

Säure durch suspendiertes Se s t ä n d i g blutrot zu färben, da das einmal ausgeschiedene Se erst bei höherer Temperatur wieder gelöst werden könnte. — In k o n z. Schwefelsäure beginnt die Lösung des Selen — Grünfärbung durch entstehendes  $\text{SeSO}_3$  — erst bei ungefähr  $65^\circ$ , unter schwacher  $\text{SO}_2$ -Entwicklung, wobei gleichzeitig immer auch schon etwas  $\text{SeO}_2$  gebildet wird, bei etwa  $140^\circ$  ist die Lösung beendet; namhaftere Oxydation zu  $\text{SeO}_2$  und stärkere  $\text{SO}_2$ -Entwicklung beginnt bei ca.  $210^\circ$ ; sie ist bei Temperaturen von  $260$ — $280^\circ$ , nachdem vorher plötzlich starke Temperaturerhöhung erfolgt, vollständig, d. h. alles Se ist in  $\text{SeO}_2$  übergeführt und die Säure entfärbt.

Die soeben geschilderten Verhältnisse lassen sich oft in sehr guter Weise auch durch die beim Konzentrieren überdestillierenden Säuren kontrollieren. Wird auf 97 procentige Säure gearbeitet und hierzu beispielsweise eine Anlage mit 3 Konzentrationskesseln verwendet, so finden wir beim Eintrittskessel in der Destillatsäure gar kein Selen (wohl aber als schwachen grauen Beschlag im Innern des kühler gehaltenen Destillationshelms), ebensowenig enthält das stärkste Destillat des Austrittskessels Se oder selenige Säure, hingegen zeigt die Destillatsäure des mittleren Apparates beim Stehen mehr oder weniger rote Fällung, sicherlich ebenfalls vom gebundenen Se herstammend. Während der sukzessiven Oxydation hat sich also anfänglich, solange die schwache Säure überhaupt noch kein Lösungsvermögen für Se hatte, Se als solches sublimiert; hierauf begann die Lösung (Grünfärbung) und gleichzeitig Oxydation des Se unter teilweisem Entweichen einer gasförmigen Selenverbindung, die im verdichteten Destillat erst nachträglich ausfiel, während bei Beendigung der Konzentration sämtliches Se in  $\text{SeO}_2$  übergeführt war und als solches nicht mehr überdestillierte. (Bei sehr hohem Konzentrationsgrade könnte wohl auch etwas selenige Säure unzersetzt überdestillieren.)

Selensäure,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ , welche für vergoldete Platinapparate sehr gefährlich werden könnte (Lenherr<sup>6)</sup>), bildet sich hierbei nicht. Laboratoriumsversuche zeigten mir, daß Se oder dessen niedrige Oxyde, in konz. Säure gelöst, weder Gold, noch Platin merklich angreifen; trotzdem kann ich auf Grund praktischer Erfahrung nicht umhin, einen Teil der in Praxi konstatierten Platinabnutzung auf den Selengehalt der Säure zurückzuführen; die Abnutzung hat sich beispielsweise im letzten Jahre auf  $\frac{1}{3}$  reduziert, seitdem, als Folge der bereits erwähnten Gasverteilung, nahezu selenfreie Kammersäure zur Konzentration gelangt; letztere enthielt allerdings auch viel geringere Spuren von Nitrosylschwefelsäure als vorher, doch wurde einer möglichst vollständigen Zerstörung derselben vor Eintritt in den Platinapparat s t e t s größte Aufmerksamkeit gewidmet.

Konz. Schwefelsäure verliert ihr Lösungsvermögen für Se, falls sie vorsichtig und unter Abkühlung verdünnt wird, bei einem Gehalte von 84,5% Monohydrat; es ist in dieser Beziehung somit das Doppelhydrat,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , als Grenze

aufzufassen. R. Webers<sup>7)</sup> Angaben decken sich nicht ganz mit meinen Untersuchungen, wohl deswegen, weil bei mäßiger Temperaturerhöhung der Zerfall schon bei etwas höherer Konzentration der Säure beginnt.

Die Streitfrage zwischen den älteren Forschern Magnus<sup>8)</sup> und Fischer<sup>9)</sup>, ob es sich um eine einfache Lösung oder gleichzeitige Oxydation des Selen anlässlich Behandlung mit Vitriolöl handelt, hatte Weber durch die Verbindung  $\text{SeSO}_3$  erklärt, eine Erklärung die in dieser einfachen Form nicht ausreichend ist.

(Schluß folgt.)

## Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1905.

Von Dr. W. FAHRION.

(Schluß von S. 993.)

### Fettoxydation, Firnischemie.

Ein in einer Lampe zurückgebliebener Rest Rüböl<sup>10)</sup> hatte sich im Lauf mehrerer Jahre stark oxydiert. Die Veränderungen bestanden in einer beträchtlichen Erhöhung der Dichte und der Viskosität, in einer Erniedrigung der Jodzahl und des Flammpunkts. Dagegen betrug der Gehalt an freien Fettsäuren nur 2,8%. Das oxydierte Öl war in Petroläther schwerer, in Alkohol leichter löslich als frisches Öl. — Sherman und Falk<sup>11)</sup> haben ihre Untersuchungen über den Einfluß des Luftsauerstoffs auf die analytischen Konstanten fetter Öle fortgesetzt. Sie vertreten die Ansicht, daß analog wie bei der Jodzahlbestimmung 2 Jodatome, bei der atmosphärischen Oxydation 2 OH-Gruppen von jeder Doppelbindung addiert werden. (Wo soll denn der H herkommen? D. Ref.) Entsprechend dem Verhältnis OH: J geht einer Erhöhung des spez. Gew. um 0,001 eine Abnahme der Jodzahl um 0,8 parallel. Der Brechungsindex wächst mit dem spez. Gew., aber nicht in gleichem Maße. Wenn ein Öl eine niedrige Jodzahl, ein niedriges spezifisches Brechungsvermögen bei hoher Refraktionszahl und ein hohes spez. Gew. zeigt, so kann man annehmen, daß ein oxydiertes Öl vorliegt. — Procter und Holmes<sup>12)</sup> haben interessante Versuche über die Oxydation von Ölen (Trane, Leinöl, Rüböl, Baumwollsaamenöl, Olivenöl, Rizinusöl, Olein, Schmalzöl) angestellt, indem sie bei  $100^\circ$  Luft in dieselben einbliesen und von Zeit zu Zeit Proben untersuchten. Der Oxydationsprozeß ist kompliziert. Bei einigen Tranen blieb die Jodzahl mehrere Stunden konstant, während Dichte und Refraktionszahl schon zunahmen. Demnach müßte der O zunächst einfach gelöst oder in anderer Form vom Öl zurückgehalten

<sup>7)</sup> Poggendorffs Ann. **156**, 531 und J. prakt. Chem. [2] **25**, 218.

<sup>8)</sup> Poggendorffs Ann. **10**, 491 u. **14**, 328.

<sup>9)</sup> Poggendorffs Ann. **12**, 153 u. **67**, 411.

<sup>10)</sup> Chem. Revue **12**, 220 (1905).

<sup>11)</sup> J. Am. Chem. Soc. **27**, 605 (1905); vgl. den Bericht für 1903.

<sup>12)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **24**, 1287 (1905); nach gütigst eingesandtem Separatabdruck.

<sup>6)</sup> J. Am. Chem. Soc. **24**, 354 (1902).

werden, ehe die Doppelbindungen überhaupt in Reaktion treten. In anderen Fällen, z. B. beim Rizinusöl, trat in den ersten Stunden überhaupt keine Reaktion ein, während sie nachher sehr lebhaft wurde. Ferner ist die Erhöhung der Dichte und Refraktion nicht immer proportional der Erniedrigung der Jodzahl. (*Sehr zu bedauern ist, daß Procter und Holmes nicht auch den Gehalt an petrolätherunlöslichen Oxyssäuren bestimmt, bzw. sein Ansteigen verfolgt haben. D. Ref.*) — Richardson und Hanson<sup>97)</sup> haben einen Apparat konstruiert, in welchem Öle bei bestimmten Temperaturen der Einwirkung eines ebenso heißen Luftstroms ausgesetzt werden. Die größten Veränderungen zeigt das Leinöl; Viskosität und Refraktion steigen in demselben Verhältnis, auch der Schmelzpunkt der Fettsäuren steigt, die Jodzahl fällt beträchtlich. Zum Schluß entstehen harte, in Äther unlösliche Substanzen. (*Linoxyn! D. Ref.*) Baumwollsaamen- und Olivenöl zeigten, wenn auch sehr abgeschwächt, ähnliche Erscheinungen. Die Verf. glauben, daß die Veränderungen in erster Linie durch Polymerisation, erst in zweiter durch Oxydation veranlaßt werden. — Zum Nachweis von geblasenen fetten Ölen in Mischungen mit Mineralöl benutzt J. Marcusson<sup>98)</sup> folgendes. Die in üblicher Weise abgeschiedenen Fettsäuren sind in Petroläther teilweise unlöslich und geben eine Reichert-Meißzahl. Die Viskosität des abgeschiedenen Mineralöls ist beträchtlich geringer als diejenige des Gemisches. Zur Unterscheidung von geblasenem Rüb- und Baumwollsaamenöl kann der Umstand dienen, daß die Fettsäuren des ersteren viel weniger feste Abscheidungen und ätherunlösliche Bleiseifen liefern als diejenigen des letzteren. — Molinari und Soneini<sup>99)</sup> haben gefunden, daß beim Einleiten von Ozon in Öle für jede Doppelbindung 1 Mol. Ozon addiert wird. Sie hoffen, auf Grund dieses Befunds eine neue Konstante, die der Jodzahl analoge Ozonzahl, einführen und umgekehrt ungesättigte Öle zur quantitativen Bestimmung des Ozons in Gasgemischen benutzen zu können. (*Beide Hoffnungen dürften sich als trügerisch erweisen, weil die Öle außer Ozon auch gewöhnlichen Sauerstoff absorbieren, und weil die Absorption — voraussichtlich auch beim Ozon — niemals bis zum völligen Verschwinden der Jodzahl geht. D. Ref.*)

Zum Kapitel Fettoxydation gehört auch das Problem der Ranzigkeit. J. Klimont<sup>100)</sup> hielt darüber einen sehr lehrreichen Vortrag, aus welchem folgendes erwähnt sei. Die Substanzen, welche den ranzigen Geschmack veranlassen, können nur Alkohole, Äther, Aldehyde, Säuren oder Ester sein. Für ihre Bildung kommt nur in Betracht die hydrolytische Spaltung der Ester, der Abbau und die Oxydation der ungesättigten Fettsäuren. Zur Aldehyd- und Säurebildung kann unter Umständen auch das abgespaltene Glycerin beitragen, doch dürfte es für den Ranzigkeitsprozeß kaum von großer Bedeutung sein. Die hydrolytische Spaltung

der Ester und der Abbau der ungesättigten Fettsäuren können neben einander verlaufen, sie müssen es aber nicht. Die erstere wird hauptsächlich durch Enzyme oder Eiweißkörper verursacht, wo solche fehlen, geht sie nur langsam vor sich. Besonders bei Fetten, welche die Glyceride niedrig molekularer Fettsäuren enthalten, kann der Spaltungsprozeß allein Ranzigkeit veranlassen. Die Aldehydreaktion (mit m-Phenylendiamin) allein ist noch kein Beweis für die Ranzigkeit, sie zeigt nur an, daß der Abbau-prozeß begonnen hat. Umgekehrt kann z. B. Kokosfett ranzig sein, ohne daß es die Aldehydreaktion gibt. Beim Butterfett ist ein Herbeiführen der Ranzigkeit lediglich durch die stickstoffhaltigen Bestandteile nicht ausgeschlossen. Der Ranzigkeitsprozeß wird begünstigt durch die Gegenwart von Wasser und Bakterien, welche letztere zumeist stickstoffhaltige Nährstoffe (Eiweiß, Schleim usw.) vorfinden, ferner durch die Einwirkung des Lichts. Wenn das Kokosfett leichter ranzig wird als das Olivenöl, trotzdem es weniger Triolein enthält, so ist das wahrscheinlich so zu erklären, daß bei ersterem das Triolein sich über die ganze Masse des Fettes verteilt, so daß es dem Luftsauerstoff mehr Angriffspunkte bietet, als wenn es in großer Menge vorhanden wäre. Trotzdem werden im allgemeinen die Fette um so leichter ranzig werden, je mehr sie ungesättigte Fettsäuren enthalten. Wenn dies manchmal nicht empfunden wird, so kann dies daran liegen, daß es für die Geruchsempfindung eine Grenze gibt. Wenn trocknende Öle nicht ranzig werden, so liegt dies daran, daß der Oxydationsprozeß überwiegt. Kakaofett widersteht vielleicht deshalb dem Abbauprozeß stark, weil das Ölsäureradikal an der mittleren OH-Gruppe des gemischten Glycerids sitzt und durch die äußeren gesättigten Fettsäureradikale geschützt wird. — Auch M. Winkel<sup>101)</sup> äußerte sich wiederholt über den Ranzigkeitsprozeß, ohne wesentlich Neues beizubringen. Für die Hauptsache hält er die Einwirkung des Luftsauerstoffs auf die Ölsäure, bei der Butter kommen noch spezielle Ursachen in Betracht. Die Aldehyde, welche die Kreissche Reaktion bedingen, stammen nicht aus dem Glycerin, sondern aus der Ölsäure. Ihr Auftreten fällt aber mit dem Eintreten der Ranzigkeit nicht zusammen, die Reaktion versagt bei ranziger Butter und ranzigem Kokosfett, tritt dagegen bei belichteten, aber noch nicht ranzigen Ölen auf. Man verläßt sich daher besser auf die Sinnesprüfung.

Nach L. E. Andès<sup>102)</sup> kann das Leinöl ohne Schädigung Kältegraden bis 25° ausgesetzt werden. — Wie das Holzöl kann auch Leinöl unter Umständen giftig wirken<sup>103)</sup>. Entweder enthalten die Samen auch solche des Taumellolchs oder ein Glykosid, das Blausäure abspaltet. C. Niemann<sup>104)</sup> hat sich wiederum mit dem „Leinölschleim“ beschäftigt. Er hält zwar die Angaben von Thompson (vgl. den Bericht

<sup>101)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **9**, 90 (1905); Apothekerztg. **20**, 690 (1905); Chem.-Ztg. **29**, 853 (1905).

<sup>102)</sup> Chem. Revue **12**, 79 (1905).

<sup>103)</sup> Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 199 (1905).

<sup>104)</sup> Chem.-Ztg. **29**, 466, 898 (1905); D. R. P. 163 056.

<sup>97)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **24**, 315<sub>1</sub> (1905).

<sup>98)</sup> Mitt. d. Kgl. Mat. Prüf.-Amt **23**, 45 (1905).

<sup>99)</sup> Ref. Chem.-Ztg. **29**, 715 (1905); diese Z. **18**, 1983 (1905).

<sup>100)</sup> Ref. Chem. Revue **12**, 160 (1905).

für 1903) für richtig, sofern sie sich auf die petrolätherunlösliche Substanz beziehen. Er findet aber, daß gegen 80% der „Schleimstoffe“ in Petroläther löslich sind, und daß man beim Extrahieren von Leinsamenmehl mit Petroläther ein Öl gewinnt, das bis zu  $\frac{1}{3}$  Schleim- oder Eiweißkörper enthält. Bei der Prüfung auf diese Körper empfiehlt er, nach dem Erhitzen einige Tage stehen zu lassen, weil der Niederschlag manchmal erst später erscheint. Zur technischen Entschleimung läßt er die Öle gefrieren und filtriert sie unterhalb 0°. Er schlägt vor, auch zur Firmisbereitung nur „Lackleinöl“ zu verwenden. (Schon Weger hat darauf hingewiesen, daß der Schleimniederschlag zwar nach viel aussieht, daß aber tatsächlich seine Menge nur eine geringe ist, indem er auch Öl mit niederreißt. Des weiteren hat Fendler mit Recht betont, daß man einen in Petroläther löslichen Eiweißkörper bis heute nicht kennt. D. Ref.) — Als Ersatzmittel für Leinöl empfiehlt J. Pietrusky<sup>105)</sup> gereinigten Menhadentran, M. Smith<sup>106)</sup> eine Auflösung von mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandeltem Kolophonium in Mineralöl, W. Gómilewski<sup>107)</sup> empfiehlt den Anbau der *Lallemantia*, einer sehr anspruchslosen und wenig empfindlichen Pflanze, deren Samen gegen 60% eines stark trocknenden Öls liefern. (Benedikt-Ulzer gibt für das *Lallemantia*öl die Jodzahl 162,1 an. D. Ref.) — Aus einem Artikel über das chinesische Holzöl<sup>108)</sup> sei erwähnt, daß es das Leinöl niemals ganz ersetzen, sondern ihm nur beigemischt werden kann. Zur Beseitigung des schlechten Geruchs hat sich nur das Durchleiten von Luft bei 50° bewährt. Will man dem Holzöl Sikkative einverleiben, so darf es nicht über 180° erhitzt werden, weil es sonst gallertartig erstarrt. Nach W. Traine<sup>109)</sup> läßt sich übrigens dieser Übelstand vermeiden durch Zusatz einer geringen Menge Kalk, Alkali oder Alkalicarbonat.

Treumann<sup>110)</sup> hat eine Reihe von Grundsätzen für die Begutachtung von Leinölfirnissen aufgestellt. L. v. Schmoelling<sup>111)</sup> teilt mit, welche Anforderungen das russische Marineministerium an Leinölfirnisse stellt, und wie letztere untersucht werden. W. Lippert<sup>112)</sup> findet, im Gegensatz zu einer Angabe von Benedikt-Ulzer, die Reaktion Storch-Morawskizum Nachweis von Harz und Harzöl im Leinölfirnis geeignet. Es entstehen rote bis blaue Färbungen. Auch bei Gegenwart von Tran entsteht eine Rotfärbung. Trane sind als Leinöl-surrogat durchaus zu verwerfen, weil sie beim Versetzen mit Sikkativen starke Niederschläge geben, und weil sie die Anstriche trübe und sehr lange klebrig machen. Beim Trocknen der Firnisse sollten die atmosphärischen Verhältnisse mehr berücksichtigt werden, Versuche ergaben, daß Leinöl und Hanföl (ohne Sikkativ) an trockener Luft rascher trocknen als an feuchter. — A. Ti-

xier<sup>113)</sup> hat Versuche über die Lackfabrikation angestellt und dabei auch seine Ansichten über die Veränderungen des Leinöls beim Erhitzen mit und ohne Luftzutritt mitgeteilt. Im letzteren Falle erleidet das Leinöl selbst bei 360° keinen Gewichtsverlust, Säure- und Verseifungszahl ändern sich nur wenig, dagegen steigen das spez. Gew. und die Konsistenz. Tixier vergleicht den Prozeß einer Aldolkondensation. (Dagegen ist einzuwenden, daß das Leinöl keine Aldehydgruppen enthält, und daß auch die Carboxylgruppen durch Glycerinradikale abgesättigt sind. Viel näher liegt daher die Annahme einer Polymerisation auf Grund der doppelt gebundenen C-Atome. D. Ref.) Beim Erhitzen des Leinöls unter Luftzutritt, eventuell nach Zusatz von Trockenmitteln, steigen außer der Dichte und der Konsistenz auch die Säure- und Verseifungszahl. Es entstehen saure, in Alkohol leicht lösliche und neutrale, in Alkohol schwer lösliche Substanzen, außerdem H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und Ketone. In der Praxis gehen beide Prozesse nebeneinander her, doch ist das Kondensationslinoxyn von dem Oxydationslinoxyn verschieden, ersteres verbindet sich mit Kohlenwasserstoffen leicht, letzteres nicht. (Auf den Unterschied zwischen polymerisiertem und oxydiertem Leinöl habe ich schon vor Jahren<sup>114)</sup> hingewiesen. D. Ref.) Die Kopal nehmen das veränderte Leinöl direkt proportional seinem Oxydationsgrad, umgekehrt proportional seinem Kondensationsgrad auf.

Zur Prüfung löslicher Trockenmittel wird ein Verfahren empfohlen<sup>115)</sup>, welches den Verhältnissen der Technik tunlichst nachgebildet ist. Das Sikkativ wird in Leinöl gelöst und alsdann Luft eingeleitet, bis ein spez. Gew. von 0,943–0,945 erreicht ist. Das Sikkativ ist das beste, von dem die geringste Menge zur Erzielung der gewünschten Trockenkraft genügt. Auch L. E. Andrés<sup>116)</sup> meint, daß bei Beurteilung der modernen Sikkative nur die praktische Prüfung maßgebend ist. Ein gutes Sikkativ soll einen klaren, möglichst farblosen, sich nicht verdickenden Firnis ohne Niederschlag liefern, welcher in höchstens 15 Stunden trocknet. — Anstatt die Trockendauer eines Anstrichs mit dem Finger zu prüfen, will E. Bando<sup>117)</sup> hierzu kleine Papierstreifen benutzen, welche in Zeiträumen von  $\frac{1}{2}$  Stunde aufgelegt werden. Wenn sie sich abheben lassen, ohne daß Teilchen des Anstrichs daran haften bleiben, ist letzterer trocken. Zur Prüfung auf Elastizität werden Streifen von Zeichenpapier 2–3 mal mit dem betreffenden Anstrich bestrichen und jedesmal gut getrocknet. Dann kniffelt man die Streifen je 2 mal rückwärts und vorwärts, bedeckt sie mit einer Glasplatte und beschwert diese 24 Stunden lang mit einem Zweikilogramm. Die Kniffelstellen dürfen hierauf keine Risse zeigen. — C. P. Dudley<sup>118)</sup> will Firnis-anstriche auf ihre Wasserdurchlässigkeit dadurch prüfen, daß er auf einer reinen

<sup>105)</sup> Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 438 (1905).

<sup>106)</sup> Ref. Chem. Revue **12**, 142 (1905).

<sup>107)</sup> Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 212 (1905).

<sup>108)</sup> Chem. Revue **12**, 87 (1905).

<sup>109)</sup> D. R. P. 161 941.

<sup>110)</sup> Z. öf. Chem. **11**, 451 (1905).

<sup>111)</sup> Chem.-Ztg. **29**, 56 (1905).

<sup>112)</sup> Chem. Revue **12**, 4 (1905); diese Z. **18**, 94 (1905).

<sup>113)</sup> Chem. Centralbl. 1905, II, 722.

<sup>114)</sup> Diese Z. **5**, 171 (1892).

<sup>115)</sup> Chem. Revue **12**, 86 (1905).

<sup>116)</sup> Chem. Revue **12**, 261 (1905).

<sup>117)</sup> Chem.-Ztg. **29**, 990 (1905).

<sup>118)</sup> Ref. Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 218 (1905).

Glasplatte eine Lösung von Dextrin in wässrigem Alkohol verdunsten läßt und den zurückbleibenden Fleck mehrmals mit dem Firnis überstreicht, so daß letzterer nach dem Auftrocknen über den Fleck hinausreicht. Hierauf wird die Glasplatte 12 Stunden in Wasser gelegt. Wenn letzteres von der Firnisschicht durchgelassen wird, so bilden sich in der Dextrinschicht dunkle, auf der Rückseite der Glasplatte erkennbare Stellen. Leinöl allein gab stets einen durchlässigen Anstrich, was Dudley auf das Entweichen von  $\text{CO}_2$  während des Trockenprozesses zurückführt. Er hält für die besten Anstriche diejenigen, die beim Auftrocknen keine chemischen Veränderungen erleiden. (*Derartige ideale Anstriche dürften kaum existieren. D. Ref.*) — Bei der Prüfung des Linoleums hat nach H. Ingle<sup>119)</sup> die chemische Untersuchung wenig Wert, wichtig ist dagegen die Aufnahmefähigkeit für Wasser.

### Fettspaltung.

J. Lewkowitsch<sup>120)</sup> führt als einen neuen Beweis für seine Theorie der stufenweisen Verseifung eine Arbeit von H. Mastbaum<sup>121)</sup> an, welcher in Olivenölen aus längere Zeit aufbewahrten Früchte ein starkes Ansteigen der Säure- und der Acetylzahl konstatierte. Da die Jodzahl konstant blieb, so kann die Erhöhung der Acetylzahl lediglich durch Di- und Monoglyceride veranlaßt sein. — Auch R. Kermann<sup>122)</sup> glaubt, daß die Verseifung mehrwertiger Ester stufenweise verläuft. Er hat Versuche über die Spaltung von Benzoesäureäthyl- und Essigsäureamylester mit wässriger und alkoholischer Natronlauge angestellt und kommt zu dem Resultat, daß ganz allgemein die Ester mehrwertiger oder hochmolekularer einwertiger Alkohole durch die Lösung eines Alkohols mit niedrigerem Molekulargewicht in die stärker dissoziierten Ester des letzteren sich umwandeln unter dem Einfluß von NaOH als Katalysator. — Über die biologische Fettzersetzung macht O. Rahn<sup>123)</sup> folgende Angaben. Es sind nur wenige Bakterien bekannt, welche Fett verzehren können, bei Schimmelpilzen ist diese Eigenschaft häufiger. Stickstoffhaltige Nährstoffe müssen stets vorhanden sein, in einigen Fällen genügt  $\text{NH}_3$ . Das Glycerin wird immer zuerst aufgezehrt: die Säurezahl steigt. Ferner werden merkwürdigerweise alle Fette ohne Ausnahme gleichmäßig verzehrt, nur die Schimmelpilze zeigen eine Vorliebe für die niedrigeren Fettsäuren. Die Oxydation der Fettsäuren scheint eine vollständige zu sein, nur bei der Ölsäure entsteht als sekundäres Produkt Buttersäure, welche aber auch aus dem Glycerin oder aus Peptonen stammen kann. Eine anaerobe biologische Fettzersetzung findet niemals statt.

Um bei der technischen Fettspaltung stets helle Fettsäuren zu erhalten, empfiehlt

sich nach C. Stiepel<sup>124)</sup> die vorherige Entfernung der Eiweißkörper durch Natronlauge oder Hefe und der Eisensalze durch Bleicherde. — Gegenüber den modernen Fettspaltungsverfahren tritt B. Lach<sup>125)</sup> für das bewährte Autoklavenverfahren in Verbindung mit der Fettsäuredestillation ein. — S. W.<sup>126)</sup> empfiehlt das Twitchellsche Verfahren auch für kleinere Betriebe und errechnet 4 Mark Mehrnutzen für 100 kg Ansatz. Die Fette sind mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorzureinigen. — P. Krebitz<sup>127)</sup> äußerte sich nunmehr auch selbst über sein neues Spaltverfahren. Die Hauptschwierigkeit ist das Auswaschen des Kalkniederschlags, welcher immer Seife mit reißt, mit heißem Wasser bzw. verd. Sodalösung. Diese Schwierigkeit tritt besonders dann auf, wenn der Kalk  $\text{MgO}$ , und die Fette viel Leim- oder Eiweißkörper enthalten. Bei Baumwollsamöl und Knochenfett empfiehlt sich eine Vorbehandlung mit Kalk oder Lauge, die Seife fällt alsdann viel heller aus. Eine richtig hergestellte Seife enthält höchstens 0,1%  $\text{CaO}$ , die als Zwischenprodukt erhaltene Kalkseife höchstens 0,25% Glycerin. Das gefällte  $\text{CaCO}_3$  wird am besten als Düngemittel verwendet, es ist aber vorher genau zu analysieren. (*Dabei ist aber ein „Auskochen“ mit Normalsalzsäure nicht zu empfehlen. Für angehende Erfinder ist die Schilderung der Schwierigkeiten, mit welchen Krebitz zu kämpfen hatte, sehr instruktiv und der Rat, mit einer Neuheit erst nach vollständiger Durcharbeitung hervorzutreten, sehr beherzigenswert. D. Ref.*) — E. Hoyer<sup>128)</sup> machte weitere Mitteilungen über die fermentative Fettspaltung. Anstatt Rizinusamen wird neuerdings ein Extrakt aus denselben mit wesentlich höherem Fermentgehalt verwendet. Die „Mittelschicht“ wird dadurch verringert und kann eventuell zusammen mit der Fettsäure auf Seife verarbeitet werden. Fette, welche viel Eiweiß oder Schleim enthalten, werden zweckmäßig vor der Spaltung durch Erwärmen mit 1% konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder Natronlauge „geläutert“. Als „Aktivator“ setzt man 0,15–0,20% des Ansatzes an  $\text{MnSO}_4$  zu. Die Ansatztemperatur darf nicht über 42° betragen, weil durch den Spaltprozeß eine Erwärmung um 2–3° stattfindet, und weil das Ferment durch Wasser von 44° und darüber zerstört wird. Aus diesem Grunde läßt sich Hammeltalg (Schmelzpunkt 44°) für sich allein überhaupt nicht spalten. Das Mischen geschieht durch Einblasen von Luft, die Trennung der Schichten nach vollendeter Spaltung durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — E. Lombard<sup>129)</sup> und M. Nicloux<sup>130)</sup> behaupten, daß die fermentative Fettspaltung auch in neutraler Lösung gelingt. Ersterer verwendet an Stelle von Essigsäure Essigester, letzterer außer seinem Cytoplasma<sup>20)</sup>  $\text{CaSO}_4$  oder  $\text{MgSO}_4$ . — Während nach Connstein, Hoyer und Wartenberg

<sup>124)</sup> Seifenfabrikant 25, 526 (1905); diese Z. 18, 1984 (1905).

<sup>125)</sup> Augsb. Seifens.-Ztg. 32, 126 (1905).

<sup>126)</sup> Seifenfabrikant 25, 1241 (1905).

<sup>127)</sup> Augsb. Seifens.-Ztg. 32, 893 (1905).

<sup>128)</sup> Augsb. Seifens.-Ztg. 32, 509 (1905); diese Z. 18, 1984 (1905).

<sup>129)</sup> Ref. Augsb. Seifens.-Ztg. 32, 475 (1905).

<sup>130)</sup> Rep. Chem.-Ztg. 29, 398 (1905).

<sup>119)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 24, 1197 (1904); diese Z. 18, 1107 (1905).

<sup>120)</sup> Nach gültig eingesandtem Separatdruck aus Meyers Jahrbuch der Chemie für 1904.

<sup>121)</sup> Chem. Revue 11, 66, (1904).

<sup>122)</sup> Wiener Monatshefte 26, 315, 783 (1905).

<sup>123)</sup> Chem. Centralbl. 1905, II, 911.

(vgl. den Bericht für 1902) gekeimter Rizinusamen nicht stärker fettspaltend wirkt als Preßkuchen, stellten Dunlap und Seymour<sup>131)</sup> fest, daß Leinsamen und Erdnüsse, welche an sich kaum fettspaltend wirken, bei der Keimung Lipasen bilden. Allerdings sind die letzteren sowohl unter sich als von denjenigen des Rizinusamens verschieden. — K. Braun<sup>132)</sup> impfte Kaninchen mit einem Auszug aus Abrussamen und erhielt so einen Antikörper, welcher bei gewöhnlicher Temperatur das Fettspaltungsvermögen obiger Samen vermindert. — Fettspaltende Fermente wurden isoliert aus dem Fliegenpilz<sup>133)</sup>, aus der Pankreasdrüse<sup>134)</sup>, aus der Magenschleimhaut<sup>135)</sup>. Im Einklang hiermit konstatierte A. Zinsser<sup>136)</sup>, daß im Magen über 25% einer eingeführten Fettemulsion gespalten werden.

### Seifen.

Gegenüber Behauptungen, daß der Seife eine desinfizierende Wirkung überhaupt nicht zukomme<sup>20)</sup>, betont A. Rodet<sup>137)</sup>, daß sie zweifellos antiseptisch wirkt. Schon in 1%iger Lösung tötet sie gewisse Pilze, in 5%iger und in warmer Lösung ist sie noch beträchtlich wirksamer. — Auf die interessanten Ausführungen F. Krafft's<sup>138)</sup> über die Zustände in Seifenlösungen sei verwiesen. — Über die Bestimmung der Fettsäuren in Seifen nach der altbekannten Methode: Abscheidung des Fettsäurekuchens durch Mineralsäure nach Zusatz gewogener Mengen Wachs oder Paraffin äußerten sich G. Krüger<sup>139)</sup>, O. Steiner<sup>140)</sup>, O. Geisel<sup>141)</sup>. (Die von letzterem angegebene Vorschrift dürfte für den praktischen Seifensieder die empfehlenswerteste sein. D. Ref.) — Für genaue Untersuchungen genügt die Methode natürlich nicht, wie Steiner und P. Heermann<sup>142)</sup> hervorheben. Letzterer empfiehlt die Hehnersche Originalmethode, ersterer Ausschütteln der mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuerten Lösung mit Äther. — K. Braun<sup>143)</sup> empfiehlt zum qualitativen Nachweis von freiem Alkali in Seifen eine alkoholische Lösung von HgCl<sub>2</sub> oder Phenolphthalein, zur quantitativen Bestimmung, gemeinschaftlich mit dem Wassergehalt, Trocknen im Schrank unter Abhaltung der Luftkohensäure durch Natronkalk, Lösen in möglichst wenig Alkohol und Titrieren. — Zum Nachweis von Kalium neben Natrium in neutraler Lösung, kann nach E. P. Alvarez<sup>144)</sup> eine frisch bereitete 5%ige Lösung von Amidonaphtolnatriumsulfonat

dienen, zum Nachweis von Soda (z. B. im Ätznatron und Bicarbonat) nach C. Reichardt<sup>145)</sup> pikrinsaures Natrium. — Zur Bestimmung von Kolophonium in Seifen hat R. E. Divine<sup>146)</sup> die bekannte Twitchehellsche Methode in der Weise abgeändert, daß er die Veresterung der Fettsäuren durch alkoholische HCl in Verbindung mit ZnCl<sub>2</sub> vornimmt. — Über den Nachweis von Wasserglas in Seifen berichtete A. Hussein<sup>147)</sup>, über Nachweis und Bestimmung des Kaseins H. Wolf<sup>148)</sup>. — Die Seife für das russische Militär<sup>149)</sup> darf nicht mehr als 0,4% freies Alkali, 38% Wasser und 5% Beimischungen (Wasserglas, Kreide usw.), eine gute Textelseife soll nach F. A. Gérard<sup>150)</sup> mindestens 62% Fettsäuren und höchstens 0,6% Neutralfett bzw. 1,0% Unverseifbares enthalten. — Als eine wesentliche Verbilligung der Carbonatverseifung empfiehlt M. C. Ferrier<sup>151)</sup>, an Stelle von Soda das feuchte Bicarbonat zu verwenden, wie es als Zwischenprodukt der Ammoniakodafabrikation gewonnen wird. Die abgespaltene CO<sub>2</sub> wird wiedergewonnen. — C. Stiepel<sup>152)</sup> bespricht die Anwendung der Destillatfette für die Seifenfabrikation. Sie ist nur zu empfehlen bei Produkten, welche nicht mehr als 1% Wasser und Schmutz und 1% Unverseifbares enthalten. Dies trifft nur bei den Destillatfetten aus Knochenfetten, sowie aus städtischen Abwässern und Fäkalien zu. Im letzteren Falle stört aber ein unangenehmer Geruch, der auch den Seifen noch anhaftet. Dasselbe gilt von den Naphthencarbonsäuren<sup>153)</sup> (Anfall in Baku 30 000 t jährlich) und von den Fischfetten. Daß der Fischgeruch durch NH<sub>3</sub>, Terpentinöl, Mirbanöl verdeckt werden könne, bestreitet G. L. Sandberg<sup>154)</sup>. G. Lutz<sup>155)</sup> empfiehlt Reisöl, das fast gar kein Glycerin mehr enthält, zur Herstellung von Schmierseifen. — Nach K. Braun<sup>156)</sup> ist ein Überfetten der Seife nicht geeignet, die schädliche Wirkung freien Alkalis auf die Haut zu verhindern, dagegen ein Zusatz von Eiweiß, Pflanzenschleim oder Gummi. — H. Lenicque<sup>157)</sup> verwendet für denselben Zweck Borsäure, welche das überschüssige Alkali durch Umwandlung in Borax unschädlich machen soll. — Hilde<sup>158)</sup> empfiehlt die Herstellung saurer Seifen in der Art, daß der fertigen Seife 8–10% Olein zugemischt werden. In Wasser muß die saure Seife vollkommen löslich sein. — Die reinigende Wirkung der Seife wird beträchtlich erhöht durch einen Zusatz von Asbest<sup>159)</sup>, die desin-

<sup>131)</sup> J. Am. Chem. Soc. **27**, 935 (1905).

<sup>132)</sup> Chem.-Ztg. **29**, 34 (1905).

<sup>133)</sup> J. Zellner, Chem.-Ztg. **29**, 351 (1905).

<sup>134)</sup> A. Kanitz, Z. physiol. Chem. **47**, 482 (1905).

<sup>135)</sup> A. Fromme, Chem. Centralbl. 1905, II, 836.

<sup>136)</sup> Chem. Centralbl. 1905, II, 839.

<sup>137)</sup> Rep. Chem.-Ztg. **29**, 168 (1905).

<sup>138)</sup> Diese Z. **18**, 857 (1905).

<sup>139)</sup> Chem.-Ztg. **29**, 516, 698 (1905).

<sup>140)</sup> Chem.-Ztg. **29**, 574 (1905).

<sup>141)</sup> Chem.-Ztg. **29**, 592 (1905).

<sup>142)</sup> Chem.-Ztg. **29**, 623 (1905).

<sup>143)</sup> Diese Z. **18**, 573 (1905).

<sup>144)</sup> Chem. News **92**, 146 (1905).

<sup>145)</sup> Pharm. Centralh. **46**, 53 (1905).

<sup>146)</sup> Chem. Centralbl. 1905, I, 1574.

<sup>147)</sup> Chem. Centralbl. 1905, II, 81.

<sup>148)</sup> Chem. Centralbl. 1905, I, 1746.

<sup>149)</sup> Rep. Chem.-Ztg. **29**, 138 (1905).

<sup>150)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **24**, 488 (1905).

<sup>151)</sup> Rep. Chem.-Ztg. **29**, 271 (1905).

<sup>152)</sup> Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 357 (1905).

<sup>153)</sup> R. Wischin, Chem.-Ztg. **28**, 814 (1904).

<sup>154)</sup> Chem.-Ztg. **29**, 1234 (1905).

<sup>155)</sup> Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 738 (1905).

<sup>156)</sup> Seifenfabrikant **25**, 998 (1905).

<sup>157)</sup> Rep. Chem.-Ztg. **29**, 352 (1905).

<sup>158)</sup> Seifenfabrikant **25**, 1071 (1905).

<sup>159)</sup> D. R. P. 157 737.

fizierende durch einen solchen von Zinksuper-  
oxyd<sup>160)</sup>. Die Ursache des Nachdunkelns der  
Seifen ist nach C. Stiepel<sup>161)</sup> das Neutralfett,  
nach anderen das freie Alkali<sup>162)</sup>, bzw. Mängel  
des Verseifungsprozesses. — Nach Ansicht G. Heil-  
bronn<sup>163)</sup> ist die amerikanische Seifen-  
industrie gegenüber der europäischen um 30 bis  
40 Jahre zurück.

#### Einzelne Fette und Öle.

Butter. Nach C. Fischer<sup>164)</sup> wird die  
holländische Butter immer noch stark gefälscht,  
aber so geschickt, daß die heutigen Untersuchungs-  
methoden nicht ausreichen. — Ähnliches berichten  
Juckenack und Pasternack<sup>165)</sup>. Des  
öfteren fanden sie Borsäure, herrührend von einem  
Zusatz minderwertiger Kolonialbutter. Die durch-  
schnittliche Reichert-Meißlzahl ist gegen früher  
wesentlich gestiegen, sie beträgt für reine hollän-  
dische Butter 25—31, für gefälschte 22—25. Zum  
Nachweis von Kokosfett leistet das Polarisations-  
mikroskop gute Dienste. — Swaving<sup>166)</sup>  
machte Mitteilungen über die Art und Weise, wie in  
Holland die staatliche Butterkontrolle ausgeübt  
wird. — Die Chemiker der Rheinprovinz wünschen  
auch für Deutschland eine staatliche Kontrolle der  
Buttereinfuhr im Anschluß an die Fleischschau<sup>167)</sup>.  
— Olig und Tillmans<sup>168)</sup> finden als obere  
Grenze für das Molekulargewicht der nichtflüch-  
tigen Fettsäuren<sup>20)</sup> bei deutscher Butter 267,1,  
bei holländischer 271,6. — Nach M. Siegfeld<sup>169)</sup>  
läßt sich heute Kokosfett in der Butter mit Sicher-  
heit nachweisen, Schweinefett dagegen nicht.  
Zwischen den sämtlichen Konstanten des Butter-  
fettes besteht ein gewisser Zusammenhang, sie liefern  
nur eine Kontrolle richtigen Arbeitens. — P.  
Soltsien<sup>170)</sup> untersuchte eine Butter, welche  
über 10 Säuregrade (Säurezahl 5,6) aufwies, ohne  
verdorben zu sein. Als Maximum in verdorbener  
Butter wurden 44,1 Grade (Säurezahl 24,7) beob-  
achtet, davon 4,7 mit Wasserdampf flüchtig.  
Dem Gehalt an freien flüchtigen Fettsäuren sollte  
größere Beachtung geschenkt werden. — O. v.  
Spindler<sup>171)</sup> erhielt als Folge abnormer Füt-  
terungsverhältnisse Milchproben mit bis zu 6,4%  
Fett zur Untersuchung. Analog fand K. Fi-  
scher<sup>172)</sup> für das Butterfett von Kühen, welche  
mit Erndnuß-, Lein- und Baumwollsaatmehl neben  
wenig Heu und Stroh gefüttert wurden, Reichert-  
Meißlzahlen von 16,8—19,3, Jodzahlen von 39,0  
bis 44,4. Nachdem die betreffenden Kühe wochen-  
lang auf der Weide gegangen waren, ergab die —

im übrigen ganz normale — Butter als höchsten  
Wert für die Reichert-Meißlzahl 23,6, während bei  
anderen Kühen derselben Rasse als Minimum 26,1  
gefunden wurde. Die Abnormität kann somit nicht  
allein durch das Futter bedingt sein. — C. Kip-  
penberger<sup>173)</sup> empfiehlt einen Fettprüfer,  
speziell für Margarine und Butter. — Ranzig ge-  
wordene Butter wird nach G. Halphen<sup>174)</sup> in  
der Weise regeneriert, daß man sie im geschmolzenen  
Zustand zentrifugiert und dadurch alles Nichtfett  
entfernt. Das gereinigte Butterfett läßt man im  
Vakuum erkalten und mischt ihm alsdann wieder  
das erforderliche Quantum Milch zu. — Nach  
Engel<sup>175)</sup> zeigt das Fett der Frauenmilch  
gesetzmäßige Schwankungen der Jodzahl. — Die  
Konstanten der Kamelbutter weichen, wie J.  
Vamvakas<sup>176)</sup> zeigt, von denen der Kuhbutter  
teilweise stark ab.

Schweineschmalz. K. Farnstein-  
ner<sup>177)</sup> rät, die seither angenommene obere und  
untere Grenze für die Jodzahl fallen zu lassen.  
Da ferner die Jodzahl parallel mit der Refraktions-  
zahl steigt, so ist eine Bestimmung derselben nur  
bei abnormen Refraktometerzahlen notwendig. —  
A. Reinsch<sup>178)</sup> fand unter 1336 Proben ameri-  
kanischen Schweinefettes 206 mit einer Jodzahl  
über 64. — Nach Olig und Tillmans<sup>179)</sup>  
wird holländisches Schweineschmalz häufig mit  
verdorbenen Fetten verfälscht, welche durch  
Behandlung mit Soda von ihrem schlechten Geruch  
und Geschmack befreit wurden und infolge dessen  
eine geringe Menge Seife enthalten. Zum Nach-  
weis der letzteren mischt man 60 g Fett mit 60 g  
Wasser und leitet in dieses Gemisch  $\frac{1}{2}$  Stunde  
lang Dampf ein. Nach dem Erkalten wird filtriert,  
das (trübe) Filtrat zweimal ausgeäthert, hierauf mit  
HCl angesäuert und noch zweimal ausgeäthert.  
Die beiden letzten Auszüge enthalten die als Seifen  
vorhandenen Fettsäuren, die wässrige Lösung  
hinterläßt beim Eindampfen NaCl. Ferner wird  
dem Schmalz zuweilen Paraffin zugesetzt, um  
die Phytosterinacetatprobe unmöglich zu machen.  
Dieser Zusatz äußert sich durch eine Erhöhung des  
Gehaltes an Unverseifbarem (vgl. Polenske<sup>180)</sup>).  
— Zum Nachweis von Kokosfett im  
Schweinefett extrahiert L. Hoton<sup>181)</sup> dasselbe  
wiederholt mit Essigsäure (D. 1,055) und  
gestimmt im Verdunstungsrückstand, sowie im  
ungelöst gebliebenen Fett die Refraktationszahl. Die  
erstere Zahl ist bei reinem Schweinefett höher  
beim Kokosfett und bei Gemischen niedriger. —  
Ein Ungenannter<sup>182)</sup> macht genaue Angaben über  
die Herstellung von Kunstschmalz aus  
steam lard, Stearinpreßlingen, Hammeltalg, Baum-  
wollsaamen- und Sesamöl.

Nach Lidoff<sup>183)</sup> läßt sich Rindertalg  
von Hammeltalg durch seine geringere  
Viskosität unterscheiden.

<sup>160)</sup> Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 398 (1905).

<sup>161)</sup> Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 477 (1905).

<sup>162)</sup> Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 510 (1905).

<sup>163)</sup> Chem.-Ztg. **29**, 448 (1905).

<sup>164)</sup> Chem.-Ztg. **29**, 811 (1905).

<sup>165)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 87 (1905).

<sup>166)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 80 (1905).

<sup>167)</sup> Diese Z. **18**, 1003 (1905).

<sup>168)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **9**, 728 (1905).

<sup>169)</sup> Ref. diese Z. **18**, 1145 (1905).

<sup>170)</sup> Ref. Augsburger Seifens.-Ztg. **32**, 320  
(1905).

<sup>171)</sup> Chem.-Ztg. **29**, 78 (1905).

<sup>172)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 335  
(1905).

<sup>173)</sup> Ref. Chem. Revue **12**, 34 (1905).

<sup>174)</sup> Z. physiol. Chem. **47**, 353 (1905).

<sup>175)</sup> Chem. Centralbl. 1905, II, 1130.

<sup>176)</sup> Chem.-Ztg. **29**, 446 (1905).

<sup>177)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **9**, 595 (1905).

<sup>178)</sup> Chem. Centralbl. 1905, II, 1195.

<sup>179)</sup> Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 799 (1905).

<sup>180)</sup> Ref. Chem.-Ztg. **29**, 319 (1905).

Kokosbutter soll in der russischen Armee als Nahrungsmittel eingeführt werden<sup>181</sup>). — P. Pollatschek<sup>182</sup>) äußerte sich über das Gelbfärben der Speisefette, speziell des Kokosfettes. Er ist der Ansicht, daß gelb gefärbte und maschinell geknetete Kokosbutter bei entsprechender Deklaration nicht zu beanstanden ist, daß aber Kokosfett mit einem Zusatz von Sahne, Salz, Eigelb usw. unter das Margarinegesetz fällt. — Auch das Baobaböl (Schmelzpunkt 34°) wird neuerdings als Pflanzenbutter empfohlen.

Natürliches Kakaopulver enthält nach den Untersuchungen von Juckenaack und Griebel<sup>183</sup>) 25—35% Fett. Demgemäß nahm die freie Vereinigung der deutschen Nahrungsmittelchemiker auf ihrer vierten Jahresversammlung in Dresden den Beschluß an, daß Kakaopulver mindestens 25% Fett enthalten müsse, und daß durch eine Entfettung bis herab zu 15% eine Verminderung des Nährwerts eintrete. Letzteres wird von F. Schmidt<sup>184</sup>) und besonders lebhaft von der in Betracht kommenden Fabrik (Reichardt-Wandsbeck) bestritten. — Das spez. Gew. der Kakaobutter ist nach M. Rakusin<sup>185</sup>) 0,970, nicht 0,945—0,946, wie Hager angibt. — F. Strube<sup>186</sup>) konstatiert, daß beim langsamen Erkalten größerer Blöcke von Kakaobutter zuweilen eine Entmischung eintritt.

Die Jodzahl des Olivenöls schwankt nach K. Farnsteiner<sup>4</sup>) zwischen 79,5 und 88, doch wurden auch schon bei notorisch reinen Ölen Jodzahlen bis 94 beobachtet. — Wie Sulfuröle in Preßölen nachzuweisen sind, zeigt G. Halphen<sup>187</sup>). Die ersteren enthalten aus dem Extraktionsmittel (CS<sub>2</sub>) stammende Schwefelverbindungen, welche unlösliche Silber-, aber lösliche Kupfersalze liefern.

Über die Fabrikation des Baumwollsamensöls und die Untersuchungsmethoden für Saat und Rohöl wurde ausführlich berichtet<sup>188</sup>).

Afrikanische Sesamöle zeigen nach Sprinkmeyer und Wagner<sup>77</sup>) höhere Jod- und Refraktionszahlen als indische und levantische.

Nußöl wird in Frankreich vielfach als Speiseöl verwendet und teilweise sogar dem Olivenöl vorgezogen. Zur Prüfung auf Reinheit verseift Bellier<sup>189</sup>) 1 cm mit 5 cm alkoholischer Kalilauge (16%), läßt 1/2 Stunde stehen, neutralisiert mit Essigsäure (25%) und kühlt auf 17—19° ab. Nußöl gibt erst nach längerer Zeit einen Niederschlag, alle anderen Öle sofort. — G. Halphen<sup>190</sup>) weist Leinöl im Nußöl mittels der Hexabromidprobe nach. Zur ätherischen Lösung des Öls fügt man eine Lösung von Br in CCl<sub>4</sub>. Bei Gegen-

wart von Leinöl entsteht sofort ein Niederschlag, bei reinem Nußöl frühestens in 7 Minuten.

Als ein wertvolles Speiseöl, das fast vollständig resorbiert wird, ist nach den Untersuchungen von Korentschewski und Zimmermann<sup>191</sup>) das chinesische Bohnenöl<sup>192</sup>) zu betrachten. Die russischen Soldaten gewöhnten sich rasch daran. — Eine eingehende Studie über das Bucheckernöl publizierte G. Halphen<sup>192</sup>) — P. Fahlberg<sup>193</sup>) empfiehlt das fette Senföl sowohl für Speisezwecke, wie auch als Ersatz für Rüböl und Olivenöl in pharmazeutischen Präparaten und Schmiermitteln. — Im Rüböl lassen sich nach Tomarchio<sup>194</sup>) Verfälschungen mit Traubenkernöl durch die Acetylzahl nachweisen. Sie beträgt beim rohen Rüböl 6—7, bei dem mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gereinigten etwa 23, beim Traubenkernöl 144. — In der Tat enthalten die ungesättigten Fettsäuren des letzteren, wie Ulzer und Zumpfe<sup>195</sup>) finden, Rizinolsäure, doch bestehen sie zum größeren Teil aus Linolsäure. — In Amerika soll die Fabrikation von Reisöl in großem Maßstabe aufgenommen werden<sup>196</sup>). Wegen seines hohen Gehaltes an freien Fettsäuren kommt es aber nur für die Kerzen- und Seifenindustrie in Betracht<sup>195</sup>). — Zum Nachweis von Baumwollsamensöl im Rizinöl kann nach C. H. Lythgoe<sup>197</sup>) die optische Aktivität des letzteren dienen. Die Ablenkung beträgt im 200 mm-Rohr + 23,4 bis + 26,1°.

Nach Thomson und Dunlop<sup>58</sup>) ist der Nachweis anderer Lebertrane im Dorschlebertran weder auf chemischem, noch auf physikalischem Wege möglich. Auch der Nachweis von Robben-, Walfisch-, Haitran usw. ist schwierig bzw. unmöglich. Nur der Braunsfischtran (porpoise oil) kann wegen seiner niedrigen Jodzahl (88,3) in Mengen über 5% gefunden werden. Als Maximum für den Gehalt an Unverseifbarem wurden beim Dorschlebertran 1,38, beim Seehunds- tran 8,40, beim Haifischtran 15,28% gefunden. Interessant ist ferner noch die Beobachtung, daß das beim Stehen eines Dorschlebertrane in der Kälte abgeschiedene Stearin nahezu dieselbe Jod- und Refraktionszahl zeigte wie der unveränderte Tran, ein Beweis dafür, daß die Trane feste ungesättigte Fettsäuren enthalten. — Auch A. Turnbull<sup>198</sup>) arbeitete über den Dorschlebertran und seine Verfälschungsmittel. Außer Harzöl und Mineralöl kommt hauptsächlich Menhadentran (von einem dem Häring ähnlichen, an den Küsten Nordamerikas vorkommenden F'isch) in Betracht. Seine Konstanten weichen von denen des Dorschlebertrane nur wenig ab, nur die Maumenézahl ist beträchtlich höher. (*Da sie aber mit dem Oxydationsgrad steigt, so dürfte sie auch kein sicheres Unterscheidungsmerkmal abgeben.* D. Ref.) — Moreau und Biatrix<sup>199</sup>) finden, daß der

<sup>181</sup>) Chem.-Ztg. **29**, 164 (1905).

<sup>182</sup>) Chem. Revue **12**, 285 (1905).

<sup>183</sup>) Z. Unters. Nahr. -u. Genußm. **10**, 41 (1905).

<sup>184</sup>) Z. öff. Chem. **11**, 291 (1905).

<sup>185</sup>) Chem.-Ztg. **29**, 139 (1905).

<sup>186</sup>) Z. öff. Chem. **11**, 216 (1905).

<sup>187</sup>) Ref. Chem. Revue **12**, 245 (1905).

<sup>188</sup>) Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 418 (1905).

<sup>189</sup>) Chem. Centralbl. 1905, I, 965.

<sup>190</sup>) Chem. Centralbl. 1905, II, 81.

<sup>191</sup>) Chem.-Ztg. **29**, 777 (1905).

<sup>192</sup>) Chem. Revue **12**, 11 (1905).

<sup>193</sup>) Chem. Centralbl. 1905, I, 1478.

<sup>194</sup>) Ref. Chem.-Ztg. **29**, 715 (1905).

<sup>195</sup>) Ref. diese Z. **18**, 1983 (1905).

<sup>196</sup>) Diese Z. **18**, 1239 (1905).

<sup>197</sup>) Ref. Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 802 (1905).

<sup>198</sup>) Collegium 1905, 175.

<sup>199</sup>) Chem. Centralbl. 1905, II, 1818.

Jodgehalt eines Lebertrans nicht geändert wird, wenn man letzteren durch Abkühlung von einem Teil der festen Glyceride befreit. — G. Fendler<sup>200)</sup> hat den Pottwaltran eingehend untersucht. Die gefundenen Konstanten weichen teilweise stark von früheren Angaben ab. Die flüssigen Fettsäuren lassen sich durch fraktionierende Vakuumdestillation (20 mm) nicht in gut charakterisierte Individuen zerlegen. (*Dasselbe habe ich für andere Trane konstatiert!*<sup>201)</sup> D. Ref.) Die Hofstädtersche Phytetölsäure ( $C_{16}H_{30}O_2$ , Schmelzpunkt 30°) kommt wahrscheinlich nicht darin vor. Dagegen enthält der Pottwaltran, entgegen früheren Angaben, Glycerin (1,32%).

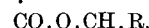
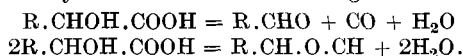
### Fettsynthese.

A. Grün<sup>202)</sup> fand, daß das Glycerin bei der Veresterung mit  $H_2SO_4$  (98,3%) stets das symmetrische Diglycerid,  $C_3H_5(OSO_3H)(OH)(OSO_3H)$ , liefert. Läßt man auf dieses hochmolekulare Fettsäuren in  $H_2SO_4$ -Lösung einwirken, so entstehen bei verhältnismäßig niedriger Temperatur in guter Ausbeute die entsprechenden symmetrischen Diglyceride, z. B. Dipalmitin, Schmelzpunkt 70°. Distearin, Schmelzpunkt 76°, Diarachin, Schmelzpunkt 75°. Nur das Distearin zeigt in unscharfer Weise einen doppelten Schmelzpunkt, in dem es bei 58° stark sintert. Verwendet man anstatt Glycerin  $\alpha$ -Chlorhydrin, so lassen sich auch unsymmetrische Diglyceride und aus diesen Triglyceride darstellen. — Nach Frank und Ritter<sup>203)</sup> ist eine Synthese von Neutralfett durch überlebende Dünndarmschleimhaut bis jetzt nicht bewiesen. Die dabei beobachtete Spaltung der Seifen findet wahrscheinlich durch  $CO_2$  statt. — S. Gogitidse<sup>204)</sup> findet durch Fütterungsversuche mit Seifen, daß die Milchdrüsen auch fähig sind, Fett aus seinen Komponenten aufzubauen. Dagegen geht Walrat nicht in die Milch über. Auch das Fett der Ammenmilch wurde schon durch geringe Darreichungen von Lein- und Hanföl wesentlich geändert (vgl. Engel<sup>80)</sup>). — In Fortsetzung früherer Versuche<sup>205)</sup> kommen Morgen, Beger und Fingerling<sup>205)</sup> zu dem Resultat, daß von den Futterbestandteilen weder das Protein, noch die Kohlehydrate, sondern lediglich das Fett einen spezifischen Einfluß auf die Beschaffenheit des Milchfettes ausübt. — Nach Knöpfelmacher und Lehnendorff<sup>206)</sup> zeigt das Hautfett von Kindern, welche ganz oder teilweise mit Frauenmilch ernährt wurden, eine höhere Jodzahl als dasjenige von „Kuhmilchkindern“. — Subkutane Injektionen von fettem Öl sind, wie Henderson und Crofutt<sup>207)</sup> feststellten, praktisch ohne Nährwert. Eine Umwandlung in Fettgewebe findet nicht statt, im Blut, in der Milch und in der Lymphe läßt sich das Fett

nicht nachweisen. — A. Perrier<sup>208)</sup> findet, daß die Fette, welche beim Wachstum mikroskopischer Pilze, wie *Penicillium glaucum* usw., entstehen, bis zu 30% der Trockensubstanz betragen. Wenn es an Nahrungsstoffen zu fehlen beginnt, wird die Menge kleiner. Die Fette sind somit als Reservestoffe zu betrachten, sie entstehen als Produkte einer komplexen Synthese unter Beteiligung der Eiweißkörper.

### Theoretisches.

Nach Versuchen von K. Moeckel<sup>209)</sup> betrug das Gesamtfett eines fetten Hundes 26% des Körpergewichts und verteilte sich auf die einzelnen Körperteile folgendermaßen: Fell 18, Unterhaut 30,1, Muskeln 29,9, Eingeweide 13,2, Leber 1,1, Knochen 7,2, Gehirn 0,4%. — G. Ponzio<sup>210)</sup> hat, analog wie die 2,3-Ölsäure aus Stearinsäure<sup>20)</sup>, nunmehr auch die 2,3-Hypogäasäure aus Palmitinsäure dargestellt: Schmelzpunkt 49°, Erstarrungspunkt 45°. — H. R. Le Sueur<sup>211)</sup> nennt die 2,3-Ölsäure Ponzios<sup>20)</sup>, die er auf demselben Wege (Einwirkung von alkoholischem KOH auf  $\alpha$ -Bromstearinsäure) erhielt,  $\Delta^a$ -Ölsäure und gibt den Schmelzpunkt 58–59° (Ponzio 59°) an. Auch er kommt zu dem Schluß, daß die von Saytzeff für die Isoölsäure aufgestellte Formel,  $CH_3.CH_2(14).CH:CH.CO_2H$ , nicht richtig sein kann, und daß der gewöhnlichen Ölsäure sicher die zentrale Formel,  $CH_3.(CH_2)_7.CH:CH.(CH_2)_7.CO_2H$ , zukommt. — Zu demselben Resultat kommen Molinari und Soncini<sup>99)</sup>, welche Ölsäure in essigsaurer Lösung mit Ozon behandelten und ein Ozonid,  $C_{18}H_{34}O_6$ , in Gestalt eines farblosen dicken Öls erhielten, das beim Erhitzen im Vakuum oder in alkalischer Lösung in  $n$ -Caprylsäure,  $C_8H_{16}O_2$ , und eine Ketosäure,  $C_{10}H_{18}O_3$ , zerfällt. — Gallowalski<sup>212)</sup> erhielt bei Behandlung einer Handelsölsäure mit Hg und  $HNO_3$  zwei verschiedene Elaidinsäuren. (*Es ist zwar zu berücksichtigen, daß die künstliche Ölsäure in der Regel noch gesättigte Fettsäuren und viel Unverseifbares enthält, trotzdem ist das Vorkommen verschiedener isomerer Säuren  $C_{18}H_{34}O_2$  keineswegs ausgeschlossen.* D. Ref.) — H. R. Le Sueur<sup>213)</sup> hat gefunden, daß  $\alpha$ -Oxymargarinsäure,  $\alpha$ -Oxypalmitinsäure,  $\alpha$ -Oxypentadecylsäure und  $\alpha$ -Oxymyristinsäure sich beim Erhitzen auf 270–275° wie die  $\alpha$ -Oxystearinsäure<sup>20)</sup> verhalten, d. h. es entsteht das Lactid der Oxyssäure und in einer Ausbeute von 35–50%, ein Aldehyd mit einem C-Atom weniger:



Die Reaktion gibt daher eine allgemeine Methode an die Hand zur Überführung der Fettsäuren in die nächst niedri-

<sup>200)</sup> Chem.-Ztg. 29, 555 (1905).

<sup>201)</sup> Chem.-Ztg. 24, 1048 (1900).

<sup>202)</sup> Berl. Berichte 38, 2284 (1905).

<sup>203)</sup> Chem. Centralbl. 1905, II, 1275.

<sup>204)</sup> Chem. Centralbl. 1905, I, 1036.

<sup>205)</sup> Chem. Centralbl. 1905, II, 639.

<sup>206)</sup> Chem. Centralbl. 1905, II, 1109.

<sup>207)</sup> Chem. Centralbl. 1905, II, 1109.

<sup>208)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 140, 1052 (1905).

<sup>209)</sup> Chem. Centralbl. 1905, II, 58.

<sup>210)</sup> Gaz. chim. ital. 35, II, 132 (1905).

<sup>211)</sup> J. chem. soc. 86, 1708 (1904).

<sup>212)</sup> Chem. Centralbl. 1905, I, 804.

<sup>213)</sup> Proc. Chem. Soc. 21, 285 (1905).

gen Homologen. — Camus und Pagniez<sup>214)</sup> konstatierten, daß die Fettsäuren des Baumwollsaamen- und Leinöls in den Lungen von Kaninchen und Hunden ähnliche Zerstörungen hervorbringen wie die Tuberkulose. Sie vermuten daher, daß die in den Tuberkelbazillen enthaltenen Fettsäuren eine wichtige Rolle spielen.

#### Technisches.

Es war schon lange bekannt, daß Beton durch längere Einwirkung von Ölen leidet. In Amerika wurden nun Versuche hierüber angestellt<sup>215)</sup>, welche ergaben, daß tierische Fette und Öle am ungünstigsten wirken (*wahrscheinlich infolge ihres hohen Gehaltes an freien Fettsäuren. D. Ref.*), ihnen folgen die schwach trocknenden pflanzlichen Öle, und am wenigsten schaden stark trocknende Öle, wie z. B. Leinöl, weil sie infolge Oxydation eine Schutzschicht bilden.

Größere Abhandlungen technologischen Inhalts sind erschienen über die Gewinnung des Baumwollsaamenöls<sup>188)</sup>, des Kokosfettes<sup>216)</sup>, des Knochenfettes<sup>217)</sup>, des Menhaden-trans<sup>218)</sup>. Auch mit der technischen Verwendung des Tetrachlorkohlenstoffs, für den sich der abgekürzte Namen „Tetra“ einzubürgern scheint, als Extraktionsmittel beschäftigten sich eine Reihe von Artikeln<sup>219)</sup>, die sich teils dafür, teils dagegen, teils abwartend aussprechen.

Um zu vermeiden, daß Speiseöle im Laufe der Zeit sich trüben, sollen sie nach G. Benz<sup>220)</sup> einige Tage einer Temperatur von  $-4^{\circ}$  ausgesetzt werden. Die hierbei ausgeschiedenen Stoffe (Schleim und Eiweißkörper neben etwas Stearin) lösen sich in der Wärme nur teilweise wieder auf. — C. Niegemann<sup>221)</sup> hält sein Verfahren<sup>104)</sup> für besser. — Die Verwendung von Fullererde (aus Florida) zum Desodorisieren, Bleichen und Klären von Fetten nimmt andauernd zu, in vielen Fällen wurde die teure Knochenkohle vollständig verdrängt. — Ein interessantes Verfahren zum Neutralisieren der Speiseöle beschreibt P. H. Klein<sup>222)</sup>. Man bestimmt die freien Fettsäuren, löst die berechnete Menge Alkali in möglichst starkem Alkohol und behandelt das Öl in einem besonderen Apparat mit dieser Lösung. Die hierbei gebildete alkoholische Seifenlösung ist leichter als das Öl und steigt daher an die Oberfläche. Nach der Trennung wird das Öl noch 1–2 mal mit absolutem Alkohol gewaschen, dann zur Entfernung der Alkoholreste auf  $90^{\circ}$  erwärmt. Der Alkohol wird wieder gewonnen, die Seife entweder als solche verwendet oder die Fettsäuren daraus abgeschieden.

O. Rosauer<sup>223)</sup> beschreibt eingehend, wie die Schwefelsäurebehandlung der Fette und Fettsäuren vorzunehmen ist, um eine möglichst hohe Stearinausbeute zu erzielen. — Die elektrolytische Reduktion der Ölsäure zu Stearinsäure hat nach Versuchen von J. Petersen<sup>224)</sup> keine Aussicht auf praktische Anwendung.

B. M. Margosches<sup>225)</sup> weist auf die vorzüglichen Eigenschaften des Wollfettes als Dichtungsmaterial hin. — Nach Fr. Schreiber<sup>226)</sup> setzt man Dampfzylinderölen zweckmäßig 4% Rüböl zu. Konsistente Fette sollten nicht über 10% Kalkseife enthalten, weil letztere die Lagerteile angreift. — Ein sehr geschätztes Schmiermittel ist das Rinderklauenöl. Da aber sein Preis andauernd steigt (*wegen großen Verbrauchs in der Chromgerberei. D. Ref.*), so schlägt ein Ungenannter<sup>227)</sup> als Ersatz den Hauttalg des Rindes vor und teilt mit, wie derselbe zu raffinieren, sowie von Stearin und freien Fettsäuren zu befreien ist. — Als Spinnöl (Spicköl) empfiehlt Jenckel<sup>228)</sup> an Stelle des zuweilen verharzenden Oleins Palmkernölfettsäuren oder sogenanntes Blacköl (Extraktöl, vgl. die Berichte für 1902 und 1903). Die sogenannten „wasserlöslichen Öle“ sind nicht zu empfehlen, weil bei höherer Temperatur der Alkohol verdunstet, und dadurch die Emulgierung erschwert wird. — Nach P. Pollatschek<sup>229)</sup> werden für obigen Zweck heute vielfach sulfurierte Öle (Baumwollsaamenöl, Rizinusöl usw.) verwendet. Dabei darf die Menge der verwendeten  $H_2SO_4$  nicht zu hoch sein, weil die Öle sonst klebrig werden.

Bei der Glyceringewinnung aus Seifenunterlaugen wollen Barbet und Rivière<sup>230)</sup> die Verunreinigungen durch Kieselsäure (und Alkohol), W. E. Garrigues<sup>231)</sup> durch  $Al_2(SO_4)_3$  und  $BaCl_2$  fällen. E. Barbet<sup>232)</sup> beschreibt ein Verfahren, bei welchem der größte Teil der Salze durch Eindampfen und Kristallisieren beseitigt wird. Die verbleibende dicke Lösung wird mit überschüssigem Kalk gemischt und mit Alkohol extrahiert.

In Klasse 23 wurden im Jahre 1904 167 Patente angemeldet, 35 erteilt (gegen 162 bzw. 42 im Vorjahr). Nach Versuchen von G. Fendler<sup>233)</sup> enthält das Fucol<sup>20)</sup> allerdings Spuren von J, es ist aber bei weitem nicht so emulsionsfähig wie Lebertran und unterscheidet sich überhaupt kaum von Sesamöl. — A. Sachs<sup>234)</sup> will flüssige  $CO_2$  zur Extraktion von Fetten, Ölen und Harzen benutzen. — Bergmann und Berliner<sup>235)</sup> entfernen das Benzin aus entfetteten Knochen

<sup>214)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **141**, 737 (1905).

<sup>215)</sup> Ref. Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 701, (1905).

<sup>216)</sup> Chem. Centralbl. 1905, II, 1645; Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 899 (1905).

<sup>217)</sup> Chem. Revue **12**, 35, 214 (1905).

<sup>218)</sup> Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 340 (1905).

<sup>219)</sup> Chem.-Ztg. **29**, 758, 794, 827, 1211 (1905). Chem. Revue **12**, 100, 132, 236, 299; Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 799 (1905).

<sup>220)</sup> Diese Z. **18**, 575, 1145 (1905).

<sup>221)</sup> Chem.-Ztg. **29**, 465 (1905).

<sup>222)</sup> Rep. Chem.-Ztg. **29**, 353 (1905).

<sup>223)</sup> Ref. diese Z. **18**, 1984 (1905).

<sup>224)</sup> Z. f. Elektrochem. **11**, 549 (1905).

<sup>225)</sup> Chem. Revue **12**, 77 (1905).

<sup>226)</sup> Diese Z. **18**, 728, 733 (1905).

<sup>227)</sup> Ref. Chem. Revue **12**, 142 (1905).

<sup>228)</sup> Lpz. Färber-Ztg. **54**, 353 (1905).

<sup>229)</sup> Chem. Revue **12**, 48 (1905).

<sup>230)</sup> Ref. Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 179 (1905).

<sup>231)</sup> Rep. Chem.-Ztg. **29**, 362 (1905).

<sup>232)</sup> Ref. Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 383 (1905).

<sup>233)</sup> Apoth.-Ztg. **20**, 153 (1905).

<sup>234)</sup> D. R. P. 163 057.

<sup>235)</sup> D. R. P. 165 235.

anstatt durch Wasserdampf durch kaltes Wasser. — G. Sandberg<sup>236)</sup> hat auf sein Verfahren zur Herstellung eines geruchlosen talgartigen Produkts aus Tranen (vgl. den Bericht für 1903) ein Patent erhalten. Nach O. Beyer<sup>237)</sup> ist das Produkt ziemlich teuer und nur für die Seifenfabrikation, aber nicht für die Stearinfabrikation verwendbar. — Die Amide höherer Fettsäuren (Patent Liebreich<sup>20)</sup>, z. B. Stearamid vom Schmelzpunkt 109°) sind, wie A. Müller-Jacobs<sup>238)</sup> mitteilt, zur Papierleimung besser als Harzseifen geeignet. — C. Dreyman<sup>239)</sup> will Fettsäuren dadurch reinigen, daß er sie durch Erhitzen mit Methylalkohol und HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in die Methylester überführt, letztere im Vakuum destilliert und schließlich im Autoklaven unter Wiedergewinnung des Alkohols wieder spaltet. — Nach J. Lifschütz<sup>240)</sup> zerfällt das Wollfett beim Stehen seiner Benzinlösung mit Knochenkohle in zwei Anteile. Der von der Kohle zurückgehaltene Anteil läßt sich ihr durch Äther oder Alkohol wieder entziehen. Er absorbiert Wasser viel leichter als der im Benzin verbleibende Anteil. — Fr. Käppel<sup>241)</sup> hat die Fettgewinnung aus Fäkalien usw. in der Art modifiziert, daß er die Fette zunächst durch Behandlung mit Alkalien in Seifen überführt, letztere mit Wasser auszieht und durch Säuren spaltet.

## p-Phenylendiamin als Kosmetikum und „Eugatol“ als sein Ersatz.

(Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium für angewandte Chemie in Halle a. S.)

Von ERNST ERDMANN.

(Eingeg. d. 3./5. 1906.)

Wiederholt habe ich in dieser Zeitschrift über die Ursolfärberei berichtet<sup>1)</sup>, ein Verfahren zum Färben von Pelzwerk, welches erhebliche wirtschaftliche Bedeutung gewonnen hat.

Ich nahm Anlaß, bei dieser Gelegenheit auch die Frage des Färbens von lebendem Menschenhaar zu streifen und vor der Verwendung des p-Phenylendiamins als Kosmetikum mehrfach zu warnen, da jene Base innerlich zu stark toxisch wirkt und äußerlich angewendet die Eigenschaft hat, leicht Entzündungen und Ekzeme auf der Haut hervorzurufen. Diese letztere Eigenschaft wurde von mir und E. Vahlen auf die Bildung von Chinondimin, einer aus dem p-Phenylendiamin durch Oxydation entstehenden Substanz von exoribitanten starken lokalen Reizwirkungen zurückgeführt<sup>2)</sup>.

<sup>236)</sup> D. R. P. 162 638.

<sup>237)</sup> Seifenfabrikant 25, 1243 (1905).

<sup>238)</sup> Diese Z. 18, 1141 (1905).

<sup>239)</sup> D. R. P. 164 154.

<sup>240)</sup> D. R. P. 163 254.

<sup>241)</sup> D. R. P. 159 170.

<sup>1)</sup> Diese Z. 8, 427 (1895); 18, 1377 (1905).

<sup>2)</sup> E. Erdmann und E. Vahlen, Über die Wirkungen des p-Phenylendiamins und Chinondimins, Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmak. 53, 401 (1905).

Es ist nun neuerdings, durch Bundesratsbeschuß vom 1./2. 1906, das p-Phenylendiamin in das Verzeichnis der Gifte, Abteilung 3, aufgenommen worden. Dies hat die Wirkung, daß in Deutschland alle im Handverkauf abgegebenen Gefäße, welche p-Phenylendiaminlösungen enthalten, künftig mit der Aufschrift „Gift“ (in roter Schrift auf weißem Grunde), sowie mit der Angabe des Inhalts unter Anwendung des im Giftverzeichnis enthaltenen Namens versehen werden müssen.

Der deutsche Apotheker oder Drogist wird sich also, wenn er ein Haarfärbemittel führt, dessen Zusammensetzung ihm unbekannt ist, die Gewißheit zu verschaffen haben, daß es nicht p-Phenylendiamin enthält.

Der chemische Nachweis dieser Base ist nicht schwierig; da sich indessen in der Literatur Fälle finden, in denen bei der Analyse von Haarfärbemitteln — selbst seitens eines Staatslaboratoriums — Verwechslung des p-Phenylendiamins mit anderen Basen stattgefunden hat, so will ich bei dieser Gelegenheit das Verfahren mitteilen, welches ich bei den mir häufig zur Untersuchung zugehenden Haarfärbemitteln zur Prüfung auf p-Phenylendiamin anwende.

Der Nachweis erfolgt bei Anwesenheit von unzersetzter<sup>3)</sup> Base leicht und sicher durch Ausschütteln der filtrierten alkalischen Lösung mit Äther, Abheben der ätherischen Lösung im Scheidetrichter, Verdunsten des Äthers auf dem Wasserbade und Schmelzpunktsbestimmung des eventuell durch Sublimation gereinigten Rückstandes. Reines p-Phenylendiamin schmilzt bei 140°.

Der Rückstand kann durch folgende Reaktionen weiter geprüft und mit p-Phenylendiamin identifiziert werden: In wenig verdünnter Salzsäure gelöst soll er mit Chlorkalklösung einen weißen Niederschlag von Chinondichlordimin geben (sehr empfindliche Reaktion!); löst man ein wenig des Rückstandes in Wasser, fügt eine Spur Anilinchlorhydrat und dann Eisenchloridlösung hinzu, so muß eine intensive blaugrüne Färbung (Indaminfärbung) auftreten<sup>4)</sup>.

Auch die rote Färbung, welche Fichtenholz oder holzschliffhaltiges Papier mit einer wässrigen Lösung von p-Phenylendiamin oder p-Phenylendiaminsalz liefert, kann als empfindliche Reaktion auf diese dienen (Ligninreaktion<sup>5)</sup>). Nur ist diese Reaktion für sich allein nicht ausschlaggebend, da bekanntlich viele aromatische Basen mit Lignin intensive Färbungen geben.

Die zum Zweck des Haarfärbens im Handel befindlichen p-Phenylendiaminlösungen enthalten gewöhnlich 1—2% der Base. Von einer solchen Lö-

<sup>3)</sup> In luftdicht verschlossenen Gefäßen halten sich p-Phenylendiaminlösungen, besonders wenn sie — wie üblich — mit etwas schwefligsaurem Natrium versetzt sind, unverändert. Luftzutritt oxydiert die Lösung allmählich unter Abscheidung von Niederschlag.

<sup>4)</sup> Ohne Zusatz von Anilinchlorhydrat liefert p-Phenylendiamin mit Eisenchlorid eine unbeständige grüne Farbe, welche leicht in Violett umschlägt.

<sup>5)</sup> H. Blau, Z. d. allg. österr. Apothekervereins 44, 11 (1906); zu den sonstigen Ausführungen Blaus vgl. meine Erwiderung in derselben Zeitschrift 44 (1906).