

bestätigen daher meine Angabe, daß erhebliche Quantitäten einer braunen flockigen Masse bei der Reduktion der Metaphosphorsäure entstehen.

Wir haben den Reduktionsprozeß der Metaphosphorsäure nicht weiter untersucht, da es sich zeigte, daß nach dem Wöhler'schen Prozeß gewonnener Phosphor viel weniger von diesen Nebenprodukten enthielt, so daß er in überraschend leichter Weise gereinigt werden kann. Es ist das auch durchaus verständlich, da eine Mischung von Phosphat, Kohle und Sand natürlich völlig frei von Schwefel und Arsen ist, und da wegen des Mangels jedes Wasserstoffs, (der Prozeß beginnt erst bei 1150°, wo natürlich alles mechanisch anhaftende Wasser längst entfernt ist), auch die Bildung von Phosphorwasserstoffen unmöglich erscheint.

Die Neumann'schen Ausführungen haben mich nicht davon überzeugen können, daß es praktisch sein würde, aus Phosphaten Metaphosphorsäure darzustellen und diese dann in Retorten mit Kohle zu reduzieren. Ich bin noch immer der Meinung, daß die Reduktion in einem geeigneten elektrischen Ofen mit dem Flammenbogen ökonomischer geführt werden kann. Diese Ansicht stützt sich auf die wohlbekannte Beobachtung, daß die Wärmeübertragung in Retorten an sich mangelhaft ist, wenn feste Massen darin zur Erhitzung kommen. Wenn es auch möglich sein sollte, daß Metaphosphorsäure bei Temperaturen zwischen 650 und 850° vollständig reduziert wird, so wird man beim Arbeiten im Großen doch viel höhere Temperaturen anwenden müssen, wird ja auch beim Pelletier'schen Prozeß im Großen eine viel höhere Erhitzung als 960—1170° notwendig.

Nach den Beobachtungen, die Richard Müller in meinem Laboratorium gemacht hat, bin ich der Überzeugung, daß die elektrische Darstellung nach dem Wöhler'schen Prozeß mit dem Flammenbogen, wie sie von Readmann u. a. durchgearbeitet worden ist, zurzeit die beste Methode zur Darstellung des Phosphors ist. Wenn es auch richtig ist, daß die mit Elektrizität erzeugte Wärme viel teurer ist, als die durch Verbrennung von Kohlen gewonnene, so ist hingegen die Wärmeübertragung im elektrischen Flammenofen eine so unvergleichlich viel bessere, als die durch die Retortenwandungen, daß meiner Überzeugung nach der elektrische Prozeß doch der billigere sein wird. Dabei fällt besonders ins Gewicht, daß ein elektrischer Ofen für längere Zeit leicht dauerhaft hergestellt

werden kann, während die Retorten einer sehr starken Abnutzung unterliegen. Da der elektrische Flammenbogen Temperaturen von mehreren Tausend Graden ohne Schwierigkeiten herzustellen gestattet, so will es nicht viel sagen, daß der Umsetzungsprozeß zwischen Metaphosphorsäure bei 650 bis 850° erfolgt, während der Wöhler'sche Prozeß 1200—1450° erfordert. Inwieweit die heutigen elektrischen Öfen richtig konstruiert sind, entzieht sich meiner Beurteilung. Die Mitteilung Neumann's, daß man in der Praxis den Wöhler'schen Prozeß nur mit einem Ausbringen von 60% zu führen vermag, würde nur zeigen, daß die Öfen entweder falsch konstruiert sind oder schlecht geführt werden.

Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1904.

Von Dr. W. FAHRION.

(Schluß von S. 374.)

Trennung von Fettsäuren.

Daß die von Partheil und Férié¹⁰⁾ zur Trennung verschiedener Gruppen von Fettsäuren vorgeschlagene Methode keine brauchbaren Resultate liefert, haben K. Farnsteiner⁵⁹⁾ und W. Fahrion⁶⁰⁾ gezeigt.

Gemischte Glyceride.

In diesem anscheinend so vielversprechenden Kapitel ist es sehr still geworden; es liegt nur eine Publikation vor. J. Klimont⁶¹⁾ findet im Borneotal neben Tristearin und Tripalmitin Oleodistearin vom F. 44° und Oleodipalmitin vom F. 33 bis 34°. Auch das Kakao Fett enthält wahrscheinlich Oleodipalmitin.

Neue Fettsäuren.

J. Schindelmeiser⁶²⁾ hat das Gynokardiaöl, welches neuerdings gegen Tuberkulose empfohlen wird, näher untersucht und findet außer Palmitinsäure eine ungesättigte Fettsäure vom F. 29,5° und der Jodzahl 94.2. Die Analysen sprechen für die Formel $C_{21}H_{40}O_2$. (Dann müßte die Jodzahl niedriger sein. D. Ref.). Power und Gornall⁶³⁾ finden in dem fetten Ölder Chaulmoogra Samen verschiedene Fettsäuren einer bis jetzt nicht bekannten Serie $C_nH_{2n-4}O_2$, welche einen geschlossenen

59) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1904, 129.

60) Diese Z. 1904, 1482.

61) Wiener Monatshefte 1904, 929.

62) Ber. d. pharm. Ges. 1904, 164.

63) J. Chem. Soc. 1904, 838.

Ring und nur eine Doppelbindung enthält. Das höchste Homologe ist die Chaulmoograsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, F. 68° , Kp. $247-248^\circ$. Sie addiert nur 2 Atome Jod, widersteht der Kalischmelze bei 300° , bildet teilweise kristallisierte Salze und gibt bei der Oxydation mit Permanganat eine Säure $C_{15}H_{28}(COOH)_2$. Außerdem wurde Palmittinsäure und eine weitere Säure gefunden, welche wahrscheinlich einer Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$ mit zwei Doppelbindungen angehört. M. Kitt⁶⁴⁾ hat Versuche über die ungesättigten Fettsäuren des Holzöls angestellt. Die Oxydation mit Permanganat lieferte etwas Dioxystearinsäure und eine wasserlösliche Säure von F. $97-102^\circ$. (Die Meinung von Kitt, die betreffende Fettsäure sei seit Cloez nicht mehr untersucht worden, ist übrigens irrig, vgl. Maquenne⁶⁵⁾ und Kametaka¹⁰⁾. D. Ref.).

Unverseifbares.

Denigès⁶⁶⁾ teilt mit, wie die bekannte qualitative Reaktion auf Cholesterin (mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure) noch empfindlicher gestaltet werden kann. J. Huwart⁶⁷⁾ hält alle seitherigen Methoden zur Bestimmung des Unverseifbaren für ungenau. Er verfährt in der Weise, daß die wässerig-alkoholische Seifenlösung nahezu neutralisiert, mit Glycerin versetzt und zweimal mit Äther ausgeschüttelt wird. Nach beinahe vollständigem Verdunsten des Äthers wird der Rückstand mit einer geringen Menge alkoholischer Kalilauge und mit Glaspulver vollends eingedampft, bei 95 bis 100° getrocknet und mit Äther oder Petroläther extrahiert. (Die Methode dürfte derjenigen von Bömer⁶⁸⁾ am nächsten kommen. D. Ref.). C. Niegemann⁶⁹⁾ benutzt zur Bestimmung des Unverseifbaren in Leinölen die zuerst von Allen und Thomson⁷⁰⁾ vorgeschlagene Methode (Ausschütteln der wässerig-alkalischen Seifenlösung mit Äther) und findet in 18 verschiedenen Mustern $0,74-2,15$, durchschnittlich $1,35\%$, dagegen in einem Leinöl, das nach der Behauptung des Käufers mit Mineralöl verfälscht war und zu einer Gerichtsverhandlung Anlaß gab, $2,37\%$ Unverseifbares,

aber kein Mineralöl. Die Gegengutachter, Thoms und Fendler⁷¹⁾ verwerfen die obige Methode, weil sie häufig zur Emulsionsbildung führt und dann Alkoholzusatz erfordert, und weil sie zu hohe Resultate liefert, indem das nach einmaliger Verseifung abgeschiedene Unverseifbare auch noch unverseiftes Öl enthält, was sie experimentell nachweisen. Sie arbeiten ihrerseits nach der Methode von Bömer⁶⁸⁾ (Ausschütteln der wässerig-alkoholischen, alkalischen Lösung mit Äther, zweimalige Verseifung), finden aber trotzdem in dem fraglichen Leinöl $2,85\%$ Unverseifbares. Da nun reines Leinöl nicht über 2% Unverseifbares enthält, so war das fragliche Öl zu beanstanden. Dafür, daß es Mineralöl enthält, spricht folgendes: das Unverseifbare aus reinem Leinöl ist homogen, wachsartig, in 90% igem Alkohol vollkommen löslich und zeigt eine Jodzahl von $83,2-91,2$ (Phytostearin $68,3$). Setzte man einem derartigen reinen Leinöl 2% Mineralöl zu, so sank die Jodzahl des Unverseifbaren auf $29,7$, und es war nicht mehr homogen, sondern flüssig, mit auskristallisierten Anteilen. Bei der Behandlung mit 90% igem Alkohol hinterließ es ungelöste Öltröpfchen. Genau so verhält sich auch das beanstandete Öl (Jodzahl des Unverseifbaren $37,8$ bzw. $38,5$). Gegen diese Beweisführung wendet Niegemann ein, daß ein Leinöl mit mehr als 2% Unverseifbarem trotzdem chemisch rein sein kann, daß er für das Unverseifbare aus reinem Leinöl Jodzahlen bis $59,2$ herab fand, daß nach eidlicher Aussage der betreffenden Arbeiter die hydraulischen Pressen nicht mit Mineralöl, sondern mit Leinöl gespeist wurden, und daß schließlich die Probenahme aus dem Grunde nicht einwandfrei war, weil die Cisterne, in welche die fraglichen 50 Fässer entleert wurden, noch $10-11$ cbm Bodensatz enthielt. Nun erhöhe sich aber sowohl durch Oxydation, welche in der Cisterne sehr wohl möglich gewesen sei, als auch durch innige Berührung mit Leinölschleim der Gehalt des Leinöls an Unverseifbarem. Für die letztere Behauptung werden einige Versuche angeführt, während Thoms und Fendler die erstere durch einige Versuche widerlegen. Das Gericht entschied im Sinne von Thoms und Fendler. Ein absichtlicher Zusatz von Mineralöl wurde nicht angenommen, sondern vermutet, daß die „fremden unverseifbaren Stoffe“ auf eine mangelhafte Beschaffenheit der auf dem Seeweg bezogenen Leinsaat zurückzuführen

⁶⁴⁾ Chem. Revue 1904, 190.

⁶⁵⁾ Vgl. den Bericht für 1902, diese Z. 1903, 73.

⁶⁶⁾ Ref. Chem. Revue 1904, 231.

⁶⁷⁾ Chem. Centralbl. 1904, II, 158.

⁶⁸⁾ Vgl. Benedikt-Ulzer S. 530.

⁶⁹⁾ Chem.-Ztg. 1904, 97, 724, 829; diese Z. 1904, 895.

⁷⁰⁾ Vgl. Benedikt-Ulzer S. 254.

⁷¹⁾ Ber. pharm. Ges. 1904, 149; Chem.-Ztg. 1904, 841.

sei. Der Fall geht an die höhere Instanz. (Daß eine Oxydation des Leinöls stattfand, ist wenig wahrscheinlich. In dünner Schicht nehmen die Öle mit hoher Jodzahl zwar begierig Sauerstoff auf, in großen Massen und im Dunkeln aufbewahrt, sind sie aber gegen den Luftsauerstoff merkwürdig widerstandsfähig und wenn — nach langer Zeit — eine Oxydation einsetzt, so äußert sich diese in einer Hautbildung an der Oberfläche, während die unteren Schichten intakt bleiben. Auch die Niegemannschen Ausführungen über den Leinölschleim klingen wenig vertrauenerweckend, wenn man die Angaben Wegers⁷²⁾ über dieses Thema berücksichtigt. Andererseits könnte man vielleicht darüber streiten, ob angesichts der mangelhaften Statistik und angesichts des Umstandes, daß eine absichtliche Verfälschung von keiner Seite angenommen wurde, das fragliche Leinöl nicht trotz des Befundes als „technisch rein“ anzuerkennen war. D. Ref.). J. Marcusson⁷³⁾ hat seine Studien über die Wollfettoleine fortgesetzt¹⁰⁾. Der in Essigsäureanhydrid unlösliche Anteil des Unverseifbaren besteht aus Kohlenwasserstoffen oder anderen Derivaten höherer Alkohole und zeigt Ähnlichkeit mit den Cholesterilenen. Indessen konnten solche noch nicht isoliert werden. Ein Zusatz von Mineralöl vermindert die Jodzahl und das Drehungsvermögen, ein solcher von Harzöl erhöht das spez. Gew. und den Brechungsindex. Ähnliche Resultate erhielten Gill und Mason⁷⁴⁾. Sie denken sich die obigen Kohlenwasserstoffe bei der Destillation aus Fettsäuren entstanden. Von den Mineralölen unterscheiden sie sich durch eine grüne anstatt einer blauen Fluoreszenz, durch eine höhere Bromzahl (nach Mc. Ilhiney¹⁰⁾), eine höhere Refraktionszahl und ein höheres Drehungsvermögen.

Farbreaktionen.

Auf dem Kongreß deutscher Nahrungsmittelfabrikanten und Händler in Frankfurt a. M.⁷⁵⁾

wurde den Farbreaktionen jede Bedeutung abgesprochen. Nach E. Milliau⁷⁶⁾ zeigt außer Kapocköl¹⁰⁾ auch das Öl des Affenbrotbaums die Becchi- und Halphenreaktion schon in der Kälte. Dagegen lassen sich diese beiden Öle von Baumwollsaamenöl dadurch unterscheiden, daß ihre bei 105° getrockneten Fettsäuren alkoholische Silberlösung schon in der Kälte reduzieren, diejenigen des Baumwollsaamenöls erst beim Erhitzen. E. Fulmer⁷⁷⁾ bestätigt¹⁰⁾, daß beim Füttern von Schweinen mit Baumwollsaatmehl der die Halphenreaktion bedingende Anteil des Öls in das Fett aller Körperteile übergeht. Auch wenn die Ölkuchenfütterung aufgegeben wurde, zeigte das Schmalz fünf Monate später noch deutlich die obige Reaktion. In seiner Zusammensetzung wird es dagegen nur wenig geändert. Auch A. Olig⁷⁸⁾ findet, daß beim Schweinefett die Halphenreaktion öfters positiv ausfällt, ohne daß Baumwollsaamenöl zugegen ist. Mecke⁷⁹⁾ erhielt die Furfurolreaktion mit einem chinesischen Talg, ohne daß letzterer Sesamöl enthalten hätte. Die Soltsienreaktion gab er nicht. J. Dugast⁸⁰⁾ hat algerische Olivenöle untersucht. Er legt den Farbreaktionen wenig Wert bei, weil sie zu sehr von der Gewinnungsweise und dem Reinheitsgrade des Öls abhängig sind. Von den tunesischen Olivenölen gibt E. Milliau⁸¹⁾ an, daß sie die Reaktionen von Becchi und Baudouin nicht aushalten, wohl aber diejenige von Kreis⁶⁵⁾ bzw. Bellier⁶⁵⁾. Das Mandelöl wird, wie J. Lewkowsch⁸²⁾ mitteilt, mit Aprikosen- bzw. Pfirsichkernöl in einer Weise verfälscht, daß die meisten Mandelöle des Handels direkt eines jener Öle sind. Die Konstanten differieren sehr wenig, zur Unterscheidung eignet sich die Farbenreaktion von Bieber: 5 Teile Öl werden mit 1 Teil eines frisch hergestellten Gemisches gleicher Gewichtsmengen Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure und Wasser geschüttelt. Mandelöl ändert seine Farbe nicht, Aprikosen- und Pfirsichkernöl nehmen eine pfirsichblütene Farbe an. Weniger als $\frac{1}{2}$ derselben läßt sich aber nicht nachweisen. Nach F. Wiedemann⁸³⁾ eignet sich die Kreis-

⁷⁶⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **139**, 807.

⁷⁷⁾ J. Am. Chem. Soc. 1904, 837.

⁷⁸⁾ Chem.-Ztg. 1904, 588.

⁷⁹⁾ Z. öff. Chem. 1904, 8; diese Z. 1904, 336.

⁸⁰⁾ Chem. Centrbl. 1904, I, 964.

⁸¹⁾ Chem. Centrbl. 1904, I, 1026.

⁸²⁾ Analyst 1904, 105.

⁸³⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1904, 136.

⁷²⁾ Chem. Revue 1898, 245.

⁷³⁾ Mitt. a. d. K. Techn. Versuchsanst. 1904, 48.

⁷⁴⁾ J. Am. Chem. Soc. 1904, 665.

⁷⁵⁾ Vgl. diese Z. 1904, 1958.

sche Farbenreaktion mit Phloroglucin auch zum Nachweis verdorbener Speisefette, noch bei 1% ranzigen Fetts tritt eine Rosafärbung auf. Die abgeschiedenen Fettsäuren geben die Reaktion nicht, destilliert man sie aber mit Wasserdampf und schüttet das Destillat mit Äther aus, so gibt der Verdunstungsrückstand die Reaktion wieder. Erhitzt man die ranzigen Öle auf 200–250°, so verlieren sie die Reaktionsfähigkeit sowohl gegen Phloroglucin als gegen Sesamol und Salzsäure, beim Aufbewahren kehrt sie indessen wieder zurück. Ferner geben ranzige Fette mit einer alkoholischen Lösung von p-Phenylendiamin eine Gelbfärbung, mit einer Lösung von Guajakharz in Aceton bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid eine Blaufärbung. H. Kreis⁸⁴⁾ protestiert gegen verschiedene Abänderungen seiner Methode durch Wiedemann. Die Kreis'sche Reaktion liefern alle diejenigen Phenole, welche mindestens zwei Hydroxylgruppen in m-Stellung enthalten. Alle Phenole, welche die Bellier'sche Reaktion liefern, liefern auch die Kreis'sche, aber nicht umgekehrt. Das Sesamol¹⁰⁾ (ca. 0,5 g aus 1,5 kg Sesamol) ist ein dunkelbraunes, zähflüssiges, auch unter vermindertem Druck nicht destillierbares Öl. Es scheint ein hochmolekulares Phenol mit mindestens zwei Hydroxylgruppen in m-Stellung zu sein, wahrscheinlich ist es auch der Träger der Furfurolreaktion. Ein Fichtenspan, mit Sesamol benetzt und dann in Salzsäure (1,19) getaucht, gibt bald eine intensive Grünfärbung. Diese neue Ligninreaktion, welche auch direkt mit Sesamol zu erhalten ist, macht es einigermaßen wahrscheinlich, daß die beim Belichten der Fette entstehenden Aldehyde mit denjenigen der Ligninsubstanz verwandt sind.

Fettoxydation, Firnischemie.

L. Legler⁸⁵⁾ weist in oxydierten Fetten, insbesondere Schweineschmalz Sauerstoff in der Weise nach, daß er sie mit heißem Wasser schüttelt, welchem einige Tropfen einer neutralisierten Bleiacetatlösung und etwas Ammoniak zugesetzt werden. Infolge Bildung von Bleisuperoxydhydrat, $Pb(OH)_4$, entsteht eine gelbe bis tiefbraune Färbung. Verf. weist noch darauf hin, daß oxydierte Schweinefette auch Silberlösung reduzieren, so daß irrtümlich auf eine Verfälschung mit Baumwollsaamenöl geschlossen werden kann. Nach

A. Heffter⁸⁶⁾ ist das Auftreten von freiem Jod in Jodkaliumsalben auf dieselben Ursachen zurückzuführen wie das Ranzigwerden. Ein Schweinefett mit stark jodabspaltenden Eigenschaften erteilt beim Ausschütteln mit Wasser letzterem die Wasserstoffsuperoxydreaktion. Verf. nimmt an, daß der ungesättigte Anteil des Schweinefetts als Antoxydator Sauerstoff aufnimmt und Superoxyde bildet, während das Wasser als Akzeptor fungiert. Auch in einer mit Lanolin bereiteten Jodkaliumsalbe entstand freies Jod. Daß Lanolin nicht ranzig wird, liegt vermutlich daran, daß das Cholesterin gegenüber oxydierenden Einflüssen widerstandsfähiger ist als das Glycerin. Von den mit Vaseline bereiteten Jodkaliumsalben wird angegeben, daß sie in innerhalb 2 Tagen noch kein freies Jod zeigten. (Nach Englers Ansicht kann Wasser niemals als Akzeptor fungieren. Freies Jod bildet sich ohne jede Mitwirkung von Fett schon in wässriger Jodkaliumlösung. D. Ref.). Bei Gelegenheit eingehender Studien über die Olivenöle äußerte sich R. Marcille⁸⁷⁾ auch über die Fettoxydation. Die Addition von Sauerstoff ist nur die erste Phase, bei fortgesetzter Einwirkung desselben tritt auch eine Spaltung der Moleküle ein, es entstehen Säuren mit niedrigem Molekulargewicht und daneben Aldehyde oder Ketone. Nachgewiesen sind beim Olivenöl Akrolein, Capron-, Butter-, Essig-, Ameisen-, Kohlensäure. Das Licht begünstigt die Oxydation mehr als die Wärme. Im Dunkeln aufbewahrtes, aber mit viel Luft in Berührung stehendes Öl wird stark ranzig. Beim Sauerwerden der Öle unter dem Einfluß des Schimmelpilzes wird die Jodzahl kaum verändert, das Öl nimmt wohl einen scharfen, aber keinen ranzigen Geschmack an. Der Prozeß des Ranzig- und des Sauerwerdens sind daher auseinander zu halten, ersterer ist ein Oxydations-, letzterer ein Spaltungsprozeß. Die Menge von flüchtigen Fettsäuren wird viel bequemer als durch Destillation durch die Hehnerzahl bestimmt⁸⁸⁾. Ähnlich wie Marcille spricht sich M. Winckel⁸⁹⁾ aus. Er findet, daß belichtete Fette durchweg die Rotfärbung mit Phloroglucin und Salzsäure geben (s. o. Wiedemann). Beim Stehen im Dunkeln werden die Fette auch ranzig,

⁸⁶⁾ Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1904, 320.

⁸⁷⁾ Ref. Augsb. Seifens.-Ztg. 1904, 691.

⁸⁸⁾ Vgl. Fahrion, diese Z. 1898, 484.

⁸⁹⁾ Chem. Centralbl. 1904, II. 1522.

⁸⁴⁾ Chem.-Ztg. 1904, 956.

⁸⁵⁾ Chem. Centralbl. 1904, II, 1622.

ohne indessen die obige Reaktion zu geben. Zur Feststellung des wirksamen Prinzips wurde belichtetes Schweinefett mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Äther ausgeschüttelt. Der Verdunstungsrückstand war ein Gemisch von freier Ölsäure mit einem aldehydartigen Körper. Erstere gab aber auch für sich allein die Phloroglucinreaktion. Durch die Belichtung scheint somit eine Spaltung des Trioelins einzutreten, beim nachherigen Ranzigwerden entstehen aus der Ölsäure Oxyfettsäuren und Fettsäuren mit niedrigem Molekulargewicht, das Glycerin wird zu aldehydartigen Substanzen oxydiert. Von diesem Prozeß ist das Ranzigwerden im Dunkeln, ohne Bildung freier Ölsäure, zu unterscheiden. P. F. Dalezki⁹⁰⁾ hat gefunden, daß die Oxydation von Kuhbutter, Kaobutter und Mandelöl durch stearinsäures Mangan und stearinsäures Eisen befördert wird, wobei ersteres stärker wirkt. Die Funktion der Salze wird als eine katalytische, bzw. sauerstoffübertragende angesehen. Der Oxydationsprozeß äußert sich in einem Sinken der Jodzahl, in einem Steigen der Säure- und Verseifungszahl. Die Reichert-Meißl-Zahl bleibt bei der Kuhbutter fast konstant, bei den anderen Fetten steigt sie ebenfalls. Erwärmen befördert den Prozeß. Aus einem interessanten Vortrag von W. Lippert⁹¹⁾ mag folgendes erwähnt sein. Durch bloßes Erhitzen wird ein Leinöl nicht besser trocknend. Oxydfirnisse heißen solche, die mit Oxyden des Bleis und Mangans gekocht wurden. Die Linolatfirnisse enthalten Blei- und Manganverbindungen der Leinölsäure, die Resinatfirnisse solche der Abietinsäure. Zur Lösung der Linolate und Resinate wird das Leinöl auf 150–170° erwärmt, so daß es nicht gerechtfertigt erscheint, derartige Firnisse als „ungekocht“ zu bezeichnen. Firnisse, welche vollständig in der Kälte, lediglich durch Zusatz von Sikkativen zum Leinöl, hergestellt wurden, sind den in der Wärme bereiteten nicht ebenbürtig, es fehlt ihnen die Geschmeidigkeit, auch setzen sie häufig ab. Als Ersatzmittel für Leinöl kommen Mohnöl, Nußöl, Sonnenblumenöl wegen ihres hohen Preises, Hanföl wegen seiner grünen Farbe nicht in Betracht. Das chinesische Holzöl, das bei hohen Leinölpreisen viel verwendet wird, hat verschiedene Nachteile. Es kommt

in sehr verschiedenen Qualitäten und meist nicht rein im Handel vor, hat einen unangenehmen Geruch und gibt beim Lagern starke Niederschläge. Ferner wird es beim Kochen oft ganz plötzlich gelatinös, was Feuersgefahr mit sich bringt. Im Gegensatz zum Leinöl trocknet es nicht von oben nach unten, sondern von innen heraus, so daß die entstandene Haut nicht fest haftet. Durch Mischen mit Harz, Harzöl oder Leinöl läßt sich obigen Übelständen einigermaßen abhelfen, immerhin sind die Ansichten über die Brauchbarkeit des Holzöls noch geteilt. Als Verfälschungsmittel des Leinöls kommen in Betracht die halbtrocknenden Öle, wie Leindotteröl und Maisöl, ferner Sardintran, Mineralöl, Harz, Harzöl. Alle diese Zusätze setzen die Trockenkraft herab. Harzöl nimmt zwar auch Sauerstoff aus der Luft auf, das Oxydationsprodukt ist indessen nicht trocken, sondern klebrig. Nach J. Th. Aparin⁹²⁾ kommt das fette Öl der Erdbeere (Jodzahl bis 192,3) in seiner Trockenkraft dem Leinöl nahe. Auch das Talgsamenöl, welches L. M. Nash⁹³⁾ untersuchte, gehört auf Grund seiner Jodzahl 160,7 zu den stark trocknenden Ölen. Es wird aus den Früchten von *Sapinum sabiferum* durch Pressen gewonnen, nachdem ein festes Fett, der sog. chinesische Talg, durch strömenden Dampf entfernt wurde. A. P. Lidow⁹⁴⁾ empfiehlt das Klettenwurzelöl (Jodzahl 153,6) als Ersatz für Leinöl. Das Firnishäutchen soll durchscheinender, elastischer und härter sein. Auch das Saffloröl aus Deutsch-Ostafrika ist nach den Untersuchungen von G. Fendler⁹⁵⁾ für die Lack- und Firnisindustrie geeignet. Seine Jodzahl liegt bei 142, in dünner Schicht ist es in 6 Tagen trocken. Schließlich soll auch noch das Öl des Paragumbabaus⁹⁶⁾ (Jodzahl 128,3) gut trocknen und im Geruch an Leinöl erinnern. Holzöl läßt sich nach einem Ungenannten⁹⁷⁾ mit nur 0,9 Säurezahl und ganz geruchlos gewinnen, wenn man vor dem Pressen alle beschädigten und verdorbenen Kerne aussortiert. Zum Bleichen von Leinöl wird ein mit unterchloriger Säure beladener Luftstrom empfohlen⁹⁸⁾. Noch bessere Resultate sollen erhalten werden, wenn man dem Öl vorher einige Promille

⁹⁰⁾ Chem.-Ztg. Rep. 1904, 229.

⁹¹⁾ Gütigst eingesandter Sonderabdruck aus der Leipziger Maler-Ztg., vgl. auch diese Z. 1904, 1800.

⁹²⁾ Chem. Centralbl. 1904, II, 459.

⁹³⁾ Analyst 1904, 110.

⁹⁴⁾ Chem.-Ztg. Rep. 1904, 161.

⁹⁵⁾ Chem.-Ztg. 1904, 867.

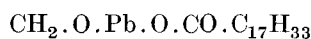
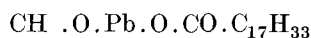
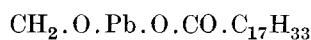
⁹⁶⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. 1904, 316.

⁹⁷⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. 1904, 553.

⁹⁸⁾ Chem. Revue 1904, 129.

Kobaltoxydhydrat zusetzt. Es wirkt katalytisch, findet sich nach der Operation seiner ganzen Menge nach am Boden des Gefäßes und kann immer wieder benutzt werden. (Im allgemeinen nimmt man an, daß die Sikkative nur wirksam sind, wenn sie im Leinöl gelöst sind. D. Ref.). J. Lewkowitsch⁹⁹⁾ hat in einer Anzahl von Leinölen die Hexabromidzahlen der Glyceride bestimmt. Durch das Kochen geht die Ausbeute stark zurück, während sich die Jodzahl nur wenig ändert. Es wird daraus geschlossen, daß die Aufnahmefähigkeit eines Öls für Sauerstoff nicht in direktem Verhältnis zur Jodzahl steht, wofür auch das Verhalten der Fischöle spricht. Jedenfalls kann die Hexabromidzahl zur Unterscheidung von gekochten und ungekochten Leinölen dienen. Macalpine¹⁰⁰⁾ will ein sehr wirksames Mangansikkativ herstellen, indem er die Lösung eines Alkalis oder die Suspension eines Erdalkalis mit Acetylen sättigt und dann unter fortwährendem Einleiten von Acetylen eine Kaliumpermanganatlösung zufügt. Die Substanz soll schon beim Erwärmen Sauerstoff abgeben und auf oxydable Körper übertragen. Nach Ch. van Zoul¹⁰¹⁾ ist die Wirkung der Sikkative eine katalytische. Mangansuperoxyd kann aber nicht als Katalysator wirken, es muß beim Erhitzen mit Leinöl erst reduziert werden, wobei es sich in Form von Mangansalzen von Oxydfettsäuren im Öl auflöst. Diese Salze übertragen den Luftsauerstoff direkt auf das Öl, sie vereinigen zwei Fettsäuremoleküle miteinander (im ursprünglichen Leinöl sind schon drei Fettsäuremoleküle als Glycerid vereinigt. D. Ref.), oder sie verursachen neben der Oxydation eine Polymerisation. Daß in der Tat Salze von Oxyssäuren die eigentlich wirksamen Bestandteile beim Trockenprozeß sind, soll folgender Versuch beweisen. Eine alkalische Lösung der Leinölfettsäuren wurde (nach Hazura) mit Chamäleon oxydiert und die erhaltenen hydroxylierten Fettsäuren in die Mangansalze übergeführt, welche sich als kräftige Sikkative erwiesen. (Meines Erachtens folgt aus dem obigen Versuch nur, daß das Wesentliche beiden Sikkativen das Metall-oxyd ist, während die Säure,

an welche das Oxyd gebunden ist, nur eine untergeordnete Rolle spielt bzw. nur den Zweck hat, das Oxyd im Leinöllöslich zu machen. Wenn man das Leinöl anstatt mit Mangansuperoxyd mit Manganoxydul kocht, erhält man ebenfalls einen brauchbaren Firnis. D. Ref.). J. B. Hannay¹⁰²⁾ findet, daß beim Behandeln von Ölen mit Bleiglätte bei 170° Bleiglyceride entstehen, welche in reinem Zustand immer dieselbe Menge Blei (38 bis 40%) enthalten. Da bei der Reaktion weder Wasser, noch Glycerin frei wird, so gibt er z. B. dem Ölsäurebleiglycerid folgende Formel



Er glaubt, daß derartige Substanzen beim Trockenprozeß eine Rolle spielen und auch eine praktische Verwendung in der Firnischemie finden können. Auch über Hazuras Oxydationsmethode hat Verf. Versuche angestellt. Er findet, daß dieselbe deshalb sehr schwankende Resultate liefert, weil die primär entstehenden Oxyssäuren durch Kaliumpermanganat weiter oxydiert werden. Aus diesem Grunde spricht er der Linolen- und Isolinolensäure die Existenz ab und behauptet, daß Fettsäuren mit mehr als zwei Doppelbindungen in Ölen überhaupt nicht vorkommen. (Mit dieser Behauptung stehen die Jodzahlendes Leinöls und gewisser Trane im Widerspruch. Nach Heyerdahl¹⁰³⁾ soll im Leberttran sogar eine ungesättigte Fettsäure mit vier Doppelbindungen vorkommen. D. Ref.). W. Fahrion¹⁰⁴⁾ hat eine Untersuchung darüber angestellt, ob das über den Trockenprozeß des Leinöls bis heute bekannte experimentelle Material mit der Englerschen Autoxydationstheorie¹⁰⁵⁾ im Einklang steht. Es zeigte sich, daß dies fast durchweg der Fall ist, und dürfte daher die obige Theorie für die weitere Forschung auf dem beregten

¹⁰²⁾ Ref. Chem.-Ztg. 1904, 361; Augsb. Seifens.-Ztg. 1904, 379.

¹⁰³⁾ Vgl. Benedikt-Ulzer, S. 31.

¹⁰⁴⁾ Chem.-Ztg. 1904, 1196.

¹⁰⁵⁾ Diese Theorie wurde neuerdings in einem sehr empfehlenswerten Buche anschaulich dargestellt: C. Engler und J. Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation. Braunschweig 1904.

⁹⁹⁾ Analyst 1904, 2.

¹⁰⁰⁾ D. R. P. 152 018; vgl. auch diese Z. 1904, 1553.

¹⁰¹⁾ Ref. Chem. Revue 1904, 80.

Gebiet von hoher Bedeutung werden. Vegetabilische Öle sind um so mehr zur Selbstentzündung geneigt, je oxydationsfähiger sie sind. Zur Prüfung auf Feuergefährlichkeit¹⁰⁶⁾ soll Putzwolle mit dem betreffenden Öl getränkt und in einen Trockenschrank mit 100° gebracht werden. Wenn die Temperatur eines in die Putzwolle gesteckten Thermometers innerhalb 2 Stunden auf 200° steigt, so ist das Öl als feuergefährlich anzusehen.

Fettspaltung.

Balbiano¹⁰⁷⁾ hat seine Polemik¹⁰⁾ gegen Lewkowitsch¹⁰⁾ über die Theorie des Verseifungsprozesses fortgesetzt. Er bestreitet nach wie vor die intermediäre Bildung von Di- und Monoglyceriden. Auch die Esterifizierung: Glycerin in Natronlauge, dazu sehr wenig Benzoylchlorid, verläuft nicht stufenweise, es entsteht ausschließlich Tribenzoin. Die Acetylzahlen, welche L. für partiell verseiften Talg erhielt, sind wahrscheinlich durch eine Oxydation der Ölsäure zu erklären. Letzteres bestreitet Lewkowitsch¹⁰⁸⁾ durchaus. Wenn die Ölsäure durch Einblasen von Luft oxydiert wird, so ist dies noch kein Beweis dafür, daß sie es auch bei der Verseifung wird. Übrigens stellt sich neuerdings auch R. Fanto¹⁰⁹⁾ auf Seiten Balbianos. Bei partieller Verseifung von Leinöl, Olivenöl, Talg, Tristearin, Triolein mit Kalilauge konnten Di- und Monoglyceride nicht nachgewiesen werden, sondern die Verseifung verlief praktisch quadrimolekular. Es wurde einerseits das verbrauchte Ätzkali, andererseits das abgespaltene Glycerin (s. o. Fanto) quantitativ bestimmt. Allerdings wird die Möglichkeit offen gelassen, daß die Bildung der Diglyceride sehr langsam, die der Monoglyceride rascher und die schließliche Abspaltung der freien Fettsäuren sehr rasch verläuft. Endgültig kann die Frage erst entschieden werden, wenn ein Lösungsmittel gefunden wird, welches gestattet, den Verlauf der Reaktion im homogenen System zu verfolgen. Eine neue, auf der Ionenlehre basierende Theorie des Verseifungsprozesses entwickelt J. Goldschmidt¹¹⁰⁾. In den Fetten bildet Glyceroxyl das Kation, das Fettsäureradikal das Anion. Bei Einwirkung

alkoholischer Kalilauge beginnt eine Ionenreaktion, das Glyceroxyl wird gegen Äthoxyl umgetauscht und bildet mit den K-Ionen Kaliumglycerinat bzw. schließlich Glycerin und Ätzkali. Die Bildung der eigentlichen Seife ist keine Ionenreaktion mehr, da die Äthylester ohne Zweifel nur sehr wenig dissoziiert sind. Primär tritt allerdings in geringem Maße eine Ionenreaktion ein, indem durch das Alkali zunächst eine Base $R-C-O-OH$ freigemacht wird. Im weiteren Verlauf der Verseifung erleidet sie eine molekulare Um-

lagerung zu $R-C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$, d. h. zu der Fett-

säure mit dem Kation H. Mit dem Fortschreiten dieser Umlagerung schreitet dann infolge Gleichgewichtsstörung auch die obige Ionenreaktion fort, bis die Verseifung vollendet ist. Derselbe¹¹¹⁾ besprach in einem Vortrag die heutige Lage der Seifenindustrie und äußerte sich dabei auch über die verschiedenen Fettspaltungsverfahren. Die Autoklavenverseifung unter Zusatz von Kalk oder Magnesia erklärt er wie Stiepel¹⁶⁵⁾, diejenige durch bloßen überhitzten Wasserdampf glaubt er als eine Reaktion im homogenen Medium aussprechen zu müssen, bei welcher der kritische Punkt des Fettwassergemisches überschritten wird. Als Nachteil des Twitchellverfahrens wird angeführt, daß das Reagens unter Mitwirkung der Luft das Fett bräunt, als Nachteil der fermentativen Fettspaltung die „Mittelschicht“¹⁰⁾, sowie der hohe Aschengehalt des Glycerins, als Vorteil die helle Farbe der Fettsäuren. E. Hoyer¹¹²⁾ brachte weitere Mitteilungen über die wissenschaftliche Seite der fermentativen Fettspaltung. Die Isolierung des Ferments aus Rizinusamen gelang nicht. Für eine bestimmte Samen- bzw. Fermentmenge ist eine bestimmte absolute Menge Säure zur Erzielung eines optimalen Spaltungseffekts notwendig. Diese Menge ist bei den verschiedenen Säuren verschieden und scheint vom Dissoziationsgrad abzuhängen. Wahrscheinlich tritt die Säure mit den Samen in chemische Wechselwirkung. Auch S. Fokin¹¹³⁾ hat eingehende Versuche über die fermentative Fettspaltung angestellt, um die günstigsten Bedingungen betreffend Menge des Wassers und der Säure (letztere kann auch Kohlensäure oder Fettsäure sein), Temperatur usw. festzustellen. Die Art des Öls

¹⁰⁶⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. 1904, 159.

¹⁰⁷⁾ Berl. Berichte 1904, 155.

¹⁰⁸⁾ Berl. Berichte 1904, 884.

¹⁰⁹⁾ Wiener Monatshefte 1904, 919.

¹¹⁰⁾ Z. f. Elektrochem. 1904, 221; diese Z. 1904, 1024.

¹¹¹⁾ Diese Z. 1904, 911.

¹¹²⁾ Berl. Berichte 1904, 1436.

¹¹³⁾ Chem. Revue 1904, 91.

macht im allgemeinen wenig aus, nur ein Gehalt an niedrigmolekularen Fettsäuren erschwert die Spaltung. Die Reindarstellung des Ferments als wässrige Lösung gelang nicht. Versuche mit Pankreassaft ergaben kein günstiges Resultat. P. Lami¹¹⁴⁾ behauptet, im Gegensatz zu Hoyer und Fokin, aus Rizinussamen eine wirksame gelbliche Fermentlösung dargestellt zu haben. Über die praktische Seite der fermentativen Fettspaltung ließ sich L. Ettwein¹¹⁵⁾ vernehmen. Bei Neuanlage einer Fettspalterei sind die lokalen Verhältnisse zu berücksichtigen. Wo es mit der Farbe der Seifen nicht allzu genau genommen wird, ist die Autoklavenverseifung vorzuziehen, weil sie eine um $\frac{1}{2}$ —1% höhere Glycerinausbeute und außerdem konzentriertere und reinere Glycerinwässer liefert. Bei der fermentativen Spaltung enthält das Glycerin essigsäuren Kalk und daher bis zu 2% Asche gegen 0,3% beim Saponifikatglycerin. Die fermentative Spaltung hochschmelzender Fette bietet Schwierigkeiten, weil man mit der Temperatur nicht über 40° gehen soll. Die aus der „Mittelschicht“ ersottene Seife ist durch Samenteile verunreinigt, und auch die Fettsäuren enthalten Samenschleim. Wesentlich günstiger lautet ein Bericht von N.¹¹⁶⁾ über die von einer großen Seifenfabrik mit der fermentativen Fettspaltung erhaltenen Betriebsresultate. Demnach wurden im Laufe eines Vierteljahrs über 30 000 kg Leinöl zu durchschnittlich 87,1% gespalten. Die Ausbeute an Fettsäuren war genau die theoretische. Es wird ein Gewinn von 5,20 M. für 100 kg Leinöl herausgerechnet, der sich durch die Fabrikationsspesen nur wenig vermindert. Eine Anlage zur Spaltung von 5000 kg Fett täglich kostet 6—7000 Mark. Nach M. Nicloux¹¹⁷⁾ ist der Schluß, daß das Fettspaltungsvermögen des Rizinussamens einem Ferment zuzuschreiben sei, ein verfrühter. Die ausschließliche Ursache ist vielmehr das Cytoplasma, von welchem der Samen 2—3% enthält. Trockenenes Cytoplasma spaltet bei Gegenwart von 20 Teilen 6%iger Essigsäure die 500fache Menge Baumwollsamöl zu 80% in 15 Stunden. Das lipolytische Agens des Cytoplasmas ist kein wasserlösliches Enzym, auch bildet sich kein solches bei der Fettspaltung. Im Gegenteil verliert das Cytoplasma, wenn es mit Wasser in Berührung kommt, ohne durch Fett geschützt zu sein, sofort sein

Hydrolyisierungsvermögen. Auf Grund des Vorstehenden will Nicloux¹¹⁸⁾ das Connstein-Hoyersche Spaltverfahren in der Weise verbessern, daß durch einen Reinigungsprozeß aus den Rizinussamen in einer Ausbeute von 7,5% eine Substanz gewonnen wird, welche ein 13mal größeres Spaltungsvermögen besitzt. Außerdem fällt bei dem neuen Verfahren die „Mittelschicht“ weg. Auch Urbain und Saugon¹¹⁹⁾ schreiben die hydrolysierenden Eigenschaften des Rizinussamens dem Cytoplasma zu. Diese Eigenschaften beschränken sich nicht auf die Spaltung der Fette, der Samen vermag auch Stärke zu verzuckern und Saccharose zu invertieren. Urbain, Saugon und Feige¹²⁰⁾ finden, im Widerspruch mit Connstein, Hoyer und Wartenberg⁶⁵⁾, daß alle Glyceride, gleichgültig, ob das Molekulargewicht der Fettsäuren hoch oder niedrig ist, durch das Cytoplasma gleich rasch gespalten werden. Dagegen können die freien Fettsäuren hindernd wirken, und zwar um so mehr, je niedriger ihr Molekulargewicht ist. Beispielsweise stört ein Gehalt von 5% freier Buttersäure die Spaltung durch Cytoplasma beträchtlich, ein solcher von 10% hebt sie vollständig auf. (Somit dürften beide Erklärungen praktisch auf dasselbe hinauslaufen. D. Ref.). In verschiedenen Palmkernölen wurden auffallenderweise für das Molekulargewicht der freien Fettsäuren Werte von 140—203, für dasjenige der Gesamtfettsäuren solche von 215—225 gefunden (vgl. dagegen Stiepel, s. u.). Diese große Differenz wird auf eine Oxydation der Fettsäuren zurückgeführt. Über die Wirkungsweise der Lipase (aus fein gehackter Leber) hat R. Magnus¹²¹⁾ interessante Versuche angestellt. Bei der Esterspaltung müssen verschiedene Bestandteile zusammenwirken, einer derselben läßt sich durch Dialyse entfernen und aus dem konzentrierten Dialysat isolieren. C. H. Neilson¹²²⁾ zersetzte Äthylbutyrat durch Platinschwarz. Gegenüber Lipase ergaben sich verschiedene Unterschiede. Die Reaktion ist umkehrbar, unter gewissen Bedingungen liefern Alkohol und Buttersäure unter der katalytischen Wirkung von Platinschwarz Äthylbutyrat, allerdings nur in geringer Ausbeute. Daß auch reiner Darmsaft ein fettspaltendes Ferment enthält,

¹¹⁴⁾ Chem. Centralbl. 1904, II, 1265.

¹¹⁵⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. 1904, 162.

¹¹⁶⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. 1904, 510.

¹¹⁷⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 138, 1112.

¹¹⁸⁾ Franz. Pat. Nr. 335 902.

¹¹⁹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 138, 1291.

¹²⁰⁾ Bull. soc. chim. 31, 1194.

¹²¹⁾ Z. physiol. Chem. 1904, 149.

¹²²⁾ Chem. Centralbl. 1904, I, 1033.

hat W. Boldireff¹²³⁾ gezeigt. Kalomel und Thymol beeinträchtigen die Spaltung nicht. P. Pastrovich¹²⁴⁾ findet, daß nicht nur Eiweißkörper (vgl. Patrovich und Ulzer¹⁰⁾), sondern auch Leims-substanzen stark fettspaltend wirken. Wahrscheinlich sind derartige Substanzen in den das Fett einhüllenden Membranen enthalten, wie ja bekanntlich Talg, der längere Zeit an den Grieben steht, rasch säuert¹²⁵⁾. Auch beim Baumwollsaamenöl befördert ein Zusatz von getrockneten und gehackten Membranen die Spaltung. Ölsäurereicher Rohtalg wird rascher gespalten als ölsäurearmer. Zu Beginn der Spaltung tritt eine geringe Menge Ammoniak auf, wahrscheinlich infolge Zersetzung stickstoffhaltiger Substanz durch aerobe Mikroben. Vermutlich leitet das Ammoniak die Fettspaltung ein, in deren weiterem Verlauf aber auch Katalyse stattfinden muß. R. Marcille¹²⁶⁾ hat durch Versuche nachgewiesen, daß der Schimmelpilz (*Penicillium glaucum*) Olivenöl zu spalten vermag und zu diesem Zweck Lipase absondert. Daß auch Bazillen und Bakterien Öle chemisch verändern können, ist noch nicht sicher. Nach einer Mitteilung von K. Heilbronner¹²⁷⁾ ist in Nordamerika in 10—15 Seifenfabriken das Twichellverfahren eingeführt, dagegen nur in wenigen die Autoklavenverseifung. Im übrigen soll den seitherigen Spaltungsmethoden eine neue Konkurrenz entstehen durch das Kребitzsche oder Münchener Verfahren. Es ist schon in einer Reihe von Fabriken praktisch eingeführt, wurde aber längere Zeit geheimgehalten, bis nunmehr C. Stiepel¹²⁸⁾ den Schleier lüftete. Demnach geht die Herstellung von Seifen aus Neutralfetten über die Kalksalze. Das Fett wird mit der berechneten Menge Kalkmilch (auf 100 kg Fettansatz etwa 50 kg Wasser) in einem eisernen Kessel unter Erwärmen auf 100° tüchtig durchgemischt und dann 5—10 Stunden, am besten über Nacht, der Ruhe überlassen. Die Spaltung soll ohne weitere Nachhilfe bis zu 98—100° gehen. Das Reaktionsprodukt, ein Gemisch von Glycerin und fettsaurem Kalk, bildet eine fast trockene, lockere Masse, welche zu linsengroßen Stücken gemahlen und zur Gewinnung des Glycerins mit Wasser ausgezogen wird. Die Kalksalze werden in

die berechnete Menge heißer Sodalösung eingetragen, wobei Umsetzung zu Natronseife und kohlensaurem Kalk erfolgt. Der Kalkschlamm wird nach einem besonderen Verfahren ausgewaschen, weil sonst Fettverluste eintreten würden. Dieselben betragen bei richtigem Arbeiten höchstens 0,5% des Ansatzes. Die Herstellung der Kaliseifen geschieht analog, nur ist dann eine Filtration nötig. Die erhaltenen Glycerinwässer sind mindestens ebenso rein, wie bei der fermentativen Spaltung. Außerdem soll das Verfahren alle Vorteile der Carbonatverseifung zeigen, helle und nicht nachdunkelnde Seifen liefern und wegen der geringen Anlagekosten auch für kleinere Betriebe geeignet sein. Daß bei der partiellen Verseifung eine wesentliche Differenzierung der Fettsäuren nicht eintritt, hat schon vor Jahren A. Thum¹²⁹⁾ gezeigt. C. Stiepel¹³⁰⁾ konnte den obigen Satz auch für die durch Autoklavenverseifung aus Talg, Palmkernöl und Kokosöl erhaltenen technischen Fettsäuren bestätigen, trotzdem die beiden letzteren Fette Fettsäuren mit sehr verschiedenem Molekulargewicht enthalten. Dagegen ergab sich, daß sich den Palmkernöl- und Kokosölfettsäuren das Neutralfett durch Ausschütteln der neutralen, wässrig-alkoholischen Seifenlösung mit Petroläther nur teilweise entziehen läßt, derart, daß nur die Glyceride mit höherem Molekulargewicht in jenen übergehen. Die Arbeit soll fortgesetzt werden, sie ist insofern von Bedeutung, als die Fettspaltung sich mehr und mehr zu einer besonderen Industrie zu entwickeln scheint, so daß neutralfetthaltige Fettsäuren mehr als seither Handelsartikel werden.

Seifen.

Nach P. Heermann¹³¹⁾ sind alle seither bekannten Methoden zur Bestimmung kleiner Mengen Ätznatron und Soda in Seifen fehlerhaft. Eine alkalifreie technische Seife existiert nicht. Differenzen von 0,05% NaOH können, z. B. in der Seidenfärberei, von großer Wichtigkeit sein. Zur Bestimmung des freien NaOH wird Fällung der wässrigen Seifenlösung mit BaCl₂ und Titrieren des Filtrats, zur Bestimmung von NaOH + Na₂CO₃ Lösen der Seife in absolutem Alkohol und Einleiten von CO₂ empfohlen. Vorstehende Mitteilung gab Anlaß zu einer lebhaften

¹²³⁾ Chem. Centralbl. 1904, II, 1476.

¹²⁴⁾ Wiener Monatshefte 1904, 355.

¹²⁵⁾ Vgl. Dietrich, Chem. Revue 1899, 168.

¹²⁶⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. 1904, 630.

¹²⁷⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. 1904, 605.

¹²⁸⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. 1904, 689; D. R. P.

¹²⁹⁾ Diese Z. 1890, 482.

¹³⁰⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. 1904, 937.

¹³¹⁾ Chem.-Ztg. 1904, 53.

Debatte¹³²⁾, bei welcher O. Schmatolla mit seinen Ansichten über die „umgekehrte Spaltung“ und über einen CO₂-Gehalt der Seifen „zwischen Säure und Base“ wenig Anklang fand. Gegenüber anderweitigen Behauptungen betont Heermann¹³³⁾, daß bei seinem Verfahren eine Hydrolyse der Barytseife nicht stattfindet, und auch bei verschiedener Konzentration der Lösung stets dieselben Resultate erhalten werden. A. Smits¹³⁴⁾ findet durch Bestimmung der Siedepunktserhöhung, daß eine normale wässrige Lösung von Natriumpalmitat noch nicht hydrolysiert ist. Erst bei weiterer Verdünnung mit Wasser tritt Hydrolyse und damit ein Ansteigen der molekularen Siedepunktserhöhung ein. C. Stiepel¹³⁵⁾ empfiehlt zur Analyse und Bewertung der Seifen einen besonderen kleinen Apparat, den Seifenanalysator. Da die Fettsäuren des Kokosfetts und des Palmkernöls bei 100° teilweise flüchtig sind, so war vorgeschlagen worden, die aus den betreffenden Seifen abgeschiedenen Fettsäuren in Form der Kalisalze zur Wägung zu bringen. Statt dessen empfiehlt F. Goldschmidt¹³⁶⁾, die Säurezahl der wasserfreien Fettsäuren ein für allemal festzustellen, nachdem man die ätherische Lösung durch Glaubersalz entwässert und den Äther bei höchstens 50° verjagt hat. Bei späteren Versuchen ist dann nur noch eine Titration der ätherischen Lösung notwendig. In ähnlicher Weise umgeht U. Roberto¹³⁷⁾ die Wägung der Fettsäuren. Über die Bestimmung von Wasserglas in Seifen macht ein Ungenannter¹³⁸⁾ Mitteilungen. H. W. Hillyer¹³⁹⁾ hat nunmehr seine Methode zur Wertbestimmung der Seifen nach ihrem Reinigungsvermögen¹⁰⁾ eingehend beschrieben. Im Anschluß an seine schon früher entwickelte physikalische Theorie der Seifenwirkung führt A. Kunkler¹⁴⁰⁾ über die Nebeneffekte beim Wasch- und Reinigungsprozeß noch folgendes aus. Das Wasser hat die Aufgabe, die Seife zu

lösen, wirkt aber auch direkt reinigend, indem es eine Anzahl von Schmutzstoffen auf-, andere ablöst oder durchdringt. Auch das durch die Spaltung der Seife freiwerdende Fett wirkt direkt reinigend, es hüllt die Fremdkörper ein und wird dann samt ihnen durch die emulgierende Kraft des Seifenwassers entfernt. Von diesem Gesichtspunkt aus wird sogar die als Verunreinigung zu entfernende Fettsubstanz die Waschkraft der Seife erhöhen. Aber auch neutrales fettsaures Alkali wirkt reinigend, außerdem bildet es das vermittelnde Glied gegenüber dem Wasser. Das aus der Seife abgespaltene Alkali wird niemals verseifend wirken, dazu fehlen alle Bedingungen. Es kann höchstens gewisse Farbstoffe zerstören, sauer reagierende Substanzen neutralisieren usw. Aus einem Artikel von A. Z.¹⁴¹⁾ über Carbonatverseifung mag erwähnt sein, daß beim Kokosöl, Palmkernöl, Talg die aus den Fettsäuren hergestellten Schmierseifen denjenigen aus Neutralfett ebenbürtig sind, nicht aber bei Knochenfett, Schweineschmalz usw. Rein weiße Schmierseifen lassen sich überhaupt nur aus Neutralfett herstellen. D. Konradi¹⁴²⁾ behauptet, daß die desinfizierende Wirkung der Seifen lediglich den odorisierenden Zusätzen zuzuschreiben sei. Auch E. Zucker¹⁴³⁾ findet, daß die desinfizierende Wirkung der Seifen häufig eine ungenügende ist, und empfiehlt für die Seifenindustrie Borsäure, Paraformaldehyd, Kresol. Als Gegenmittel gegen Blei- und Quecksilbervergiftungen wird die Akremninseife¹⁴⁴⁾ empfohlen, welche beim Waschen Schwefelwasserstoff entwickelt. Gießler und Bauer¹⁴⁵⁾ wollen den Seifen Percarbonate oder Perborate einverleiben, um außer der reinigenden auch eine bleichende Wirkung zu erzielen. C. Stiepel¹⁴⁶⁾ machte Versuche über die Herstellung kieselsäurehaltiger Seifen. Wasserglas vermag Neutralfett nur unter Druck zu spalten, dagegen liefert es mit Fettsäuren Seifen, welche infolge der feinverteilten Kieselsäure große Reinigungskraft besitzen und dabei billig sind. Über die Herstellung von Seifen aus Petroleum schreibt ein Ungenannter¹⁴⁷⁾

¹³²⁾ Chem.-Ztg. 1904, 139, 212, 302, 611, 691, 711, 788.

¹³³⁾ Chem.-Ztg. 1904, 702.

¹³⁴⁾ Z. physik. Chem. 1903, 608.

¹³⁵⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. 1904, 279; diese Z. 1904, 1462.

¹³⁶⁾ Seifenfabrikant 1904, 201.

¹³⁷⁾ Chem. Centralbl. 1904, I, 1279.

¹³⁸⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. 1904, 378.

¹³⁹⁾ J. Am. Chem. Soc. 1903, 1256; diese Z. 1904, 1462.

¹⁴⁰⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. 1904, 149; diese Z. 1904, 820.

¹⁴¹⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. 1904, 929.

¹⁴²⁾ Chem.-Ztg. Rep. 1904, 139.

¹⁴³⁾ Seifenfabrikant 1904, 673.

¹⁴⁴⁾ Chem.-Ztg. 1904, 595; Augsb. Seifens.-Ztg. 1904, 532.

¹⁴⁵⁾ D. R. P. 149 793; diese Z. 1904, 936.

¹⁴⁶⁾ Seifenfabrikant 1904, 225; diese Z. 1904, 1462.

¹⁴⁷⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. 1904, 374.

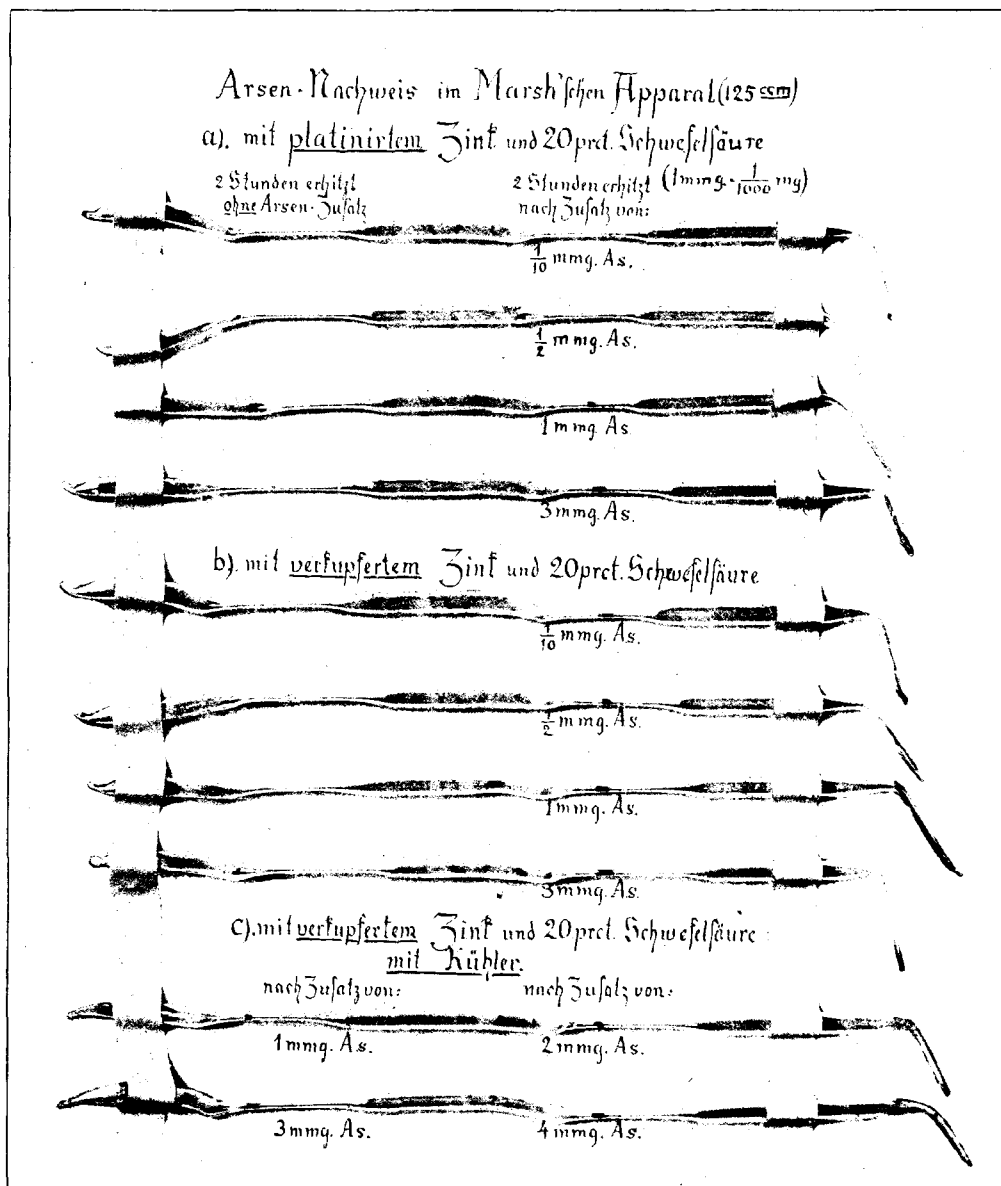


Fig. 4. $\frac{1}{2}$ natürl. Größe.

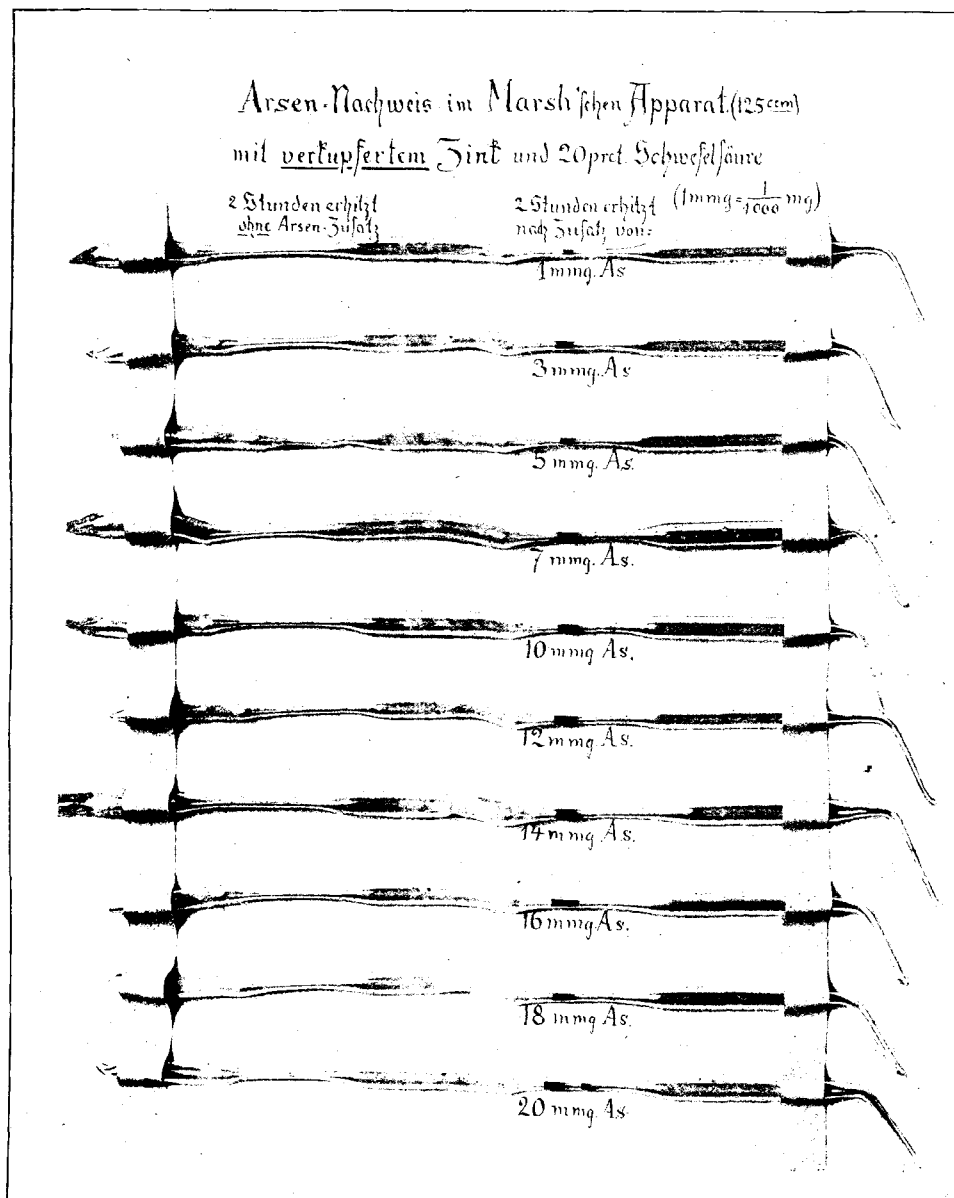


Fig. 5. $\frac{1}{2}$ natürl. Größe.

etwa folgendes. Das Problem ist unlösbar, weil das Petroleum an sich nicht verseifbar ist. Das Verfahren von Z e l i n s k y¹⁰⁾ ist zu umständlich und kostspielig. Eigentliche Petroleumseifen, welche aber für viele Zwecke ungeeignet sind, lassen sich nur aus den Naphtencarbonsäuren (aus den Abfalläugen der Petroleumraffination) gewinnen. Bei allen übrigen handelt es sich stets nur um eine mechanische Einverleibung von Petroleum in eine eigentliche Seife. Daß derartige Seifen gewisse Vorteile haben, ist nicht zu leugnen. Nach L. Weil¹⁴⁸⁾ ist die Wirkung einer gewöhnlichen Seife eine dreifache: das neutrale fettsaure Alkali wirkt durch seine schäumende Lösung mechanisch und emulgierend, die kolloidal suspendierten, sauren fettsauren Spaltungsprodukte wirken adhärierend, und das abgeschiedene freie Alkali wirkt chemisch. Beim Saponin fällt die zweite und dritte Wirkungsweise weg, es wirkt lediglich wie eine ideal neutrale, absolut undissoziierbare Alkaliseife, ohne jede schädliche Nebenwirkung, Änderung des Farbentons usw.

Einzelne Fette und Öle.

Butter. Gegenüber der in den letzten Jahren von holländischen Chemikern verfochtenen Behauptung, daß reine holländische Butter abnorm niedrige Reichert-Meißl-Zahlen zeigen könne, konstatieren Großmann und Meinhard¹⁴⁹⁾, daß wirklich reine holländische Butter ganz normale Werte liefert, daß aber die Exportbutter in weitgehendem Maße gefälscht wird. Mittels der Methoden von Juckenaack und Pasternack, sowie P o l e n s k e (s. o.) läßt sich diese Verfälschung nachweisen. Den Butterfabriken wird sog. „Mischbutter“, welche Schmalz, Oleomargarine, Kokosfett, Baumwollsaamenölenthält, offen angeboten. Ein Zusatz von 30% derselben zu reiner Butter liefert noch ganz normale Zahlen. Trotz Fracht und Zoll ist die holländische Butter in Deutschland billiger als in Holland. Auch in Deutschland nehmen, wie B a i e r¹⁵⁰⁾ ausführt, die Butterfälschungen keineswegs ab, nur werden in letzter Zeit anstatt Margarine Kokosbutter und Schweinefett benutzt. Mengen von 10–25% dieser Verfälschungsmittel nachzuweisen, ist sehr schwierig. Daß es auch anderswo nicht besser ist, zeigen folgende Angaben. In B r ü s s e l¹⁵¹⁾ waren

im Jahre 1902 von 426 Butterproben 254 mit fremden Fetten versetzt. In L i l l e¹⁵²⁾ waren im Jahre 1903 von 356 Butterproben 154 zu beanstanden. Im Staate New-York wurde der Verkauf von Imitationsbutter verboten¹⁵³⁾. Nach M. Siegfeld¹⁵⁴⁾ lassen sich mit Hilfe der Bömerschen Phytostearinacetatprobe 10% Margarine, Kokosfett oder Palmbutter in der Butter mit Sicherheit nachweisen. Auch J u c k e n a c k und P a s t e r n a c k⁴⁴⁾ empfehlen die obige Probe und halten die vorgebrachten Bedenken nicht für gerechtfertigt. Nach B a i e r¹⁵⁰⁾ ist sie aber für den praktischen Gebrauch nicht geeignet, und auch C. Enoch¹⁵⁵⁾ erachtet sie als für den Handelschemiker zu umständlich und zu kostspielig. Letzterer ermahnt erneut zur Vorsicht bei Beurteilung der Butter nach der Reichert-Meißl-Zahl allein. Zum mindesten muß die Verseifungszahl mit bestimmt werden. Nach A. Reinsch¹⁵⁶⁾ ist die von J u c k e n a c k und P a s t e r n a c k (s. o.) angegebene obere Grenze 261 für das Molekulargewicht der nichtflüchtigen Buttersäuren zu niedrig, er fand die Werte 268,3 und 269,1 (vgl. o. H e n r i q u e s). A. A. Bonnama¹⁵⁷⁾ bestreitet, daß die Fettkügelchen der Milch eine Eiweißhülle besitzen. L. A. Rogers¹⁵⁸⁾ hat Versuche über die Veränderungen angestellt, welche Butter beim Aufbewahren in geschlossenen Gefäßen erleidet. Der Verlust des Aromas und der unangenehme Geruch rühren von einem Enzym her, welches seinerseits von Mikroorganismen produziert wird. F. J e a n¹⁵⁹⁾ empfiehlt zur Konservierung der Butter einen Zusatz von 0,1–0,15% Fluornatrium. — Margarine. Einen großen Fortschritt in der Margarinefabrikation sagt A. B u r r¹⁶⁰⁾ voraus auf Grund einer neuerfindenen Maschine, welche die Homogenisation der Fette unter verhältnismäßig niedrigem Druck und ohne Kapillarröhrchen gestattet. Auch die stets wieder aufgegebene Herstellung von Margarinekäse soll dadurch möglich werden. Die schädlichen Pilze in der Margarine-

¹⁵²⁾ Vgl. B o n n, Chem. Centralbl. 1904, II, 1751.

¹⁵³⁾ Chem.-Ztg. 1904, 400.

¹⁵⁴⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1904, 577; diese Z. 1904, 1104.

¹⁵⁵⁾ Z. öff. Chem. 1904, 85; diese Z. 1904, 721.

¹⁵⁶⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1904, 505.

¹⁵⁷⁾ Chem. Centralbl. 1904, II, 1243.

¹⁵⁸⁾ Chem. Centralbl. 1904, I, 1367.

¹⁵⁹⁾ Chem. Centralbl. 1904, I, 472.

¹⁶⁰⁾ Chem. Revue 1904, 195.

¹⁴⁸⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. 1904, 397.

¹⁴⁹⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1904, 237; diese Z. 1904, 1762.

¹⁵⁰⁾ Chem.-Ztg. 1904, 916.

¹⁵¹⁾ Chem. Centralbl. 1904, I, 1536.

fabrikation sind nach A. Zoffmann¹⁶¹⁾ Penicillium und verschiedene Saccharomycesarten. Das Schmelzen der Fette genügt nicht zu ihrer Abtötung. P. Pollatschek¹⁶²⁾ glaubt, daß das Schäumen der Naturbutter beim Braten von geringen Mengen Seife herrührt. Das Bräunen kann nicht ausschließlich durch den Lecithingehalt verursacht werden. Beides bestreitet G. Fendler¹⁶³⁾. Zum Bräunen ist eine geringe Menge Zucker erforderlich, welchen die Margarine schon durch die Milch erhält. Nach Zusatz von 2% Eigelb oder 0,2% Lecithin bräunt und schäumt Margarine wie Butter. Die Anwendung des Lecithins bedeutet aber keinen wirtschaftlichen Fortschritt, da Eigelb viel billiger ist. Nach demselben¹⁶⁴⁾ wird neuerdings Margarine ausschließlich aus Kokosfett hergestellt. Der Verkauf ist gesetzlich unzulässig, weil sie kein Sesamöl enthält. Auch Russel und Kirkham¹⁶⁵⁾ schließen aus abnormen Analysenbefunden, daß Margarine mit mehr pflanzlichem als tierischem Fett im Handel vorkommt, und stellen die Forderung auf, daß die Margarine Butterfett, Pflanzenfett und Wasser nicht mehr als je 10% enthalten dürfe. Zum Nachweis von Margarine in Butter bestimmt M. Quartaroli¹⁶⁶⁾ in einer kaltgesättigten Essiglösung die Siedepunktserniedrigung. Sie beträgt bei Butterfett 0,54—0,57, bei Margarine 0,17—0,20°. Zu demselben Zweck will L. Horton¹⁶⁷⁾ die Eisessiglösung auf spez. Gewicht und kritische Lösungstemperatur untersuchen. — Schweineschmalz. Nach Lemmermann und Linkh¹⁶⁸⁾ ist der Schmelzpunkt des Schweinefetts um so höher, der Ölsäuregehalt (bzw. die Jodzahl) um so niedriger, je weiter das Fett von der Körperoberfläche abliegt. A. Reinsch¹⁶⁹⁾ fand unter 371 Proben von Schweineschmalz nur 7 mit einer Jodzahl über 64 (maximal 68). Bei den übrigen lag sie zwischen 46 und 64, meist zwischen 54 und 62. A. Olig⁷⁸⁾ findet für amerikanisches Schmalz Jodzahlen von 60—66, für holländisches nur solche von 43—48. Wahrscheinlich enthält das letztere Talg, der aber nicht

nachweisbar ist. Wünschenswert wäre eine gesetzliche untere Grenze, 44 oder 46, für die Jodzahl. Die Refraktion schwankt zwischen +0,1 und —3,0, sie steigt mit der Jodzahl. Schweinefett aus den inneren Körperteilen (leaf lard) soll in Amerika gesetzlich nicht über 60 Jodzahl haben. W. D. Richardson¹⁷⁰⁾ weist nun nach, daß zwar die meisten Fette dieser Bedingung genügen, daß aber die Jodzahl bis 80 und 85 steigen kann, wenn die Tiere ähnlich den Wildschweinen leben und ihre Nahrung im Walde selber suchen. Reinsch¹⁷⁰⁾ und Olig⁷⁸⁾ konstatierten übereinstimmend, daß sich Kokosfett im Schweineschmalz mittels der Phytostearinprobe nicht nachweisen läßt. Mecke¹⁷¹⁾ schlägt zu diesem Zweck vor, das Schmalz mit Alkohol zu extrahieren und den Verdunstungsrückstand auf Verseifungszahl, Jodzahl und Refraktionszahl zu prüfen. F. Morrschöck¹⁷²⁾ findet diesen Vorschlag brauchbar. Nach P. P. Soltsien¹⁷³⁾ läßt sich Kokosfett in Gemischen dadurch erkennen, daß man die geschmolzene Masse in einem 20° warmen Raume langsam erkalten läßt. Es bilden sich charakteristische, kugelförmige Kristallaggregate, und das erstarrte Fett sieht eigentümlich marmoriert aus. Wenn nur wenig Kokosfett vorhanden ist, wird zweckmäßig ein alkoholischer Auszug in vorstehender Weise geprüft. — Olivenöl. A. Funaro¹⁷⁴⁾ schließt aus der Arbeit von Tolman und Munson¹⁰⁾, daß die amerikanischen und europäischen Olivenöle sich in analytischer Hinsicht nicht unterscheiden. J. Dugast⁸⁰⁾ veröffentlichte eine ausführliche Arbeit über die algerischen, E. Milliau⁸¹⁾ eine solche über die tunesischen Olivenöle. Zur Verfälschung der Olivenöle dienen nach einem Ungeannten¹⁷⁵⁾ hauptsächlich Baumwollsaamen-, Sesam- und Erdnußöl. Die beiden ersteren lassen sich durch die Farbreaktionen, letzteres durch die Abscheidung der Arachinsäure erkennen. Alle Nachweise werden aber illusorisch, wenn das Baumwollsaamenöl auf 150° erhitzt, das Sesamöl mit Tierkohle behandelt und das Erdnußöl durch Abkühlung von dem größten Teil der Arachinsäure befreit wird. In solchen Fällen soll das Thermoleometer

¹⁶¹⁾ Chem. Revue 1904, 7.

¹⁶²⁾ Chem. Revue 1904, 27; diese Z. 1904, 398.

¹⁶³⁾ Chem. Revue 1904, 122; diese Z. 1904, 1104.

¹⁶⁴⁾ Ref. diese Z. 1904, 1104.

¹⁶⁵⁾ Analyst 1904, 206.

¹⁶⁶⁾ Chem. Centralbl. 1904, I, 1373.

¹⁶⁷⁾ Ref. Chem. Revue 1904, 233.

¹⁶⁸⁾ Chem. Centralbl. 1904, I, 311.

¹⁶⁹⁾ Chem.-Ztg. 1904, 587.

¹⁷⁰⁾ J. Am. Chem. Soc. 1904, 372.

¹⁷¹⁾ Z. öff. Chem. 1904, 18.

¹⁷²⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1904, 586; diese Z. 1904, 1104.

¹⁷³⁾ Ref. Augsb. Seifens.-Ztg. 1904, 898.

¹⁷⁴⁾ Chem. Centralbl. 1904, I, 1308.

¹⁷⁵⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. 1904, 558.

(s. unter physikalische Konstanten) zum Ziele führen (vgl. a. Tambon¹⁷⁶). Bohrisch¹⁷⁶) hat zum Nachweis von Erdnußöl im Olivenöl die alte Renardsche Methode¹⁷⁷) etwas abgeändert, ebenso Milliau¹⁷⁸). Letzterer benutzt zum Nachweis von Rüböl im Olivenöl die verschiedene Löslichkeit in Eisessig. Im übrigen weist er darauf hin, daß Zusätze der obengenannten drei Öle unter 5% unrentabel und Analysen, welche bis zu 1% herab angeben, schon an sich zweifelhaft sind. Nach H. K. Mann¹⁷⁹) kommt das Teesamenöl in Zusammensetzung und Eigenschaften dem Olivenöl nahe. Die Preßkuchen enthalten Saponin. Ampola und Scurti¹⁸⁰) haben das Tabaksamenölnäher untersucht: Jodzahl 118,6, Ölsäure ca. 25, Linolsäure ca. 15, Palmitinsäure ca. 32%. H. Miller¹⁸¹) empfiehlt, das Öl der Weizenkeime zu gewinnen und zu raffinieren. Heinisch und Zellner¹⁸²) finden im Fliegenpilz ein fettes Öl, das zu 90% aus freier Ölsäure bestehen soll. Nach G. Wiedert¹⁸³) kommt von China aus Bohnenöl in den Handel. Es ähnelt dem Baumwollsamensöl, ist stearinarm und daher für die Fabrikation von Schmierseifen geeignet. Auch H. Schlegel¹⁸⁴) findet (vgl. Utz¹⁰), daß die Mohnöle des Handels (Jodzahl 132 bis 137,7) stets Gemische sind. Eines war sogar reines Sesamöl (Jodzahl 108,7). Ebenso fand F. Schwarz¹⁸⁵) unter 29 Proben Mohnöl eins aus reinem Sesamöl bestehend, 5 enthielten 5–50% Sesamöl. In Betreff dieses Zusatzes wurde Utz¹⁸⁶) von seiten eines Fabrikanten dahin belehrt, daß er zum Zweck der Geschmacksverbesserung geschehe. Utz knüpft an seine betr. Mitteilung Betrachtungen über die Stellungnahme des Produzenten, des Großhändlers, des Detaillisten und des Chemikers einer derartigen Sachlage gegenüber. Später¹⁸⁷) schlug er vor, für Mohnöl anstatt 130–150 die Jodzahl 140–160 zu verlangen. Damit wäre ein Gehalt bis zu 5% Sesamöl gestattet. Hier mag der Beschluß des Frankfurter Kongresses Deutscher Nahrungs-

mittelfabrikanten und -händler⁷⁵) erwähnt sein, laut welchem Fette und Öle, deren Benennung auf den Ursprung hinweist, höchstens 1% eines fremden Fettes enthalten dürfen. F. Ludwig¹⁸⁸) findet für das Hanföl die mittlere Jodzahl 157 und erklärt die niedrigere Angabe Hübls (143) dadurch, daß letzterer ein extrahiertes, an gesättigten Fettsäuren reicheres Öl in Händen hatte. (Sollte nicht mangelnder Jodüberschuß der Grund der Differenz sein? D. Ref.) R. Dubois¹⁸⁹) hat aus Heuschreckeneiern ein goldgelbes, aber rasch ranzig werdendes Öl dargestellt und hofft auf eine technische Verwendung desselben. Vignon und Meunier¹⁹⁰) haben das Fett des Eigelbs vom Hühner- und Entenei eingehend untersucht. Mittlere Jodzahl 52 bzw. 37. P. N. Raikow¹⁹¹) analysierte das Bauchfett und das Nierenfett eines Bären und fand die Jodzahlen 98,5 bzw. 107,0. (Diesem Befund nach würde die Behauptung von Henriques und Hansen¹⁹²), sowie von Lemmermann und Linkh¹⁶⁸), daß im Tierkörper die Jodzahl des Fetts von außen nach innen sinkt, keine allgemeine Gültigkeit haben. D. Ref.). Boegh und Thorsen¹⁹³) haben gefunden, daß der stark zum Ausharzen geneigte Eishaitran bei einem minimalen Gehalt an unverseifbaren Substanzen eine in Wasser teilweise unlösliche Natronseife liefert, und glauben, dies zum Nachweis des obigen Trans (bis herab zu 20%) im Dorschtran benutzen zu können. J. F. Liverseege¹⁹⁴) findet in 9 Sorten Lebertran Jodzahlen von 154–168 und 1,1–1,2% Unverseifbares. Demgegenüber müssen die abnorm hohen Gehalte an Unverseifbarem auffallen, welche E. W. Mann¹⁹⁵) findet, nämlich für Lebertran bis zu 9,87%, für Waltran 7,7%, für Haitran 15,06%. Nach L. M. Nash¹⁹⁶) enthält das Spermiöl (Walratöl) 40% Unverseifbares, löslich in absolutem Alkohol. In dieser alkoholischen Lösung ist Mineralöl nicht unlöslich, was bei der Untersuchung berücksichtigt werden muß.

176) Chem.-Ztg. 1904, 1106.

177) Vgl. Benedikt-Ulzer, S. 673.

178) Augsb. Seifens.-Ztg. 1904, 77.

179) Augsb. Seifens.-Ztg. 1904, 96; diese Z. 1904, 820.

180) Gaz. chim. ital. 1904, II, 315.

181) Ref. Chem. Revue 1904, 127.

182) Wiener Monatshefte 1904, 537.

183) Seifenfabrikant 1904, 1045.

184) Chem.-Ztg. 1904, 573.

185) Chem.-Ztg. 1904, 613.

186) Chem.-Ztg. 1904, 257; diese Z. 1904, 720.

187) Chem. Centralbl. 1904, II, 360.

188) Chem.-Ztg. Rep. 1904, 96.

189) Ref. Chem. Revue 1904, 54.

190) Collegium 1904, 325.

191) Chem.-Ztg. 1904, 272; diese Z. 1904, 1526.

192) Vgl. Benedikt-Ulzer, S. 570.

193) Collegium 1904, 73.

194) Analyst 1904, 210.

195) Chem. Centralbl. 1904, I, 307.

196) Analyst 1904, 3.

Fettsynthese.

Lemmermann und Moszeik¹⁹⁷⁾ nehmen an, daß das Nahrungsfett teilweise als solches in die Milch übergeht. Zu demselben Resultat kommt S. Gogitidse¹⁹⁸⁾, welcher außerdem noch vermutet, daß ein anderer Teil des Futterfetts in Fettdepots abgelagert wird. Das Nahrungsfett kann indessen nicht das einzige Material zur Bildung des Milchfetts sein, denn bei Versuchen von Morgen, Beger und Fingerling¹⁹⁹⁾ mit fettarmem Futter betrug die Menge des ersteren nur etwa $\frac{1}{7}$ von derjenigen des letzteren. Auch die Eigenschaften des Körperfetts sind, wie Lemmermann und Linkh¹⁶⁸⁾ durch Versuche mit Schweinen konstatierten, von der Ernährungsart stark abhängig, und man kann durch die letztere den Charakter eines Fettes ganz willkürlich und innerhalb weiter Grenzen verändern. — Auch das Fett der Bürzeldrüse (von Gänsen) stammt aus dem Nahrungsfett, nach dem Verfüttern von Sesamöl zeigt es die Furfurolreaktion (F. Röhm ann²⁰⁰⁾, vgl. a. Röhm ann und Plato⁶⁵⁾. In das Milch- und Körperfett geht der charakteristische Bestandteil des Sesamöls bekanntlich nicht über. D. Ref.). G. Rosenfeld²⁰¹⁾ betrachtet die Entstehung von Fett aus Kohlenhydraten im tierischen Organismus als eine gesicherte Tatsache. Zu dieser Entstehung ist aber, wie M. Fischer²⁰²⁾ ausführt, eine gewisse Mindestmenge von Proteinstoffen notwendig. Auch Waldvogel²⁰³⁾ beobachtete eine Bildung fettartiger Substanzen aus Eiweißkörpern bei aseptischer Autolyse von Lebern. Gegen die Versuche Fischlers¹⁰⁾ über Fettsynthese am überlebenden Organ wendet F. Hagemeister²⁰⁴⁾ ein, daß denselben eine Chloroform- bzw. Chloralhydratnarkose voranging, welche schon für sich eine Verfettung bewirken kann. H. Pottevin²⁰⁵⁾, welcher schon früher gezeigt hatte, daß Ölsäure und Glycerin unter dem Einfluß eines pankreatischen Ferments sich zu Monoolein verestern, erhielt nunmehr auch Triolein aus Monoolein und Ölsäure durch Einwirkung feingehackter Pankreasdrüse vom Schwein bei 36°.

Auch andere Alkohole lassen sich auf diese Weise verestern, z. B. Amylalkohol mit Stearinsäure. Niedrigere Fettsäuren, wie Essig-, Butter-, Propionsäure lassen sich mit Amylalkohol nur in ganz verdünnter Lösung verestern, die Milchsäuren überhaupt nicht, sie verzögern bzw. verhindern sogar die Esterbildung. Außerdem wirkt bei einem Überschuß von Wasser Pankreassaft esterspaltend. M. Hahn²⁰⁶⁾ findet, daß das Blut normaler Tiere durch 24 stündiges Digerieren bei 37—38° unter Ausschluß von Bakterien seinen Fettgehalt vermehrt. Ob das Fett aus Kohlenhydraten entsteht, konnte nicht ermittelt werden. A. Kunz-Krause²⁰⁷⁾ vermutet, daß das Ausgangsmaterial für die Fettbildung im tierischen und pflanzlichen Organismus aliphatisch-alizyklische Zwitterverbindungen sind, welche einerseits in Fett, andererseits in aromatische Verbindungen zerfallen. Er fand eine solche Zwitterverbindung, die Zyklogallipharinsäure, $C_{21}H_{34}(OH)COOH$, in den Rückständen der fabrikmäßigen Tannindarstellung. Nach A. Lidow²⁰⁸⁾ bilden sich beim Faulen von Holz Fettsäuren. Diejenigen aus faulem Eichenholz zeigten den F. 46—48°, die Jodzahl 14,9, das Molekulargewicht 214,3. G. Reale²⁰⁹⁾ macht nähere Mitteilungen über sein Verfahren¹⁰⁾, zur Überführung von Petrolkohlenwasserstoffen in Fettsäuren bzw. Seifen mit Hilfe von Walrat und Ätzkali. Demnach soll z. B. bei Butan der Vorgang folgender sein. $C_4H_{10} + KOH = C_4H_9OK + H_2$; $C_4H_9OK + H_2O = C_4H_9OH + KOH$; $C_4H_9OH + KOH = C_4H_7OOK + H_4$. Eine derartige oxydierende Wirkung des Ätzkalis wäre sehr auffallend. In der Tat wird denn auch, wie S.²¹⁰⁾ mitteilt, das Petroleum bei der ganzen Behandlungsweise kaum verändert. Ein großer Teil verdampft bei dem langen Kochen, der Rest läßt sich aus den erhaltenen Seifen mechanisch herauspressen. Irgendwelche Fettsäuren mit niedrigem Kp. sind nicht nachzuweisen, man erhält vielmehr ganz dasselbe Resultat, wenn man Walrat mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Fettsäuren samt dem Äthylalkohol abscheidet und unter Zusatz von Petroleum mit wässriger Kalilauge behandelt.

Theoretisches.

Nach H. R. Le Sueur²¹¹⁾ gibt α -Oxy-

197) Chem. Centralbl. 1904, I, 311.

198) Chem. Centralbl. 1904, I, 682.

199) Chem. Centralbl. 1904, II, 1159.

200) Chem. Centralbl. 1904, I, 822.

201) Chem.-Ztg. Rep. 1904, 945.

202) Chem.-Ztg. Rep. 1904, 210.

203) Chem. Centralbl. 1904, II, 468.

204) Chem. Centralbl. 1904, II, 1421.

205) Compt. rend. d. Acad. d. sciences 138, 378.

206) Chem.-Ztg. Rep. 1904, 162.

207) Ar. d. Pharmacie 1904, 256.

208) Chem.-Ztg. Rep. 1904, 234.

209) Chem.-Ztg. 1904, 242.

210) Augsb. Seifens.-Ztg. 1904, 555.

211) Chem. Centralbl. 1904, I, 638; II, 304.

stearinsäure beim Erhitzen Margarinaldehyd, $C_{16}H_{33}.CHO$, vom F. 36° und letzterer bei der Oxydation mit Permanganat Margarinsäure, $C_{16}H_{33}.COOH$, vom F. $60-61^\circ$. Durch Blausäure läßt sich der Aldehyd wieder in α -Oxystearinsäure zurückverwandeln. N. und A. Saytzev²¹²⁾ finden, daß die Dioxystearinsäure, $C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$ (F. 137°) bei 7stündigem Erhitzen ihres Zinksalzes auf 185° in die von Baruch beschriebene Ketostearinsäure, $C_{18}H_{34}O_3$, vom F. $74-76^\circ$ übergeht. Nach G. Ponzio²¹³⁾ hat die Isoerukasäure (F. 54°) dieselbe Konstitution wie die Erukasäure, nämlich $COOH.(CH_2)_{11}.CH:CH.(CH_2)_7.CH_3$. Ebenso hat wahrscheinlich die Isoölsäure dieselbe Konstitution wie die Ölsäure, nämlich $CH_3.(CH_2)_7.CH:CH.(CH_2)_7.COOH$. Die 2,3-Ölsäure, $CH_3.(CH_2)_{14}.CH:CH.COOH$ (aus α -Bromstearinsäure) schmilzt bei 59 und erstarrt bei 52° . Als Nebenprodukt bei ihrer Darstellung entsteht α -Oxystearinsäure, $CH_3.(CH_2)_{15}.CHOH.COOH$, vom F. $90-91^\circ$.

Technisches.

In Klasse 23 (Fett- und Ölindustrie) wurden im Jahre 1903 162 Patente angemeldet, davon 42 erteilt. P. Pick²¹⁴⁾ hat ein neues Verfahren zum Raffinieren und Konservieren von Neutralfetten, hauptsächlich von Kokosbutter, Knochenöl usw. zum Patent angemeldet. Die Fette werden zur Entfernung von Wasser und Eiweißkörpern mit heißer, trockener Kohlensäure, zur Neutralisierung der freien Fettsäuren mit gasförmigem Ammoniak behandelt. Als Ersatz für Lebertran wird das jodhaltige Fucol²¹⁵⁾ empfohlen, erhalten durch Behandeln gerösteter Algen mit fetten pflanzlichen Ölen. Auch die Chlorjodderivate, wie sie bei der Jodzahlbestimmung in Eisessiglösung nach Wijs entstehen, sollen nunmehr therapeutische Verwendung finden²¹⁶⁾. Das alte Problem der Überführung der Ölsäure in feste Produkte ist wieder mehrfach variiert worden. K. Hartl²¹⁷⁾ destilliert die gesamten Fettsäuren zuerst mit überhitztem Wasserdampf und läßt die Schwefelsäure erst auf die Destillate einwirken. Dadurch

soll eine Zersetzung der Oxystearinsäure vermieden werden. Die Standard Oil Company²¹⁸⁾ löst die Ölsäure in einem flüssigen Kohlenwasserstoff der Paraffinreihe und behandelt diese Lösung mit Schwefelsäure. Es entsteht Sulfoölsäure, welche durch Einleiten von Dampf in Oxystearinsäure übergeführt wird. Letztere wird aus heißem Erdöl kristallisiert. A. A. Shukoff²¹⁹⁾ will Ölsäure, Isoölsäure, Elaidinsäure, Sulfostearinsäure und Oxystearinsäure durch 12stündiges Erwärmen mit wasserfreier Schwefelsäure auf $60-90^\circ$ und wiederholtes Waschen mit heißem Wasser in Stearolaktone überführen. P. Pastrovich²²⁰⁾ machte Versuche zur Abscheidung von Stearin aus Fettsäuren anstatt durch Warmpressen durch Kristallisieren aus Alkohol. G. Fendler²²¹⁾ beschreibt das Floricin, ein durch Erhitzen verändertes, mit Mineralöl mischbares Rizinusöl. S. Akselrod²²²⁾ behandelt fette Öle, Trane usw. mit Chloraluminium, wodurch sie beliebig verdickt werden können. Es findet eine Anlagerung von $AlCl_3$ an die Doppelbindung statt: Leinöl erniedrigt durch Erwärmen mit $10\%AlCl_3$ seine Jodzahl von 170,9 auf 77,5. Ed. Meusel²²³⁾ will fette Öle in Gegenwart von Nitraten und Nitralsalzen der Einwirkung von Bakterien aussetzen, wodurch sie teilweise gespalten und gleichzeitig oxydiert und dadurch für verschiedene technische Zwecke brauchbar werden sollen.

Über den Arsennachweis mit dem Marshschen Apparate.¹⁾

(Mitteilung aus dem Institut von E. Beckmann, Laboratorium für angew. Chemie der Universität Leipzig.)

Von Dr. GEORG LOCKEMANN.

(Eingeg. d. 14. 2. 1905.)

Einleitung.

Der eigentliche Begründer des exakten Arsennachweises ist James Marsh (1790–1846), der in seiner Eigenschaft als praktischer Chemiker beim Kgl. Arsenal zu Woolwich oft Veranlassung hatte, die mühsamen und zeitraubenden Operationen vorzunehmen, welche zu jener Zeit notwendig waren, um irgendwelches Material auf Arsengehalt zu prüfen. Im Jahre 1836 trat Marsh

²¹⁸⁾ Amer. Pat. 772 129.

²¹⁹⁾ D. R. P. 150 798; diese Z. 1904, 1119.

²²⁰⁾ Chem. Revue 1904, 1; diese Z. 1904, 407.

²²¹⁾ Ber. pharm. Ges. 1904, 135; diese Z. 1904, 1378.

²²²⁾ D. R. P. 150 882; diese Z. 1904, 1114.

²²³⁾ D. R. P. 149 822; diese Z. 1904, 935.

¹⁾ Aus der im Juni 1904 eingereichten Habilitationsschrift des Verf.

²¹²⁾ Chem. Centralbl. 1904, I, 1331.

²¹³⁾ Gaz. chim. ital. 1904, II, 50, 97; diese Z. 1904, 1697.

²¹⁴⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. 1904, 935.

²¹⁵⁾ D. R. P. 157 292; diese Z. 1904, 397.

²¹⁶⁾ D. R. P. 150 434; diese Z. 1904, 932.

²¹⁷⁾ D. R. P. 148 062; diese Z. 1904, 277.