

1—2 g der zu untersuchenden Probe behandelt man nacheinander mit

1. Wasser von 80—100° 5 Minuten lang.
2. 1,5%iger Flußsäure bei 50—60° während 15—20 Minuten.

Hierauf preßt man die Seide zwischen Filterpapier ab und läßt

3. eine viertelstündige Behandlung mit 5%iger Salzsäure folgen bei 50—60°.

Nach dem Spülen mit heißem Wasser behandelt man

4. eine Stunde lang mit einer kochenden 2,5—3%igen Seifelösung, um etwa noch vorhandenen Bast, wie er sich bei Souple oder Ekru vorfinden kann, zu entfernen⁶⁰⁾. Schließlich entfernt man die Seife durch viertelstündige Nachbehandlung mit heißer Sodalösung von 1° Bé, spült nochmals mit heißem, destilliertem Wasser und wägt. Der durchschnittliche Aschengehalt von 10 in obiger Weise behandelten Seidenproben wird nach Beendigung der Operation zu 0,3—0,4% angegeben.

Stützt man sich auf die praktisch erprobte Tatsache⁶⁰⁾, daß es gelingt, hochbeschwere zinnphosphat-silikathaltige Seide durch Behandlung mit Flußsäure, welche die Beschwerung auflöst und herunterzieht, wieder elastisch zu machen und mehr oder weniger in den ursprünglichen Zustand zurückzuversetzen, so drängt sich die Annahme auf, daß eine chemische Einwirkung der eingelagerten, zum Erschweren benutzten Mineralsubstanzen auf die Faser nicht oder nicht wesentlich stattgefunden hat, daß es vielmehr überwiegend rein mechanische Ursachen sind, welche die Dauerhaftigkeit und Festigkeit der Seidenfaser zu beeinträchtigen pflegen. Damit im Einklang steht auch bis zu einem gewissen Grade das verschiedene Verhalten mineralisch hochbeschwerter und unbeschwerter Seide beim Behandeln mit 20%iger Chromsäurelösung⁶¹⁾. Sedimentiert man z. B. die Abscheidungen, welche nach einminutenlangem Kochen von Proben entbasteter unerschwerter und von hochbeschwerter Seide mit 20%iger Chromsäurelösung beim nachfolgenden Verdünnen mit Wasser erhalten werden, und bringt einen kleinen Teil davon mit Wasser auf den Objektträger unter das Mikroskop, so sind die Bilder in beiden Fällen sehr verschieden. Bei etwa 200facher Vergrößerung gewahrt man bei Besichtigung der flockigen Abscheidung, welche die unbeschwerthe Seide lieferte,

⁵⁹⁾ Vgl. auch Ris, Chargenbestimmung auf Seide unter Anwendung von Flußsäure. Z. Farb.- u. Textilchem. 1903, 261.

⁶⁰⁾ Z. Farb.- u. Textilchem. 1903, 160.

⁶¹⁾ Vgl. Monatssehr. f. Text.-Ind. 1903, 301.

ein Haufwerk von größeren und kleineren Faserresten, die, gequollen aussehend, ohne erkennbare Streifung durcheinanderliegen und durchgängig mit wenigen Ausnahmen durch glatte Enden ohne Zerfaserung und Zersplitterung ausgezeichnet sind, oft wie mit der Schere abgeschnitten erscheinen. Meist zeigen die einzelnen Fäserchen eine gebogene, nicht straff und gerade erscheinende Lage.

Unter genau denselben Bedingungen bietet die mit Mineralsubstanzen hoch beschwerte Seide ein wesentlich anderes Bild. Auch hier erscheint zwar wieder ein Trümmerfeld von kürzeren und längeren Faseranteilen, jedoch sind die einzelnen Anteile durchaus unelastisch, nicht gebogen, sondern gerade und starr und weiterhin ausgezeichnet durch sehr unregelmäßig aussehende splittrige, oft in lange Spitzen auslaufende Enden. Der Eindruck des Gesamtbildes ist der der Zersplitterung eines spröden Gegenstandes, in diesem Falle der durch die mineralischen Einlagerungen spröde gewordenen Seidenfaser⁶²⁾.

Über einen in der letzten Zeit bei Japan Trame häufig beobachteten unnormal hohen Fettgehalt berichtet Gnehm⁶³⁾. Bei etwa 20 Proben wurden 2—8,5% Fett vorgefunden, während unter normalen Umständen nicht mehr als 0,036—0,06% vorhanden sein sollen. Die Feststellung des Fettgehalts geschieht in der üblichen Weise durch Extraktion mit Äther, Benzol usw.

Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1903.

Von Dr. W. FAHRION.

(Fortsetzung von S. 815.)

Trennung der Fettsäuren. Fahrion⁶⁴⁾ hat gezeigt, daß bei der Varrentrapp'schen Methode zur Trennung der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren durch Extraktion der Bleisalze mit Äther nicht nur, wie schon Mulder fand, ein geringer Teil der gesättigten Bleisalze in den Äther

⁶²⁾ Über die Einwirkung von Zinn-, Eisen-, Tonerdebeizen usw. auf Seide, siehe auch: Heermann, Beiträge zur Kenntnis der Färbeiprozesse. Lehn's Färber-Ztg. 1903, Heft 3, 8, 9, 18, 23.

⁶³⁾ Lehn's Färber-Ztg. 1903, Heft 5.

⁶⁴⁾ Diese Z. 1903, 1193. Ich benutze die Gelegenheit, einen Druckfehler richtig zu stellen: S. 1197, Sp. I, Zeile 28 von oben soll es natürlich anstatt „Bleioleat“ „Bleioxyd“ heißen. Auf verschiedene Punkte der Abhandlung wird noch zurückzukommen sein. Vgl. übrigens auch Lewkowitsch, Analysis of oils usw., S. 192. D. Ref.

übergeht, sondern daß — trotz Dekantierens und Auswaschens — auch ein nicht unbedeutlicher Teil der ungesättigten Bleisalze ungelöst zurückbleibt. — Der Grund für diese Erscheinung liegt nach Partheil und Ferié⁶⁷⁾ in einer Bildung ätherunlöslicher Doppelsalze. Um diese zu vermeiden, ersetzen sie das Blei durch ein einwertiges Metall, das Lithium, und trennen in einem vollständigen Analysengang die Fettsäuren in folgender Weise: Aus einer wässrig-alkoholischen Lösung der neutralen Seifen werden Stearinsäure, Palmitinsäure und der größte Teil der Myristinsäure durch Lithiumacetat gefällt. Das Stearat und Palmitat werden von dem Myristat durch Auflösen in heißem, absolutem Alkohol und Abkühlen getrennt. Im Filtrat werden der Rest der Myristinsäure und die Laurinsäure nach Farnsteiner durch Überführung in die Bleisalze und Behandlung der letzteren mit Benzol von den ungesättigten Fettsäuren getrennt. Die letzteren werden schließlich in die Barytsalze übergeführt und diese mit wasserhaltigem Äther behandelt, welcher nur die ungesättigten Barytsalze mit mehr als einer Doppelbindung löst, den ölsauren Baryt aber ungelöst zurückläßt. — K. Farnsteiner⁶⁸⁾ hält auf Grund einer interessanten Arbeit gegenüber Lewkowitsch⁶⁹⁾ seine Behauptung aufrecht, daß sich die Ölsäure durch die Unlöslichkeit ihres Barytsalzes in einem Gemisch von Benzol und wenig Alkohol von den übrigen ungesättigten Fettsäuren trennen lasse, sowie daß bis jetzt unbekannte ungesättigte Fettsäuren in den Fetten vorkommen. Er stellte reine Ölsäure aus Schweinefett dar und konstatierte, daß ölsaures Baryum in absolutem Alkohol, sowie in Gemischen von Benzol mit wenig Äthyl- oder Methylalkohol nur sehr wenig löslich ist. Beispielsweise lösen 100 ccm eines Gemisches von 100 Vol. Benzol mit 5 Vol. 95 % igem Alkohol nur 0,018 g ölsaures Baryum. Unter Berücksichtigung dieses Korrektionsfaktors fand er in den flüssigen Fettsäuren eines Schweinefettes 22,7—26,5, eines Hammertalg 24,6—26,7, eines Rindstalg 42,5, eines Gänsefetts 30,8 und eines Olivenöls 8,4 % „Nichtölsäure“. Wurden die Fettsäuren, um den Prozeß der Autoklavenseifung nachzuahmen, vor der Untersuchung mit Wasser oder mit Wasser und Kalk auf 180—195° erhitzt, so wurde hierdurch das Resultat nur wenig geändert. Weiter wurden mit Linolsäure — aus Olivenöl mit Hilfe des Tetrabromids abge-

schieden — Versuche darüber angestellt, ob durch die Gegenwart von linolsaurem Baryum die Löslichkeit von ölsaurem Baryum in Benzolalkohol erhöht wird. Bei viel Linolsäure scheint dies zuzutreffen, dagegen scheint bei wenig Linolsäure der umgekehrte Fall einzutreten. Endlich wurde versucht, über die Natur der „Nichtölsäure“ (aus Gänsefett) Aufschluß zu erhalten durch die Permanganatoxydation nach Hazura. Es wurde aber hierbei die bekannte Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 131° erhalten, neben geringen Mengen Sativinsäure. Trotzdem glaubt F. noch nicht annehmen zu müssen, daß die „Nichtölsäure“ im wesentlichen aus Ölsäure besteht, sondern er vermutet, daß sie mit der Ölsäure isomer ist und bei der Oxydation eine Umlagerung erleidet. — Kreis und Hafner⁷⁰⁾ haben die Methode von Hehner und Mitchell⁷¹⁾ zur Bestimmung der Stearinsäure nachgeprüft und glauben, daß dieselbe zum Nachweis freinder Fette in der Butter dienen kann. Als Lösungsmittel dient ein 94,4 vol.-%iger Methylalkohol, welcher bei 0° mit Stearinsäure gesättigt wird. 100 ccm lösen 0,532—0,567 g Palmitinsäure, 0,122—0,131 g Stearinsäure. Von Gemischen beider dürfen also höchstens 0,5 g in Arbeit genommen werden. Ferner sind die Resultate nur dann befriedigend, wenn mindestens 0,1 g Stearinsäure vorhanden ist, andernfalls sind sie ganz unbrauchbar. — Henseval⁷²⁾ empfiehlt für die Untersuchung von Traneu die Trennung der nichtflüchtigen Fettsäuren nach Bull durch fraktionierte Vakuumdestillation der Äthyl- oder Methyl-ester. — Auch F. Krafft⁷³⁾ hat gezeigt, daß sich durch Destillation im Vakuum des Kathodenlichtes hochmolekulare Ester bequem reinigen und trennen lassen. Dargestellt wurden u. a. die Monoglyeeride der Öl-, Stearin-, Palmitin-, Myristin- und Laurinsäure. Auch gelang es, aus Lorbeeröl Trilaurin vom Schmelzp. 45°, aus Muskatbutter Trimyristin vom Schmelzp. 55° im Vakuum herauszufraktionieren. Wenig oberhalb des letzteren scheint die Flüchtigkeitsgrenze zu liegen, Tripalmitin und Tri-stearin gehen nicht mehr unzersetzt über.

Unverseifbares. Nach F. Käßler⁷³⁾ bilden sich bei der technischen Destillation von Fettsäuren unverseifbare Substanzen, welche er als Kohlenwasserstoffe anspricht. Die Muttersubstanz derselben ist ausschließlich das Neutralfett, und ihre Bildung beginnt im allgemeinen erst, wenn sich der Neutralfett-

⁶⁷⁾ Ar. d. Pharmacie 1903, 545.

⁶⁸⁾ Z. Unters. Nahr. u. Genußm. 1903, 161.

⁶⁹⁾ Analyst 1900, 64.

⁷⁰⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1903, 22.

⁷¹⁾ Vgl. Benedikt-Ulzer S. 228.

⁷²⁾ Berl. Berichte 1903, 4339.

⁷³⁾ Chem. Revue 1903, 151.

gehalt auf 12—15 % angereichert hat. — Aus den Zahlen, welche Kaßler für den Neutralfettgehalt der Destillationsrückstände angibt, berechnet L. Freundlich⁷⁴⁾, daß ein großer Teil des ursprünglichen Neutralfettes zu Kohlenwasserstoffen reduziert worden sein muß, welche nicht ins Destillat gelangten. — Kaßler⁷⁵⁾ glaubt, daß das fehlende Neutralfett durch den überhitzten Wasserdampf gespalten werde. — Die Anreicherung des Unverseifbaren im Extraktöl (vgl. Kaßler³) ist nach P. Wengraf⁷⁶⁾ darauf zurückzuführen, daß die von den Extraktölfabriken verarbeiteten Abfälle auch gebrauchte Putzwolle enthalten. — J. Marcusson⁷⁷⁾ findet im unverseifbaren Anteil von Wolloleinen neben Alkoholen Kohlenwasserstoffe, von denen sich nicht entscheiden läßt, ob sie bei der Destillation des Wollfettes entstanden oder in Form von Mineralölen zugesetzt worden sind. — Gill und Tufts⁷⁸⁾ haben erneut (vgl. Soltsien⁵⁸⁾) nachgewiesen, daß das Olivenöl kein Cholesterin, sondern wie alle pflanzlichen Öle Phytosterin enthält. — Letzteres ist aber nach G. Sani⁷⁹⁾ mit dem gewöhnlichen Phytosterin nicht identisch, es schmilzt bei 134° und hat die Zusammensetzung $C_{26}H_{44}O + H_2O$; $[\alpha]_D = -28,9^0$. Außerdem enthält das Olivenöl ein unverseifbares, in absolutem Alkohol lösliches Öl. — Auch das Maisöl enthält, wie Gill und Tufts⁸⁰⁾ fanden, nicht das gewöhnliche Phytosterin vom Schmelzpunkt 146—147°, sondern das auch in Weizen- und Roggenkeimlingen vorkommende Sitosterin vom Schmelzpunkt 137,5—138°. Sein Acetat ist in Alkohol schwerer löslich als das Phytosterinacetat und schmilzt bei 127,1°. Dies kann zum Nachweis von Maisöl im Baumwollsamenöl (nach Bömer) dienen. — J. Huwart⁸¹⁾ hat Studien über den unverseifbaren Anteil von Fetten und Ölen, speziell von Tränen, veröffentlicht. Zur Bestimmung schüttelt er die ganz schwach alkalische, wässrig-alkoholische, mit Glycerin vermischt Seifenlösung zweimal mit Äther aus. Zur Entfernung der Seife wird die ätherische Lösung auf ein geringes Volumen eingedampft, mit einigen Tropfen Kalilauge versetzt, ganz zur Trockene gebracht und mit wasserfreiem Äther extrahiert. Gegen die Anwendung von Petroläther als Lösungsmittel wird eingewendet,

dass der Myricilalkohol des Bienenwachses darin schwer löslich ist. Das Unverseifbare ist in dem Öl, aus welchem es abgeschieden wurde, nur wenig löslich. Es enthält außer Cholesterin Harze und Farbstoffe. Zur Reindarstellung wird erstes zweckmäßig in das Acetat übergeführt, die Ermittlung der hierbei gebundenen Essigsäure kann zu seiner quantitativen Bestimmung dienen. Das Unverseifbare aus tierischen Ölen enthält 75 bis 85 %. Cholesterin. Vielleicht ist letzteres in den Ölen in Form eines in Glyceriden löslichen Esters enthalten. — D. Holde⁸²⁾ führt die mangelhaften Resultate, welche Walker und Robertshaw⁸³⁾ mit seiner Methode zum Nachweis von Harzöl in Mineralöl erhalten, darauf zurück, daß anstatt Alkohol von 96 Gew.-Proz. solcher von 96 Vol.-Proz. angewendet wurde. In letzterem ist das Harzöl nur teilweise löslich. — Nach Lewkowitsch⁸⁴⁾ ist indessen das Harzöl auch in dem stärkeren Alkohol nicht völlig löslich und daher die Holdesche Methode für den angestrebten Zweck überhaupt nicht geeignet.

Farbreaktionen. Seiler und Verda⁸⁵⁾ bestätigen, was schon wiederholt ausgesprochen wurde, daß nämlich die Welmannsche Reaktion zur Unterscheidung pflanzlicher und tierischer Öle (Grünfärbung der ersten mit Phosphormolybdänsäure) nicht zuverlässig ist. Nach Welmans soll von tierischen Ölen nur der Lebertran die Reaktion geben, Seiler und Verda erhielten sie indessen auch mit verschiedenen Schweinefetten, mit Butter und sogar mit einigen Mineralölen. Auch die Ansicht Welmans', daß die Reaktion auf Glykoside oder Alkalioide zurückzuführen sei, ist irrig, die Phosphormolybdänsäure ist einfach ein Reagens auf Aminoverbindungen. — Wauters⁸⁶⁾ empfiehlt, vor dem Anstellen der Halphen- und Baudoninschen Reaktion die Öle durch Erwärmen mit gewaschener Tierkohle auf 50° zu entfärbten. — P. Soltsien⁸⁷⁾ gibt eine genaue Vorschrift zur Ausführung der Halpensche Reaktion. Die in amtlichen Anweisungen vorgeschriebene viertelstündige Einwirkung des Reagens ist zu kurz. — Der selbe⁸⁸⁾ löst, um bei seiner Zinnchlorürreaktion auf Sesamöl Emulsionsbildung zu vermeiden, das Öl oder Fett in ungefähr der doppelten Menge Benzin, gibt dazu etwa die Hälfte Zinnchlorürlösung, schüttelt kräftig

⁷⁴⁾ Daselbst S. 234.

⁷⁵⁾ Daselbst S. 235.

⁷⁶⁾ Chem. Revue 1903, 274; 1904, 5.

⁷⁷⁾ Mitt. a. d. K. Techn. Versuchsanst. 1903, 48.

⁷⁸⁾ J. Am. Chem. Soc. 1903, 498.

⁷⁹⁾ Chem. Centralbl. 1903, I, 93.

⁸⁰⁾ J. Am. Chem. Soc. 1903, 251.

⁸¹⁾ Ref. Chem. Revue 1903, 255.

⁸²⁾ Mitt. a. d. K. Techn. Versuchsanst. 1902, 252.

⁸³⁾ Ref. Chem. Revue 1902, 261.

⁸⁴⁾ Analyst 1903, 183.

⁸⁵⁾ Chem.-Ztg. 1903, 1121.

⁸⁶⁾ Les corps gras industriels 1903, 323.

⁸⁷⁾ Pharm. Ztg. 1903, 19.

⁸⁸⁾ Daselbst S. 524.

durch und taucht das Reagensglas in warmes Wasser. — Nach Durand und Baud⁸⁹⁾ gibt das Kapocköl die Halphensche Reaktion genau so wie Bauwollsamenöl. — A. Swaving⁹⁰⁾ findet durch Fütterungsversuche bestätigt, daß der charakteristische Bestandteil des Baumwollsamenöls, welcher die Halphen-sche Reaktion bedingt, innerhalb 24 Stunden glatt in das Butterfett übergeht. Auch wenn kein Baumwollsamenmehl mehr gegeben wird, hält die Reaktion noch einige Tage an. Die Menge der Butter, die Refraktionszahl und die Reichert-Meißsche Zahl werden nicht beeinflußt. Der wirksame Bestandteil des Sesamöls geht zwar nicht in das Butterfett über, immerhin können auch in diesem Falle gewisse Farbenerscheinungen zu Täuschungen Veranlassung geben. — F. Lauterwald⁹¹⁾ rät, zur Prüfung gefärbter Butter auf Sesamöl nur die Soltiensche Reaktion zu benutzen, weil auch zur Herstellung von Butterfarben Sesamöl verwendet wird. — Dagegen konstatiert Utz⁹²⁾, daß durch Butterfarben, welche mit Baumwollsamenöl hergestellt werden, bei dem geringen Zusatz keine Halphenreaktion hervorgerufen wird. — Nach Demselben⁹³⁾ wird durch fünfständiges Erhitzen des Sesamöls auf 200° oder durch einständiges Erhitzen auf 250° zwar die Soltien- und die Baudouinsche Reaktion geschwächt, aber nicht aufgehoben. — A. Chwolles⁹⁴⁾ glaubt, durch die Kreissche Reaktion mit Salpetersäure und Phloroglucin³⁾ in Mandelfabrikaten Verfälschungen mit Pfirsichkernen nachweisen zu können. Wenn die Menge der letzteren 10% beträgt, entsteht eine intensiv himbeerrote Färbung mit einem Stich ins Violette, anderenfalls nur eine schwach rosarote Färbung. (Ob der Unterschied zwischen „Himbeerrot“ und „Rosarot“ zu sicheren Schlüssen genügt, muß fraglich erscheinen. D. Ref.) — H. Kreis⁹⁵⁾ teilt wiederum eine neue Farbenreaktion des Sesamöls mit. 5 ccm Öl werden mit 5 ccm 75 proz. Schwefelsäure und 0,3 ccm Wasserstoffsuperoxyd (2—3%) geschüttelt. Nach kurzer Zeit tritt eine intensiv olivengrüne Färbung auf, beim Verdünnen mit Wasser wird die Säure hellgelb mit grüner Fluoreszenz. 5% Sesamöl lassen sich durch die Reaktion noch nachweisen, andere Öle geben dieselbe nicht. Die Bishop'sche³⁾ und die Bishop-Kreissche Reaktion³⁾ sind in

der Tat, wie schon früher vermutet wurde, auf einen phenolartigen Bestandteil des Sesamöls zurückzuführen, welcher Sesamol genannt wird. Wegen seiner geringen Menge konnte er noch nicht rein erhalten werden, er läßt sich aber durch qualitative Reaktionen, hauptsächlich durch Farbstoffbildung mit Diazo-naphthionsäure und Alkali, sicher nachweisen. Am besten läßt er sich dem Öl durch wiederholte Extraktion mit Alkohol entziehen. Im natürlichen Sesamöl ist das Sesamol in gebundener Form enthalten und wird erst bei dessen Behandlung mit Salzsäure oder Schwefelsäure frei. Man schüttelt am besten 5 ccm Öl mit 1 ccm Salzsäure (1,19) eine Minute lang, macht durch Zusatz von 2—3 ccm 40 proz. Natronlauge alkalisch, kühlt gut ab und schüttelt mit 5 ccm einer etwa 0,1 proz. Aufschlämmung von Diazonaphthionsäure. Sofort tritt Bildung eines Azofarbstoffs ein, welcher aus saurem Bade mit scharlachroter Farbe auf Wolle zieht. Manche Sesamöle geben die obige Reaktion auch ohne Säurebehandlung, wahrscheinlich weil sie eine solche schon vorher durchgemacht haben. — Auch Canzoneri und Perciabosco⁹⁶⁾ suchten die Träger der verschiedenen Farbreaktionen des Sesamöls zu isolieren, und haben zu diesem Zweck nicht weniger als 50 kg Sesamsamen verarbeitet. Sie fanden u. a. eine Substanz X, in breiten Tafeln vom Schmelzpunkt 91—92° kristallisierend. Sie geht leicht in einen gummiartigen Zustand über und liefert bei der Behandlung mit Salzsäure ein rotes Öl mit starker Furfurolreaktion, wahrscheinlich der Träger der Baudouinschen Reaktion und wahrscheinlich identisch mit dem „roten Öl“ von Villavecchia und Fabris⁹⁷⁾. Es ist sehr oxydabel und geht an der Luft in eine kristallisierte Verbindung vom Schmelzpunkt 185—186° ohne Furfurolreaktion über. Behandelt man das rote Öl direkt oder seine Oxydationsprodukte in alkoholischer Lösung mit Salzsäure, so tritt eine Grünfärbung auf (vgl. o. Kreis). Diese Reaktion erklärt das abnorme Verhalten alter Sesamöle bei der Baudouinschen Reaktion. Auch bei frischen Ölen verschwindet die Rotfärbung, wenn man 2—3 Minuten lang mit Äther schüttelt. — P. Lehnkering⁹⁸⁾ findet, daß notorisch reine Sesamöle eine kaum wahrnehmbare Furfurolreaktion geben können, und hält daher die amtliche Vorschrift zur Prüfung der Margarine nicht mehr für zutreffend. — Behrens⁹⁹⁾ hat seinerzeit eine Farbreaktion zur Unterscheidung von Mohn-

⁸⁹⁾ Ann. chim. anal. appl. 1903, 328.

⁹⁰⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1903, 97.

⁹¹⁾ Milch-Ztg. 1903, 771.

⁹²⁾ Chem.-Ztg. 1903, 675.

⁹³⁾ Chem. Revue 1903, 77.

⁹⁴⁾ Chem.-Ztg. 1903, 33.

⁹⁵⁾ Daselbst 1903, 316, 1030.

⁹⁶⁾ Gaz. chim. ital. 1903, II, 253.

⁹⁷⁾ Diese Z. 1893, 17.

⁹⁸⁾ Z. öff. Chem. 1903, 436.

⁹⁹⁾ Vgl. Benedikt-Ulzer, S. 611.

öl und Sesamöl angegeben: 10 g Öl werden mit 10 g Salpeterschwefelsäure (1:1) gemischt, worauf Mohnöl eine ziegelrote, Sesamöl eine grasgrüne Färbung zeigt. Nach Utz¹⁰⁰⁾ ist die Reaktion indessen unbrauchbar. — Auch die Kremelsche Reaktion zur Identifizierung von Dorschlebertran wurde von verschiedenen Seiten wieder aufgewärmt, trotzdem ihre Unzuverlässigkeit schon dutzendsmal dargetan wurde. — M. Malacarne¹⁰¹⁾ empfiehlt die bekannte Liebermann-Storch-Morawskische Reaktion speziell zum Nachweis von Harz in Seifen. Störend wirken Wollfett und Olein.

Fettoxydation, Firnischemie. Nach L. v. Itallie¹⁰²⁾ soll das einzige Mittel zur Identifizierung von reinem Leinöl Kalkwasser sein. Gleiche Volumina beider müssen nach dem Mischen eine bleibende Emulsion bilden. Wo dies nicht der Fall war, ließ sich eine Verfälschung mit Harzöl nachweisen. — B. Sjollema⁶¹⁾ empfiehlt als bestes Mittel für obigen Zweck die Bestimmung der Refraktionszahl. Durch freie Fettsäuren wird sie erniedrigt, durch Oxydationsprodukte erhöht. Außerdem ist noch auf unverseifbare Substanzen zu prüfen, da auch gewisse Gemische von pflanzlichen oder tierischen Ölen mit Mineral- oder Harzölen annähernd die Refraktionszahl des Leinöls zeigen können. — G. W. Thompson¹⁰³⁾ untersuchte den flockigen Niederschlag, welchen rohes Leinöl beim raschen Erhitzen auf 205° abscheidet. Seine Menge betrug 0,277% des Öls. Er enthält weniger als 1% Stickstoff und besteht beinahe zur Hälfte aus anorganischen Substanzen, hauptsächlich Magnesium- und Calciumphosphat. — Auch A. Hilger¹⁰⁴⁾ untersuchte den „Leinölschleim“, den er in folgender Weise darstellte und reinigte. Leinsamen wurden 24 Stunden mit kaltem Wasser stehen gelassen, die wässerige Lösung in 96 proz. Alkohol gegossen, der Niederschlag zur Entfernung der Mineralstoffe mit Salzsäure behandelt und deren Überschuß wiederum durch Alkohol entfernt. Der Rückstand enthält keine Stärke, nur Spuren von Asche und Zellulose, ist in Wasser vollkommen löslich, reagiert sauer und hat die Zusammensetzung: $2(C_6H_{10}O_5) \cdot 2(C_5H_8O_4)$. (Bekanntlich spielt der „Leinölschleim“ auch bei der technischen Verwendung des Leinöls in der Lack- und Firnisindustrie eine gewisse Rolle¹⁰⁵⁾). Sog. Lackleinöl darf ihn

nicht enthalten, es darf beim raschen Erhitzen auf 250° keinen Niederschlag geben, bzw. nicht „brechen“. Die vielumstrittene Frage, ob der Schleim das Trocknen des Leinöls beschleunigt oder verzögert, wurde von Weger dahin beantwortet, daß er weder das eine, noch das andere tut. Immerhin könnte man vielleicht die Frage aufwerfen, ob unter den verschiedenen Körpern, aus welchen allem Anschein nach der Leinölschleim besteht, sich nicht auch ein Ferment befindet. D. Ref.). Fahrion⁶⁶⁾ findet im Leinöl ein anderes Mischungsverhältnis der Öl-, Linol-, Linolen- und Isolinolensäure, als es Hazura¹⁰⁶⁾ angegeben hatte. — Eine noch höhere Trockenkraft als das Leinöl scheint das Perillaöl aus Japan zu besitzen. Wijs¹⁰⁷⁾ findet die Jodzahl 206,1, und Weger¹⁰⁷⁾ Sauerstoffzahlen über 20. — Leinölsurrogate sollen erhalten werden aus Ricinusöl durch trockene Destillation¹⁰⁸⁾, aus Kolophonium durch Behandlung mit Schwefelsäure und Auflösen des Produkts in Mineralöl¹⁰⁹⁾. — F. Kametaka¹¹⁰⁾ findet, daß die von Maquenne³⁾ aus dem Holzöl (von Elaeococca vernicia) isolierte α -Eläostearinsäure nicht ein Isomeres der Linolensäure, sondern der Linolsäure ist. Sie liefert mit Brom Tetrabromlinolsäure, bei der Permanaganatoxydation in alkalischer Lösung Sativinsäure. In etwas geringerer Menge enthält das Holzöl gewöhnliche Ölsäure. — Auf die Giftigkeit des Holzöls hat J. Hertkorn¹¹¹⁾ hingewiesen. — Nach L. E. Andés¹¹²⁾ kann man dem Leinölfirnis bis zur Hälfte Leindotteröl (Rüllöl, von Myagrum sativa), also eines halbtrocknenden Öles zusetzen, ohne daß die Trockenkraft leidet. — E. v. Neander¹¹³⁾ will in Leinölfirnissen Mineralöl und Harzöl durch Bestimmung der Refraktionszahl nachweisen. Allem Anschein nach war ihm die Arbeit Wegers¹¹⁴⁾ unbekannt, durch welche die betreffenden Verhältnisse vollkommen klar gelegt sind. — G. Knappe¹¹⁵⁾ berichtet über eine Verfälschung von Leinölfirnis mit kleinen Mengen (2—3%) Petroleum. Letzteres läßt sich weder durch den Geruch, noch durch die Verseifung erkennen, dagegen zeigt der gefälschte Firnis im Abel-Penskyapparat zwischen 80 und 90° eine

¹⁰⁶⁾ Diese Z. 1888, 315.

¹⁰⁷⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1903, 492.

¹⁰⁸⁾ D. R. P. 104499, 131964.

¹⁰⁹⁾ D. R. P. 141258.

¹¹⁰⁾ J. chem. soc. 1903, 1042.

¹¹¹⁾ Chem.-Ztg. 1903, 635.

¹¹²⁾ Chem. Revue 1903, 199.

¹¹³⁾ Chem.-Ztg. 1903, 52.

¹¹⁴⁾ D. Z. 1899, 297.

¹¹⁵⁾ Chem.-Ztg. 1903, 930.

¹⁰⁰⁾ Chem.-Ztg. 1903, 1176.

¹⁰¹⁾ Chem. Centralbl. 1903, I, 1440.

¹⁰²⁾ Ref. Chem. Revue 1903, 83.

¹⁰³⁾ J. Am. Chem. Soc. 1903, 716.

¹⁰⁴⁾ Berl. Berichte 1903, 3197.

¹⁰⁵⁾ Vgl. Weger, Chem. Revue 1898, 245.

deutliche Entflammung. — Niels-Steenberg¹¹⁶⁾ begründet eine neue Methode zur Untersuchung von Leinölfirnissen auf den Umstand, daß die Trockenfähigkeit umgekehrt proportional der Steighöhe in Filtrerpapierstreifen ist. Statt der Steighöhe kann auch die Gewichtszunahme derartiger, mit Firnis getränkter Streifen bestimmt werden. Manganlinoleat erhöhte bei Zusätzen bis zu 0,1 % die Trockenkraft russischen Leinöls ganz beträchtlich, bei größeren Zusätzen ging sie wieder zurück. Dagegen stieg die Trockenkraft mit steigendem Zusatz von Bleilinoleat, und die besten Resultate wurden mit einem Firnis erhalten, welcher viel Blei und wenig Mangan enthielt. Seine Oxydationsfähigkeit war so stark, daß damit getränkte Baumwolle nach $\frac{3}{4}$ Stunden verkohlte. Die Bereitungstemperatur der Firnisse war auf das Trockenvermögen von geringem Einfluß. Auch Gemische von Firnissen und Farben wurden auf ihre Trockengeschwindigkeit geprüft, indem sie auf geleimtes Papier aufgestrichen wurden. Dabei zeigte Zinkweiß die größte, Bleiweiß die kleinste Gewichtszunahme, doch wird vermutet, daß die Differenz auf Nebenumstände zurückzuführen und die Sauerstoffaufnahme in Wirklichkeit gleich ist¹¹⁷⁾. — Nach Endemann und Paisley¹¹⁸⁾ haben die im Handel vorkommenden Marken von Manganborat keine einheitliche Zusammensetzung. Sehr haltbar ist ein wasserhaltiges Salz der Formel $MnO \cdot B_4O_6$, es zeigt keine Spur von Kristallisation und gibt sein Mangan an heiße Öle leicht ab. — Livache¹¹⁹⁾ macht Mitteilungen darüber, wie heute konzentrierte flüssige Sikkative auch auf kaltem Wege fabrikmäßig hergestellt werden. — Nach Charitschkoff¹²⁰⁾ sind die Blei- und Manganverbindungen der Naphtensäuren (aus Erdölrückständen) als Sikkative verwendbar. — Sherman und Falk¹²¹⁾ untersuchten den Einfluß der atmosphärischen Oxydation auf die Zusammensetzung und die Konstanten fetter Öle. Proben von ca. 200 g Öl wurden einerseits in luftdicht verschlossenen Flaschen und im Dunkeln, andererseits in offenen Flaschen an einem sonnigen Orte unter zeitweiligem Umschütteln vier Monate lang stehen gelassen. Während im ersten Fall keine Veränderung eingetreten war, waren im zweiten — wie zu erwarten — spez. Gewicht, Säurezahl, Reichert-Meißl-

zahl gestiegen, die Jodzahl gesunken. Bei nicht trocknenden Ölen war die Erhöhung des spez. Gewichts proportional der Erniedrigung der Jodzahl. Diesen Umstand glauben die Verf. zu einem Rückschluß auf die Reinheit des betreffenden Öls verwerten zu können. Auch die Mitchellsche Zahl (Ausbeute an ätherunlöslichen Bromprodukten) wurde bei den belichteten Proben höher gefunden, während Hehner und Mitchell¹²²⁾ aus den Fettsäuren alter und geblasener Leinöle wenig oder gar keine Hexabromide erhalten hatten. Von verschiedenen oxydierten Leinölen wurden auch Verbrennungen ausgeführt, welche lediglich ein Ansteigen des Sauerstoffgehaltes ergaben, während das Verhältnis C:H konstant blieb. Dagegen nehmen die Verf. merkwürdigerweise bei den nicht trocknenden Ölen eine Addition von Hydroxylgruppen an. — Holde und Marcusson¹²³⁾ haben gefunden, daß bei der Oxydation der Ölsäure in anfänglich neutraler Lösung mit übermangsaurem Kalium als Hauptprodukt nicht Dioxystearinsäure $C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$, vom Schmelzp. 137° entsteht, wie bei der Oxydation in alkalischer Lösung, sondern eine Ketooxystearinsäure, $C_{18}H_{33}(OH)O_3$, vom Schmelzp. 63—64°. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert sie als die entsprechende Diketosäure die bereits bekannte Stearoxylsäure, $C_{18}H_{32}O_4$, vom Schmelzp. 83—84°. Die Ansicht Hazuras, daß bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zunächst ein Sauerstoffatom sich an die Doppelbindung anlagert, und hierauf Hydratation stattfindet, wurde dadurch widerlegt, daß die Ölsäure auch bei der Oxydation mit Ammoniumpermanganat in ammoniakalischer Lösung, also bei Abwesenheit hydratisierend wirkender Substanzen, Dioxystearinsäure liefert. Somit ist die Ansicht von Wagner richtig, nach welcher durch Oxydation des Wassers Hydroxylionen entstehen, welche sich direkt an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome anlagern. — Im Anschluß an die vorstehende Arbeit besprach J. Marcusson¹²⁴⁾ das Verhalten der Ölsäure gegen verschiedene Oxydationsmittel: Sauerstoff, Salpetersäure, Chromsäure, Kaliumpermanganat, Ammoniumpermanganat, Ammoniumpersulfat. — A. Liddow¹²⁵⁾ leitete Salpetersäureanhydrid so lange durch eine ätherische Lösung von Leinöl, bis letzteres kein Jod mehr absorbierte. Das Produkt war schwerer als Leinöl, in Wasser löslich (1,5 g im l), mit Wasser dampfen etwas flüchtig. Es enthielt außer

¹¹⁶⁾ Ref. Chem.-Ztg. 1903, 609.

¹¹⁷⁾ Vgl. hierzu die Arbeiten Wegers und Lipperts über Leinölfirn., Diese Z. 1897 u. 1898.

¹¹⁸⁾ J. Am. Chem. Soc. 1903, 68.

¹¹⁹⁾ Les corps gras industriels 1903, 231.

¹²⁰⁾ Vgl. Chem. Revue 1903, 123.

¹²¹⁾ J. Am. Chem. Soc. 1903, 711.

¹²²⁾ Vgl. Chem. Revue 1899, 54.

¹²³⁾ Berl. Berichte 1903, 2657.

¹²⁴⁾ Chem. Revue 1903, 221.

¹²⁵⁾ Chem.-Ztg. Rep. 1903, 280.

Nitro- auch Oxydationsprodukte. Während der Nitrierung entwich viel Kohlensäure, aber kein Kohlenoxyd. Bei der Reduktion lieferte das Produkt eine dickflüssige bis gallertartige, in den Fettlösungsmitteln unlösliche Amidoverbindung, welche nach des Verf. Ansicht den Übergang von den Fetten zu den Eiweißkörpern darstellt. — Dunlap und Shenk¹²⁶⁾ haben ein Blei und Mangan enthaltendes Leinöl das eine Mal in Petroläther, das andere Mal in Benzol gelöst und in die Lösungen lange Zeit Luft eingeleitet. In beiden Fällen schieden sich Niederschläge ab, welche in Äther und Chloroform teilweise löslich waren und durchweg noch Jod absorbierten. Aus den freien Fettsäuren der Niederschläge ließen sich weiße, kristallinische, noch nicht näher untersuchte Substanzen isolieren. Während des Prozesses machte sich ein starker Acrolein-geruch geltend als Beweis einer Oxydation des Glycerins. Im Einklang hiermit stieg die Säurezahl beträchtlich. Die Jodzahl des Leinöls konnte im günstigsten Falle auf 24,9 herabgedrückt werden. Daraus wird geschlossen, daß nicht alle Bestandteile des Leinöls oxydierbar sind, und daß vermutlich in erster Linie die Ölsäure unverändert bleibt. (Vielleicht entstehen bei der Oxydation Substanzen, welche mit der Hüblschen Lösung reagieren, ohne Doppelbindungen zu enthalten. D. Ref.) — G. Borries⁵⁴⁾ hat Leinöl mit Hilfe von Bleipulver, Kupferoxyd, Baryumsperoxyd usw. oxydiert, das Oxydationsprodukt mit Äther ausgezogen und den harzartigen Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung untersucht. (Das Objekt war also nicht das von Mulder als Linoxyn, von Hazura und Bauer als Oxylinolein bezeichnete Endprodukt der Oxydation, welches in Äther unlöslich ist. D. Ref.) — Das Molekulargewicht war doppelt so hoch als beim ursprünglichen Leinöl, ob infolge von Polymerisation oder Kondensation, wird dahingestellt. (Nur beiläufig mag erwähnt sein, daß dieser Befund auch mit der von mir vermutungsweise aufgestellten Hypothese¹²⁷⁾ im Einklang steht, wonach bei der Autoxydation ungesättigter Säuren Superoxyde entstehen, welche mit unoxydierten Molekülen zu chihydronartigen Doppelverbindungen zusammentreten. D. Ref.) Die Säurezahl war durch die Oxydation beträchtlich gestiegen, immerhin enthielt das Harz noch viel Glycerin. Ferner gab es eine

Acetylzahl, woraus auf die Gegenwart von Hydroxylgruppen geschlossen wird. (Irrtümlicherweise wurde das Harz direkt acetyliert, das Acetylprodukt mit $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge neutralisiert und die so erhaltene Zahl als Acetylzahl angesprochen. In Wirklichkeit hat diese Zahl mit den Acetylgruppen gar nichts zu tun, sondern wird lediglich durch die freien Fettsäuren bedingt, deren Menge allerdings durch die Behandlung mit Essigsäureanhydrid vermehrt werden dürfte. Die richtige Acetylzahl ist bekanntlich die Differenz zwischen Säure- und Verseifungszahl der acetylierten Fettsäuren. D. Ref.) — Um von den flüchtigen Zersetzungspprodukten des Glycerins unabhängig zu werden, wurden — immer unter Zuhilfenahme von Trockenmitteln — Versuche gemacht, die Sauerstoffaufnahme des Leinöls volumetrisch zu bestimmen. Trockener Sauerstoff gab durchweg höhere Resultate als feuchter (vgl. unten Lippert). Bei Verwendung von Braunsteinpulver als Trockenmittel nahm das Leinöl bei 65° 25,86% O auf, bei Verwendung von borsaurem Manganoxydul (Temp. 60°) 26,96%. (Besonders die erstere Zahl stimmt sehr gut mit den Angaben von Weger¹²⁸⁾ überein, welcher für das Leinöl eine direkte Sauerstoffaufnahme von durchschnittlich 18% konstatierte, welche Zahl sich unter Berücksichtigung der verflüchtigten Substanzen auf 25,7% erhöht. D. Ref.) — Um die Nachteile der Methode Livache zu vermeiden, wurde Braunsteinpapier hergestellt, indem Filterpapier mit einer kalt gesättigten Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul getränkt, nach dem Trocknen in verdünntes Ammoniak getaut, mit Wasser abgespült und mit verdünnter Wasserstoffsperoxydlösung behandelt wurde. Streifen derartigen Papiers wurden gewogen, mit Leinöl getränkt, zwischen Filterpapier gepreßt, wieder gewogen und mit trockenem Sauerstoff behandelt. Als Maximum wurde (bei 80°) die Sauerstoffzahl 32,9 gefunden, ohne daß die Reaktion zu Ende war. In den späteren Stadien scheint hauptsächlich das Glycerin oxydiert zu werden, ein Versuch mit reinem Glycerin ergab in neun Stunden die Sauerstoffzahlen 2,78, bzw. 2,48. Auch nichttrocknende Öle gaben beträchtliche Sauerstoffzahlen, z. B. Butterfett 4,77, bzw. 4,72, Olivenöl 13,86, bzw. 14,27, beides nach neun Stunden. Aus dem Umstand, daß mit fortschreitender Oxydation

¹²⁶⁾ J. Am. Chem. Soc. 1903, 826.

¹²⁷⁾ Diese Z. 1903, 674.

¹²⁸⁾ Chem. Revue 1898, 250.

die Jodzahl sinkt, wird nicht auf eine Anlagerung von Sauerstoff an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome, sondern auf eine stattgehabte Polymerisation oder Kondensation geschlossen. — J. Hertkorn¹²⁹⁾ veröffentlichte eine Reihe von anscheinend aus der Praxis der Linoleumfabrikation stammenden Beobachtungen über die Oxydation und Polymerisation trocknender und voroxydierter Öle. Der Inhalt seiner Ausführungen ist in Kürze folgender: Der Oxydationsprozeß ist in erster Linie an ein sauer reagierendes Leinöl gebunden. Durch Zusatz von Alkalien oder Erdalkalien wird die Oxydation verhindert, dagegen die Polymerisation begünstigt. Ferner ist von Wichtigkeit die rasche Einleitung des Oxydationsprozesses. Linoxyn, welches bei niedriger Temperatur dargestellt wurde, ist beständiger als bei höherer Temperatur erhaltenes. In einer gewissen Phase des Oxydationsprozesses treten saure Stoffe, wahrscheinlich Säureanhydride auf, welche die Polymerisation begünstigen. Ferner bilden sich in den ersten Stadien des Prozesses flüchtige, wahrscheinlich aldehydartige Körper, welche die Oxydation verlangsamen. Sie sind auch die Ursache, daß beim Kochen von Leinöl mit Bleiglätte am Boden des Kessels stets metallisches Blei gefunden wird. In den letzten Stadien des Oxydationsprozesses bildet sich stets Ozon, welches unter Umständen aus Luftstickstoff salpetrige Säure erzeugen kann. Ferner bilden sich im letzten Stadium des Prozesses Superoxyde, aber nur bei Abwesenheit von Seifen. Die im Öl enthaltenen Superoxyde können unter Umständen zu einer Selbstentzündung des Linoxyns Veranlassung geben. (So interessant die Ausführungen Hertkorns sind, wird man doch zugeben müssen, daß für den größten Teil seiner Behauptungen strikte Beweise noch ausstehen, daß sich vielmehr Verschiedenes dagegen einwenden läßt. Zunächst ist der große Einfluß der Basen auf die Oxydation und Polymerisation nicht ohne weiteres verständlich, denn erstere reagieren doch höchstens mit den Carboxylgruppen, während Oxydation und Polymerisation ausschließlich durch die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome bedingt sind. Auch handelt es sich nicht um Überschüsse der Basen, sondern um Mengen, welche sich in ihrer Gesamtheit mit den Leinölfettsäuren zu Seifen umsetzen können. Daß aber derartige Seifen leicht oxydierbar sind, hat schon Mulder gezeigt, und

Hazura und Bauer¹³⁰⁾ haben direkt den Satz aufgestellt, daß die Leinölsäure dieselben Oxydationsprodukte liefert, ob sie für sich oder in Form ihrer Salze Sauerstoff aufnimmt. Wenn ein Leinöl je saurer, desto oxydationsfähiger wäre, so müßten schließlich mit den freien Fettsäuren des Leinöls die besten Resultate erhalten werden. Bei der Firnisbildung ist dies sicher nicht der Fall, hier spielt das Glycerin eine wichtige Rolle, und die freien Leinölfettsäuren liefern überhaupt keinen brauchbaren Firnis. Auch daß neutrale oder saure Seifen Superoxyde zersetzen, ist noch zu beweisen, da ja (praktisch gesprochen) kein Wasser vorhanden ist, welches aus der Seife einen Teil der Base abspalten würde. Die Behauptung, daß dem Degas Seife zugesetzt werde, um seine Weiteroxydation zu verhindern, ist unrichtig. D. Ref.) — W. Lippert¹³¹⁾ hat seine Untersuchungen über den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Sauerstoffabsorption der Öle fortgesetzt und wie früher¹³²⁾ die Mangan-, nunmehr die Bleifirnis in dieser Richtung geprüft. Es ergab sich, daß auch sie im allgemeinen bei Abwesenheit von Feuchtigkeit besser trocknen, daß aber die letztere keinen so großen Einfluß ausübt, wie bei den Manganfirnissen. Die gefundenen Sauerstoffzahlen liegen zwischen 11 und 15,8. Ferner glaubt L. gefunden zu haben, daß während sowohl reine Blei-, als reine Manganfirnis häufig eine Verzögerung des Austrocknens beobachten lassen, diese Erscheinungen auf Zusatz des zweiten Metalls verschwindet. Dies würde die Erfahrung bestätigen, daß Blei-Manganfirnis sich in der Praxis am besten bewähren. Die Satzbildung in Firnissen ist nach L.s Ansicht hauptsächlich dem Luftsauerstoff zuzuschreiben, ebenso die Abnahme der Trockenkraft. Ein fünf Jahre lang luftdicht verschlossener Bleifirnis hatte von seiner Trockenkraft nichts eingebüßt. L. streift auch die Frage, welche Veränderung das Leinöl beim Erhitzen mit Bleioxyd auf 220° erleidet. Freies Glycerin kann seiner Meinung nach nicht entstehen, weil die Elemente des Wassers fehlen, wohl aber Bleiglycerinat. (Hier darf wohl an die freien Fettsäuren erinnert werden, welche beim Übergang in die Bleisalze Wasser abspalten würden. Wenn ferner Mulder mit seiner Ansicht, daß beim

¹²⁹⁾ Diese Z. 1888, 456.¹³⁰⁾ Diese Z. 1903, 365.¹³¹⁾ Diese Z. 1900, 133.

Kochen des Leinöls zunächst „Leinölsäureanhydrid“ entsteht, Recht hat, so würde wohl auch dies Wasserbildung zur Folge haben. Indessen spricht schon der Geruch beim Firnissieden dafür, daß etwa frei werdendes Glycerin in flüchtige Zersetzungspprodukte übergeht. D. Ref.) — Von hohem Interesse für die Firnischemie dürfte eine Untersuchung von C. O. Weber¹³³⁾ über die Chemie des Kautschuks sein. Es zeigte sich, daß die Kügelchen, aus welchen die Kautschukmilch sich zusammensetzt, aus einer dünnen Eiweißhülle und einem ölichen Inhalt bestehen. (Daß auch bei den fetten Ölen, wie sie in der Natur vorkommen, die einzelnen Fettträpfchen von Eiweißhüllen umgeben seien, hat Bock¹³⁴⁾ schon vor mehr als 30 Jahren behauptet. D. Ref.) Beim Ausschütteln der Kautschukmilch mit Äther gehen die Kügelchen vollständig in Lösung, es hinterbleibt eine klare, wässrige Flüssigkeit. Der Äther hinterläßt beim Verdunsten eine dicke ölige Flüssigkeit, welche, besonders unter dem Einfluß des Lichtes, rasch zäh und nach zwei Stunden völlig fest wird. Der feste Körper zeigt nunmehr alle Eigenschaften des Kautschuks und ist in Äther vollkommen unlöslich. Den Vorgang des Festwerdens erklärt Weber, ohne Zweifel mit Recht, durch Polymerisation. (Schon im Jahre 1892¹³⁵⁾ habe ich darauf hingewiesen, daß die beim Kochen des Leinöls ohne Luftzutritt eintretende Verdickung in der Hauptsache auf Polymerisation beruht. Derartig verdicktes Leinöl (Dicköl, Standöl) wurde damals in verschiedenen Stadien des Prozesses untersucht, die betreffenden Präparate wurden aber irrtümlicherweise als „Leinölfirnisse“ bezeichnet. Daß beim Trocknen des Leinöls, und der Leinölfirnisse ein Oxydationsprozeß die Hauptrolle spielt, ist noch nie bestritten worden, aber auch dieser dürfte von Polymerisationsvorgängen begleitet sein. D. Ref.) (Fortsetzung folgt.)

Die in der Färberei noch verwendeten natürlichen Farbstoffe und ihre Wertbestimmung.

Von v. COCHENHAUSEN, Chemnitz.

(Eingeg. d. 18./3. 1904.)

Von den zahlreichen, dem Tier- und Pflanzenreiche entstammenden Farbstoffmaterialien,

¹³³⁾ Berl. Berichte 1903, 3108.

¹³⁴⁾ Dingl. Journ. 1872, 560.

¹³⁵⁾ Diese Z. 1892, 171.

welche noch im Anfange des vorigen Jahrhunderts die Lehr- und Handbücher des Färbers und Druckers schmückten, ist eins nach dem anderen verschwunden, und es sind nur noch wenige übrig geblieben, welche in den neueren Werken der Erwähnung wert gehalten werden, aber sich nur einer kurzen und oft sehr wenig verständlichen oder unrichtigen Besprechung erfreuen. Jetzt, wo wiederum einer der ältesten Farbstoffe, der Pflanzenindigo, dem Kunstdindigo weichen muß, ist es vielleicht Zeit, sich noch einmal der noch existierenden alten Farbstoffe zu erinnern. Überdies bietet das Studium dieser alten Materialien und besonders der Art ihrer Anwendung so viel Interessantes und Lehrreiches, daß selbst dann, wenn sie einmal vollständig verdrängt sind, und keins von ihnen mehr verwendet wird, der Färbereichemiker noch lange Zeit in Dankbarkeit sich ihrer erinnern und seine Studien mit ihnen beginnen wird, da sie vorzüglich geeignet sind, über die verschiedenen chemischen Prozesse, welche bei der Färberei in Frage kommen können, Aufklärung zu geben.

Es ist nicht beabsichtigt, die chemische Natur dieser alten Farbstoffmaterialien abermals einer eingehenden Besprechung zu unterziehen, was überdies in dem Werke von Rupe¹⁾ in sehr eingehender Weise erst vor kurzem geschehen ist, sondern es sollen nur das Prinzip und die Art ihrer Anwendung, die Gründe, warum sie noch verwendet werden, die Waren, zu deren Färbung sie noch dienen, und die einfachsten Methoden ihrer Wertbestimmung in einer Reihenfolge, welche zugleich den Grad ihrer Wichtigkeit ausdrückt, angegeben werden.

Die gerbsäurehaltigen Pflanzenteile gehören zu den ältesten Farbstoffmaterialien. Der geringere Verbrauch, welcher durch den Ersatz des sogenannten Ordinärschwarz aus Gerbsäure und Eisensalzen durch das Blauholzchromschwarz für Wolle und das Anilinschwarz für Baumwolle entstanden war, ist reichlich aufgehoben worden durch den weit größeren Bedarf, welcher sich für ihre Verwendung als Beize und Befestigungsmittel der Beizen für die künstlichen Farbstoffe notwendig gemacht hat. In früheren Jahren wurden nur die Abkochungen der gerbsäurehaltigen Pflanzenteile verwendet, jetzt verwendet man fast nur die technisch dargestellten Gerbsäuren, welche in einer Reinheit und zu einem so billigen Preise im Handel sind, daß die Anwendung von gerbsäure-

¹⁾ Die Chemie der natürlichen Farbstoffe von Dr. H. Rupe, Vieweg-Braunschweig 1900. — Vgl. auch Muspratts Technische Chemie, IV. Aufl., 3, 132—298.