl und Mineralöl ausgearbeitet. Während die früheren<sup>6)</sup> sich auf die Flüchtigkeit des Mineralöls mit überhitztem Wasserdampf, bez. auf seine Unlöslichkeit in Alkohol gründeten, beruht das

neue Verfahren darauf, daß sich einer wässrig-alkoholischen Seifenlösung durch Ausschütteln mit Petroläther die Kohlenwasserstoffe vollständig, die Alkohole dagegen nur zum Teil entziehen lassen, während beim nachherigen Ausschütteln mit Äther die Alkohole vollständig in die ätherische Lösung übergehen. Beim Ausschütteln spielen naturgemäß die relativen Flüssigkeitsmengen eine große Rolle. Daß die Menge derjenigen Alkohole, welche sich einer wässrig-alkoholischen Seifenlösung durch wiederholtes Ausschütteln mit Petroläther nicht entziehen lassen, nicht sehr bedeutend sein kann, beweist das Verhalten des an Alkoholen reichen Wollfetts. Lewkowitsch<sup>57)</sup> erhielt durch Ausschütteln der wässerigen Seifenlösung mit Äther 36,47 Proz. Alkohole, Ref. fand in verschiedenen Wolfettmustern beim Ausschütteln der wässrig-alkoholischen Seifenlösung mit Petroläther bis zu 35,7 Proz. Unverseifbares. — Harzöl in Mineralöl soll nach G. Halphen<sup>58)</sup> in folgender Weise nachgewiesen werden können. Man setzt zu der Lösung in Tetrachlorkohlenstoff überschüssiges Brom, dann absolute Carbolsäure, beide ebenfalls in Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Mineralöl gibt eine braune, Harzöl eine intensiv purpurrote oder violette Färbung. — H. Herzfeld<sup>59)</sup> hat einen kleinen Apparat konstruiert zur Bestimmung von Mineralöl in Terpentin- und in Harzöl mittelst rauchender Salpetersäure, welche bekanntlich Mineralöl nicht angreift, aber die beiden anderen Öle löst.

Spezielle Untersuchungsmethoden. H. Jäckle<sup>60)</sup> bestimmt den Lecithingehalt der Fette in folgender Weise. 150—200 g des filtrierten Fetts werden in einer Platin-schale mit 1—1,5 g einer 40proz. Kalkmilch erwärmt, bis alles Wasser verdunstet ist, dann mit Hilfe eines Dochtes aus aschenfreiem Filtrerpapier verbrannt. Die Asche wird in verdünnter heißer Salpetersäure gelöst und im Filtrat die Phosphorsäure mit Molybdänlösung gefällt. Das Resultat wird auf Dioleyllecithin  $C_{44}H_{88}O_9PN$  umgerechnet, indem  $P_2O_5$  mit 11,3179 oder  $Mg_3P_2O_7$  mit 7,2158 multipliziert wird. Wahrscheinlich ist das Lecithin im Organismus nicht frei, sondern in Form einer Eiweißverbindung enthalten, welche bei der Gewinnung der Fette teilweise zersetzt wird. Das Lecithin ist daher nur ein zufälliger Bestandteil der Fette, seine Menge kann für deren Beurteilung als Nahrungsmittel unter

<sup>54)</sup> D. Z. 1902, 1261.

<sup>55)</sup> Benedikt-Ulzer, S. 391.

<sup>56)</sup> Mith. Kgl. Techn. Vers.-Anst. 1901, 259; vgl. D. Z. 1902, 1272.

<sup>57)</sup> Analysis of oils etc., S. 818, 819.

<sup>58)</sup> Journ. Pharm. Chim. 1902, 478.

<sup>59)</sup> Zeitschr. öff. Chem. 1902, 446.

<sup>60)</sup> Zeitschr. Unt. N. u. G. M. 1902, 1062.

Umständen von Bedeutung werden. Den höchsten Lecithingehalt zeigen die Fette der Pflanzensamen (Leinöl 0,33 Proz.<sup>61</sup>). Bei den Tierfetten scheint im Lecithingehalt ein charakteristischer Klassenunterschied vorzuliegen: Butterfett 0, Margarine 0,004 bis 0,007, gelber Lebertran 0,0048, amerikanisches Schweinefett 0,006, deutsches Schweinefett 0,02 — 0,05, Menschenfett 0,08 Proz. — Nach D. Holde und J. Marcussen<sup>62</sup>) führt bei der Bestimmung des Kolophoniums in Fetten, Seifen etc. weder die Methode von Twitchell (Nichtveresterbarkeit der Sylvinsäure) noch diejenige von Gladding (Löslichkeit des sylvinsauren Silbers in Ätheralkohol) zum Ziel, wohl aber eine Kombination beider Methoden. Demnach wird das Fettsäuregemisch bei 10° verestert, die nicht veresterten Säuren gewogen, in die Silbersalze verwandelt und letztere mit Ätheralkohol behandelt. Für die hierbei in Lösung gegangenen Fettsäuren, sowie für die unverseifbaren Anteile des Kolophoniums werden Korrekturen in Anwendung gebracht. — Nach W. Herbig<sup>63</sup>) ist es bei Bestimmung der löslichen Fettsäuren (Fettschwefelsäuren) im Türkischrotöl nicht nötig, das Öl mit Salzsäure unter Druck zu zersetzen<sup>64</sup>), es genügt 20 Minuten langes Kochen mit verdünnter Salzsäure am Rückflußkühler, Ausschütteln mit Äther und Bestimmung der Schwefelsäure in der wässerigen Lösung. Bei der obigen Behandlung spaltet das Türkischrotöl auch beträchtliche Mengen Glycerin ab. Bei dieser Gelegenheit mögen einige Versuche von Juillard<sup>65</sup>) erwähnt sein, welcher schon früher das Türkischrotöl untersuchte und darin außer unveränderter Ricinolsäure wasserunlösliche Polyrincinolsäuren und wasserlösliche Ricinolschwefelsäure und Polyrincinolschwefelsäuren fand. Es wurde nun festgestellt, daß nicht etwa einzelne dieser Bestandteile bessere praktische Resultate liefern als das Gesamtöl. — Behufs Analyse von Sikkativen machten H. T. Vulté und H. Gibson<sup>66</sup>) Versuche über die Löslichkeit von Leinölseifen in verschiedenen Fettlösungsmitteln. Es zeigte sich, daß diese Löslichkeit je nach der Art der Seife und des Lösungsmittels verschieden ist.

<sup>61</sup>) Nach Töpler (vgl. Benedikt-Ulzer, S. 42) soll Erbsenfett 34,5 Proz. Lecithin enthalten.

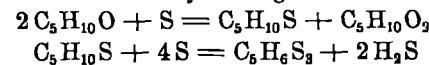
<sup>62</sup>) Mitt. Kgl. Techn. Vers.-Anst. 1902, 40; vgl. D. Z. 1902, 650.

<sup>63</sup>) Vgl. Benedikt-Ulzer, S. 274.

<sup>64</sup>) Ref. Chem.-Ztg. 1902, 115.

<sup>65</sup>) Journ. Am. Chem. Soc. 1902, 215.

Farbreaktionen. Erfreulicherweise mehren sich die Bestrebungen, den Farbreaktionen auf den Grund zu gehen, d. h. diejenigen Bestandteile der Fette zu eruieren, auf welche jene Reaktionen zurückzuführen sind. Erst wenn diese Bestrebungen von Erfolg gekrönt sind und wenn auch eine quantitative Bestimmung der fraglichen Substanzen möglich ist, wird sich ein endgültiges Urteil über den Wert oder Unwert der Farbreaktionen fällen lassen. — Um zu sehen, ob die Becchi-Reaktion vielleicht durch die Gegenwart eines Aldehyds veranlaßt wird, haben A. H. Gill und C. H. Dennison<sup>67</sup>) das Cottonöl nach verschiedenen Methoden geprüft. Sie konnten aber unter keinen Umständen Aldehyde nachweisen und vermuten daher, daß eher eine schwefelhaltige Substanz der Träger obiger Reaktion ist<sup>67</sup>). Sie konstatierten ferner, was schon seit längerer Zeit bekannt war, daß ein auf 260° erhitztes Cottonöl weder die Becchi- noch die Halphenreaktion gibt. Daß diese beiden Reaktionen durch zwei verschiedene Substanzen verursacht werden, hatte P. N. Raikow schon früher<sup>68</sup>) gezeigt, ebenso daß bei der Halphenreaktion Schwefelwasserstoff entsteht. Nunmehr<sup>69</sup>) hat er in Bezug auf die letztere Reaktion weitere Versuche angestellt und kommt zu dem Resultat, daß ihr Träger wahrscheinlich ein aldehydartiger Körper ist, welcher mit Schwefel nach Art des Valeraldehyds reagiert:



Der fragliche Körper scheint durch das Sonnenlicht zersetzt zu werden, ein 17 Monate belichtetes Cottonöl gab die Halphenreaktion nur noch zu etwa 1% der ursprünglichen Stärke. — Der Träger der Baudouinschen Reaktion ist, wie H. Kreis<sup>70</sup>) vermutet, ein phenolartiger Körper. Er kam zu dieser Vermutung durch folgende Gründe. 1. Sesamöl, dessen Farbe durch längeres Belichten oder auch durch eine andere Ursache gebleicht ist, gibt beim Schütteln mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 eine intensive Grünfärbung (Bishopsche Reaktion). 2. Setzt man außer Salzsäure Resorcin oder Phloroglucin zu, so entsteht eine violette bez. rote Färbung. 3. Frisches Sesamöl gibt diese beiden Reaktionen nicht. Vermischt man es aber mit anderen ge-

<sup>66</sup>) Journ. Am. Chem. Soc. 1902, 397.

<sup>67</sup>) Daß die Baumwollsamen eine nicht unbeträchtliche Menge Schwefel enthalten, hat Wetterstroem gezeigt, vgl. Chem.-Ztg. 1902, 357.

<sup>68</sup>) Chem.-Ztg. 1900, 562.

<sup>69</sup>) Chem.-Ztg. 1902, 10.

<sup>70</sup>) Chem.-Ztg. 1902, 1014.

bleichten Ölen und schüttelt diese Gemische mit Salzsäure (1,19), so treten intensiv grüne bis grünblaue Färbungen auf (Bishop-Kreissche Reaktion). Auf Grund dieser letzteren Reaktion betrachtet nun Kreis die unter 1 und 2 beschriebenen als Baudouinsche Reaktionen, bei welchen einerseits das Furfurol durch eine unbekannte, beim Bleichen des Sesamöls entstehende Substanz, andererseits das „rote Öl“ des Sesamöls<sup>71</sup>) durch Resorcin bez. durch Phloroglucin ersetzt ist. Folglich ist jene unbekannte Substanz wahrscheinlich ein Aldehyd<sup>72</sup>), das „rote Öl“ dagegen ein Phenol. — L. M. Tolman<sup>73</sup>) hat gefunden, daß Olivenöle, welche schon für sich eine positive Becchiprobe geben, dies nicht mehr tun, wenn sie von den freien Fettsäuren befreit werden. Zu diesem Zweck werden 25 ccm Öl mit 25 ccm Alkohol geschüttelt und der unlösliche Rückstand zuerst mit 2 proz. Salpetersäure, dann mit Wasser gewaschen. Beim Baumwollsamenöl wird durch diese Behandlung die Becchiprobe nicht alteriert. — Utz<sup>74</sup>) warnt vor zu langem und zu hohem Erhitzen bei der Baudouinschen Reaktion. Er fand, daß Sesamöl schon nach 2½ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad die obige Reaktion und auch die Soltsiensche mit Zinnchlorür nur noch in einer Stärke gab, als ob es etwa 5 Proz. Sesamöl enthielte. Dagegen kann nach Demselben<sup>75</sup>) Baumwollsamenöl 14 Tage lang auf dem Wasserbad erwärmt werden, ohne an Intensität der Halphenreaktion einzubüßen. Ebenso schadet Behandlung mit Tierkohle nicht, während nach Bömer mit Tierkohle behandeltes Sesamöl die Baudouin-Reaktion nicht mehr gibt. Erhitzt man Baumwollsamenöl mit Brotkrume auf 150°, so wird die Halphenreaktion nur schwächer. Erwärmst man es dagegen einige Stunden ohne Zusatz auf 170—180°, wodurch Geruch und Geschmack nicht, die Farbe kaum geändert werden, so zeigt es die Halphenreaktion nicht mehr. — Derselbe<sup>76</sup>) prüfte verschiedene zum Nachweis von Sesamöl vorgeschlagene Reaktionen (mit vanadinsaurem Ammoniak, Resorcin, Formaldehyd, Königswasser) und fand sie sämtlich unbrauchbar. — Eine neue

Farbreaktion zum Nachweis von Sesamöl wurde von H. Kreis<sup>77</sup>) empfohlen. Sie ist einer von Bellier<sup>78</sup>) angegebenen Reaktion nachgebildet. Sesamöl wird mit der vierfachen Menge Tetrachlorkohlenstoff verdünnt, zu 2 ccm dieser Mischung werden ca. 100 mg festes Phloroglucin gegeben — Bellier verwendet eine Lösung von Resorcin in Benzol — das Ganze mit 1 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) überschichtet und tüchtig durchgeschüttelt. Es tritt eine intensiv grünblaue Färbung ein, welche sich durch Wasser mit indigblauer Nuance ausschütteln läßt. Alle anderen Öle geben bei derselben Behandlung nur himbeerrote Färbungen. — Nach J. Schnell<sup>79</sup>) geben auch garantiert reine Erdnußöle die Halphenreaktion. Dies steht im Widerspruch mit einer Mitteilung von Soltsien<sup>80</sup>), wonach reines Erdnußöl die Reaktion nicht gibt, während die Erdnußöle des Handels ausnahmslos Sesamöl enthalten. — Utz<sup>80</sup>) hat gezeigt, daß die Welmannssche Reaktion zum Nachweis von Pflanzenfetten (Grünfärbung mit Molybdänsäure) auch in einer von Geuther<sup>81</sup>) vorgeschlagenen Modifikation nicht zuverlässig ist, da sie auch bei reinem Butterfett eintritt. — Die Kremelsche Identitätsreaktion für Lebertran (Rotfärbung mit rauchender Salpetersäure) wurde von Utz<sup>82</sup>) für brauchbar erfunden, während sie nach C. Bedall<sup>83</sup>) wertlos ist.

Seifen. R. Hirsch<sup>84</sup>) fand, wie schon viele vor ihm, daß es durchaus unangängig ist, wässrige Seifenlösungen zur Bestimmung des freien Alkalies mit Normal-schwefelsäure titrieren zu wollen. Wässrige Lösungen neutraler Seifen, welche mit Phenolphthalein rot gefärbt wurden, werden schon auf Zusatz von sehr wenig Säure hellrosa. Setzt man von neuem Phenolphthalein zu, so verstärkt sich die Rotfärbung wieder, ebenso durch Erwärmen. Die Ursache dieser Erscheinung ist bekanntlich eine hydrolytische Spaltung der Seifen unter Bildung von freiem Alkali und sauren Seifen. Auf diese Spaltung wurde seither allgemein die reinigende Wirkung der Seifen zurückgeführt. Anderer Ansicht ist dagegen C. Stiepel<sup>85</sup>). Nach seinen Versuchen ist die Seifenwirkung eine rein physikalische

<sup>71</sup>) Vgl. Villavecchia und Fabris, D. Z. 1893, 17.

<sup>72</sup>) Bekanntlich führt E. Marx (vgl. Chem. Rev. 1897, 192) das Ranzigwerden der Fette auf die Bildung aldehydartiger Körper zurück. Raikow dagegen (s. o.) nimmt eine Zersetzung aldehydartiger Körper beim Belichten an.

<sup>73</sup>) Ref. Chem.-Ztg. Rep. 1902, 131.

<sup>74</sup>) Chem.-Ztg. 1902, 309.

<sup>75</sup>) Chem. Rev. 1902, 125.

<sup>76</sup>) Dasselbst S. 177.

<sup>77</sup>) Chem.-Ztg. 1902, 897.

<sup>78</sup>) Ann. chim. anal. appliq. 1899, 217.

<sup>79</sup>) Zeitschr. Unt. N. u. G. M. 1902, 961.

<sup>80</sup>) Chem. Rev. 1902, 231.

<sup>81</sup>) Zeitschr. öff. Chem. 1900, 57.

<sup>82</sup>) Ref. Chem. Rev. 1902, 234.

<sup>83</sup>) Ref. Chem.-Ztg. Rep. 1902, 75.

<sup>84</sup>) Seifenfabr. 21, 1009; vgl. D. Z. 1902, 14.

<sup>85</sup>) Seifenfabr. 21, 1133, 1157, 1185, 1209; vgl. D. Z. 1902, 179.

Eigenschaft verschiedener Substanzen, welche auch ohne hydrolytische Spaltung zur Wirkung kommen kann. Die niederen Glieder der Fettsäurerreihe zeigen eine derartige Spaltung überhaupt nicht, sie beginnt — analog der Aussalzbarkeit<sup>86)</sup> — erst bei der Pelargonsäure und wächst von da ab mit dem Molekulargewicht. Zur Bereitung vollkommen neutraler Seifen werden daher Caprin-, Capryl- und Laurinsäure empfohlen. — E. Pflüger<sup>87)</sup> bestreitet, daß die Fette in Form von Kalkseifen im Darm resorbiert werden. — Nach Demselben<sup>88)</sup> beruht die verseifende Wirkung der Galle darauf, daß die Cholate Fettsäuren lösen, indem sie dieselben locker binden, um sie dann auf das Natriumcarbonat und auf bereits gebildete neutrale Seifen zu übertragen, unter Bildung von sauren Seifen. Zur Bestimmung von Seifen neben Fettsäuren in Gallenmischungen eignet sich Chlorbaryum, welches die Seifen fällt. — P. Pollatschek<sup>89)</sup> suchte den technischen Verseifungsprozeß zu vereinfachen, indem er das Aussalzen der Kernseife nur einmal mit Kochsalz, das zweitemal mit Ätznatron vornahm und die so erhaltene Unterlauge direkt zu einer neuen Verseifung benützte. Nachdem er aber diesen Prozeß fünfmal wiederholt hatte, ergaben die nächsten Suden viel Schmutz und außerdem enthielt die schließliche Unterlauge noch nicht einmal die Hälfte der berechneten Menge an Glycerin. Dieses Resultat war vorauszusehen, denn mit dem wachsenden Kochsalzgehalt wird die verseifende Kraft der Lauge immer geringer und daher die ersottene Seife immer reicher an Neutralfett werden. — Die Autoklavenverseifung ist nach C. Stiepel<sup>90)</sup> bei Anwendung von Kalk, Magnesia oder Zinkoxyd so zu erklären, daß die entstehenden wasserunlöslichen Seifen sich im unverseiften Fett auflösen. Hierdurch erfolgt Emulsionsbildung, welche ihrerseits die Be- rührung des Fetts mit dem als Base fungierenden Wasser begünstigt. Die als Endprodukte beim Erkalten abgeschiedenen Seifen sind neutral. Bei Anwendung geringer Alkalimengen entstehen lösliche Seifen. Diese erleiden hydrolytische Spaltung, das freiwerdende Alkali verseift eine neue Menge Fett u. s. f. Temperaturerhöhung begünstigt in beiden Fällen die Reaktion, ihr entgegen wirkt der saure Charakter der Fettsäuren. — Den drei verschiedenen Methoden, welche in der Technik zur Zerlegung der Fette

angewendet werden: durch Basen, durch überhitzen Wasserdampf und durch konzentrierte Schwefelsäure, soll sich eine vierte zugesellen, nämlich die Fettspaltung durch Fermente. W. Connstein, E. Hoyer und H. Wartenberg<sup>91)</sup> haben gefunden, daß die Pflanzensamen neben Fett auch ein fettspaltendes Ferment enthalten, daß die Gegenwart von freier Säure für diese Art von Fettspaltung nicht schädlich, sondern notwendig ist, und daß letztere demgemäß sehr beschleunigt wird, wenn man von Anfang an Säure, bez. ein saures Salz zusetzt. Für die praktische Anwendung des Verfahrens eignen sich am besten die seit- her wertlosen Ricinussamen. Zur Erreichung günstiger Ausbeuten müssen eine Reihe von Versuchsbedingungen eingehalten werden. Die Spaltbarkeit der Glyceride ist eine verschiedene, sie wächst mit dem Molekulargewicht — analog der Aussalzbarkeit und hydrolytischen Spaltbarkeit der Neutral- salze, s. o. Infolgedessen können unter Umständen die Glyceride der niedrigen Fettsäuren der Spaltung entgehen. Da diese aber flüssig sind, so gehen die beim nachherigen kalten Pressen in das „Olein“ über, während das zurückbleibende „Stearin“ frei von Neutralfett ist. Das Glycerin wird verhältnismäßig rein und gleich in einer Konzentration von 40—50 Proz. gewonnen. Wenn die Hoffnungen, welche auf das zum Patent angemeldete Verfahren gesetzt werden, in Erfüllung gehen, so sind in erster Linie in der Kerzen-, in zweiter auch in der Seifenindustrie große Umwälzungen zu erwarten.

Untersuchung einzelner Fette. G. Buchner<sup>92)</sup> fand in altrömischen Farben eine wachsähnliche Substanz, welche er auf Grund der Verbrennungsresultate (62,92 Proz. C, 11,50 Proz. H) als ein Anhydrid der Trioxystearinsäure ansprach. — H. Jaeckle<sup>93)</sup> berichtete über die Zusammensetzung des menschlichen Fettes. Es besteht im wesentlichen aus den Glyceriden der Stearin-, Palmitin- und Ölsäure mit Spuren von niedrigen Fettsäuren. Die Menge der letzteren ist beim Kinde größer, dagegen die Menge der Ölsäure geringer. Im übrigen kommen bedeutende individuelle Schwankungen vor. Daß das Nahrungsfett von Einfluß ist, hat G. Rosenfeld<sup>94)</sup> gezeigt. Für das Fett von zwölfjährigen Kindern fand er die durchschnittliche Jodzahl 63, dagegen für dasjenige eines zwölfjährigen Eskimokindes, als Folge der

<sup>86)</sup> Arch. Physiol. 1902, 211.

<sup>87)</sup> Dasselbst S. 1.

<sup>88)</sup> Chem.-Ztg. 1902, 228.

<sup>89)</sup> Seifenfabr. 1902, 231; vgl. D. Z. 1902, 494.

<sup>90)</sup> Ber. 1902, 3988.

<sup>91)</sup> Chem.-Ztg. 1902, 1057.

<sup>92)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 1902, 51.

<sup>93)</sup> Ref. Chem.-Ztg. 1902, 1110.

Trannahrung, die Jodzahl 79. — Die Mitteilungen, nach welchen unzweifelhaft echte Butter eine abnorm niedrige Reichert-Meißl-Zahl ergeben kann<sup>94)</sup>, haben sich noch vermehrt<sup>94).</sup> A. Kickton<sup>95)</sup> schlug vor, eine Butter mit einer Reichert-Meißl-Zahl von mindestens 20 für rein zu erklären, wenn sie keine Reaktion auf Baumwollsamensesamöl gibt. Indessen dürfte die zulässige Grenze noch tiefer liegen. — A. Bömer<sup>96)</sup> hat seine Phytosterinacetatprobe noch weiter ausgearbeitet und glaubt mit derselben 10 Proz. Margarine in der Butter nachweisen zu können. Er überzeugte sich wiederholt davon, daß zwar die Träger der charakteristischen Farbreaktionen, nicht aber das Phytosterin, aus den Futtermitteln in die Milch übergehen können<sup>97)</sup>. Die geringe Menge Pflanzenöl, welche zuweilen zum Auflösen der Butterfarbe benutzt wird, ist auf die Probe ohne Einfluß. Es wurden folgende Leitsätze aufgestellt. 1. Man bestimmt von dem zu untersuchenden Butterfett die Reichert-Meißl-Zahl, ev. auch die Verseifungszahl und prüft außerdem mittels der Furfurolreaktion auf Sesam-, mittels der Halphenreaktion auf Baumwollsamensesamöl und mittels der Welmans-Reaktion auf sonstige Pflanzenöle (vgl. o. Utz). 2. Liegt die Reichert-Meißl-Zahl unter 27, oder fällt eine der vorgenannten Farbenreaktionen positiv aus, so unterwirft man 50—100 g des Fettes der Phytosterinacetatprobe. 3. Fällt letztere positiv aus, d. h. beträgt der (korrig.) Schmelzpunkt der letzten Krystallisation 117° oder darüber, so sind dem Butterfett bestimmte Pflanzenfette, bez. solche enthaltende Margarine zugesetzt. 4. Liegt bei der Phytosterinacetatprobe der (korrig.) Schmelzpunkt der letzten Krystallisation zwischen 116 bis 117°, so ist ein Zusatz von Margarine anzunehmen und zwar umso eher, wenn gleichzeitig eine der Farbenreaktionen auf Pflanzenöle positiv ausgefallen war. 5. Fällt dagegen die Phytosterinacetatprobe vollständig negativ aus, so ist durch die chemische Analyse bis jetzt ein Nachweis von Margarine und sonstigen fremden Fetten in Butter nicht mit vollkommener Sicherheit zu erbringen, es sei denn, daß das Butterfett ganz auffallend niedrige Reichert-Meißl-Zahlen (etwa solche von 10—15 und darunter) zeigte. — P. Behrend und H. Wolfs<sup>98)</sup> untersuchten an einzelnen Versuchskühen den Einfluß

der Fütterung auf die Zusammensetzung des Butterfettes. Beim Übergang von der Winter- zur Grünfütterung stieg die Refraktionszahl von 40,4 bis 41,4 auf 42,3—45,0, die Jodzahl von 21,0—26,0 auf 31,5—40,1, dagegen sank die Verseifungszahl von 231,1—234,4 auf 218,4—228,5. Die Reichert-Meißl-Zahl wurde wenig alteriert. In einzelnen Fällen wurden für die letztere Konstante auch sehr niedrige Werte gefunden, als Minimum 18,5. Das Butterfett der Abendmilch zeigte häufig eine höhere Jodzahl als dasjenige der Morgemilch, sodaß demnach die Bildung der ungesättigten Fettsäuren bei Nacht geringer war als am Tage. — C. Degnide<sup>99)</sup> will Margarine und Butter dadurch unterscheiden, daß er sie unter Umschütteln mit abgerahmter Milch erwärmt. Bei 37,5° ist das Butterfett vollkommen emulgirt, andere Fette nicht. — A. Beythien und W. Staub<sup>100)</sup> haben kokosfettartige Margarine untersucht und machen darauf aufmerksam, daß in derartigen Mischungen Butterzusätze von 5—10 Proz. mit den heutigen Methoden der Fettanalyse nicht nachzuweisen sind. — O. Hehner<sup>101)</sup> warnt davor, Rindertalg und Schweineschmalz durch Unterschiede in der Krystallform (aus Äther) nachweisen zu wollen. — W. Hansen<sup>102)</sup> hat im Hammel- und Rindstalg nach Abpressen der flüssigen Glyceride und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkoholäther folgende gemischte Glyceride aufgefunden:

	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Jodzahl
Distearopalmitin	62,5°	195,65	—
Dipalmitostearin	55 °	200,2	—
Dipalmitoolein	48 °	202,7	30,18
Stearopalmitoolein	42 °	195,0	29,31

Einen doppelten Schmelzpunkt konnte er nicht beobachten, vgl. dagegen Kreis, s. o. — J. Klimont<sup>103)</sup> hat seine Studien über die Zusammensetzung der Kakaobutter<sup>9)</sup> fortgesetzt und seine früheren Resultate, wonach dieselbe in der Hauptsache aus gemischten Glyceriden besteht, bestätigt gefunden. — R. Fritzweiler<sup>104)</sup> fand in der Kakaobutter durch Krystallisation aus einem Gemisch von Alkohol, Äther und Chloroform bis zu 6 Proz. Oleodistearin<sup>105)</sup>, dessen Schmelzpunkt zu 44,5—45°, Jodzahl

<sup>94)</sup> Journ. Pharm. Chim. 1902, 372.

<sup>95)</sup> Zeitschr. Unt. N. u. G. M. 1902, 856.

<sup>96)</sup> Ref. Chem. Rev. 1902, 258.

<sup>97)</sup> Arch. Hyg. 1902, 1.

<sup>98)</sup> Monatsh. Chem. 1902, 51.

<sup>99)</sup> Arbeit. Kais. Ges.-Amt 1902, 371.

<sup>100)</sup> Vgl. Heise, Arb. Kais. Ges.-Amt 1896, 540; 1897, 302; Chem. Rev. 1899, 91; Henriques und Künne, Chem. Rev. 1899, 45.

zu 28,79—28,96 und Refraktionszahl bei 40° C. zu 45,6 angegeben werden. — Ch. E. Caspari<sup>106)</sup> untersuchte das Fett aus den Beeren von *Lindera Benzoin*. Es besteht aus Glyceriden der Caprin-, Laurin- und Ölsäure. Von der Laurinsäure wurde eine Reihe von Derivaten dargestellt. — S. Fokin<sup>107)</sup> hat die Leinölfettsäuren bromiert und stets nur 22—29 Proz. ätherunlösliche Hexabromsäuren erhalten, während Hazura<sup>108)</sup> etwa 40, Walker und Waburton<sup>109)</sup> 29,0 bis 31,3 Proz. angaben. Er schloß daraus, daß das Leinöl neben etwa 5 Proz. festen Fettsäuren 22—25 Proz. Linolensäure enthalte, in seiner Hauptmenge aber aus Linolsäure bestehe. Da die Tetrabromlinolsäuren aus verschiedenen Ölen verschieden waren, so schloß er außerdem auf die Existenz verschiedener isomeren Säuren von der Formel  $C_{18}H_{32}O_2$ . Diese Angaben enthalten verschiedene Irrtümer. Da die Hexabromlinolensäure  $C_{18}H_{30}Br_6O_2$  63,3 Proz. Brom enthält, so berechnen sich aus dem übigen Befund nicht 22—25, sondern nur 8,0—10,6 Proz. Linolensäure. Hazura hatte 15 Proz. geschätzt. Ferner bestehen die ätherlöslichen Bromprodukte nicht nur aus Tetrabromlinolsäure  $C_{18}H_{32}Br_4O_2$ , sie enthalten auch Dibromölsäure (bez. Dibromstearinsäure)  $C_{18}H_{34}Br_2O_2$  und Hexabromisolinolensäure  $C_{18}H_{30}Br_6O_2$ . Da das Mengenverhältnis dieser Bromderivate bei verschiedenen Ölen verschieden ist, so muß natürlich auch das, was Fokin als Tetrabromlinolsäure anspricht, verschieden sein. — L. Maquenne<sup>109)</sup> untersuchte das Öl von *Elaeococca vernicia*. Cloëz<sup>110)</sup> hatte daraus eine feste Fettsäure vom Schmelzpunkt 48° isoliert, welche er Elaeomargarinsäure nannte und von welcher er bereits angab, daß sie beim Belichten des Öls in eine isomere Elaeostearinsäure übergeht, welche bei 71° schmilzt und in Alkohol weniger löslich ist. Maquenne zeigte nun, daß beiden Säuren, welchen er die Namen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Elaeostearinsäure gab, die Formel  $C_{18}H_{30}O_3$  zukommt. Man hat es also hier mit zwei festen Isomeren der Linolensäure zu tun. — K. Kresling<sup>111)</sup> hat das Fett der Tuberkelbazillen isoliert. Es bildet eine dunkelbraune wachsartige Masse vom Schmelzpunkt 46° und enthält 0,16 Proz. Lecithin, 14,38 Proz. freie Fettsäuren, 77,25 Proz. Neutralfett und

Fettsäureester, worin 39,10 Proz. Alkohole, u. a. auch Cholesterin. Die Säurezahl war 23,08, die Verseifungszahl 60,07, die Hehner-Zahl 74,236, die Reichert-Meißl-Zahl 2,007, die Jodzahl 9,92. Die Fettsäuren schmelzen bei 53,5, die Alkohole bei 43,5 bis 44°.

Auch die technische Gewinnung der Fette ist für den Analytiker von einem gewissen Interesse und mag daher nachstehend auch einiges aus diesem Gebiete erwähnt sein. F. Pastrovich<sup>112)</sup> empfahl für die Apparate der Stearinindustrie, z. B. für die Schutzbleche der Stearinwarmpressen Ersatz des Kupfers durch Aluminium, weil letzteres nicht nur durch die Fettsäuren weniger angegriffen wird, sondern auch billiger ist. — Zur Überführung der Ölsäure in feste Fettsäuren soll nunmehr außer den schon bekannten Mitteln auch der elektrische Strom Verwendung finden<sup>113)</sup>. — Nach O. Jensen<sup>114)</sup> wird die Butter durch Einwirkung der Luft allein nicht ranzig, höchstens oxydiert, wodurch sie einen unangenehmen Geruch und Geschmack annimmt. Die Ranzigkeit wird verursacht durch aërobe Mikroorganismen<sup>115)</sup>, welche die Fettsubstanz zerstören. Um das Ranzigwerden zu vermeiden, muß man die Kühlung der Butter mit sterilisierter Luft vornehmen und zum Waschen derselben nur abgekochtes Wasser verwenden. — In Übereinstimmung mit Vorstehendem fand K. Schreiber<sup>116)</sup>, daß eine Anzahl aërober Bakterien bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nährmaterial Fette zu spalten vermag, besonders energisch, wenn die entstehenden freien Fettsäuren neutralisiert werden, etwa durch Calciumcarbonat. Je feiner die Verteilung des Fetts, desto rascher die Zersetzung. Ferner sind noch von Einfluß die Temperatur, die Sauerstoffmenge und die Bestrahlung. — R. Schestakoff<sup>117)</sup> vermutet, daß bis jetzt unbekannte Fermente die Spaltung der Fette verursachen (s. o.) und daß die dabei entstehenden freien Fettsäuren einen günstigen Nährboden für die Entwicklung von Bakterien bilden. Um möglichst neutrale Fette zu gewinnen, ist es nötig, sie möglichst rasch und vollständig von den tierischen und pflanzlichen Begleitsubstanzen zu trennen. — Starkes Erhitzen ist hierbei zu vermeiden: A. Lidoff<sup>118)</sup> zeigte, daß man den reinsten Talg beim

<sup>106)</sup> J. Am. Chem. Soc. 1902, 291.

<sup>107)</sup> Ref. Chem. Rev. 1902, 190.

<sup>108)</sup> D. Z. 1888, 315.

<sup>109)</sup> Ref. Chem.-Ztg. 1902, 1085.

<sup>110)</sup> Vgl. Benedikt-Ulzer, S. 24.

<sup>111)</sup> Centralbl. Bakteriol. 1901, 897.

<sup>112)</sup> Chem. Rev. 1902, 278.

<sup>113)</sup> D. Z. 1902, 68.

<sup>114)</sup> Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1902, 121.

<sup>115)</sup> Vgl. v. Klecki, Benedikt-Ulzer S. 49.

<sup>116)</sup> Arch. Hyg. 1902, 328.

<sup>117)</sup> Chem. Rev. 1902, 180, 203.

<sup>118)</sup> Ref. Chem. Rev. 1902, 15.

Ausschmelzen im Vakuum und bei möglichst niedriger Temperatur erhält. — In der Margarinefabrikation werden andauernd zahlreiche Verfahren patentiert. Besonderes Interesse verdient ein solches von J. Sprinz<sup>119)</sup>), nach welchem durch Zusatz von Cholesterin zur Milch eine Margarine erzeugt werden soll, welche beim Braten das der Naturbutter eigentümliche Aroma entwickelt, weil es unter Umständen die Phytosterinacetatprobe illusorisch machen könnte. — Nach Mitteilung von J. S-ky<sup>120)</sup>) soll auch in Rußland die Fabrikation von Baumwollsamenöl aufgenommen werden. — Die Raffination des Cottonöls beschrieb D.A. Tompkins<sup>121)</sup>). — P. Pollatschek will Cottonöl dadurch „winterhart“ machen, daß er ihm durch Behandlung mit 10 Proz. 50proz. Kalilauge den größten Teil des Stearins entzieht. — Derselbe<sup>122)</sup>) berichtete über die Herstellung von Kokosbutter, sowie über die Margarinefabrikation in Rußland<sup>124)</sup>. Buttenberg<sup>125)</sup>) hielt einen Vortrag über die Gewinnung von Fett aus Abwasserschlamm, welcher auch das Fett der Küchenpülp- und Seifenwässer der Haushaltungen enthält. Zur Gewinnung dieses Fetts wird der Schlamm auf 100° erwärmt, abgepreßt, getrocknet und mit Benzol extrahiert. Das so erhaltene Fett wird durch Destillation gereinigt und an Kerzen- und Seifenfabriken verkauft. Die Extraktionsrückstände geben ein Düngemittel. — F. Kaßler<sup>126)</sup>) berichtete eingehend über die Verwertung der Walkwässer von Spinnereien. Sie werden mit Schwefelsäure zersetzt und der abgeschiedene Schlamm (Poudrette) in der Wärme abgepreßt. Die Preßkuchen werden dann noch extrahiert. Sowohl das Preß- als das Extraktöl bestehen fast ausschließlich aus freien Fettsäuren mit beträchtlichen Mengen von Unverseifbarem<sup>127)</sup>). Die Menge des letzteren wächst bei der Verwendung, wahrscheinlich nimmt das Öl aus der Wolle Cholesterin etc. auf. Zur Reinigung werden die regenerierten Öle destilliert. — J. Hertkorn<sup>128)</sup>) will als Ersatz für Leinöl bei der Firnißbereitung diejenigen Anteile von Tränen und pflanzlichen Ölen

<sup>119)</sup> D. R. P. 127376.<sup>120)</sup> Chem.-Ztg. Rep. 1902, 26.<sup>121)</sup> Augsb. Seifens.-Ztg. 28, 869; vgl. D. Z. 1902, 14.<sup>122)</sup> Chem.-Ztg. 1902, 664.<sup>123)</sup> Chem. Rev. 1902, 4, 28.<sup>124)</sup> Dasselbst S. 102.<sup>125)</sup> D. Z. 1902, 1207.<sup>126)</sup> Chem. Rev. 1902, 279.<sup>127)</sup> Laut Vorschrift der Feuerversicherungsgesellschaften sollen die Spicköle nicht mehr als 20 Proz. Unverseifbares enthalten.<sup>128)</sup> D. R. P. 129809, 137306.

verwenden, welche bei sehr niedriger Temperatur (0 bis -27°) flüssig bleiben. Im allgemeinen sind die Träne für diesen Zweck wenig geeignet. Sie sind zwar sehr oxydationsfähig, aber die Produkte dieser Oxydation sind nicht fest, wie beim Leinöl, sondern harzartig und klebrig. — Für therapeutische Zwecke werden neuerdings Brom- und Jodfette<sup>129)</sup>, brausende, d. h. mit Kohlensäure imprägnierte Öle<sup>130)</sup>, sowie schwefel- und jodhaltige Fette und Fettsäuren<sup>131)</sup> hergestellt.

**Theoretische Arbeiten.** Nach P. Mazé<sup>132)</sup>) findet in den Samen der Erdnuß während der Keimung eine Bildung von Zucker aus Fett statt. — F. Jantzen<sup>133)</sup>) hat durch Tierversuche festgestellt, daß verfüttertes Jodeiweiß in der Milch als Jodfett wieder zum Vorschein kommt. Er will aber eine direkte Bildung von Fett aus Eiweiß im Tierkörper noch nicht behaupten. — Auch G. Rosenfeld<sup>134)</sup>) hält eine derartige Fettbildung für unbewiesen. Das Nahrungsfett kann ohne wesentliche Veränderung in Körperfett übergehen. Ferner entsteht aus Kohlehydraten Fett, anscheinend von ölsäureärmer Beschaffenheit. An Stelle der alten Lehre von der „fettigen Degeneration“ ist die Anschauung von der „Fettwanderung“ zu setzen. — Zu ähnlichen Resultaten kamen auch Röhmann und Plato<sup>135)</sup>. Sie fanden, daß das Sekret der Bürzeldrüse im wesentlichen aus Estern des Octadecylalkohols mit Palmitinsäure, Stearinäure und Ölsäure besteht und daß diese Ester aus dem Fett der Nahrung gebildet werden. Bei Fütterung mit Sesamöl gab das Fett die betreffenden Reaktionen, bei Fütterung mit Palmin sank die Jodzahl, während Schmelzpunkt und Verseifungszahl stiegen. Gleichzeitig setzte die Fütterung mit Palmin den Gehalt an Octadecylalkohol herab, sodaß letzterer durch Reduktion aus Stearin- bez. Ölsäure zu entstehen scheint.

### Messing und Bronze.

Von Paul Diergart (Berlin).

In dieser Zeitschrift hatte ich 1901 S. 1297 ff. eine urgeschichtlich etymologische Studie über Messing veröffentlicht, die Herrn Privatdozent Dr. Bernhard Neumann-Darmstadt zu einer Entgegnung veranlaßt hatte 1902 S. 511 ff. Ich

<sup>129)</sup> D. R. P. 96 495, 135 835.<sup>130)</sup> D. R. P. 109 446.<sup>131)</sup> D. R. P. 132 791, 135 043.<sup>132)</sup> Ref. Chem.-Ztg. 1902, 164.<sup>133)</sup> Centralbl. Physiol. 1901, 505.<sup>134)</sup> Ref. Chem.-Ztg. 1902, 1156.