

konstruierten Trichtern, deren Rohr von der Flüssigkeit vollkommen erfüllt wird. Man wäscht aus, bis 1 ccm des Waschwassers bei Zusatz von Chlorbaryum auch nach einigen Minuten nicht getrübt wird. Außerdem heißt es dort: „In irgend zweifelhaften Fällen ist es rätlich, sich später von der Abwesenheit basischer Sulfate zu überzeugen, indem man den Eisenoxydniederschlag trocknet, mit etwas reiner Soda schmilzt und die wässrige Lösung auf Schwefelsäure prüft“. Hierzu bemerke ich noch Folgendes. Wer schon eine Anzahl von Schwefelbestimmungen in Kiesen usw. gemacht hat und aus Erfahrung weiß, daß er richtig auswäscht, wird die eben erwähnte Kontrolle für gewöhnlich gar nicht brauchen und wird sie nur in besonders wichtigen Fällen, bei Streitigkeiten usw. anwenden. Wer aber noch keine Übung in dieser Methode hat, sollte diese Kontrolle immer anwenden und kann ja dann, falls doch in der Schmelze noch Schwefelsäure gefunden wird, das entsprechende Baryumsulfat sammeln und das Analysenresultat dadurch korrigieren. Da nun zu der letzteren Kategorie doch alle Anfänger gehören, welche im Unterrichtslaboratorium an die Pyritanalyse kommen, so lasse ich seit vielen Jahren alle Praktikanten die beschriebene Kontrolle des Eisenhydroxyds vornehmen, damit sie sich selbst und mich davon überzeugen, ob sie die Methode beherrschen oder nicht. Dasselbe wird oder sollte doch auch jeder andere Chemiker tun, der diese Methode früher noch nicht ausgeübt hat, wie es sich von selbst versteht.

Treadwell, bekanntlich ein vorzüglich sorgfältiger und genauer Beobachter, sagt in seinem Kurzen Lehrbuch der analytischen Chemie, 2. Aufl. (1903) II, 244 bei Beschreibung meiner Methode: „Zur Abscheidung des Eisens versetzt man die kalte Lösung (um die Bildung von unlöslichem, basischem Ferrisulfat zu vermeiden) mit Ammoniak im Überschuß und erhitzt nun unter beständigem Umrühren zu beginnendem Sieden. Nachdem die Lösung mit Ammoniak übersättigt ist, kann man getrost bis zum Sieden erhitzen, ohne befürchten zu müssen, daß basisches Ferrisulfat entsteht. Nur die schwach saure Lösung darf nicht zum Sieden erhitzt werden. So habe ich, außer in stark kupferhaltigen Pyriten, nie Schwefelsäure in dem Ammoniakniederschlag gefunden.“ Diese Vorschrift stimmt mit der oben aus meinen Werken zitierten überein, denn auch dort heißt es ja deutlich, daß man das Filtrat (von der Kieselsäure usw.) mit Ammoniak versetzen und die Flüssigkeit, natürlich erst nachher, erwärmen solle. Wenn man, wie ich es entschieden vorziehe, nicht bis zum Kochen, sondern nur

10—15 Minuten auf 60—70° erhitzt, wobei der Niederschlag weniger gelatinös und leichter filtrierbar als nach dem Kochen ausfällt, so braucht man in bezug auf den Ammoniakzusatz gar nicht einmal so ängstlich zu sein, da bei diesem kurzen und mäßigen Erwärmen auch bei späterem Zusatz des Ammoniaks kein basisches Sulfat entsteht; es ist aber immer sicherer, das Ammoniak vor dem Erwärmen zuzusetzen, wie ich es ja deutlich vorgeschrieben habe.

Treadwell sagt über diese Methode (S. 245): „Die erhaltenen Resultate lassen nichts zu wünschen übrig. Ich habe diese Methode mit fast allen vorgeschlagenen verglichen und sie ebenso genau, in vielen Fällen genauer und, was nicht zu unterschätzen ist, meist rascher ausführbar gefunden.“ Diese Erfahrung von allerkompetentester Seite genügt an und für sich, um die kühne Behauptung des Herrn Silberberger zu widerlegen, daß der Eisenhydroxydniederschlag hartnäckig Schwefelsäure in Gestalt basischer Sulfate zurückhalte, und seine Angabe (a. a. O. S. 4260) zu charakterisieren, daß es ihm trotz aller erdenklichen Mühe nicht gelungen sei, den Niederschlag schwefelsäurefrei zu erhalten.

(Schluß folgt.)

## Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1903.

Von Dr. W. FAHRION.

(Fortsetzung und Schluß von S. 874.)

Gemischte Glyceride. Einer dankenswerten Aufgabe hat sich F. Guth<sup>136)</sup> unterzogen, indem er die Mono-, Di- und Triglyceride der Stearin-, Palmitin-, Öl- und Buttersäure, ferner eine große Anzahl gemischter Glyceride dieser Fettsäuren synthetisch darstellte. — D. Holde<sup>136)</sup> hat seine Untersuchungen über die gemischten Glyceride des Olivenöls<sup>137)</sup> fortgesetzt. Das Chlorjodadditionsderivat des Oleodimargarins kristallisiert in weißen Drusen und schmilzt bei 24—25°, also um fast 20° niedriger als das analoge Derivat des Oleodistearins<sup>137)</sup>. Trotzdem das Olivenöl über 20% feste Fettsäuren enthält, scheidet es auch bei sehr starker Abkühlung seiner ätherischen Lösung nie mehr als 1½% Oleodimargarin ab. Triglyceride fester Fettsäuren kann es nicht enthalten, weil sich dieselben vor dem Oleodimargarin ausscheiden müßten. Dagegen ließen sich aus den Mutterlaugen

<sup>136)</sup> Berl. Berichte 1902, 4306.

<sup>137)</sup> Vgl. Henriques und Künne, Chem. Revue 1899, 45.

des letzteren dicke Öle gewinnen, welche entweder aus Margarodioleïn oder aus Palmitodioleïn bestehen. Die ersten Mutterlaugen enthalten in der Hauptsache Trioleïn. Die freie Margarinsäure vom Schmelzpt.  $30^{\circ}$  wurde in den Äthylester übergeführt, welcher bei  $24^{\circ}$  schmilzt (Schmelzpt. des synthetischen Margarinsäureäthylesters  $24-25^{\circ}$ , des Daturasäure-Äthylesters von Gérard  $27^{\circ}$ ). Durch fraktionierende Kristallisation ließ sich übrigens der Margarinsäureester aus Olivenöl in verschiedene Anteile zerlegen, von denen die ersten bei etwa  $30^{\circ}$  schmelzen. Es erscheint daher möglich, daß die im Olivenöl enthaltene Säure  $C_{17}H_{34}O_2$  aus zwei verschiedenen Isomeren besteht. — Kreis und Hafner<sup>138)</sup> haben nunmehr nachgewiesen, daß die von ihnen durch oft wiederholte Kristallisation von Rinds- und Hammelfett aus Äther erhaltene Substanz<sup>3)</sup> in der Tat ein gemischtes Glycerid, und zwar Palmitodistearin ist. Die Ölsäure ließ sich durch bloßes Umkristallisieren nicht völlig entfernen, es war notwendig, die letzten Reste in das Chlorjodderivat überzuführen. Im reinen Zustand schmilzt das Palmitodistearin amorph bei  $52$ , bzw.  $63^{\circ}$ , kristallisiert bei  $63,5^{\circ}$ . Es erwies sich als identisch mit einem synthetisch dargestellten Präparat, welches bei  $52$ , bzw.  $63,2^{\circ}$  schmolz. Guth (s. o.) gibt für sein  $\alpha$ -Palmitodistearin den Schmelzpt.  $63^{\circ}$  an, die von Hansen<sup>3)</sup> als Distearopalmitin angesprochene Substanz war wahrscheinlich nicht einheitlich. Die auf demselben Wege aus Schweinefett erhaltene Verbindung war mit den oben beschriebenen nicht identisch, sie zeigte eine andere Kristallform und die Schmelzpunkte  $51,8$  und  $66$ , bzw.  $66,2^{\circ}$ . Sie war auch nicht identisch mit einem synthetisch dargestellten  $\beta$ -Palmitodistearin, welches bei  $52,2$ , bzw.  $62^{\circ}$  schmolz. Die Stearinsäurebestimmung (s. o.) ergab  $69\%$  oder 2 Moleküle. Als aber aus den abgeschiedenen Fettsäuren die Hauptmenge der Stearinsäure durch Kristallisation, der Rest durch fraktionierende Fällung mit Magnesiumacetat entfernt war — eine Trennung der Fettsäuren durch fraktionierende Vakuumdestillation gelang nicht — erwies sich der Rückstand als eine Säure  $C_{17}H_{34}O_2$  vom Schmelzpt.  $55-56^{\circ}$ , somit nicht identisch mit Holdes Margarinsäure. (Bei dieser Gelegenheit gestatte ich mir, daran zu erinnern, daß ich schon vor längerer Zeit<sup>139)</sup> in verschiedenen Tranen eine ungesättigte Fettsäure  $C_{17}H_{32}O_2$  gefunden habe. Charakterisiert wurde

dieselbe allerdings nur durch ihr Oxydationsprodukt  $C_{17}H_{34}O_4$  vom Schmelzpt.  $114^{\circ}$ . Es gelang nicht, dieses Oxydationsprodukt durch Auskochen des schwer löslichen Barytsalzes mit Wasser in verschiedene Anteile zu zerlegen. Trotzdem soll nicht verschwiegen werden, daß Ljubarsky<sup>140)</sup> aus den ungesättigten Fettsäuren des Seehundstrans ebenfalls ein kristallisierbares Oxydationsprodukt  $C_{17}H_{34}O_4$  erhielt, welches sich erst bei der Reduktion als ein molekulares Gemisch von  $C_{16}H_{32}O_4$  und  $C_{18}H_{36}O_4$  entpuppte. Ich beabsichtige, gelegentlich hierauf zurückzukommen. D. Ref.) — Ein synthetisch dargestelltes Oleodistearin, aus  $\alpha$ -Distearin und Ölsäure in geringer Ausbeute gewonnen, schmolz bei  $28-30$ , bzw.  $42^{\circ}$  und scheint somit mit dem natürlich vorkommenden (Schmelzpt. nach Fritzweiler  $44,5-45^{\circ}$ ) nicht identisch zu sein. — Partheil und Férié<sup>67)</sup> fanden im Menschenfett außer Tripalmitin auch Dioleostearin. — Nach J. Klimont<sup>141)</sup> enthält das Oleum stillingiae kein flüssiges Glycerid, wohl aber viel Dipalmitooleïn, welches nach dem Umkristallisieren aus Aceton bei  $29,2^{\circ}$  schmilzt. — Von Interesse ist schließlich eine Äußerung von C. Kippenberger<sup>142)</sup>, welcher die Annahme, daß ein aus einer Fettlösung durch fraktionierende Kristallisation erhaltenes gemischtes Glycerid schon als solches im Fett selber enthalten war, als sehr kühn bezeichnet. Diese Annahme sei vielmehr nur erlaubt für Produkte, welche aus dem Fett selbst ohne Lösungsmittel und ohne Umschmelzen erhalten wurden.

Fettpaltung. Nach Perrelet<sup>143)</sup> genügen Rührwerke nicht, um bei der technischen Fettpaltung die notwendige innige Mischung von Fett und Spaltungsmittel zu bewirken. Er hat einen Apparat konstruiert, bei welchem jene Mischung dadurch erreicht wird, daß beide Substanzen in Form eines Sprühregens aus Düsen aufeinander prallen. — Liebreich<sup>144)</sup> will die Glyceride durch Behandlung mit Anilin oder anderen aromatischen Aminen verseifen. Es entstehen Säureanilide mit hohem Schmelzpunkt (z. B. Stearinsäureanilid  $85^{\circ}$ ) und wasserfreies Glycerin. — Nach Lewkowitsch<sup>5)</sup> schließt indessen die geringe Ausbeute eine praktische Anwendung des Verfahrens aus. — Das

<sup>138)</sup> Berl. Berichte 1903, 1123, 2766.

<sup>139)</sup> Chem.-Ztg. 1893, 685; 1899, 161.

<sup>140)</sup> Dasselbst 1898, 160.

<sup>141)</sup> Wiener Monatshefte 1903, 408.

<sup>142)</sup> Chem.-Ztg. 1903, 474.

<sup>143)</sup> Diese Z. 1903, 1088.

<sup>144)</sup> D. R. P. 136274, 136917.

Twichellsche Verseifungsverfahren mit Hilfe aromatischer Sulfosäuren<sup>145)</sup> scheint in Nordamerika in großem Maßstabe praktisch ausgeübt zu werden. — Ein interessanter Streit über die Theorie der stufenweisen Verseifung hat sich zwischen Lewkowitsch und Albiano entsponnen. Letzterer<sup>145)</sup> glaubt nicht, daß die Triglyceride vor ihrer definitiven Spaltung in Di- und Monoglyceride übergehen. Bei vorzeitiger Unterbrechung der Verseifung von Tribenzoin konnte er im Reaktionsprodukt Glycerin nachweisen. — Dieses Resultat wird aber, wie Lewkowitsch<sup>146)</sup> geltend macht, von der obigen Theorie geradezu gefordert, weil alle Phasen der Verseifung nebeneinander verlaufen. — Daraufhin stellte Albiano<sup>147)</sup> neue Versuche an, indem er Tribenzoin einmal vier, ein andermal sieben Stunden mit 10%iger wässriger Natronlauge kochte. Es waren dadurch 23,3, bzw. 32,05 % des Tribenzoins verseift worden. Der unverseifte Rückstand enthielt aber in beiden Fällen weder Di-, noch Monobenzoin, sondern bestand ausschließlich aus Tribenzoin. Allerdings hält es B. nicht für ausgeschlossen, daß gemischte Glyceride sich anders verhalten. — Nach Lewkowitsch<sup>148)</sup> beweist auch der obige Versuch gar nichts. Da die Mono- und Diglyceride leichter angreifbar sind, als die Triglyceride, so waren sie eben durch das vier-, bzw. siebenstündige Kochen vollkommen zerlegt worden. (Bekanntlich ist die Theorie der stufenweisen Verseifung von Geitel aufgestellt worden, welcher auf physikalisch-chemischem Wege dazu gelangt war. Lewkowitsch<sup>149)</sup> hat sie alsdann durch rein chemische experimentelle Beweise gestützt. Auch der Einwand Henriques<sup>150)</sup>, daß schon durch eine zur völligen Verseifung bei weitem nicht genügende Menge alkoholischen Alkalis das Glycerin aus Triglyceriden quantitativ abgespalten wird, während die Fettsäuren in die Äthylester übergehen, ist von Lewkowitsch<sup>151)</sup> als unberechtigt zurückgewiesen worden. D. Ref.) — Im Anschluß an die Mitteilungen Herbig's<sup>3)</sup> über die Einwirkung verdünnter Salzsäure auf Fette berichtet J. Lewkowitsch<sup>152)</sup> über analoge Versuche mit verdünnter Schwefelsäure. Auch diese ist praktisch ohne

Einwirkung auf die Glyceride. Dagegen werden Baumwollsamöl, Walfischtran, Rüböl, Schweineschmalz, Talg, Kokosnußöl durch 24stündiges Erhitzen mit dem gleichen Gewicht konzentrierter Salzsäure (1,16) zu etwa 75% gespalten. Erneuert man die Säure von Zeit zu Zeit, so läßt sich die Spaltung sogar bis 90% treiben. Beim Rizinusöl erscheint die aus der Säurezahl berechnete Spaltung geringer, wahrscheinlich weil die abgeschiedenen Fettsäuren sich polymerisieren oder laktonisieren. Die Gegenwart freier Fettsäuren begünstigt die Spaltung, wahrscheinlich ihrer emulgierenden Eigenschaften wegen. Dagegen war eine Beschleunigung der Spaltung durch Katalysatoren, z. B. Quecksilber, nicht zu beobachten. — W. Herbig<sup>153)</sup> machte Studien über die Bildung des Türkischrotöls, bzw. über die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Olivenöl. Diese Einwirkung besteht in einer Verseifung, die abgespaltene Ölsäure tritt mit der Schwefelsäure zu Oxy-stearinschwefelsäure zusammen. In manchen Fällen wird mehr Ölsäure abgespalten, als der in Reaktion getretenen Schwefelsäure entspricht. Das Glycerin findet sich im Waschwasser in freier Form, nicht in Form des Schwefelsäureäthers. — Großer Aufmerksamkeit erfreute sich im letzten Jahre die fermentative Fettspaltung<sup>3)</sup>. W. Connstein<sup>154)</sup> teilte einiges über die Technik seines unterdessen patentierten<sup>155)</sup> Verfahrens mit. Anstatt Rizinuspreßkuchen wird nunmehr Rizinussamen verwendet, weil er noch die ganze Menge ungeschwächten Ferments enthält. Von den Säuren wirkt am günstigsten 1/10-n. Essigsäure. Das Verfahren soll sehr billig sein. Anderer Ansicht ist B. Lach<sup>156)</sup>, nach welchem die Apparatur ebenso teuer ist wie bei der Autoklavenverseifung, die Betriebskosten dagegen fast doppelt so hoch. Trotzdem ist die Spaltung keine vollständige, die Fettsäuren enthalten stets noch Neutralfett. — E. Hoyer<sup>43)</sup> berichtete über quantitative Versuche mit der fermentativen Fettspaltung. Verwendet wurden Palmkernöl, Leinöl, Baumwollsamöl, Kokosfett, Palmöl, Erdnußöl. Die Ausbeute wird durch die hinzukommenden Fettsäuren des Rizinussamens erhöht und beträgt etwa 100% des angewandten Öls. Die Höhe der Spaltung schwankte zwischen 85 und 93%. — J. Lewkowitsch<sup>152)</sup> äußerte sich über die wissenschaftliche Seite der Fettspaltung durch Enzyme, deren Wirkung wahrschein-

<sup>145)</sup> Gaz. chim. ital. 1902, I, 265.

<sup>146)</sup> Berl. Berichte 1903, 175.

<sup>147)</sup> Daselbst 1903, 1571.

<sup>148)</sup> Berl. Berichte 1903, 3766.

<sup>149)</sup> Daselbst 1900, 89.

<sup>150)</sup> Diese Z. 1898, 700.

<sup>151)</sup> Meyers Jahrb. d. Chem. 1898, 392.

<sup>152)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 1903, 67.

<sup>153)</sup> Färber-Ztg. 1903, 293.

<sup>154)</sup> Diese Z. 1903, 570.

<sup>155)</sup> D. R. P. 145413, 147757.

<sup>156)</sup> Diese Z. 1903, 377.

lich eine emulgierende und gleichzeitig katalytische ist. Ähnlich wirken wohl auch konzentrierte Schwefelsäure, sowie die Twichellsche aromatische Sulfosäure. Auch das erste Stadium des Ranzigwerdens wird wahrscheinlich durch Enzyme veranlaßt, welche mit Hilfe der Luftfeuchtigkeit die Hydrolyse der Glyceride einleiten. Vielleicht nimmt die Butter in dieser Hinsicht eine Sonderstellung ein (vgl. Jensen<sup>3)</sup>). Durch Lipase (aus Schweineleber) konnten nur 3% des Baumwollsamensöls gespalten werden, sie wirkt also auf die Glyceride nicht wie auf andere Ester, welche sie glatt zerlegt. Dagegen erwies sich als ein kräftiger Fettspalter das Steapsin (aus frischer Rinderpankreas). Baumwollsamensöl wird dadurch fast vollständig gespalten, langsamer Schweinefett. Die besten Resultate werden erhalten, wenn dem Enzymfettgemisch weder Alkali, noch Säure zugesetzt wird. Bei der Spaltung mit Rizin dagegen wirkt ein Säuresatz beschleunigend, am meisten Essigsäure (s. o.) — Auch Braun und Behrendt<sup>157)</sup> konstatierten, daß verschiedene Fermente ganz verschieden wirken können. Abrussamen („Semen Jequirity“ von *Abrus precatorius*) z. B. befördert die Spaltung von Rizinusöl nur, wenn die abgespaltenen Fettsäuren neutralisiert werden, beim Lanolin dagegen wirken die freien Fettsäuren günstig auf die Spaltung. Emulsin (aus süßen Mandeln) wirkt auch in reinem Zustande kaum fettspaltend. Glukoside, z. B. Arbutin (aus Bärentraubenblättern) und Amygdalin wirken nicht, ebensowenig Senfsamen und Goldlack, d. h. im letzteren Falle Myrosin in Verbindung mit myronsaurem Kalium. Dagegen wirkt Myrosin allein (aus Stengeln und Blütenteilen des Goldlacks) energisch fettspaltend. Krotonsamen sind unwirksam. Mäßige Wärme wirkt durchweg günstig auf die Spaltung, dagegen wird sie durch geringe Mengen von Quecksilber-, Kupfer- oder Eisensalzen und ebenso durch Alkohol behindert. Alkali- und Magnesiumsalze, sowie Wolframverbindungen sind ohne Einfluß. Die Spaltung anderer aliphatischer und aromatischer Ester verläuft im allgemeinen ebenso wie bei den Fetten. — Was die Wirkung der Abrussamen betrifft, so ist nach Behrendt<sup>158)</sup> die Natur des eigentlichen spaltenden Prinzips noch nicht festgestellt. Reines Abrin und die außerdem in dem Samen enthaltene Abrussäure wirken nur ganz schwach fettspaltend. Daß es sich um eine katalytische Wirkung han-

delt, ist ebenfalls noch nicht sicher. Auch Amygdalin wird durch Samen Jequirity unter starker Blausäureentwicklung gespalten. Bei 100° hört die fettspaltende Wirkung der Samen auf. — Ähnlich äußert sich Braun<sup>159)</sup>. Es ist möglich, daß ein noch unbekannter, im Abrussamen enthaltener Körper die Fettspaltung veranlaßt, andererseits ist es auch möglich, daß die fettspaltende Wirkung der Samen sich zusammensetzt aus einer spaltenden Wirkung des Ferments und einer hydrolysierenden der Abrussäure. — S. Fokin<sup>160)</sup> untersuchte eine große Anzahl russischer Pflanzensamen auf fettspaltende Fermente. Nur die Samen des Schöllkrauts (*Chelidonium majus*) könnten unter Umständen mit den Rizinussamen in Konkurrenz treten. Sonnenblumenöl wurde durch 27% Schöllkrautsamen in drei Tagen zu 95,1% gespalten. — Auch bei der Keimung ölhaltiger Samen findet eine Fettspaltung statt, wie O. v. Fürth<sup>161)</sup> durch Versuche mit Helianthus- und Rizinuskeimlingen zeigte. Eine Bildung von Oxyfettsäuren und von Kohlehydraten war nicht zu beobachten. — W. Stade<sup>162)</sup> hat Versuche über das fettspaltende Ferment des Magens angestellt. Er konnte nachweisen, daß die Fettspaltung im Magen an Intensität zwar allmählich abnimmt, daß sie aber nicht sprungweise, sondern kontinuierlich vor sich geht. — Pastrovich und Ulzer<sup>163)</sup> haben durch Versuche gezeigt, daß Eiweißkörper, in erster Linie Kasein und Serumalbumin bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasser die Fettspaltung beschleunigen. Das Licht scheint hierbei keine Rolle zu spielen. — Auch Coste und Shelbourn<sup>164)</sup> schließen aus Versuchen mit Ochsenklauenöl, daß die Bildung freier Fettsäuren durch stickstoffhaltige organische Substanzen begünstigt wird. — Nach Balland<sup>165)</sup> erleidet auch das in Mehlen enthaltene dünnflüssige Öl eine fortschreitende Spaltung, so daß aus dem Verhältnis Fettsäuren:Neutralfett direkt auf das Alter des Mehls geschlossen werden kann. Auch die Fettsäuren verschwinden schließlich und fehlen in sehr alten Mehlen. — A. Jodlbauer<sup>166)</sup> konstatiert, daß Senföl im Dünndarm eine vermehrte Fettspaltung bewirkt. — W. Bremer<sup>167)</sup> fand durch Versuche mit Baum-

<sup>159)</sup> Berl. Berichte 1903, 3003.

<sup>160)</sup> Ref. Augsb. Seifens.-Ztg. 1904, 50.

<sup>161)</sup> Chem. Centralbl. 1903, II, 1337.

<sup>162)</sup> Chem.-Ztg. Rep. 1903, 26.

<sup>163)</sup> Berl. Berichte 1903, 209.

<sup>164)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 1903, 775.

<sup>165)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 137, 724.

<sup>166)</sup> Chem. Centralbl. 1903, II, 763.

<sup>167)</sup> Dasselbst 1903, I, 890.

<sup>157)</sup> Berl. Berichte 1903, 1142, 1900.

<sup>158)</sup> Chem.-Ztg. 1903, 896.

wollsaamenmehl, daß Fadenpilze Neutralfette, sowie die höheren flüssigen und festen Fettsäuren als Kohlenstoffquelle vorzüglich ausnutzen können. Mit der Fettverzehrung ist eine Spaltung des Fettes verbunden, mit fortschreitender Fettverzehrung steigt auch die Acidität des zurückbleibenden Fettes. Die Spaltung erstreckt sich indessen niemals auf die Gesamtmenge des vorhandenen Fettes und ist an Intensität bei den einzelnen Fettarten verschieden. Aus verschiedenen Kulturen konnten Enzyme isoliert werden, welche aus Monobutyryn Buttersäure abspalten, aber auf Baumwollsaamenöl nicht einwirken. — Andererseits untersuchte O. Kurpjuweit<sup>168)</sup> eine Anzahl pathogener Bakterien auf ihre Lebensfähigkeit in Olivenöl und fand, daß sie nach zehn Tagen abstarben.

Seifen. F. Goldschmidt<sup>169)</sup> gibt eine physikalisch-chemische Erklärung der Tatsache, daß die Kristallisationstemperatur der Seifen unterhalb des Schmelzpunktes der betreffenden Fettsäuren liegt. — C. Stiepel<sup>170)</sup> polemisiert gegen Lewkowitsch, welcher seine Ansichten über die Verseifung der Fettsäuren mittels der Alkalicarbonate und über die Rolle, welche das Kochsalz bei diesem Prozeß spielt, nicht durchweg teilt. Aus der umfangreichen Arbeit mag hier nur erwähnt sein, daß die Seifen der niederen Glieder der Fettsäurereihe nicht nur gegen Wasser, sondern auch gegen Kohlensäure beständiger sind, als die Seifen der höheren Glieder. Die letzteren werden, selbst in konzentrierter Lösung, durch Kohlensäure allmählich vollständig gespalten in Bicarbonat und freie Fettsäuren. — Nach Richardson und Jaffé<sup>171)</sup> ist die Waschkraft einer Seife nicht lediglich von ihrer chemischen Zusammensetzung abhängig. Zur Bestimmung der Waschkraft schlagen sie eine Methode vor, bei welcher gemessen wird, wieviel ccm einer 1%igen Seifenlösung mit 100 ccm einer Chlorcalciumlösung von bestimmter Konzentration einen fünf Minuten lang beständigen Schaum bilden. — Die reinigende Kraft der Seife kann, wie H. W. Hillyer<sup>172)</sup> ausführt, nicht durch das infolge Hydrolyse freiwerdende Alkali bedingt sein, dessen Menge zu diesem Zweck viel zu gering ist. Es hat vielmehr die unzersetzte Seife die Fähigkeit, ölige Substanzen — auch unverseifbare — zu emulgieren. Infolge der geringen Oberflächenspannung zwi-

schen Seifenlösung und Öl vermag die erstere öhaltige Gewebe zu durchdringen. Sie wirkt daher wie ein Schmiermittel, sie hebt die Adhäsion zwischen Gewebe und Schmutzpartikeln auf. Wenn gleiche Volumina verschiedener Flüssigkeiten aus einem Stalagmometer in Öl einfließen, so entstehen umsomehr Tropfen, je mehr die Flüssigkeit emulgierend wirkt. Hierauf soll ein Verfahren zur Bewertung der Seifen gegründet werden. — F. G. Donnan<sup>173)</sup> macht gegenüber diesen Ausführungen Prioritätsansprüche geltend. — Ähnlich wie Hillyer spricht sich auch A. Künkler<sup>174)</sup> aus. Die reinigende Wirkung der Seife beruht auf der stark benetzenden Kraft ihrer Lösung. Infolge dieser Kraft entfernt sie die Schmutzteile von der Oberfläche des zu reinigenden Körpers und verhindert sie durch Emulsionsbildung an erneuter Festsetzung. In vielen Fällen ist auch das Wasser der Seifenlösung an der Reinigung beteiligt. Die beste Seife ist diejenige, welche in der verdünntesten Lösung die größte Adhäsion und die geringste Kohäsion aufweist.

Einzelne Fette und Öle. Nach Dennstedt, Gronover und Rumpf<sup>175)</sup> ist das Menschenfett in seiner Zusammensetzung nicht konstant, sogar bei demselben Individuum weist das Fett verschiedener Muskeln eine verschiedene Zusammensetzung auf. Von festen Fettsäuren scheint es außer Stearin- und Palmitinsäure auch Myristin- oder Laurinsäure zu enthalten. Der Fettgehalt des Blutes schwankt je nach dem Verdauungszustand sehr stark. Alkoholismus, vorgeschrittene Tuberkulose und Carcinom bedingen einen abnorm hohen Fettgehalt der Leber. Das Gehirn zeigt bei Erwachsenen einen ziemlich gleichmäßigen, bei Totgeborenen fast gar keinen Fettgehalt. — Partheil und Férié<sup>67)</sup> finden im Menschenfett weder Myristin- noch Laurinsäure, dagegen außer Ölsäure auch stärker ungesättigte Fettsäuren und von Glyceriden Tripalmitin und Dioleostearin. Eine quantitative Bestimmung nach der von ihnen ausgearbeiteten Methode ergab in zwei Proben: Stearinsäure 12,3 und 12,4%, Palmitinsäure 29,2 und 27,0%, ungesättigte Säuren 48,6 und 53,0%. — Nach derselben Methode ließen 2 Butterfette folgende Zahlen finden: Stearinsäure 6,6 und 10,5%, Palmitinsäure 18,3 und 14,5%, Myristinsäure 11,1 und 11,9%, Laurinsäure 16,4 und 14,9%, ungesättigte Säuren 30,7 und 32,6%, darin höher ungesättigte 5,4 und 4,1%. — Im Anschluß an ähnliche Versuche von

<sup>168)</sup> Chem.-Ztg. Rep. 1903, 278.

<sup>169)</sup> Vgl. diese Z. 1903, 377.

<sup>170)</sup> Seifens.-Ztg. 1903, 306.

<sup>171)</sup> Vgl. diese Z. 1903, 378.

<sup>172)</sup> J. Am. Chem. Soc. 1903, 511.

<sup>173)</sup> Dasselbst 1903, 1215.

<sup>174)</sup> Vgl. diese Z. 1903, 1088.

<sup>175)</sup> Chem. Centralbl. 1903, II, 1253.

Behrend und Wolf<sup>3)</sup> haben auch Klein und Kirsten<sup>176)</sup> 42 verschiedene MilCHFette von fünf verschiedenen Kühen der Holländer Rasse zu verschiedenen Zeiten der Laktation untersucht. Bestimmt wurden: Verseifungs-, Hehner-, Jod-, Reichert-Meißl- und Refraktionszahl und aus diesen Konstanten die Zusammensetzung berechnet. Dabei wurde ein durchschnittlicher Gehalt von 0,42% Rohcholesterin mit der Jodzahl 67,7 in Rechnung gestellt. Das Mittel aus allen Analysen war: Glycerin 12,46, Gesamtfettsäuren 94,48, unlösliche, nichtflüchtige Säuren 87,86, feste, unlösliche, nichtflüchtige Fettsäuren 48,25, lösliche und flüchtige Fettsäuren 6,47%. Alter und Individualität des Tieres sind bei gleicher Rasse von geringem Einfluß, die Hauptrolle spielen das Fortschreiten der Laktation und der Futterwechsel. Mit steigendem Gehalt an Ölsäure steigt auch die Refraktionszahl, weitere Gesetzmäßigkeiten konnten nicht aufgefunden werden. — Nach E. Baier<sup>36)</sup> kann man für die Refraktionszahl des Butterfettes als obere Grenze in den Monaten Juni—Oktober 47,7, in den Monaten November—Mai 45,7 annehmen. — Trotzdem der Träger der Baudouinschen Reaktion nicht in das MilCHFett übergeht, kann letzteres unter Umständen doch jene Reaktion zeigen: R. Pick<sup>177)</sup> erwähnt eine raffinierte Fälschung, bei welcher eine Molkerei der Magermilch mit Hilfe eines sog. Emulsors Sesamöl einverleibte, so daß sie den normalen Fettgehalt der Vollmilch zeigte und als solche an eine Margarinefabrik verkauft wurde. — R. Vieth<sup>178)</sup> hat mehrere Jahre lang die Schwankungen der Reichert-Meißl-Zahl bei reiner Molkereibutter verfolgt. Er bestätigt, daß unter ganz normalen Verhältnissen zu gewissen Zeiten regelmäßig Butterfett mit niedriger Reichert-Meißlzahl erzeugt wird. Mit dem Fortschreiten der Laktation sinkt die Reichert-Meißlzahl, beim Wechsel von Weidegang und Stallhaltung steigt sie, im übrigen ist die Frage noch ungelöst. — A. Bonn<sup>179)</sup> schlägt eine internationale Regelung der Butterfrage und einstweilen folgende Grenzzahlen vor: Verseifungszahl 218, Hehnerzahl 88, flüchtige Fettsäuren, als Buttersäure berechnet, 5,5%. — Lidow und Dshors<sup>180)</sup> haben Butter in verschlossenen Gefäßen längere Zeit der Einwirkung verschiedener Lichtquellen ausgesetzt. Die Konstanten wurden dadurch nur wenig geändert, abgesehen von der Acetylzahl, welche von 50

auf 87 stieg (!). Die Farbe war von Gelb in Weiß übergegangen, und die Butter hatte einen talgigen Geruch und Geschmack angenommen. Es wird vermutet, daß durch die Belichtung eine ursprünglich an Glycerin gebundene Oxyssäure frei wird und gleichzeitig molekulare Umlagerung erleidet. — Nach Neudörfer und Klimont<sup>181)</sup> läßt sich durch Destillation der Milch mit Wasserdampf ohne Zersetzung des Butterfettes das riechende Prinzip des Rahms und der Butter in Gestalt eines Gemisches von Aldehyden (hauptsächlich Butyraldehyd) isolieren und zur Parfümierung der Margarine verwenden. Da letztere in diesem Fall keinen Milchezusatz erhält, also stickstofffrei ist, so gewinnt sie gleichzeitig an Haltbarkeit. — Als weiteres Geschmackskorrigens für die Margarine soll nunmehr auch das Lecithin<sup>181)</sup> Verwendung finden. — Einem interessanten Artikel: Margarinebutter und Schmelzmargarineparfums von P. Pick<sup>182)</sup> ist zu entnehmen, daß die Margarine im wesentlichen noch heute nach denselben Prinzipien hergestellt wird, wie vor 25 Jahren. Die Aufgabe, ihr das natürliche Aroma der Butter zu verleihen, ist noch ungelöst. Versuche mit dem riechenden Prinzip des Wiesenheus, dem Cumarin, ergaben durchaus negative Resultate. Reinkulturen von Buttersäurebakterien, welche häufig angewendet werden, haben den Nachteil, daß damit versetzte Margarine rasch verdirbt. Der Anwendung des Cholesterins<sup>3)</sup> steht sein hoher Preis entgegen. Der von Pollatschek<sup>183)</sup> vorgeschlagene Zusatz von Kefirmilch ist zu empfehlen. Durch die Wasserdampfdestillation der Milch (s. o.) werden auch gewisse Riechstoffe zersetzt. Zum Parfümieren der Schmelzmargarine, welche als Ersatz für Butterschmalz (Rindschmalz) ebenfalls in großen Mengen hergestellt wird<sup>184)</sup>, dienen hauptsächlich flüchtige Fettsäuren: Propionsäure, Buttersäure, Capronsäure usw. — Nach A. Hoffmann<sup>185)</sup> ist bei der Margarinefabrikation das Hauptgewicht auf eine gute Qualität der Milch und auf die richtige Säuerung der letzteren zu legen. In der fertigen Margarine muß man nach 4—6 Wochen noch dieselben Bakterien finden, wie in der frisch gesäuerten Milch. — In Belgien muß der Margarine außer Sesamöl gesetzlich auch noch Stärkemehl zugesetzt werden. Vandenplancken und Vandevelde<sup>186)</sup> haben

<sup>181)</sup> D. R. P. 135 081, 142 397.<sup>182)</sup> Chem. Revue 1903, 175.<sup>183)</sup> D. R. P. 140 941.<sup>184)</sup> Vgl. Pollatschek: Über Schmelzmargarine, Chem. Revue 1903, 53.<sup>185)</sup> Chem. Revue 1903, 198.<sup>186)</sup> Chem. Centralbl. 1903, I. 1038.<sup>176)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1903, 145.<sup>177)</sup> Chem. Revue 1903, 279.<sup>178)</sup> Milch-Ztg. 1903, 209.<sup>179)</sup> Chem. Centralbl. 1903, II, 1461.<sup>180)</sup> Chem.-Ztg. Rep. 1903, 253.

nun gefunden, daß auch die Butter Stärke enthalten kann, wenn sie mit stärkehaltigen Fermenten bereitet wird. — In Amerika wird vielfach aus unverkaufter Butter sog. Prozeß- oder Renovated-Butter hergestellt, indem sie geschmolzen, von allen Nichtfetten befreit, zur Beseitigung des schlechten Geruchs mit Luft behandelt und hierauf unter Zusatz frischer Milch von neuem verbuttert wird. Ch. A. Crampton<sup>187)</sup> hat eine Anzahl derartiger Butterproben untersucht und gefunden, daß sie auf chemischem Wege von frischer Naturbutter kaum zu unterscheiden sind. — Dasselbe konstatierte J. J. Petrow<sup>188)</sup> für Kunstbutter, wie sie in Moskau viel verkauft wird. Zu ihrer Herstellung werden Kuhbutter, tierisches Fett, Sonnenblumenöl und Kokosfett in verschiedenen Verhältnissen zusammengeschmolzen. — Partheil und Ferié<sup>189)</sup> finden in einer Probe Margarine: Stearinsäure 19,1, Palmitinsäure 6,1, Myristinsäure 14,3, Laurinsäure 7,0, ungesättigte Säuren 47,1, davon höher ungesättigte Fettsäuren 20,3 %, im Schweinefett: Stearinsäure 8,4, Palmitinsäure 4,5, Myristinsäure 14,4, Laurinsäure 11,7, ungesättigte Fettsäuren 54,0, davon höher ungesättigte 10,0 %. — R. Kayser<sup>189)</sup> schlägt vor, da die Jodzahl notorisch reinen Schweineschmalzes bis zu 70,7 steigen kann, die seitherige obere Grenzzahl 64 zu beseitigen und von einer solchen überhaupt abzusehen. — Laves<sup>190)</sup> findet im Fett des Eidotters außer Palmitin-, Stearin- und Ölsäure auch ungesättigte Säuren mit mehr als 18 Kohlenstoffatomen und außer freiem auch chemisch gebundenes Cholesterin. — F. Filsinger<sup>191)</sup> macht darauf aufmerksam, daß Kakaofett unter Umständen auch Fett von gerösteten Mandeln oder Nüssen enthalten kann. Bei Mehlschokoladen und Haferkakao kann auch Getreidefett in Betracht kommen. — P. Pollatschek<sup>192)</sup> berichtet über die Art und Weise, wie die Kakaobutter fabrikmäßig gewonnen wird, und über verschiedene Kakaobuttersurrogate. Ein englisches Produkt war ein Gemisch von Palmkern- und Kokosöl, ein schwedisches von Kokosfett und Japantal, ein französisches, das beste von allen, ein vollkommen geruch- und geschmackloses Kokosstearin. Alle drei zeigen den Übelstand, daß damit bereitete Schokolade im Sommer weich wird und einen ranzigen Geschmack annimmt. Ein Präparat, welches

diesen Übelstand nicht zeigen würde, wäre seiner Ansicht nach der Kakaobutter vorzuziehen. — Hiergegen wendet sich F. Filsinger<sup>193)</sup> mit dem Bemerkung, daß den deutschen Schokoladefabrikanten die Verwendung eines anderen Fettes als Kakaobutter nur unter genauer Deklaration gestattet sei. — Trotzdem hält Pollatschek<sup>194)</sup> seine Behauptung, daß die schwerverdauliche, in der Regel seifenhaltige Kakaobutter zur Schokoladenfabrikation wenig geeignet sei, aufrecht. — F. Ulzer<sup>195)</sup> bestätigt, daß die Kakaobuttersurrogate in der Regel aus Kokosstearin bestehen. Merkwürdigerweise verliert das Kokosfett beim Pressen wohl den größten Teil der Ölsäure, dagegen bleiben die flüchtigen Fettsäuren im Kokosstearin zurück. — Lewkowitsch<sup>196)</sup> hält für den besten Kakaobuttersatz ein geeignetes, leicht zu raffinierendes Tropenfett. — Nach P. Pollatschek<sup>196)</sup> ist das Kokosfett zur Margarinefabrikation sehr geeignet. Auch das Kokosolein, welches bei der Fabrikation von Kakaobuttersurrogaten als Nebenprodukt gewonnen wird (s. o.), gibt, mit Kokosbutter gemischt, ein gutes streichbares Kunstspeisefett. — Kokosbutter wird in der Kuhbutter nach Lahache<sup>197)</sup> am besten mikroskopisch nachgewiesen. Man läßt die ätherische Lösung kristallisieren, die Kristalle zeigen charakteristische Unterschiede. — Olivenöl soll neuerdings auch in Amerika in großen Mengen produziert werden<sup>198)</sup>. — Zum Einmachen von Sardinen wird es nach J. Arnold<sup>199)</sup> öfters mit Naphthaprodukten verfälscht. — Nach Tambon<sup>200)</sup> dienen zur Verfälschung des Olivenöls hauptsächlich Sesam-, Erdnuß- und Baumwollsaamenöl, aber nicht einzeln, sondern derart gemischt, daß die Konstanten des reinen Olivenöls möglichst gewahrt bleiben. Nur das Sesamöl ist leicht nachweisbar, für das Erdnußöl fehlt eine zuverlässige Farbenreaktion und die Abscheidung der Arachinsäure führt nur bei groben Verfälschungen zum Ziel. Zum Nachweis des Baumwollsaamenöls ist die Becchi-probe ungeeignet. — Ahrens und Hett<sup>201)</sup> untersuchten marokkanische Olivenöle. Das Maximum der Jodzahl war 91,7, das der Säurezahl 11,56. — Tolman und Munson<sup>202)</sup> analysierten eine größere Zahl von kaliforn-

<sup>187)</sup> J. Am. Chem. Soc. 1903, 358.

<sup>188)</sup> Chem.-Ztg. Rep. 1903, 328.

<sup>189)</sup> Z. öff. Chem. 1902, 415.

<sup>190)</sup> Pharm. Ztg. 1903, 814.

<sup>191)</sup> Z. öff. Chem. 1903, 6.

<sup>192)</sup> Chem. Revue 1903, 5.

<sup>193)</sup> Chem. Revue 1903, 57.

<sup>194)</sup> Dasselbst S. 80.

<sup>195)</sup> Dasselbst S. 277.

<sup>196)</sup> Chem. Revue 1903, 200.

<sup>197)</sup> J. Pharm. Chim. 1903, 338.

<sup>198)</sup> Vgl. Chem. Revue 1903, 268.

<sup>199)</sup> Chem.-Ztg. Rep. 1903, 301.

<sup>200)</sup> Chem. Centrabl. 1903, II, 1477.

<sup>201)</sup> Z. öff. Chem. 1903, 284.

<sup>202)</sup> J. Am. Chem. Soc. 1903, 954.

nischen und italienischen Olivenölen und fanden starke Schwankungen in der Zusammensetzung, z. B. in der Jodzahl von 78,5 bis 89,8 bzw. von 79,2 bis 86,1. Dem Olivenöl sehr nahe kommt in seinen Konstanten das Erdnußöl, so daß es nur durch die Abscheidung der Arachinsäure nachgewiesen werden kann. — Gelegentlich einer Untersuchung über die Ester der Ricinolsäure empfahl P. Walden<sup>203)</sup> diese Ester als Ersatz für Ricinusöl. — Nach Untersuchungen von J. Wijs<sup>204)</sup> steigt die Jodzahl des Sesamöls im allgemeinen mit dem spez. Gewicht (0,916—0,921). Je schlechter die Qualität, desto höher ist bei gleicher Jodzahl das spez. Gewicht. Die Beobachtung von Soltsien<sup>3)</sup>, daß Erdnußöl meist mit Sesamöl verunreinigt ist, wird bestätigt. Es dauert sehr lange, bis es in Apparaten, in welchen vorher Sesamöl gepreßt wurde, von diesem frei erhalten wird. — Auch das Mohnöl des Handels enthält, wie Utz<sup>205)</sup> mitteilt, durchweg Sesamöl, und zwar bis zu 40 %. Die Literaturangaben für die Jodzahl reinen Mohnöls ist durchweg zu niedrig, sie liegt bei 153,5—157,5. — In einem Reisöl fand Browne jr.<sup>206)</sup> viel Lipase und daher fast gar kein Glycerin mehr: Säurezahl 166,2. — Das Fett des Sorghums enthält nach Andrejew<sup>207)</sup> hauptsächlich Erucasäure. — D. Holde<sup>208)</sup> hat das Daturaöl (aus Datura stramonium, Stechapfel) näher untersucht. Trotzdem es nur die Jodzahl 113 hat, zeigt es stark trocknende Eigenschaften. Beim Stehen scheidet es harzige Bodensätze ab. Außer der von Gérard gefundenen Daturinsäure, C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, vom Schmelzp. 55° ließen sich noch Palmitinsäure und eine feste Fettsäure vom Schmelzp. 53—54° nachweisen. Auch feste ungesättigte Fettsäuren scheinen in dem Öl vorzukommen. Ferner enthält es, wie schon Salkowski angab, Atropin, aber in so geringer Menge, daß dasselbe nur durch den Tierversuch nachweisbar ist. — Zur Prüfung der Muskatbutter auf Reinheit eignet sich nach Utz<sup>209)</sup> am besten die Bestimmung der Refraktionszahl:  $n_D = 1,4700$  bis 1,4705. — Krotonöl<sup>210)</sup> wird zuweilen durch ein wirkungsloses Öl gefälscht, dem Gummiharz zugesetzt ist. In diesem Fall soll eine alkoholische Lösung des Öls auf Zusatz von Wasser eine milchige Trübung

geben. — Lorbeerfett<sup>210)</sup> wird gefälscht durch Schweineschmalz, welchem als Parfum Lorbeeressenz, als grüner Farbstoff ein Kupfersalz oder eine Mischung von Gelbwurz und Indigo oder ein Anilinfarbstoff zugesetzt ist. Läßt man einige Tropfen der ätherischen Lösung in starken Alkohol einfließen, so darf keine Abscheidung stattfinden. — Myrthenwachs enthält nach Smith und Wade<sup>211)</sup> weder Stearinsäure, noch Ölsäure, noch flüchtige Fettsäuren. Es besteht in der Hauptsache aus Tripalmitin, welches allerdings einen schwankenden Schmelzpunkt zeigte. — R. Meyer<sup>212)</sup> machte gelegentlich der Untersuchung verschiedener, bis jetzt unbekannter Öle die Beobachtung, daß verkrüppelte Samen in der Regel einen größeren Ölgehalt aufweisen als normale. — Lachsöl hat nach de Greiff<sup>213)</sup> die Jodzahl 161,4 und 4,4 % Unverseifbares. — Über den Geruch des Sprossenöls und des Lebertrans hat L. Servais<sup>214)</sup> interessante Versuche angestellt, welche ergaben, daß die den Geruch bedingenden Substanzen aldehydischer Natur sind und durch Einwirkung des Luftsaauerstoffs auf die ungesättigten Glyceride entstehen. In ganz frischem Zustand enthalten die Trane keine Aldehyde.

Fettsynthese. Über die Art und Weise, wie die Fette im Pflanzen- und Tierkörper entstehen, sind die Ansichten noch geteilt. Nach C. Vallée<sup>215)</sup> verschwinden in der Mandel die reduzierenden Zucker in dem Maße, wie die Saccharose und das fette Öl entstehen. Die Menge der Saccharose nimmt bis zum Erscheinen des Öls zu, dann allmählich ab, um zum Schluß, wenn die Ölbildung nachläßt, wieder zu steigen. Die Kohlehydrate sind daher jedenfalls bei der Ölbildung beteiligt, indessen hält Verf. den Schluß, daß das Mandelöl auf Kosten der Glucose gebildet wird, für verfrüht. — S. Paraschtschuk<sup>216)</sup> zweifelt nicht mehr daran, daß geringe Mengen Futterfett direkt in die Milch übergehen. Er verfütterte Jodstärke und Jodeiweiß an Ziegen, worauf die Milch nur Spuren von Jod enthielt (vgl. dagegen Jantzen<sup>3)</sup>). Als dagegen jodiertes Schweinefett und jodiertes Sesamöl (Jodipin) verfüttert wurden, enthielt das Milchlakt viel Jod. Der Träger der Halphenreaktion im Baumwollsaamenöl geht ebenfalls in das Butterfett über, nicht aber derjenige der Baudouinschen Reaktion im Sesamöl (vgl. o. Swa-

<sup>203)</sup> Berl. Berichte 1903, 781.

<sup>204)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1902, 1150.

<sup>205)</sup> Chem.-Ztg. 1903, 1176.

<sup>206)</sup> J. Am. Chem. Soc. 1903, 948.

<sup>207)</sup> Chem.-Ztg. Rep. 1903, 283.

<sup>208)</sup> Mitt. a. d. K. Techn. Versuchsanst. 1902, 66; 1903, 59.

<sup>209)</sup> Chem. Revue 1903, 11.

<sup>210)</sup> Vgl. Chem. Revue 1903, 208.

<sup>211)</sup> J. Am. Chem. Soc. 1903, 629.

<sup>212)</sup> Ref. Chem.-Ztg. 1903, 958.

<sup>213)</sup> Chem. Revue 1903, 223.

<sup>214)</sup> Dasselbst S. 231.

<sup>215)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 136, 114.

<sup>216)</sup> Chem. Centralbl. 1903, I. 731.

ving). — Letzteres bestätigten auch Lemmermann und Moszeik<sup>217)</sup>, welche außerdem durch Versuche mit Kaninchen jene Beobachtung dahin erweiterten, daß der betreffende Bestandteil des Sesamöls auch nicht ins Körperfett übergeht. Er wird entweder durch den Stoffwechsel zerstört oder vom Tierkörper ausgeschieden. Durch Fütterungsversuche an Kühen mit verschiedenen Ölkuchensorten kamen auch L. und M. zu dem Schluß, daß das Nahrungsfett wenigstens teilweise ziemlich unverändert in das MilCHFett übergeht. — Dagegen hält A. Einecke<sup>218)</sup> auf Grund von Versuchen mit Ziegen einen direkten Übergang des Nahrungsfettes in das MilCHFett für ausgeschlossen, wenn er auch zugibt, daß ersteres zum Aufbau des MilCHFetts mit herangezogen wird. — Sjollema<sup>219)</sup> besprach in einem interessanten Vortrag die Bildung der flüchtigen Fettsäuren in der Butter. Er schreibt dieselbe dem Vorhandensein von Zucker in den Futtermitteln zu, welcher im Pansen unter Entstehung flüchtiger Fettsäuren vergoren wird. Das MilCHFett pansenloser Tiere enthält weniger flüchtige Fettsäuren als die Butter. Bei Weidegang im Herbst sinkt die Reichert-Meißl-Zahl, weil die Wiesengräser alsdann weniger Kohlehydrate enthalten. Durch Beigabe zuckerreicher Futtermittel kann jenes Sinken vermieden werden. — Weiser und Zaitschek<sup>220)</sup> mästeten Gänse das eine Mal mit Mais, das andere Mal mit Besenhirse. Das Fett des beiden Pflanzen ist sehr verschieden, trotzdem war das Gänsefett in beiden Fällen so gut wie identisch. Es wird daraus geschlossen, daß weitaus der größte Teil des Gänsefettes aus Kohlehydraten entsteht. — Dagegen konstatierte A. Zaitschek<sup>221)</sup> durch Fütterungsversuche mit zwei Hühnern, von denen das eine nur Mais, das andere außerdem auch Milch erhielt, daß das Butterfett als solches, mit Ausnahme der flüchtigen Fettsäuren, sich im Tierkörper ablagert. Das Hühnerfett war im zweiten Falle dem Butterfett wesentlich ähnlicher als im ersten. — B. Moore<sup>222)</sup> fand, daß die Fettsynthese, welche die Absorption im Darne begleitet, in der Schleimhaut noch nicht beendet ist. Eine Nachahmung des Prozesses außerhalb des Organismus, d. h. eine Bildung von Neutralfett aus Glycerin und Natriumoleat mit Hilfe von Darmschleimhaut, Pankreas usw. gelang nicht. — Dagegen erzeugte F. Fisch-

ler<sup>223)</sup> experimentell eine Fettsynthese, indem er überlebende Nieren von Kaninchen mit einer Lösung von Kochsalz und Natrium- oder Kaliumoleat durchströmte. Es zeigte sich deutliche Fettablagerung in den größeren Arterien. Wenn die Durchströmung mit Blut-Glycerinseifenlösung vorgenommen wurde, traten die Erscheinungen der Gefäßverfettung ein. — N. D. Zelinsky<sup>224)</sup> will die Kohlenwasserstoffe des natürlichen Erdöls dadurch in Fettsäuren überführen, daß er die einzelnen Fraktionen zunächst chloriert und dann in ätherischer Lösung zuerst mit Magnesium, dann mit Kohlensäure behandelt. Die so erhaltenen magnesiumorganischen Verbindungen geben bei der Zersetzung mit Wasser und Schwefelsäure gesättigte Säuren, und zwar normale und cyclische, z. B. zwei mit der Capronsäure isomere Säuren,  $C_6H_{12}O_2$ , Hexahydrobenzoësäure,  $C_7H_{12}O_2$ , cyclische Oktansäure,  $C_8H_{14}O_2$ . Letztere wurde durch Erhitzen mit Glycerin auf  $250^\circ$  in das Triglycerid übergeführt, welches alle Eigenschaften eines Fettes zeigte. — Nach Reale<sup>225)</sup> gelingt die Überführung von Petrolkohlenwasserstoffen in Fette, bzw. Seifen durch Behandlung mit Walrat bei Gegenwart von Alkali.

Theoretische Arbeiten. Shukoff und Schestakoff<sup>226)</sup> finden durch ihre Arbeiten über die beiden Oxystearinsäuren die zentrale Stellung der Doppelbindung im Molekül der Ölsäure bestätigt. Die Isoölsäure enthält die Doppelbindung in der 10,11-Stellung, das Stearolakton ist ein 1,4-Lakton. — J. Egoroff<sup>227)</sup> gelangt bezüglich des Ölsäuremoleküls auf einem anderen Weg zu demselben Resultat. Er studierte die Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Ölsäure. Neben Elaïdinsäure entsteht die sirupöse Nitrooxystearinsäure,  $C_{18}H_{34}O_2(OH)(NO_2)$ , sowie deren krystallisierte Salpetrigsäureester,  $C_{18}H_{34}O_2(NO_2)(O.NO)$ . Beide liefern bei der Reduktion Amidooxystearinsäure, der Ester bei der Erwärmung mit rauchender Salzsäure auf  $120^\circ$  Azelaïnsäure und Pelargonsäure. — A. Albitzky<sup>228)</sup> findet, daß Dioxystearinsäure vom Schmelzp.  $136,5^\circ$  bei der Behandlung mit Bromwasserstoffsäure nicht nur Dibromölsäure, sondern auch Dibromelaïdinsäure liefert. Auch durch Behandlung mit Eisessig und Bromwasserstoffsäure und Verseifung des erhaltenen Esters läßt sich die hochschmelzende Dioxystearinsäure in die

<sup>217)</sup> Chem.-Ztg. Rep. 1904, 9.

<sup>218)</sup> Daselbst S. 10.

<sup>219)</sup> Ref. Chem.-Ztg. 1903, 613.

<sup>220)</sup> Chem. Centralbl. 1903, I. 242.

<sup>221)</sup> Chem. Centralbl. 1903, II, 1077.

<sup>222)</sup> Daselbst 1903, II, 1017.

<sup>223)</sup> Daselbst 1903, II, 1341.

<sup>224)</sup> Ref. Chem. Revue 1903, 59.

<sup>225)</sup> Chem. Centralbl. 1903, II, 971.

<sup>226)</sup> J. prakt. Chem. [2] 67, 414.

<sup>227)</sup> Ref. Chem.-Ztg. 1903, 1051.

<sup>228)</sup> J. prakt. Chem. [2] 67, 289. 319.

niedrigschmelzende (95—97°) überführen. Bei der Oxydation in saurer Lösung mit dem Caroschen Reagens gibt Ölsäure die niedrigschmelzende, Elaidinsäure die höherschmelzende Dioxystearinsäure, während bekanntlich bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung das Umgekehrte der Fall ist. — N. und A. Saytzeff<sup>229)</sup> erhielten durch Erhitzen der Salze der Dioxystearinsäure (aus Ölsäure und Kaliumpermanganat) eine Ketonsäure  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH}$ , identisch mit einer schon früher von Baruch beschriebenen Säure. — G. Guérin<sup>230)</sup> hat eine Reihe von Derivaten der Laurinsäure (aus Kokosbutter) dargestellt. — Partheil und Ferié<sup>67)</sup> haben die Lithiumsalze der Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin- und Ölsäure beschrieben. — A. Hébert<sup>231)</sup>, welcher früher die Einwirkung von Zinkstaub auf Stearin studiert hatte, ließ nunmehr die leicht oxydierbaren Metalle, wie Natrium, Magnesium, Aluminium, Zink, Eisen, Zinn bei höherer Temperatur auf Stearin einwirken. Es entstehen zunächst Ketone, welche weiterhin in Kohlensäure, Wasserstoff und mehr oder weniger hochsiedende Äthylenkohlenwasserstoffe zerfallen.

Technisches. Th. Rosenthal<sup>232)</sup> hat im Schmelzwasser der Braunkohle gesättigte und ungesättigte Fettsäuren nachgewiesen. — H. Delarue<sup>233)</sup> will zur Umwandlung der Ölsäure in feste Fettsäuren die konzentrierte Schwefelsäure nicht auf die Ölsäure selbst, sondern auf ein Salz derselben, z. B. das Magnesiumsalz, einwirken lassen. Dies soll den Vorteil bieten, daß die Säure zunächst die Seife zersetzt, um dann mit der Ölsäure im status nascens zu reagieren. — Nach einem anderen Verfahren<sup>234)</sup> sollen die ungesättigten Fettsäuren oder ihre Glyceride mit Wasserstoff bei Gegenwart eines als Kontaksubstanz fungierenden, fein verteilten Metalls, z. B. Nickelpulver, zu festen Produkten reduziert werden. — R. Gnehm<sup>235)</sup> teilt mit, daß neuerdings Rohseide in betrügerischer Absicht mit Fett beschwert wird. — H. Breda<sup>236)</sup> will die festen und flüssigen Anteile von Fetten und Wachsarten durch Behandlung mit Aceton und Fällen der Acetonlösung mit Wasser trennen. — M. Sandberg<sup>237)</sup> behandelt Trane mit Schwefelsäure und Nitriten, nachher mit

Wasser und Dampf und erhält dadurch ein festes, geruchloses, nicht ranzig werdendes Produkt mit 60—70% festen, 20—30% flüssigen Fettsäuren und 10% Anhydriden, welches als Ersatz für Talg in der Kerzen- und Seifenfabrikation Verwendung finden soll. — Beltzer<sup>238)</sup> beschreibt die Gewinnung von Türkischrotöl aus Oliven- und Rizinusöl, ferner die als Ersatzmittel für Türkischrotöl dienenden, nitrierten und bromierten Öle. — C. Stiepel<sup>239)</sup> bespricht die verschiedenen Verfahren zur Fettgewinnung aus den Abwässern von Schlachthäusern, Spinnereien und hauptsächlich von Städten. — Das in den Fäkalien enthaltene Fett soll nach einem patentierten Verfahren<sup>240)</sup> durch Behandlung mit Schwefelsäure und Benzin wiedergewonnen werden. Der geruchlose Rückstand wird als Dünger verwendet. — F. Ulzer<sup>241)</sup> hat ein Muster derartiger Fäkalfettsäuren mit folgenden Resultaten untersucht: Säurezahl 180, Verseifungszahl 186,5, Jodzahl 25,1, Acetylzahl 33, Schmelzpunkt 40,5°, Erstarrungspunkt 38,5°. — Zwei Artikel von S. Rola-Stanislawski<sup>242)</sup> über konsistente Fette, Schmieren und verwandte Produkte, sowie über die Verwendung von Harz und Harzöl in der Fettwarenbranche können dem Analytiker, welcher derartige Fabrikate zu untersuchen hat, wertvolle Anhaltspunkte geben.

## Oblong- und Tangentialkammer.

VON DR. THEODOR MEYER.

In Heft 17 dieser Zeitschrift bringt die Firma Hartmann & Benker eine Besprechung des Tangentialkammersystems für Schwefelsäurefabrikation und sucht darin eine sachliche Begründung für ihren ablehnenden geschäftlichen Standpunkt zu liefern<sup>1)</sup>.

Der Kardinalfehler, welcher dem Hartmann & Benkerschen Artikel ebensowohl wie schon älteren Beurteilungen des Tangentialsystems aus anderer Feder anhaftet, ist ein

<sup>229)</sup> Chem. Centralbl. 1903, I. 901.

<sup>230)</sup> Seifenfabrikant 1903, 1021.

<sup>240)</sup> D. R. P. 145 389.

<sup>241)</sup> Chem. Revue 1903, 278.

<sup>242)</sup> Dasselbst 1903, 33, 280.

<sup>1)</sup> Auf die bezüglichen, zur Sache nicht gehörigen Bemerkungen am Schluß des Hartmann und Benkerschen Artikels hin muß ich klarstellen, daß Herr Ingenieur Hartmann lange vor seiner Assoziation mit Monsieur Benker, nämlich seit Sommer 1899, effektiv die Vertretung meiner Tangentialkammer übernommen hatte, und daher die — nicht nur von meiner Seite angelegten — Verhandlungen über fernere Vertretung durch die neugebildete Firma nahe genug lagen.

<sup>229)</sup> Ref. Chem.-Ztg. 1903, 1256.

<sup>230)</sup> Bull. soc. chim. 1903, 1117.

<sup>231)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 136, 682.

<sup>232)</sup> Diese Z. 1903, 221.

<sup>233)</sup> D. R. P. 138 120.

<sup>234)</sup> D. R. P. 141 029.

<sup>235)</sup> Färber-Ztg. 1903, 69.

<sup>236)</sup> D. R. P. 144 368.

<sup>237)</sup> Vgl. Chem. Revue 1903, 15.