

Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1907.

Von Dr. W. FAHRION.

(Eingeg. d. 24.3. 1908.)

Das Merkmal des vergangenen Jahres war ein ganz beträchtliches Anschwellen der Literatur. Trotzdem die Neuerscheinungen keineswegs lauter Meisterwerke sind, ist die obige Tatsache immerhin erfreulich, weil sie ein vermehrtes Interesse für die Jahrzehntelang vernachlässigte Fettchemie beweist.

Folgende Werke wurden vom Ref. bereits in dieser Zeitschrift besprochen: Karl Braun, Die Fette und Öle, sowie die Seifen- und Kerzenfabrikation und die Harze, Lacke, Firmissen mit ihren wichtigsten Hilfsstoffen¹⁾. F. A. Roßmäbler, Chemie der gesamten Ölindustrie²⁾. L. E. Andes, Cocosbutter und andere Kunstspeisefette³⁾. B. Lach, Gewinnung und Verarbeitung des Glycerins⁴⁾. C. Stiepel, Die Grundzüge der allgemeinen Chemie und die Technik der Untersuchung der Rohmaterialien und der Betriebskontrolle in der Seifenindustrie⁵⁾. Ernst Eger, Die Seifenindustrie⁶⁾.

A. Jolles hat seinen Vortrag: Die Fette vom physiologisch-chemischen Standpunkte⁷⁾ auch als Broschüre erscheinen lassen. Sie wurde von anderer Seite besprochen⁸⁾, unangenehm auffallen muß die Schreibweise „Chevreuil“. Das französische Werkchen von François Merklen⁷⁾ über die Kernseifen, ihre Zusammensetzung und Fabrikation vom Standpunkte der physikalischen Chemie wurde von Franz Goldschmidt⁹⁾ ins Deutsche übersetzt. In der neuen Auflage von Posts chemisch-technischer Analyse¹⁰⁾ wurde vom Ref. das Kapitel: Fette, fette Öle, Glycerin, Kerzen, Seifen bearbeitet.

Fetteextraktion, Fettbestimmung.

Einen einfachen Extraktionsapparat empfiehlt G. S. Fraps¹¹⁾. J. Marshall¹²⁾ weist auf eine mögliche Fehlerquelle bei der Anwendung von Petroläther als Extraktionsmittel hin. 200 ccm eines amerikanischen Petroläthers vom Kp. 20—50° ergaben bei 30tägiger Einwirkung von Luft und Licht 7 mg eines gelben unlöslichen, wachsartigen Rückstandes. Sogar reinster Äther lieferte unter denselben Bedingungen einen geringen Rückstand. (Obige Fehlerquelle dürfte für die Praxis nicht in Betracht kommen. D. Ref.) F. Vollrath¹³⁾ empfiehlt den Tetrachlorkohlenstoff.

1) Diese Z. 21, 954 (1908).

2) Diese Z. 21, 184 (1908).

3) Die Z. 20, 2267 (1907).

4) Diese Z. 21, 618 (1908).

5) Diese Z. 20, 2154 (1907).

6) Dasselbst.

7) Vgl. den Bericht für 1906, diese Z. 20, 817.

8) Diese Z. 20, 2059 (1907).

9) Diese Z. 21, 1210 (1908).

10) Herausgegeben von B. Neumann, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

11) Am. Chem. J. 37, 85.

12) Chem. Zentralbl. 1907, II, 838.

13) Chem.-Ztg. 31, 398; diese Z. 20, 1990.

kohlenstoff zur Fettbestimmung, speziell in Ölküchen. Zwischen Soxhlet und Kühler schaltet er einen Wasserfang ein. Auch zur Extraktion des Fettes aus Futtermitteln ist nach C. Montanari¹⁴⁾ der Tetrachlorkohlenstoff geeignet. Stark schäumende Flüssigkeiten lassen sich, wie R. Fantozzi¹⁵⁾ zeigt, destillieren, wenn man auf die Oberfläche der siedenden Flüssigkeit einen Strom von Luft oder inertem Gas leitet.

Die Fettbestimmung in der Milch erfreut sich andauernd regen Interesses. A. Schiller hat auf seine Sinacidbutyrometrie⁷⁾ eine Reihe von Patenten erhalten¹⁶⁾. Die dreibasisch-phosphorsauren Salze ersetzt er durch alkalisch-weinsaure Salze, denen noch indifferente Salze, z. B. Chlornatrium, zugefügt werden. Die erhaltenen Resultate stimmen aber nach O. Bialon¹⁷⁾ nicht immer gut überein. Die Gerbersche Salzmethode⁷⁾ in ihrer Anwendung zur Fettbestimmung in Milch, Rahm, Butter, Margarine hat Wendl¹⁸⁾ genau beschrieben. Nach K. Janoß¹⁹⁾ ist sie dem ursprünglichen, acid-butyrometrischen Verfahren gleichwertig, nur bei Buttermilch gibt sie etwas zu niedrige Resultate. R. Funcke & Co.²⁰⁾ behaupten, daß das Alkali schädlich wirkt, indem es gewisse Milchbestandteile angreift. Sie wollen diesem Übelstand durch Zusatz von Borsäure abhelfen, außerdem verwenden sie besondere Flachbutyrometer. H. Timpe²¹⁾ schüttelt die Milch zuerst mit Schwefelsäure, dann mit Wasser, dann mit Äther und ermittelt ihren Fettgehalt aus dem spez. Gew. des Ätherauszugs. Seine Annahme, daß Äther aus 25%iger Schwefelsäure kein Wasser aufnimmt, ist aber nach C. Frerichs²²⁾ falsch. Bäier und Neumann²³⁾ finden zur Fettbestimmung in Milch und Sahne die Methode Wollny sehr geeignet. 20 ccm Milch werden mit 3 Tropfen Eisessig versetzt, mit 4 ccm Äther geschüttelt, 1 ccm Kupferkalilauge zugesetzt und die ätherische Lösung refraktometrisch geprüft. Rahm wird mit Magermilch von bekanntem Fettgehalt verdünnt und, wie Milch behandelt. Bei derart verd. Rahm liefert nach Klein und Janoß²⁴⁾ auch die Gerbersche Methode richtige Resultate, die Methode Gottlieb-Röse auch bei unverdünntem. Berberich und Burr²⁵⁾ verdünnen den Rahm mit Wasser und ziehen die Methode Gottlieb-Röse allen anderen vor. Auch bei der Fettbestimmung in kondensierter Milch gibt sie, wie Hals und Klykken²⁶⁾ konsta-

14) Chem. Zentralbl. 1907, II, 1120.

15) Diese Z. 20, 1233 (1907).

16) D. R. P. 179 822, 184 639, 184 822, 187 809, 187 810; vgl. diese Z. 20, 802, 1988, 1989.

17) Milchw. Zentralbl. 3, 118.

18) Milch-Ztg. 36, 410.

19) Milchw. Zentralbl. 3, 185.

20) D. R. P. 181 051; vgl. diese Z. 20, 1622 (1907).

21) Chem.-Ztg. 31, 1107.

22) Chem.-Ztg. 31, 1245.

23) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 13, 369; diese Z. 20, 1620 (1907).

24) Milchw. Zentralbl. 3, 1.

25) Chem.-Ztg. 31, 813.

26) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 13, 338; diese Z. 20, 1620 (1907).

tierten, gute Resultate. Eine neue Modifikation des dabei verwendeten Apparats empfiehlt J. A. d'Orjajen²⁷). A. Scala²⁸) findet, daß beim Erhitzen von Käse mit Schwefelsäure Fettverluste eintreten. Er vermutet, daß diese bei der Gerberschen Methode durch eine Bildung von Amylen ausgeglichen werden.

Tschaplowitz²⁹) bestimmt das Fett im Kakao, indem er das Pulver in einem Kolben mit graduiertem Hals mit Alkohol kocht, Äther zufügt, wieder erwärmt, mit Äther auffüllt und einen aliquoten Teil der Fettlösung filtriert und ein dampft. (Den Fettgehalt auf 4 Dezimalen anzugeben, geht aber entschieden zu weit. D. Ref.)

Nachweis und Bestimmung von Nichtfetten.

Die geringsten Spuren von Wasser kann man nach W. Biltz³⁰) durch Kaliumbleijodid nachweisen, welches für sich farblos ist, aber mit Wasser gelbes Bleijodid abscheidet. Das Reagens wird zweckmäßig in Acetonlösung angewendet. Zur Wasserbestimmung in der Butter erhitzt A. E. Gray³¹) letztere mit einem Gemisch von Amylacetat und Amylvalerianat und treibt das Wasser in eine graduierte, von außen gekühlte Glasküvette. Zu demselben Zweck erhitzt G. E. Patrick³²) die Butter in Aluminiumgefäßen durch Dampf unter gleichzeitiger Rotation. (Ungeleich einfacher kommt man, nach einem Vorschlag des Ref. 7), mit einem Platinriegel und einem kleinen Glasstab zum Ziel). A. Trillat³³) empfiehlt, 20 g Butter in flacher Schale 5 Tage im Vakuum stehen zu lassen, oder im graduierten Zylinder mit Tetrachlorkohlenstoff zu schütteln und das Volumen des Wassers abzulesen. Geringe Mengen von Wasser im Schweinefett bestimmt E. Polenske³⁴) dadurch, daß er das klar geschmolzene Fett sich abkühlen läßt, und beobachtet, bei welcher Temperatur eine Trübung eintritt. Diese Temperatur liegt um so höher, je höher der Wassergehalt ist, z. B. beträgt sie bei 0,45% Wasser 95,5°, bei 0,15% 40,5°. 0,3% sollen als Maximum zulässig sein.

H. C. Frey³⁵) weist schweflige Säure in Leinöl und anderen Ölen in der Weise nach, daß er daß Öl erhitzt und die Dämpfe mit Jodkaliumstärkelpapier prüft.

Ein Eisengehalt der Ölsäure läßt sich nach Gun und Harrison³⁶) beim Schütteln mit Adrenalin erkennen, es entsteht eine grünlichbraune Färbung. Zur Entfernung des Eisens schüttelt man die Ölsäure mit einer wässe-

rigen, verdünnten, salzsauren Lösung von Ferrocyankalium.

W. Arnold³⁷) empfiehlt zum Nachweis geringer Mengen von Azoarbstoffen alkoholische Salzsäure (1 ccm konz. HCl, 99 ccm 95%iger Alkohol). 2 ccm Säure werden mit 5 ccm Fett über freier Flamme erwärmt, beim Durchmischen löst sich der Farbstoff mit roter Farbe im Alkohol, welcher sich an der Oberfläche ansammelt.

Physikalische Konstanten.

Von einem gewissen Interesse für die Fettanalyse ist eine von Dobrosserdow³⁸) vorgeschlagene, neue Methode der Schmelzpunktsbestimmung. Zur Frage des doppelten Schmelzpunktes äußern sich Grün und Schacht³⁹) folgendermaßen. Gemischte Glyceride existieren in zwei verschiedenen Formen. Die labile Form ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich und zeigt einen niedrigeren Schmelzpunkt als die stabile. Letztere ist schwerer löslich und zeigt einen höheren, bzw. einen doppelten Schmelzpunkt. Die labile Form ist an sich beständig und kann ohne Änderung ihres Schmelzpunktes wiederholt umkristallisiert werden. Sät man aber eine Spur der stabilen in eine Lösung der labilen Form ein, so findet eine allmähliche Umlagerung der letzteren in die erstere statt. Umgekehrt läßt sich die stabile Form nicht in die labile überführen. Nach dem Erstarren zeigen die früher doppeltschmelzenden Glyceride nur mehr einen Schmelzpunkt und zwar teilweise den höheren, teilweise den niedrigeren. Im letzteren Falle tritt aber nach einmaligem Umkristallisieren der doppelte Schmelzpunkt wieder auf. A. Bömer⁴⁰) ist ähnlicher Ansicht wie Guth⁴¹). Die Umwandlung der labilen in die stabile Modifikation findet schon bei Zimmertemperatur allmählich statt, bei sehr langsamem Abkühlen der geschmolzenen Substanz bildet sich direkt die stabile Modifikation. Immer ist der höhere Schmelzpunkt als maßgebend zu betrachten. E. d. Polenske⁴²) empfiehlt zur Unterscheidung tierischer Fette die Differenzzahl, d. h. die Differenz zwischen Schmelz- und Erstarrungspunkt. Die Bestimmungen müssen natürlich mit großer Sorgfalt und in besonderen, genau beschriebenen Apparaten vorgenommen werden. Obige Konstante beträgt beim Rindertalg 12,8—14,7°, Schweinefett 19—21°, Gänsefett 17°, Butterfett 11,8—14,3°. 15% Talg sollen im Schmalz noch nachweisbar sein. Nach C. H. Wright⁴³) kann der Aufschlußkoeffizient von Ölen, Fetten und Wachsen ziemlich genau und gleichmäßig zu 0,0007 angenommen werden. Um daher das bei der Temperatur T ermittelte spez. Gew. auf dasjenige bei 15,5° umzurechnen, hat man die Formel

$$d_{15,5} = d_T \times \frac{0,98915}{1 - 0,0007 T}.$$

²⁷) Chem. Zentralbl. 1907, I, 298.

²⁸) Dasselbst I, 671.

²⁹) Z. anal. Chem. 45, 231; diese Z. 21, 545 (1908).

³⁰) Berl. Berichte 40, 2182.

³¹) Amer. Pat. 858 868.

³²) Amer. Pat. 864 913.

³³) Chem. Zentralbl. 1907, II, 1544.

³⁴) Arb. Kais. Ges.-Amt 25, 505.

³⁵) J. Am. Chem. Soc. 29, 1373.

³⁶) Chem. Zentralbl. 1907, II, 849.

³⁷) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 14, 210.

³⁸) Chem. Zentralbl. 1907, I, 1373.

³⁹) Berl. Berichte 40, 1778.

⁴⁰) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 14, 90.

⁴¹) Vgl. den Bericht für 1903, diese Z. 17, 810.

⁴²) Arb. Kais. Ges.-Amt 26, 444.

⁴³) J. Soc. Chem. Ind. 26, 513.

Eine Methode zur Ermittlung der spezifischen Wärme von Ölen auf elektrischem Wege hat Aufhäuser⁴⁴⁾ angegeben.

Die Angabe von Ludwig und Haupt⁷⁾, daß die Refraktion der nichtflüchtigen Butterfettsäuren innerhalb engerer Grenzen schwankt als diejenige des Butterfetts, wird von R. K. Dons⁴⁵⁾, Sprinkmeyer und Fürstenberg⁴⁶⁾, sowie Th. Sudendorf⁴⁷⁾ bestritten, dagegen von W. Ludwig⁴⁸⁾ aufrecht erhalten. H. Doop Richmon⁴⁹⁾ bemängelt die von Leach und Lythgoe⁵⁰⁾ aufgestellte Korrekturtabelle für das Zeißrefraktometer. Er ersetzt den Faktor 0,000 385 durch 0,000 38.

Als etwas ganz Neues empfehlen Louise und Sauvage⁵¹⁾ die Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur — von den Verff. „Mischungstemperatur“ genannt — mit Aceton als Lösungsmittel, nachdem seither Alkohol und Essigsäure verwendet wurden⁵²⁾.

Interessante Versuche über die Maumé-sche Probe hat E. Richter⁵³⁾ angestellt. Tortelli⁵²⁾ hat die Anfangstemperatur nicht berücksichtigt und das Mengenverhältnis zwischen Öl und Schwefelsäure nicht variiert, um die günstigsten Bedingungen für die maximale Wärmeentwicklung zu finden. Das Optimum liegt beim Oliven-, Rüb- und Erdnußöl bei 30 g Öl + 10 ccm H_2SO_4 (92,5%ig), beim Mohnöl dagegen bei 50 g Öl + 10 ccm H_2SO_4 . Die Behauptung Tortellis, daß jedes Öl auch in Gemischen seine Maumé-sche Zahl beibehält, ist in dieser Allgemeinheit sicher nicht richtig, die gefundenen Werte liegen teilweise über, teilweise unter den berechneten. Eine Fehlerquelle liegt auch darin, daß manche Öle, z. B. Oliven- und Mohnöl, schon beim Mischen eine geringe Temperaturhöhung geben. Der Verf. benutzte zu seinen Versuchen einen besonderen Apparat, bei welchem die Reaktion im geschlossenen Raum stattfindet, um die Nachteile der Schaumbildung zu vermeiden.

Glycerin.

Nach A. C. Langmuir⁵⁴⁾ ist bei sehr unreinen Glycerinen auch die Acetinmethode mit der Abänderung von Lewkowitsch nicht verwendbar. Es empfiehlt sich in diesem Falle, das Glycerin im Vakuum abzudestillieren und die nichtflüchtigen Verunreinigungen zu bestimmen. Henseval und Huwart⁵⁵⁾ haben in einer Reihe von Lebertranen das Glycerin nach der Hennerschen Methode (Oxydation mit

⁴⁴⁾ Chem. Revue **14**, 57; diese Z. **20**, 1344 (1907).

⁴⁵⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **13**, 257.

⁴⁶⁾ Dasselbst **14**, 213.

⁴⁷⁾ Dasselbst **14**, 216.

⁴⁸⁾ Dasselbst **14**, 208.

⁴⁹⁾ Analyst **32**, 44; diese Z. **20**, 1867 (1907).

⁵⁰⁾ Vgl. den Bericht für 1904, diese Z. **18**, 369 (1905).

⁵¹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **145**, 183.

⁵²⁾ Vgl. den Bericht für 1905, diese Z. **19**, 985 (1906).

⁵³⁾ Diese Z. **20**, 1605 (1907).

⁵⁴⁾ Ref. Chem.-Ztg. **31**, 541.

⁵⁵⁾ Chem. Revue **14**, 191.

Chromsäure) bestimmt. Die gefundenen Werte lagen teilweise beträchtlich über den aus der Ätherzahl berechneten. (Daß bei Tranen auch die Methode Benedikt-Ulzer zu hohe Resultate liefert, habe ich schon vor Jahren konstatiert. D. Ref.) Als sehr beständig und auch mit Lösungsmitteln nicht flüchtig hat F. Zetzsche⁵⁶⁾ den Benzoesäureester des Glycerins gefunden und will dies, nach einem früheren Vorschlag von Ditz, zur Glycerinbestimmung in Wein und Bier benutzen.

G. Goldschmidt⁵⁷⁾ findet, daß der Nachweis geringer Arsenmengen mittels Zinnchlorür im Glycerin nicht so empfindlich ist wie sonst, wahrscheinlich infolge Esterbildung. Nach G. F. Berg⁵⁸⁾ enthalten die Handelsglycerine wechselnde Mengen freier und gebundener organischer Säuren. Der mit Wasserdämpfen flüchtige Anteil der freien Säuren besteht aus Buttersäure, der nichtflüchtige wahrscheinlich aus 1,10-Oxystearinsäure. In größerer Menge ist die Buttersäure als Glycerid (Monobutyryl) vorhanden, die Oxystearinsäure als leicht verseifbares Lacton und als schwer verseifbares Lactid. Zur Bestimmung der freien Säuren titriert man nach Verdünnung mit kohlensäurefreiem Wasser, zur Bestimmung der gebundenen erwärmt man eine Viertelstunde mit überschüssigem Alkali und titriert zurück. Die Resultate stimmen unter sich überein, sind aber wegen unvollständiger Verseifung des Lactids zu niedrig.

Wie in Deutschland und Nordamerika das Glycerin aus Unterlaugen gewonnen wird, haben O. Sachs⁵⁹⁾, und J. F. Hinckley⁶⁰⁾ ausführlich beschrieben. Nach C. Claessen⁶¹⁾ entsteht beim Nitrieren von Diglycerin⁷⁾ Tetranitrodiglycerin, $C_6H_{10}N_4O_{13}$, welches sehr schwer erstarrt und daher, dem Nitroglycerin zugesetzt, dessen Gefrierpunkt erniedrigt.

H. Mastbaum⁶²⁾ erwähnt in einem Bericht über die Kolonialausstellung in Marseille das Kutschumöl, welches nach Milliau an Stelle des Glycerins Amibase enthalten soll.

Gesamt fettsäuren, freie Fett-säuren.

B. Margosches⁶³⁾ hat in dankenswerter Weise die gesamte Literatur über das Phenolphthalein zusammengestellt. Seine eigenen Versuche führen zu dem Resultat, daß die Dissoziation allein nicht genügt, um die Tatsache zu erklären, daß eine rotgefärbte, verdünnte wässrige Lauge durch Zusatz von konz. Lauge entfärbt wird, und daß die verschwundene Rotfärbung beim Erwärmen oder Verdünnen mit Wasser wieder auftritt. Dagegen kommt P. Rohland⁶⁴⁾ zu dem

⁵⁶⁾ Ref. diese Z. **20**, 1681 (1907).

⁵⁷⁾ Chem. Zentralbl. 1907, II, 739.

⁵⁸⁾ Dasselbst II, 1733; Augsb. Seifens.-Ztg. **34**, 1060.

⁵⁹⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. **34**, 601.

⁶⁰⁾ J. Soc. Chem. Ind. **26**, 596.

⁶¹⁾ D. R. P. 181 754; diese Z. **20**, 1194.

⁶²⁾ Chem.-Ztg. **31**, 99.

⁶³⁾ Diese Z. **20**, 181 (1907).

⁶⁴⁾ Berl. Berichte **40**, 2172.

Schluß, daß für die Indicatoren Phenolphthalein und Methylorange die Ionentheorie zur Erklärung aller bekannten Erscheinungen genüge, die Chromophorentheorie (molekulare Umlagerung) dagegen nicht. Umgekehrt sind Green und King⁶⁵⁾ der Ansicht, daß die rote Verbindung, welche aus Phenolphthalein und Alkali entsteht, kein gefärbtes Ion, sondern ein Salz ist, und daß die Chinoidtheorie richtig ist. (In bezug auf das Verhalten des Phenolphthaleins gegenüber alkoholischen Laugen⁷) scheint mir eine vor 7 Jahren erschienene Arbeit von J. Kondakow⁶⁶⁾ von Interesse zu sein. Er gibt an, daß die alkoholische Kalilauge ganz verschiedene Reaktionen veranlassen könne, weil sie ein kompliziertes Gemisch sei von gelöstem Alkali, Verbindungen von Alkali und Alkohol, gelöstem Alkoholat und Verbindungen von Alkoholat mit Alkohol. D. Ref.) Die Behauptung von R. Cohn⁶²⁾, daß sich in wässrigen Seifenlösungen das freie Alkali titrieren lasse, wird, trotz eines Protestes von seiten Cohns⁶⁷⁾, von Holdé und Schawarz⁶⁸⁾ aufs bestimmtste bestritten. Ein Punkt mit „Blaßrosafärbung“ existiert nicht, überschüssiges und hydrolytisch abgespaltenes Alkali sind nicht zu unterscheiden. G. E. Knöwles⁶⁹⁾ empfiehlt an Stelle von Methylorange, besonders bei Bestimmung des Gesamtalkalis in Seifen, Alizarinrot J. W. 5 (Alizarinmonosulfosäure).

Von Interesse ist eine Kontroverse zwischen G. Buchner⁷⁰⁾ und R. Berg⁷¹⁾ über die Bestimmung der Verseifungszahl des Bienenwachses. Ersterer hält einständiges Kochen über freier Flamme bei guter Kühlung für genügend, wenn die Lauge nicht mehr als 4% Wasser enthält. Wenn bei mehrstündigem Kochen etwas höhere Werte erhalten werden, so können diese nur von „lactonartigen Anhydriden“ herrühren, für die Beurteilung des Wachses ist aber der höhere Befund ohne Belang. Berg ist der gegenteiligen Ansicht, daß bis zu einer maximalen Verseifungszahl gekocht werden soll. Er führt als Beispiel ein Handelswachs an, welches nach 1 Stunde die Verseifungszahl 103,7, nach 3 Stunden 105,5 ergab. (Mir will es mit Buchner scheinen, als ob die Differenz von 1,8 die zwei Stunden Weiterkochens nicht wert wäre. D. Ref.)

Henseval und Huwart⁵⁵⁾ konstatierten bei ihren Studien über die Fischlebertrane, daß die Säurezahl der abgeschiedenen Gesamt-fettsäuren wesentlich niedriger gefunden wird als deren Verseifungszahl. Sie erklären dies durch die Gegenwart von Lactonen. (Da die betreffenden Fettsäuren bei niedriger Temperatur und im Vakuum

⁶⁵⁾ Dasselbst **40**, 3724; diese Z. **20**, 2009 (1907).

⁶⁶⁾ J. prakt. Chem. [2] **63**, 113.

⁶⁷⁾ Berl. Berichte **40**, 1307.

⁶⁸⁾ Dasselbst **40**, 88, 2460.

⁶⁹⁾ Chem.-Ztg. Rep. **31**, 213.

⁷⁰⁾ Chem.-Ztg. **31**, 126, 270, 631, 1085.

⁷¹⁾ Dasselbst **31**, 537, 705.

getrocknet wurden, so kann die Autoxydation während der Isolierung nur eine geringe sein. Wahrscheinlich waren petrolätherunlösliche Oxsäuren schon vorher zugegen, deren Verseifungszahl höher liegt als ihre Säurezahl, und welche nach Lewkowitsch auch Acetylzahlen liefern. D. Ref.) W. Fahrion⁷²⁾ hat Versuche darüber angestellt, welche Veränderungen die aus Fetten abgeschiedenen Fettsäuren beim Erhitzen über 100° im Trockenschrank erleiden. Infolge Autoxydation und Polymerisation der ungesättigten Fettsäuren sinken Säurezahl und Jodzahl, während die Verseifungszahl steigt. Die Autoxydationsprodukte spalten Wasser ab und verursachen dadurch einen Gewichtsverlust, bei den gesättigten Fettsäuren kann ein solcher durch teilweise Flüchtigkeit eintreten. Trocknet man indirekt bei Wasserbadtemperatur, so machen sich die obigen Fehlerquellen nur in geringem Grade bemerkbar, aber auch hier ermittelt man das mittlere Molekulargewicht besser aus der Verseifungs- als aus der Säurezahl. Oder man erhitzt die Fettsäuren überhaupt nicht für sich, sondern führt sie in die Kalium- oder Natriumsalze über und bringt die letzteren zur Wägung.

E. Richter⁷³⁾ hat bei Versuchen mit Oliven- und Mohnöl die auffallende Beobachtung gemacht, daß die Säurezahl eines Gemisches von zwei Ölen unterhalb des berechneten Wertes liegen kann. (Das Verschwinden der Säure kann wohl nur durch Veresterung erklärt werden, man müßte also annehmen, daß die betreffenden Öle Mono- oder Diglyceride enthalten. D. Ref.)

Trennung der Fettsäuren.

a) Abscheidung und Differenzierung der flüchtigen Fettsäuren.

P. Vieth⁷³⁾ wendet sich gegen die neuerdings wieder von verschiedenen Nahrungsmittelchemikern vertretene Ansicht, daß die Reichert-Meisslsche Zahl reinen Butterfetts niemals unter 25 oder 24 liege. Es ist mit aller Sicherheit nachgewiesen, daß sie zu verschiedenen Jahreszeiten, in der Regel im Herbst und Winter, beträchtlich niedriger sein kann, das Minimum der angeführten Beispiele ist 19,9. Der Grund der Schwankungen liegt lediglich in der Fütterung, wie aber die letztere wirkt, darüber weiß man noch nichts näheres. Auch H. Ball⁷⁴⁾ fand in irischer Butter im Winter abnorm niedrige R.-M.-Zahlen und schreibt dieselben der zu Ende gehenden Lactationsperiode der Kühe zu. Mit dem Minimum der R.-M.-Zahl fällt der höchste Fettgehalt der Milch zusammen. L. Vandam⁷⁵⁾ plädiert für die allgemeine Anwendung der Leffmann-Beamischen Verseifungsmethode, weil die alte Methode zu hohe Werte für die R.-M.-Zahl liefern kann. Sie steigen mit der Dauer des Erhitzens, weil

⁷²⁾ Chem.-Ztg. **31**, 534.

⁷³⁾ Chem.-Ztg. **31**, 1215.

⁷⁴⁾ Analyst **32**, 202.

⁷⁵⁾ Chem. Zentralbl. 1907, I, 589.

eine Zersetzung der hochmolekularen Fettsäuren eintritt. Nach A. Scala²⁸⁾ darf man auch bei der Methode Leffman-Beam nicht über 2 Minuten kochen, weil sonst ein Teil der flüchtigen Fettsäuren verschwindet. (? die Kaliumsalze sind nicht flüchtig! D. Ref.) Der Fehler wird allerdings dadurch kompensiert, daß bei der Einwirkung des Alkalins auf das Glycerin flüchtige Fettsäuren entstehen (? D. Ref.). Das Glycerin muß vollkommen rein, die Lauge frei von Kohlensäure sein. E. Bemelman²⁹⁾ fand in einer Margarine Benzoesäure als Konserverungsmittel. Sie verursachte eine R.-M.-Z. von 2,6.

H. Sloboda⁷⁷⁾ und v. Morgenstern, Wolbring⁷⁸⁾ und F. R. Hodgson⁷⁹⁾ bekunden übereinstimmend, daß die von Wijisman-Weijst⁷⁾ vorgeschlagene Methode zum Nachreis von Cocos- im Butterfett unbrauchbar ist. Bei der Bestimmung der Polenske'schen Zahl empfiehlt A. Goske⁸⁰⁾, den Kolben direkt zu erhitzen, weil bei Anwendung von Drahtnetzen mit Asbest die Kolbenwände zu heiß werden und daher zu viel Fettsäuren übergehen. F. W. Harris⁸¹⁾ findet die Methode Polenske gut, 15 oder sogar noch 10% Cocosfett lassen sich mit ihrer Hilfe nachweisen. Noch zuverlässiger ist aber die Phytostearinacetatprobe. Anderer Ansicht ist M. Siegfeld⁸²⁾. Die Methode Polenske ist zwar ein wertvolles Hilfsmittel bei der Butterprüfung, die erhaltenen Werte schwanken aber zu verschiedenen Zeiten, in verschiedenen Ländern und unter verschiedenen sonstigen Verhältnissen so beträchtlich, daß von einem Nachweis von 10% Cocosfett gar keine Rede sein kann. Die Polenske'sche Zahl folgt der R.-M.-Z. nicht mit der großen Regelmäßigkeit, welche Polenske annahm. Fütterung mit Rübenblättern und -köpfen bewirkt eine Erhöhung der R.-M.-Z. und eine verhältnismäßig noch bedeutendere Erhöhung der P.-Z. Fütterung mit Cocoskuchen wirkt, wie wenn der Butter Cocosfett zugesetzt worden wäre, die Veränderung war allerdings nicht so stark, als sie Lührig⁷⁾ fand. Nach W. Arnولد⁸³⁾ geben Rinderfett, Schweinfett, butter- und cocosfettfreie Margarine eine P.-Z. von etwa 0,5, veranlaßt durch Palmitinsäure. Beim Butterfett wird die P.-Z. veranlaßt durch Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin- und wahrscheinlich auch Palmitinsäure. Da der Gehalt an diesen Fettsäuren stark schwankt, so tut dies auch die P.-Z. Verwendet man bei deren Bestimmung anstatt 5 nur 0,5 g Butterfett, so bleibt die Caprylsäure gelöst, aber es geht mehr Laurin- und Myristinsäure als sonst über. Die so erhaltene Laurin-

⁷⁶⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **13**, 492; diese Z. **20**, 1868 (1907).

⁷⁷⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **13**, 15; diese Z. **20**, 1867 (1907).

⁷⁸⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **13**, 184; diese Z. **20**, 1868 (1907).

⁷⁹⁾ Chem. Zentralbl. 1907, I, 1156.

⁸⁰⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **13**, 491; diese Z. **20**, 1993 (1907).

⁸¹⁾ Analyst **31**, 353.

⁸²⁾ Chem.-Ztg. **31**, 511.

⁸³⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **14**, 147.

Myristinsäure zu verschärft den Nachweis des Cocosfetts, dessen P.-Z. durch Capryl- und hauptsächlich Laurinsäure verursacht wird. In allen Fällen ist die Bestimmung des Molekulargewichts der übergegangenen Säuren zu empfehlen. M. Siegfeld⁸⁴⁾ hat die durch Dampfdestillation übergetriebenen flüchtigen Fettsäuren der Butter näher untersucht. Der lösliche Anteil zeigt ein mittleres Molekulargewicht von 103,5—107,9. Die Trennung nach Jense⁵²⁾ ergab für das Butterfett 3,3—3,5% Buttersäure, 1,3—2,5% Capron-säure, 1,0—2,9% Caprylsäure. Die Menge der wasserunlöslichen, flüchtigen Fettsäuren betrug 1,07—2,4%, ihr mittleres Molekulargewicht 189,2 bis 201,9. Es müssen also auch nichtflüchtige Fettsäuren mit übergegangen sein (vgl. o. Arnولد). L. Paulmeyer⁸⁵⁾ hat die Fettsäuren aus Cocosfett im Wasserdampfstrom fraktioniert destilliert und berechnet aus den gefundenen Säurezahlen folgende Zusammensetzung: 0,25% Capron-, 0,25% Capryl-, 19,5% Caprin-, 40% Laurin-, 24% Myristin-, 10,6% Palmitin- und 5,4% Ölsäure.

Von neuen Methoden zum Nachweis des Cocosfetts im Butterfett wurden die folgenden vorgeschlagen. J. Hanus⁸⁶⁾ verseift das Fett nur partiell, nämlich 5 g mit 30 ccm alkoholischer $1/10$ -n. Lauge. Es wird alsdann genau die entsprechende Menge Schwefelsäure zugesetzt und destilliert. Das alkoholische Destillat (30 ccm) und das wässrige werden für sich aufgefangen und in beiden zuerst die freien Fettsäuren titriert, dann die Äthylester verseift. Zur Verseifung der im wässrigen Destillat enthaltenen Ester sind beim Butterfett 9,3, beim Cocosfett mindestens 38,2 ccm $1/10$ -n. Lauge nötig. E. Avel-Lallemand⁸⁷⁾ bestimmt die flüchtigen Fettsäuren in Form der löslichen Barytsalze, indem das Fett zuerst mit alkoholischer Kalilauge verseift, deren Überschuß durch $1/2$ -n. Salzsäure neutralisiert, der Alkohol verjagt und die siedende Seifenlösung mit einer bekannten Menge Chlorbarium gefällt wird. Die Fällung ist keine vollständige, etwa 5% hochmolekulare Fettsäuren bleiben gelöst. Die Hydrolyse ist ohne Einfluß auf die Fällung, wohl aber die Konzentration der Seifenlösung, so daß die Vorschrift genau einzuhalten ist. In einem aliquoten Teil des Filtrats wird das Barium bestimmt, aus dem erhaltenen Resultat und der Verseifungszahl läßt sich der unlösliche Barytwert b und der lösliche Barytwert c (in mg BaO pro 1 g Fett) berechnen. Bei normalem Butterfett ist b höchstens 254, c 50—65, die Differenz b—(200+c) stets negativ. Zusatz von Cocosfett erhöht den Wert c. Margarine hat c = 254,5—288,9, c = 8,7—44,0, Differenz +36,4 bis +46,7. Auf ranziges Butterfett und stark erhitzen Butter-schmalz ist die Methode nicht anwendbar. M. Fritzsch⁸⁸⁾ hat die Resultate Avel-Lallemands im allgemeinen bestätigt gefunden. R. K.

⁸⁴⁾ Milchw. Zentralbl. **3**, 288.

⁸⁵⁾ Chem.-Ztg. Rep. **31**, 333.

⁸⁶⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **13**, 18; diese Z. **20**, 1868 (1907).

⁸⁷⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **14**, 317.

⁸⁸⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **14**, 329.

Dons⁸⁹⁾ bestimmt die R.-M.-Z. in üblicher Weise, setzt alsdann dem Destillationsrückstand 110 ccm Wasser zu und destilliert nochmals 100 ccm ab. Im Destillat wird die Caprylsäure mit Silbernitrat gefällt und aus dem Silbergehalt des Niederschlags die zweite Caprylsäurezahl berechnet. Sie ist proportional der R.-M.-Z. und beträgt bei normaler Butter 1,0—1,6 ccm $1/10$ -n. Lauge, einschließlich einer Korrektur von 0,3 ccm für die in Lösung gebliebene Caprylsäure. Enthält die Butter 10% Cocosfett, so steigt die Zahl merkbar, in diesem Falle wird in derselben Weise auch die erste Caprylsäurezahl bestimmt. Sie ist bei reiner Butter ungefähr ebenso hoch wie die zweite, bei Gegenwart von Cocosfett beträchtlich höher. Eine obere Grenze ist noch festzustellen, auch ist die Methode noch auf die Butter von mit Cocosküchen gefüllerten Kühen anzuwenden.

J. Bellier⁹⁰⁾ benutzt anstatt der Barytdic Magne sium salze⁷⁾. Die neutrale Seifenlösung aus 2 g Butterfett wird mit Magnesiumsulfat gefällt, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert, die unlöslichen flüchtigen Fettsäuren abfiltriert und titriert, die löslichen mit Äther ausgeschüttelt oder abdestilliert und titriert. Die erhaltenen Werte sind bei Butterfett, Cocosfett und Margarine sehr verschieden. Eine weitere Methode zum Nachweis des Cocosfetts soll darin bestehen, daß die neutrale Seifenlösung aus 1 g Fett mit Kupfervitriollösung gefällt wird, von welcher Cocosfett mehr verbraucht als Butterfett. (Das läuft auf die Bestimmung der Verseifungszahl hinzu s. D. Ref.) Schließlich soll noch die alkoholische Seifenlösung mit Chlormagnesium, das Filtrat mit Chlorbarium gefällt werden. Die zweite Fällung ist beim Cocosfett beträchtlicher als beim Butterfett, und die daraus abgeschiedenen Fettsäuren haben eine niedrigere Jodzahl.

Hens eval und Hu w ar t⁵⁵⁾ haben die R.-M.-Z. von Fischlebertranen bestimmt. Die meisten gaben Werte zwischen 3 und 5, nur der Tran von Squalus borealis ergab 39,5.

b) Andere Trennungsmethoden.

Anstatt die Ölsäure von der Stearin- und Palmitinsäure durch Pressen zu trennen, wollen Fratelli Lanza⁹¹⁾ das Gemisch mit einer wässrigen Lösung von Sulföölsäure (aus 2 Teilen Ölsäure und 1 Teil konz. Schwefelsäure) behandeln. Die Ölsäure soll sich an der Oberfläche als schaumige Schicht abscheiden, darunter die Hauptmenge der festen Fettsäuren in kleinkristallinischem Zustand, während der Rest in der wässrigen Lösung suspendiert bleibt. (Die Methode erinnert an diejenige von Twitchell⁷⁾ mit Naphthalinstearosulfosäure. D. Ref.)

N. J. Lane⁹²⁾ findet, daß das Bleisalz der Ricinusölsäure zwar in Äther löslich ist, und daß diese Lösung auch stearin- und palmitinsaures Blei löst. Auch in heißem Petroläther

ist das ricinusölsäure Blei löslich, beim Erkalten scheidet es sich aber daraus ab. Dies soll zu einer indirekten Bestimmung des Ricinusöls in Fettgemischen, Seifen, Türkischrotöl usw. benutzt werden, indem man die Bleiseifen mit Petroläther erwärmt, einen aliquoten Teil der erkalteten Lösung mit Essigsäure zersetzt und den Verdunstungsrückstand in alkoholischer Lösung mit $1/10$ -n. Lauge titriert. Dabei wird angenommen, daß alles Nichtricinusöl 80% Ölsäure enthalte. (Diese Annahme ist durchaus unzutreffend und auch noch aus anderen Gründen kann die obige Methode niemals genaue Resultate liefern. D. Ref.) Bezuglich der von Procter und Bennett⁷⁾ angegebenen Methode zur Bestimmung der Hexabromidzahl der Trane teilt G. Halphen⁹³⁾ mit, daß er schon früher das Phenol zur Beseitigung des Bromüberschusses empfohlen habe, daß es aber nahezu unmöglich sei, seine Einwirkung auf das freie Brom zu beschränken. Zur Abscheidung der festen Glyceride, speziell aus dem Schweineschmalz, verfährt A. Ley⁹⁴⁾ folgendermaßen. 2 g Fett werden mit 4 g Quecksilberoxyd und 50 ccm Eisessig zum Kochen erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich die festen Glyceride zusammen mit essigsaurer Quecksilber ab. Man erwärmt auf 50°, fügt 50 ccm absoluten Alkohol zu, läßt 24 Stunden stehen, filtriert, wäscht mit Alkohol aus und extrahiert den lufttrockenen Rückstand mit 50 ccm Benzol. Nach R. Cohen⁹⁵⁾ werden durch wiederholtes Aussalzen alkalischer Seifenlösungen Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Ölsäure völlig abgeschieden, Caprin- und Caprylsäure bleiben teilweise, Capron- und Caprinsäure vollständig in Lösung und ergeben auf Zusatz von Salzsäure eine Trübung. Dies soll zum Nachweis von Cocosfett und Palmkernöl in Seifen und auch von Cocos- im Butterfett benutzt werden, es sind aber gewisse Bedingungen einzuhalten, und bei ranzigen Fetten versagt die Methode. J. Gsell⁹⁶⁾ verfährt zur Trennung der gesättigten Fettsäuren in folgender Weise: Die ätherische Lösung wird mit Acetylchlorid behandelt, wobei Stearin-, Palmitin-, Myristin- und Laurinsäure die betreffenden Säureanhydride, Caprin-, Capryl- und Capronsäure dagegen gemischte Anhydride geben. Letztere bleiben beim Kochen mit Pyridin und Eingießen der Lösung in Wasser gelöst, während die einfachen Anhydride ausfallen. Zur Trennung der Caprin- von der Capryl- und Capronsäure werden alle drei mit Hilfe von Phosphorpentachlorid in die Chloride verwandelt und diese bei 0° in eine 10%ige Methylaminlösung eingetragen. Das Methylamid der Capronsäure ist in Wasser unlöslich, die beiden anderen sind löslich. Capryl- und Capronsäure endlich lassen sich mit Hilfe der Strontiumsalze trennen, das Salz der Capronsäure ist 11mal leichter löslich als dasjenige der Caprylsäure. Zur Trennung der Stearin- und Palmitinsäure führt man sie in die Methylester über und be-

⁸⁹⁾ Dasselbst **14**, 333.

⁹⁰⁾ Chem. Zentralbl. 1907, I, 134; diese Z. **20**, 1620 (1907).

⁹¹⁾ D. R. P. 191 238.

⁹²⁾ J. Soc. Chem. Ind. **26**, 597.

⁹³⁾ Bll. Soc. chim. Paris [4] **1**, 280.

⁹⁴⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **145**, 199.

⁹⁵⁾ Chem.-Ztg. **31**, 855.

⁹⁶⁾ Dasselbst **31**, 100.

handelt letztere mit Methylalkohol. 100 g lösen 4,8 g des Stearinäure-, dagegen 29,3 g des Palmitinsäureesters. V. J. Meyer⁹⁷⁾ hat nach der Halleischen Methode Baumwollsamenöl „alkoholisiert“ und die Methylester im Vakuum fraktioniert destilliert. Es gelang aber nur, den Palmitinsäuremethylester (F. 28—30°) in größerer Menge zu isolieren, die Ester der Öl- und Linolsäure waren nicht zu trennen. (Der Schluß, daß das Baumwollsamenöl zu 70% aus Palmitin besteht, ist aber sicher falsch, ist doch seine durchschnittliche Jodzahl etwa 110. D. Ref.)

Eine Trennung gewisser Fettsäuregruppen erreicht W. Arnold⁸³⁾ dadurch, daß er 150 g Fett mit 1100 ccm 95%igen Alkohols 1 Stunde unter Rückfluß kocht, 4—5 Stunden bei 12—14° stehen läßt, filtriert und den Alkohol verdunstet. Das „Alkoholfett“ enthält: Ester leichtflüchtiger Säuren, unverseifbare Körper, Triolein, freie Fettsäuren. Es zeigt eine höhere Refraktions- und Jodzahl, dagegen eine niedrigere Verseifungszahl als das Rückstands- und Ausgangsfett. Nach obiger Methode läßt sich der Gehalt an Cocosfett in Rindfett, Schweinefett und butterfettfreier Margarine stark anreichern, nicht aber im Butterfett.

Bömer, Schemm und Heimsoth⁹⁸⁾ betonen erneut die großen Schwierigkeiten bei der Isolierung reiner Glyceride. Der Schmelzpunkt kann bei 3—4maligem Umkristallisieren konstant bleiben, ohne daß deshalb eine einheitliche Substanz vorliegt. Am zuverlässigsten erwies sich die „fraktionierte Lösung“, d. h. Umkristallisieren mit wenig Lösungsmittel in der Art, daß der größte Teil der Substanz wieder abgeschieden wird. Dies muß so oft wiederholt werden, bis keine Ausscheidung mehr stattfindet. Wenn alsdann die einzelnen Krystallisationen und die in den Mutterlaugen verbliebenen Substanzen denselben Schmelzpunkt zeigen, darf auf ein einheitliches Glycerid geschlossen werden. So wurde reines Tristearin, F. 72°, erhalten: aus Rindertalg 11/2%, aus Preßtalg 4—5%, aus Hammeltalg 3%. Das Oleodistearin von Kreis und Hafner⁴¹⁾ enthielt noch 15% Tristearin.

Ungesättigte Fettsäuren.

A. Leys⁹⁹⁾ empfiehlt eine Lösung von Mercuriacetat in Eisessig als Reagens auf ungesättigte Fettsäuren und ihre Glyceride. Unter Bräunung der Flüssigkeit wird Mercuriacetat abgeschieden, während Quecksilber in die ungesättigten Moleküle eintritt.

Nach S. F. Popow¹⁰⁰⁾ wird Chloroform bei höherer Temperatur durch fette Öle zersetzt, es entsteht Kohlenoxyd mit wenig Kohlensäure. Am Licht findet die Einwirkung schon in der Kälte statt und kann zu hohe Jodzahlen veranlassen. O. Bänninger¹⁰¹⁾ gibt eine genaue Vorschrift

zur Bereitung der Wijschen Lösung, sowie zur Wiedergewinnung von Chloroform, Jod und Jodkalium aus den Rückständen. J. Marcusson¹⁰²⁾ mahnt zur Vorsicht bei Anwendung der Methode Wijs. Er erhielt für die unverseifbaren Anteile von Destillatoleinen sehr stark differierende Werte, z. B. 61 und 92, für Cholesterin nach Hübl-Waller 29,4, nach Wijs 109,4. Auch A. McGill¹⁰³⁾ ist zur Hüblschen Originalmethode zurückgekehrt, nachdem er mit ihr für Terpentinöl die Jodzahl 370, mit der Methode Hanus nur 200 erhielt. Eingehende Versuche über die Jodzahlbestimmung nach Hübl-Waller und nach Wijs hat auch E. Richter⁵³⁾ angestellt. Beim Arbeiten im zerstreuten Tageslicht fallen die Resultate unter allen Umständen höher aus als im Dunkeln. Dagegen sind Temperaturschwankungen zwischen 15 und 25° nur von geringem Einfluß. Bei der Halleischen Lösung soll ein Überschuß von 160% Jod, bezogen auf die absorbierte Jodmenge, bei 6ständiger Einwirkung notwendig sein, bei der Wijschen Lösung soll man, bei 2ständiger Einwirkung, nicht über 240% Jodüberschuß hinausgehen. (Jedenfalls differieren die nach Wijs für Oliven- und Mohnöl erhaltenen Zahlen viel stärker als die nach Hübl-Waller erhaltenen. D. Ref.) Die Jodzahl von Ölgemischen lag in den meisten Fällen über, einigemale aber auch unter dem berechneten Werte. Es wird daraus geschlossen, daß bei Einwirkung des Jods auf Ölgemische eine Art katalytischer Vorgang eintritt und infolgedessen die Addition und auch die Substitution des Jods beschleunigt wird. (Allzu weitgehende Schlüsse dürfen aus den Abweichungen, welche im höchsten Falle etwa 4 Einheiten betragen, nicht gezogen werden. Die Methode der Jodzahlbestimmung leistet allerdings, wie Richter mit Recht betont, vorzügliche Dienste, so genau, wie er anzunehmen scheint, ist sie aber doch nicht. Wer sich jahrelang mit ihr befaßt hat, wird zugeben, daß trotz aller Vorsicht, besonders bei höheren Jodzahlen, oft auch mit einem und demselben Öl Differenzen bis zu mehreren Einheiten erhalten werden. D. Ref.) Henseval und Huwart⁵⁵⁾ haben nach der Hüblschen Originalmethode die Jodzahl von Dorschlebertranen und von den daraus abgeschiedenen Fettsäuren bestimmt. Die letzteren schwankten sehr stark. (Bei Tranen genügt eine 6ständige Einwirkung nicht, die Versuchsdauer hätte auf 24 Stunden ausgedehnt werden sollen. D. Ref.)

Für die Jodzahlbestimmung von Interesse ist eine Arbeit von Herz und Mylius¹⁰⁴⁾ über die Anlagerung von Halogen an Allylalkohol. Brom wird ungleich rascher addiert als Jod,

⁹⁷⁾ Dasselbst 31, 793.

⁹⁸⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 14, 90.

⁹⁹⁾ Bll. Soc. chim. Paris [4] 1, 262.

¹⁰⁰⁾ Ref. Augsb. Seifens.-Ztg. 34, 333.

¹⁰¹⁾ Ref. Chem. Revue 14, 15.

¹⁰²⁾ Chem.-Ztg. 31, 419.

¹⁰³⁾ J. Soc. Chem. Ind. 26, 847.

¹⁰⁴⁾ Berl. Berichte 40, 2898.

doch kann auch bei letzterem die Reaktion als quantitativ — Bildung von Dijodpropylalkohol, $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ — betrachtet werden. Nach A. Hartley¹⁰⁵⁾ kommen stark ungesättigte und daher leicht oxydierbare Fettsäuren, bis zu $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}_2$, im Fett der Leber, der Nieren und des Herzens vor.

Als Maß für die ungesättigten Fettsäuren kennt man außer der Jodzahl bis jetzt die Sauerstoffzahl (Weger) und die Ozonzahl (Molinari¹⁰⁶⁾). Eine neue Konstante, die Wasserstoffzahl, wird von F. Bedford¹⁰⁶⁾ vorgeschlagen. Er hat die bekannte Reduktionsmethode von Sabatier und Sendérens in folgender Weise für die Zwecke der Fettuntersuchung nutzbar gemacht. Bimssteinstücke, mit Nickeloxyd getränkt und dann im Wasserstoffstrom reduziert, dienen als Katalysator. Mit Hilfe eines Ölbades werden sie auf 170—180° erhitzt, auf sie tropft die zu untersuchende, ungesättigte Fettsäure, während gleichzeitig ein bekanntes Volumen Wasserstoff darüber geleitet wird. Der nicht verbrauchte Wasserstoff wird mit Hilfe von Kupferoxyd zu Wasser verbrannt, die aufgenommene Wasserstoffmenge, in Prozenten der ungesättigten Fettsäure ausgedrückt, heißt die Wasserstoffzahl. (Die Methode ist von hohem Interesse, kommt aber naturgemäß für die praktische Fettanalyse nicht in Betracht. D. Ref.)

Unverseifbares.

W. Fahrion⁷²⁾ bespricht die Vor- und Nachteile des Äthers und des Petroläthers bei Bestimmung des Unverseifbaren durch Ausschütteln von Seifenlösungen. Ersterer löst zwar die in Betracht kommenden Alkohole leicht auf, hat aber den Nachteil, daß die Seifenlösung nur eine zur Verhinderung der Dissoziation ungenügende Menge Alkohol enthalten kann und daher stark alkalisch sein muß. Dieser Umstand befördert die Löslichkeit der Seife in dem wasserhaltigen Äther. Schüttelt man zur Entfernung der gelösten Seife die ätherische Lösung mit Wasser, so wird dadurch eine gewisse Menge Seife dissoziiert und die hierbei abgespaltenen Fettsäuren bleiben im Äther zurück. Der Petroläther hat diese Nachteile nicht, die Seifenlösung kann 50 und mehr Prozente Alkohol enthalten, so daß auch neutrale Seifenlösungen ausgeschüttelt werden können. Infolgedessen löst der Petroläther nur sehr wenig Seife, und die letztere ist außerdem durch wässrigen Alkohol undissoziiert entferntbar. Dem steht allerdings der Nachteil gegenüber, daß Cholesterin und Phytosterin in Petroläther beträchtlich schwerer löslich sind als in Äther. Letzteres bestätigen auch Schicht und Halpern¹⁰⁷⁾. Die bekannte Methode Höning-Spitz kann zu niedrige Resultate liefern, wenn viel Cholesterin zugegen ist, z. B. bei mit Wollfett gefälschten Knochenfetten. Man muß in diesem Falle das Ausschütteln öfter und mit größeren Mengen Petroläther wiederholen, bei 5 g Fett genügen 4 Ausschüttlungen mit je 200 ccm, wobei

¹⁰⁵⁾ Chem. Zentralbl. 1907, II, 1255.

¹⁰⁶⁾ Dissertation, Halle 1906.

¹⁰⁷⁾ Chem.-Ztg. 31, 279.

der wässrig-alkoholischen Seifenlösung zweckmäßig Chlorkalium zugesetzt wird. Das Unverseifbare ist auf Asche zu prüfen. Nach G. Meyer¹⁰⁸⁾ wird die Schwerlöslichkeit von Cholesterin und Phytosterin in Petroläther wahrscheinlich dadurch bedingt, daß jene Alkohole mit Wasser Hydrate bilden, welche in Seifenlösungen löslich sind. Zur Abscheidung des Unverseifbaren genügt eine einmalige Verseifung vollkommen. Zur Bestimmung desselben wird empfohlen, die ätherische Fettlösung mit Silbernitrat zu fällen und einen aliquoten Teil des Filtrats einzudampfen. Ist der Rückstand stark sauer, so ist Abietinsäure vorhanden. Reines Knochenfett enthält nur etwa 1/2% Unverseifbares, da die betreffenden Fabriken aber auch Haut- und Lederabfälle verarbeiten, so kann der Gehalt an Unverseifbarem bis zu 5% steigen, ohne daß absichtlich Wollfett zugesetzt worden wäre. Henserval und Huvwxyz⁵⁵⁾ bestimmen das Unverseifbare in Tränen in der Weise, daß die noch schwach alkalische, wässrige, mit Glycerin vermischt Seifenlösung zweimal mit Äther ausgeschüttelt wird. Die ätherische Lösung wird bis auf einige Kubikzentimeter eingedampft, im Rückstand werden die Fettsäuren mit alkoholischem Kali neutralisiert, das Ganze mit Sand vermischt und nach dem Trocknen mit Äther oder Petroläther ausgezogen. (Die Methode ist jedenfalls sehr umständlich und ob das zweimalige Ausschütteln genügt, erscheint mir fraglich. D. Ref.)

F. M. Jäger¹⁰⁹⁾ findet, daß die Bömersche Phytosterinacetatprobe unter keinen Umständen zu quantitativen Bestimmungen geeignet ist, nicht einmal zu Schätzungen, weil je nach der Anzahl der Krystallisationen der Gehalt des Acetats an Cholesterin und Phytosterin ein sehr verschiedener sein kann, und weil auf Grund der Schmelzpunktskurven zwei sehr verschieden zusammengesetzte Gemische denselben Schmelzpunkt zeigen können. Sogar qualitativ soll der Bömerschen Probe keine unbedingte Beweiskraft zukommen, weil die Phytosterine der Pflanzenfette noch gar nicht alle bekannt sind und weil auch tierische Cholesterine Schmelzpunktsänderungen veranlassen können. Später wird diese Behauptung dahin eingeschränkt, daß die Bömersche Probe zweifelhaft sei, wenn die Verfälschung 50% Phytosterin überschreitet. Das Unverseifbare des Calabarfetts besteht zu 90% aus α -Phytosterin, F. 136°, identisch mit dem Sitosterin des Weizens und wahrscheinlich ein Bestandteil fast aller pflanzlichen Öle. Mit dem β -Phytosterin des Calabarfettes bildet es Mischkrystalle, eine Trennung beider ist nur auf chemischem Wege möglich (vgl. Windaus und Hauthe⁷). Windaus und Hauthe¹¹⁰⁾ finden auch im Leinöl kein Stigmasterin⁷), sondern nur Phytosterin. Letzteres läßt sich vom Cholesterin durch sein Verhalten gegen Natrium und Amylalkohol, sowie gegen Natriumamylat unterscheiden. Tabourieh und Hardy¹¹¹⁾ haben aus dem Fett

¹⁰⁸⁾ Chem.-Ztg. 31, 423.

¹⁰⁹⁾ Chem. Zentralbl. 1907, I, 13, 703; II, 1684.

¹¹⁰⁾ Berl. Berichte 40, 3681.

¹¹¹⁾ Chem. Zentralbl. 1907, II, 969.

der Wurzeln von *Echinophora spinosa* ein neues Phytosterin vom F. 148° (F. des Acetats 124—125°) isoliert. Pherson und Ruth¹¹²⁾ benutzen die Bömersche Methode zum Nachweis von Maisöl im Schweinefett, der F. des Sitosterinacetats liegt bei 127—128°. 2% Maisöl sollen noch nachweisbar sein, indessen versagt die Methode bei Gegenwart von Baumwollsmamenöl.

J. Lewkowitsch¹¹³⁾ bestätigt die Angaben von Polenske⁵²⁾ über den Nachweis von Paraffin in Fetten. Anstatt die Alkohole durch konz. Schwefelsäure zu zerstören, empfiehlt er, das Unverseifbare nach Bömer zu acetylieren. Größere Mengen Paraffin bleiben ungelöst und lassen sich abfiltrieren. Geringe Mengen bleiben in Lösung und stören die Acetatprobe. In diesem Falle werden die gesamten Acetate mit den alkoholischen Mutterlaugen eingedampft und der Rückstand mit alkoholischer Kalilauge verseift. Schon die Verseifungszahl gibt Anhaltspunkte, außerdem kann alsdann mit dem durch Ausäthern wiedergewonnenen Gesamt-Unverseifbaren nach Polenske verfahren werden. Die Trennung mit kaltem Petroläther führt aber nach Versuchen von Dunlop¹¹⁴⁾ nicht zum Ziel, wenn anstatt Paraffin geringe Mengen Mineralöl zugegen sind, weil die Alkohole in der Mineralsöllösung löslich sind, so daß zu wenig von denselben zurückbleibt.

J. Marcussen¹¹⁵⁾ hat die unverseifbaren Anteile eines Destillatoleins für sich destilliert und dadurch optisch-aktive Körper erhalten.

Marcussen und Schlüter¹¹⁶⁾ haben ein neues Verfahren zur Unterscheidung von Paraffin und Ceresin ausgearbeitet, beruhend auf der Fällung der Schwefelkohlenstofflösung mit Ätheralkohol.

E. Graefe¹¹⁷⁾ hat die von Valentaz⁷⁾ vorgeschlagene Methode zur Trennung der Teeröle von den Mineral- und Harzölen nicht immer genau gefunden, weil aliphatische Kohlenwasserstoffe in Dimethylsulfat nicht unlöslich sind, besonders wenn letzteres aromatische Kohlenwasserstoffe enthält. Die besten Resultate erhält man bei Gemischen von hochsiedenden Steinkohlenteerölen mit Petrolölen. Zur Wiederabscheidung der gelösten Teeröle erwärmt man zweckmäßig anstatt mit wässrigem mit alkoholischem Alkali.

Farbreaktionen.

E. Rupp¹¹⁸⁾ empfiehlt, die Halphenreaktion im geschlossenen Gefäß, eventuell unter Druck anzustellen, damit die Konzentration der Schwefelkohlenstofflösung und die Temperatur konstant bleiben.

Die Bechhireaktion schwankt nach N. Petkov¹¹⁹⁾ in ihrer Intensität mit der Menge

des Silbernitrats. Träger der Reaktion ist eine seltener, schwer reduzierbare, ungesättigte Fettsäure, von welcher das Baumwollsmamenöl nur minimale Mengen enthält. Die Halphenreaktion wird durch einen anderen Körper verursacht.

E. Gerber¹²⁰⁾ findet, daß alkoholische Auszüge von Benzoe, sowie ätherische von Vanille, Nelken und Zimt sowohl die Baudoinsche als die Soltsiensche Reaktion geben. Dies kann bei Untersuchung von Kakaopräparaten zu Irrtümern führen, jedenfalls muß das Fett gut filtriert werden. Nach Utz¹²¹⁾ verhält sich auch Perubalsam ähnlich, nach P. Soltsien¹²²⁾ gibt dieser keine Baudoinsche und nur eine schwache Soltsiensche Reaktion. Auszüge von Zimt und Nelken, bzw. von Zimt- und Nelkenöl ergaben keinerlei Reaktion, wohl aber solche von Benzoe und Vanille. Man schüttelt in solchen Fällen zweckmäßig das Fett oftmals mit konz. Salzsäure (1,19) aus und prüft nach Soltsien. Eine schwache Reaktion beweist noch nichts, wohl aber eine Verstärkung derselben beim Erhitzen. Lauffs und Huisman¹²³⁾ konstatieren, daß Margarine, welche ranziges Cocosfett und die gesetzmäßigen 10% Sesamöl enthält, die Baudoinsche Reaktion nicht gibt, wohl aber tritt dieselbe ein, wenn die Margarine vorher mit Baumwollsmamenöl verdünnt wird, ebenso, wenn ranziges Cocosfett zunächst mit konz. Salzsäure geschüttelt und dann mit 10% Sesamöl vermischt wird. Ein einziges ranziges Sesamöl gab weder die Bishopsche, noch die Baudoinsche Reaktion, woraus geschlossen wird, daß beide Reaktionen auf dieselbe Substanz zurückzuführen sind. Es wird empfohlen, die reinen, ausgeschmolzenen Fette allgemein vor der Baudoinschen Probe mit der gleichen Menge Baumwollsmamenöl zu mischen. Ist ein Salzsäure rötender Farbstoff zugegen, so wird ein Kontrollversuch mit Salzsäure gemacht, beim eigentlichen Versuche ist alsdann die Färbung eine viel intensivere, falls Sesamöl zugegen ist. Zur Erklärung obiger Vorgänge wird angenommen, daß die Baudoinsche Reaktion auf einer Kondensation des Sesamins mit dem Furfurol beruht. Beim Ranzigwerden entstehen aus dem Glycerin aldehyd- bzw. ketonartige Körper, welche an Stelle des Sesamins sich mit dem Furfurol kondensieren. Letztere Kondensation wird durch Baumwollsmamenöl oder Salzsäure verhindert. Wahrscheinlich bewirkt die Salzsäure eine Kondensation der aldehydartigen Körper unter sich. Nach Versuchen von P. Soltsien¹²⁴⁾ kann von einer spezifischen Wirkung ranzigem Cocosfetts keine Rede sein, alle ranzigen Fette verhindern, wie er schon 1897 zeigte, die Baudoinsche Reaktion⁷⁾. P. N. van Eck¹²⁵⁾ findet, daß sich bei der Baudoinschen Reaktion das Furfurol durch Heliotropin und Vanillin (0,0) ersetzen läßt, sowie

¹¹²⁾ J. Am. Chem. Soc. **29**, 921.

¹¹³⁾ Chem. Revue **14**, 51.

¹¹⁴⁾ Analyst **32**, 317.

¹¹⁵⁾ Chem.-Ztg. **31**, 419.

¹¹⁶⁾ Chem.-Ztg. **31**, 348.

¹¹⁷⁾ Chem. Revue **14**, 112.

¹¹⁸⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. **13**, 74; diese Z. **20**, 1869 (1907).

¹¹⁹⁾ Z. öff. Chem. **13**, 21; diese Z. **20**, 1869 (1907).

¹²⁰⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. **13**, 65; diese Z. **20**, 1869 (1907).

¹²¹⁾ Chem. Revue **14**, 183.

¹²²⁾ Dasselbst **14**, 242.

¹²³⁾ Chem.-Ztg. **31**, 1023.

¹²⁴⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. **34**, 1230.

¹²⁵⁾ Chem. Zentralbl. 1907, II, 1869.

daß außer Sesamöl auch Kaffeebohnenöl und einige andere seltene Öle die Reaktion geben. Malagnini und Armanni¹²⁶⁾ gelang es, denjenigen Bestandteil des Sesamöls zu isolieren, welcher die Bauddouinsche Reaktion veranlaßt. Er läßt sich dem Öl durch Ausschütteln mit einem Gemisch von Alkohol und Petroläther entziehen und stellt im reinen Zustande Blättchen vom F. 94° dar, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Formel $C_{20}H_{18}O_7$ oder $C_{17}H_{16}O_8$. Bei der Spaltung mit Mineralsäuren entsteht hauptsächlich ein mit dem Kreischenen Sesamöl identisches, krySTALLisiertes Phenol, das sich als Di oxy hydrochinonmethyläther, $C_6H_2(OH)_2O_2\cdot CH_2$ entpuppte.

H. Rebs¹²⁷⁾ will Leinöl dadurch prüfen, daß er die Benzinlösung mit Chlorzinkpulver schüttelt. Bei reinem Leinöl entsteht ein charakteristisch grüner Niederschlag, bei Gegenwart von Harzöl zeigt die grüne Farbe einen schmutzigbraunen Stich, bei Gegenwart von Mineralöl setzt sich ein grüner Schleim langsam ab. (Von dieser Reaktion ist ohne Zweifel wenig zu hoffen, zumal schon von anderer Seite vergebliche Versuche mit Chlorzink angestellt wurden. D. Ref.)

H. Milrath¹²⁸⁾ empfiehlt zum Nachweis von Tran im Rübel Erhitzen mit sirupöser Phosphorsäure, bei Gegenwart von Tran entsteht eine Braunfärbung. Henseval und Hewart¹²⁹⁾ haben bei ihren Tranuntersuchungen den Farbreaktionen nur einen geringen Wert beigemessen. (Mit Recht! Immerhin ist die Lipochromreaktion speziell für frische Lebertran charakteristisch. D. Ref.)

Nach K. W. Charitschkoff¹²⁹⁾ geben alle ungesättigten Substanzen Färbungen mit Trichloressigsäure, die Reaktion ist also keineswegs, wie Tschugaeff annahm, für Cholesterin charakteristisch.

(Schluß folgt.)

Unsere modernen Papiere, ihre Herstellung und Prüfung

mit Demonstrationen *).

Von C. FRITZSCHE-Stuttgart.

(Eingeg. d. 25.3. 1908.)

Während im Mittelalter die Leinenfaser, in geringen Grenzen auch die Hanffaser, Grundsubstanz aller Papiere war und bis in die zweite Hälfte des vorigen Jahrhunderts geblieben ist, bestehen heute neun Zehntel aller Papiere nur noch

¹²⁶⁾ Chem.-Ztg. **31**, 884.

¹²⁷⁾ Chem.-Ztg. Rep. **31**, 226.

¹²⁸⁾ Z. öff. Chem. **19**, 371.

¹²⁹⁾ Chem.-Ztg. **31**, 399.

*) Vortrag, gehalten im Württembergischen Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker.

Die Demonstrationen boten dar: Muster der zur gegenwärtigen Papiererzeugung dienenden Rohstoffe in ihren verschiedenen Vollendungsstufen, außerdem alte und neue Bücher, bedruckte und unbedruckte Papiere, illustrierte Zeitschriften, Abbildungen von Papiermaschinen, die kolorierte Wandtafel einer

aus den mechanisch oder chemisch aufgeschlossenen Zellen unserer Nadelholz- und Laubbäume, sowie aus den Zellen unserer Stroharten, mehr oder weniger vermischt mit Baumwoll- und Leinenfasern.

Obgleich sich der Aufbau der Zellen in unseren Gespinstpflanzen nach den gleichen Grundsätzen vollzieht, wie in unseren Waldbäumen, obgleich die chemische Formel des Zellstoffs hier wie dort die ganz gleiche ist ($C_{12}H_{20}O_10$) X , so besteht dennoch ein großer Unterschied zwischen beiden, namentlich aber im Bau der einzelnen Zellen, in ihrer Festigkeit, Form, Länge, Breite, Durchmesser, Wanddicke usw. Namentlich die Festigkeit spielt hierbei eine große Rolle; sie ist bestimmend für die Festigkeit des aus dem Zellstoff gefertigten Papiers. Am widerstandsfähigsten sind die (im Bau zum Verwechseln ähnlichen) Zellstofffasern von Flachs (Leinen) und Hanf. Leinengewebe gelten daher als die ausdauerndsten, und die gleiche Eigenschaft haben auch die hieraus gefertigten Papiere, da sie weder von Luft noch Licht verändert werden und Jahrhunderte überdauern. Das gleiche gilt vom Hanf in noch erhöhtem Maße; sein Zellstoff ist daher das Rohmaterial unserer Banknotenpapiere. Viel weicher und geschmeidiger sind die Zellen aus den Samenhaaren der Baumwolle. Auch sie haben große Festigkeit, verbunden mit Weichheit und Elastizität. Wie wir ein leinentes Taschentuch von einem baumwollenen durch Zusammenknüllen mit der Hand sofort unterscheiden, genau so erkennen wir ein Baumwollpapier sehr leicht an seinem weichen, samtartigen Griff, Leinenpapier am harten, blechernen Klang und Griff. Baumwollhadern haben sich daher für unsere besser bezahlten Illustrations- wie Werkdruckpapiere, sofern sie für Werke mit sehr langer Lebensdauer bestimmt sind, als hervorragend geeignet erwiesen. Ihre große Elastizität, verbunden mit Weichheit, geben dem hieraus gefertigten Papier alle diejenigen Eigenschaften, die der Buchdrucker an die Druckfähigkeit seiner Papiere stellt und besonders hoch schätzt. Ein weiterer Vorzug ist ihre geringe Transparenz. Leinenhadern dagegen sind bis heute das wertvollste Lumpenmaterial für gute Schreibstoffe geblieben. Leider gibt es nirgends in der Welt so viel Hadern — gleichviel ob Leinen oder Baumwolle — um unseren Bedarf an besseren Druckpapieren hiermit decken zu können. Würde heute ein Gesetz den Verlegern die Verwendung von Hadernpapieren vorschreiben, so wäre die Folge eine Papiernot, wie wir sie noch nie erlebt haben; die Mehrzahl der Werke würde nicht gedruckt werden können, und die Bücherpreise würden eine Höhe erreichen, die deren Ver-

den ganzen Werdegang des Papiers darstellenden Fabriks-Innenansicht mit Lumpenboden, Kugelkocher, Kollergang, Holländer, Stoffbütte, Langsiebmaschine, Feuchtblätte, Rollapparat, Glätt-Kalander, Längs- und Querschneider, ferner Einzel-Ansichten von Holzsleifern, Zellulosekochern, Wasch- und Mahl-Holländern, Glätt-Kalandern und sonstigen Hilfsmaschinen. Mikroskopische Lichtbilder der in unseren heutigen Papiere vorkommenden hauptsächlichsten Faserarten, sowie eine Darlegung ihrer Unterscheidungsmerkmale und physikalischen Eigenschaften erleichterten das Verständnis.

verletzung der zentralisierte Gerichtshof zweiter Instanz zuständig sein.

Sie hielt also an der Forderung gemischter Gerichtshöfe auch für die zweite Instanz fest. Dies ist auch gerechtfertigt, da die zweite Instanz die letzte und maßgebende tatsächliche Feststellung zu treffen hat. An Stelle der Dezentralisation soll aber die Zentralisation durch Schaffung eines einzigen Patentgerichtshofes treten. Diese Forderung wird auf große Schwierigkeiten stoßen, da die Justizverwaltungen, leicht partikularistische Bedenken erheben und die Juristen hierin eine Durchbrechung der Einheitlichkeit der Gerichtsverfassung erblicken werden. Die Kommission glaubt die beschränkte Dezentralisierung bei einigen Oberlandesgerichten nicht empfehlen zu können, obgleich hierin gegenüber den jetzigen Verhältnissen eine Besserung liegen würde, sondern empfiehlt einstimmig die Zentralisierung der zweiten Instanz. Maßgebend für diese Stellungnahme war die Erkenntnis, „daß die endgültige tatsächlichen Feststellungen über ein gewerbliches Schutzrecht, namentlich über die Auslegung eines Patentes einheitlich erfolgen müssen, und daß der Wert eines Patentes illusorisch wird, wenn die tatsächliche Feststellung eines Berufungsgerichtes von jedem anderen Gericht umgestoßen werden kann.“ (Kommissionsbericht, Spalte 18.)

Die Besetzung soll in gleicher Weise wie bei der ersten Instanz erfolgen, eine Vermehrung der Zahl der Richter ist nicht erforderlich, da die größere Zahl die Qualität der Richter nicht ersetzt. Die Forderung der Zentralisation der zweiten Instanz bringt notgedrungen die Bestellung der technischen Richter im Hauptamt, da an deren Tätigkeit bei der Konzentrierung der Prozesse Anforderungen gestellt werden, die nebenamtlich nicht mehr erfüllt werden können.

Falls in Strafsachen die Berufung eingeführt wird, soll diese an den vorgeschlagenen Patentgerichtshof gehen. Es sei nur noch darauf hingewiesen, daß durch die Schaffung eines derartigen Patentgerichtshofs auch die Möglichkeit gegeben ist, eine Beschwerdeinstanz zu erhalten, die außerhalb des Patentamtes selbst liegt, in ihrer Zusammensetzung aber eine gleiche Sachkunde sichert.

Die dritte Instanz soll das Reichsgericht in seiner bisherigen Zusammensetzung bleiben. Eine Zuziehung von Technikern ist nicht erforderlich, da in dieser Instanz nur die Rechtsfragen nachgeprüft werden sollen. Bei der Wichtigkeit der gewerblichen Schutzrechte glaubte die Kommission die Revisibilität für alle der gemischten Gerichtsbarkeit zugewiesenen Sachen empfehlen zu sollen. Sie gelangt daher zu folgenden Vorschlägen:

12. Das Reichsgericht soll für die der gemischten Gerichtsbarkeit zugewiesenen Sachen ohne Rücksicht auf den Streitwert als Revisionsinstanz zuständig sein.

13. Als Revisionsinstanz hat das Reichsgericht die reine Rechtsfrage zu prüfen, aber nicht den technischen Tatbestand nachzuprüfen.

Was nun schließlich die Vertretung der Parteien an diesen Sondergerichten anbetrifft, so ist es erforderlich, der Partei selbst und ihren technischen Angestellten ein Recht auf tatsächliche Aus-

führungen zu geben, weil ja gerade technische Fragen gewürdigt werden sollen. Da die Vorschläge der Kommission dahin gehen, die Streitsachen des gewerblichen Rechtsschutzes den ordentlichen Gerichten mit den angegebenen Modifikationen zu lassen, ist selbstverständlich der Anwaltszwang geblieben; denn auch die Verhandlung der Streitsachen des gewerblichen Rechtsschutzes ist im letzten Grunde eine Rechtsangelegenheit und verlangt prozessuale Garantien, die durch den Anwaltszwang gewährleistet sind. Es erscheint nicht erforderlich, Patentanwälte zur selbständigen Vertretung der Parteien vor den gemischten Gerichten zuzulassen, da sie die rein prozessuellen Fragen und die verschiedenen Rechtsfragen, die aus anderen Gebieten in die Patentprozesse hineinspielen, z. B. Singular-, Universalsukzession, Erbrecht usw., nicht beherrschen können. Die Kommission des deutschen Vereins empfiehlt daher einstimmig folgenden Vorschlag:

„In den Streitsachen, die bei den Sondergerichten für gewerblichen Rechtsschutz abhängig sind, haben die Parteien das Recht, neben dem Rechtsanwalt selbst aufzutreten und durch technische Angestellte oder Patentanwälte zu Wort zu kommen. Eine Nichtbeachtung dieser Vorschrift ist ein erheblicher Mangel des Verfahrens.“

Wenn diese Vorschläge hiermit der öffentlichen Diskussion übergeben werden, so richten wir hieran die Bitte: Möchten die Vertreter der chemischen Industrie sich recht zahlreich zu dem Kongreß in Leipzig einfinden. Denn nicht theoretische Erwägung allein, sondern vor allem die Erfahrung der Praxis soll uns den Weg zur Beseitigung der jetzt auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes schwer empfundenen Mängel weisen.

Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1907.

Von Dr. W. FAHRION.

(Eingeg. d. 24.3. 1908.)

(Schluß von Seite 1134)

Ranzigkeit, Fettoxydation,
Firnischemie.

V. Bouley¹³⁰) hat schon vor 12 Jahren erkannt, daß beim Ranzigwerden der Fette in erster Linie die ungesättigten Fettsäuren beteiligt sind. Er vermutet eine Hydrolyse derselben. R. Cohen¹³¹) hat durch eine Untersuchung ranzigen Rindertalg die Angabe von Gröger bestätigt gefunden, daß beim Ranzigwerden ein Zerfall der hochmolekularen Fettsäuren eintritt, unter Bildung von Capron-, Capryl- und Caprinsäure. Ryan und Marshall¹³²) glauben, daß das Ranzigwerden lediglich dem Luftsauerstoff zuzuschreiben sei. In einer Stickstoffatmosphäre wird gewöhnliches Olivenöl nicht

¹³⁰) Chem. Zentralbl. 1907, II, 1100.

¹³¹) Chem. Ztg. 31, 855.

¹³²) Chem. Zentralbl. 1907, II, 852.

verändert, an der Luft wird auch sterilisiertes ranzig unter Erhöhung der Verseifungs- und Erniedrigung der Jodzahl. Andererseits haben L a u f f s und H u i s m a n n¹²³⁾ eine Beobachtung gemacht, welche für eine Mitwirkung von E n z y m e n beim Ranzigwerden spricht. Frisch gemahlene Cocosnüsse, 8—10 Tage bei mittlerer Temperatur und gedämpftem Licht der Luft ausgesetzt, werden so stark ranzig, daß sie viel freie Kohlensäure enthalten. Setzt man sie aber zunächst einige Tage dem direkten Sonnenlicht aus, so werden sie unter denselben Verhältnissen nicht ranzig.

Nach E u l e r¹²³⁾ geht die Oxydation des Fettes in der Pflanze in der Weise vor sich, daß primär Hydroxylgruppen auftreten und sekundär ein Zerfall der Moleküle eintritt. Die kleineren Spaltstücke werden vollkommen verbrannt, die größeren, hydroxylhaltigen dienen zur Synthese von Kohlehydraten.

S. A. F o k i n¹²⁴⁾ hat interessante Versuche über den O x y d a t i o n s p r o z eß trocknender Öle angestellt. Als Katalysatoren wirksam erwiesen sich die Metalle in der Reihenfolge: Co, Mn, Cr, Ni(Fe), Pt(Pd), Pb, Ca, Ba, Bi, Hg, U, Cu, Zn. Die Metalle wirken in Form ihrer höheren Oxyde, und zwar sind sie um so wirksamer, je höher ihr Oxydationsgrad ist. Die Schnelligkeit der Reaktion wächst mit der Kubikwurzel aus der Konzentration des Katalysators. Innerhalb gewisser Grenzen ist die Schichtdicke ohne Einfluß, von $1/5$ bis 20 Atmosphären ist die Sauerstoffaufnahme proportional dem Druck. Parallel mit der Oxydation geht eine Polymerisation. Auch Hanf-, Sonnenblumen- und Mohnöl können zur Firnisbereitung Verwendung finden. Erhitzt man Leinöl in indifferenten Gasen oder in zugeschmolzenen Röhren auf 250—300°, so tritt nur Polymerisation ein und zwar zuerst bei der Linolensäure. Ihr Polymerisationsprodukt wird durch Lipase nicht mehr angegriffen und kann dadurch von den übrigen Leinölbestandteilen getrennt werden. Die Molekulargewichtsbestimmungen geschahen durch Messen der Siedepunkterniedrigung von Benzollösungen, als Maximum für polymerisiertes Leinöl wurde der Wert 2083 gefunden. Bei der Polymerisation im Rohr werden auch Fettsäuren abgespalten, deren Molekulargewicht immer doppelt so hoch lag als das berechnete. Beim Erhitzen des Leinöls auf 270° unter 90—118 Atm. trat keine Polymerisation ein, wohl aber eine Verdickung, anscheinend physikalischer Natur. Auch Olivenöl ließ sich durch Erhitzen zu einem harten, durch Lipase nicht mehr spaltbaren Produkt polymerisieren. T. L i m m e r¹²⁵⁾ beschrieb eingehend die Fabrikation und die Verwendung des Linoleums. (Dabei werden für die Leinölsäure und das Linoxyd irrtümlicherweise noch die alten Mulderschen Formeln benutzt. D. Ref.) Er beschrieb außerdem¹²⁶⁾ einen Apparat zur Demonstration der Oxydation gekochten Leinöls nach

dem W a l t o n s c h e n Verfahren. B o r n e m a n n¹²⁷⁾ teilt Versuche mit, die er schon vor Jahren ausführte und aus welchen hervorgeht, daß ein Zusatz von T e r p e n t i n ö l die Sauerstoffaufnahme von L e i n ö l f i r n i s s e n stark beschleunigt. Er erklärt dies dadurch, daß das Terpentinöl neben sauren Produkten Wasserstoffsuperoxyd liefert, welches im Öl gelöst bleibt und seine Oxydation bewirkt. Nach J. W. L e a t h e r¹²⁸⁾ werden die Samen des indischen Leins, wenn sie in Provinzen verpflanzt werden, wo ölärmere Samen wachsen, ebenfalls ölärmmer. U t z¹²⁹⁾ findet beim spez. Gew. des Leinöls (bei 15°) Schwankungen zwischen 0,922 und 0,937. W. F l a t t¹⁴⁰⁾ hat beobachtet, daß das Q u e c k s i l b e r d a m p f l i c h t b l e i c h e n d auf das Leinöl wirkt.

W. N o r m a n n¹⁴¹⁾ findet, daß das c h i n e s i s c h e H o l z ö l durch bloße Belichtung nur wenig verändert, dagegen bei Erhitzen unter Luftabschluß polymerisiert wird. (Das ist schon lange bekannt! Die angeführten Molekulargewichte müssen Zweifelerregen, für das Holzöl wurde anstatt ungefähr 860 nur 671, für die Holzölfettsäuren anstatt ungefähr 280 428 gefunden. D. Ref.) Nach H. R e b s¹⁴²⁾ ist die Zusammensetzung des Holzöls, abgesehen von Verfälschungen, ziemlich konstant. Es empfiehlt sich nicht, das Holzöl vor seiner Verwendung auf 180° zu erhitzen, weil es sonst faltig trocknet. M. G u é d r a s¹⁴³⁾ kommt zu dem Resultat, daß das Holzöl für sich allein, auch mit Sikkativen, nicht zur Firnisfabrikation geeignet ist, es kann höchstens guten Leinölen zugesetzt werden. (Dies wurde schon von verschiedenen Seiten betont. Die angeführten Konstanten: Jodzahl 69,6 und Verseifungszahl 40,3 sind schlechterdings unmöglich. D. Ref.)

L i p p e r t, R o g o v und R u d l i n g¹⁴⁴⁾ haben sich ein Verfahren zum Kochen trocknender Öle unter Luftabschluß patentieren lassen. Durch Nitrieren von Lein- oder Ricinusöl und längeres Erhitzen der Nitroprodukte auf 130° sollen gummiartige Körper erhalten werden¹⁴⁵⁾. Nach R. K r z i z a n¹⁴⁶⁾ ist das fette Öl der H i m b e e r k e r n e stark trocknend (Jodzahl 174,8) und erinnert auch im Geruch an Leinöl. Wie K o p a l l a c k e zu analysieren sind, hat H. R e b s¹⁴⁷⁾ mitgeteilt.

H e n s e v a l und H u w a r t⁵⁵⁾ glauben, daß sich in den Lebertranen durch Gärung und Oxydation A l d e h y d e entwickeln. Sie haben letztere durch Dampfdestillation und Prüfung des Destillats mit alkoholischer Silberlösung und mit durch schweflige Säure entfärbter Fuchsinlösung nachgewiesen. Infolge der Oxydation steigen die

¹²⁷⁾ Chem. Revue **14**, 280.

¹²⁸⁾ Ref. Augsb. Seifens.-Ztg. **34**, 1061.

¹²⁹⁾ Chem. Revue **14**, 137.

¹⁴⁰⁾ Chem.-Ztg. Rep. **31**, 598.

¹⁴¹⁾ Chem.-Ztg. **31**, 188.

¹⁴²⁾ Ref. diese Z. **20**, 626.

¹⁴³⁾ Chem. Zentralbl. 1907, I, 1557.

¹⁴⁴⁾ D. R. P. 181 193; diese Z. **20**, 1995 (1907).

¹⁴⁵⁾ D. R. P. 168 359; diese Z. **20**, 624 (1907).

¹⁴⁶⁾ Z. öff. Chem. **13**, 263.

¹⁴⁷⁾ Chem.-Ztg. Rep. **31**, 564.

¹³³⁾ Chem.-Ztg. **31**, 89.

¹³⁴⁾ Ref. Augsb. Seifens.-Ztg. **34**, 821, 822.

¹³⁵⁾ Diese Z. **20**, 1349 (1907).

¹³⁶⁾ Chem. Zentralbl. 1907, II, 663.

Säure- und die Acetylzahl, die Jodzahl sinkt beträchtlich. Richtig dargestellte Lebertrane enthalten keine Aldehyde. H. Okada¹⁴⁸⁾ konstatierte durch Krystallisationsversuche aus Äther, daß der unangenehme Geruch des Japantran am flüssigen und nicht am festen Anteil haftet. Er will diesen Geruch durch partielle Oxydation der Fettsäuren mit Kaliumpermanganat beseitigen. (Japantran ist billig, das Reinigungsverfahren teuer. D. Ref.)

Molinari und Fenaroli¹⁴⁹⁾ haben Triolein, in Hexan gelöst, mit Ozon behandelt. Es entsteht ein gallertartiges Ozonid, $C_{57}H_{104}O_{15}$, das sich beim Erhitzen auf 120—130° zersetzt. Auch beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich ohne Bildung von Wasserstoffsuperoxyd. Mit alkoholischem Kali liefert es, wie das Ozonid der Ölsäure, Azelainsäure, Nonylsäure und eine Säure $C_{18}H_{36}O_3$. Nach E. Molinari¹⁵⁰⁾ addieren ungesättigte Fettsäuren mit dreifacher Bindung gar kein Ozon und nur 2 Jodatome und können dadurch von den ungesättigten Fettsäuren mit Doppelbindungen unterschieden werden. Demgegenüber weist C. Harries¹⁵¹⁾ darauf hin, daß die Stearolsäure in Hexanlösung ein dickes, hellgelbes Ozonid liefert, das mit Wasser glatt und unter Abspaltung von Wasserstoffsuperoxyd in Azelainsäure und Pelargonsäure zerfällt. Aus der Dissertation von C. Thiem¹⁵²⁾ ist Folgendes nachzutragen. Die Ricinusölsäure gibt ein gelatinöses Ozonid, $C_{18}H_{34}O_8$, von den Spaltungsprodukten desselben wurde nur die Azelainsäure isoliert. Eruca-säure und Brassidinsäure liefern ein Ozonid $C_{22}H_{42}O_6$ und bei der Spaltung desselben Nonylaldehyd, Pelargonsäure, Brassylsäure, $C_{18}H_{24}O_4$. Der Halbaldehyd der letzteren war nicht zu fassen, jedenfalls ist durch obige Resultate die Formel $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_{11} \cdot COOH$ für die beiden Säuren sichergestellt. Leinölsäure nimmt bei der Ozonisierung 6 Sauerstoffatome auf, bei der Zersetzung des Ozonids wurden erhalten der Halbaldehyd der Azelainsäure, ferner Formaldehyd, bzw. Ameisensäure. Die Frage nach der Konstitution der Leinölsäure wurde offen gelassen. (Daß dieselbe nicht einheitlich ist, steht heute außer allem Zweifel. D. Ref.)

Fettspaltung.

Fanto und Stritar¹⁵³⁾ fanden durch Verseifungsversuche mit Rüböl von neuem bestätigt⁵⁰⁾, daß die Reaktion praktisch direkt verläuft, und daß Zwischenprodukte nicht gefaßt werden können. Triarachin wird langsamer angegriffen als die ungesättigten Glyceride, bei der Verseifung mit alkoholischem Kali werden gegen Ende der Reaktion schon intermediär gebildete Äthylester zersetzt, während noch unangegriffene Glyceride vorhanden sind. Will und Reimer hatten 1886 in einem Rüböl Dierucin gefunden.

¹⁴⁸⁾ Chem.-Ztg. **31**, 1135.

¹⁴⁹⁾ Dasselbst **31**, 1199.

¹⁵⁰⁾ Berl. Berichte **40**, 4154.

¹⁵¹⁾ Dasselbst **40**, 4905.

¹⁵²⁾ Kiel 1906.

¹⁵³⁾ Ann. Chem. **351**, 332.

C. L. Reimer¹⁵⁴⁾ weist nun darauf hin, daß jenes Rüböl kein raffiniertes, sondern ein rohes war, und vermutet als Entstehungsursache des Dierucins eine Art Gärung, welche beim Lagern von feuchtem Rapssamen eintritt. J. Marcusson¹⁵⁵⁾ bleibt darauf bestehen⁷⁾, daß die seinerzeit von Lewkowitsch ausgeführten Versuche für eine stufenweise Verseifung nicht beweisend sind. Er hat die Versuche wiederholt und wie L. ein zickzackförmiges Auf- und Absteigen der Acetylzahl konstatiert. Dieselbe Erscheinung zeigen aber auch die abgeschiedenen Fettsäuren, so daß dadurch die Gegenwart von Mono- und Diglyceriden nicht bewiesen ist. Noch eine Reihe weiterer Gründe werden gegen die Beweiskraft der Acetylzahlen ins Feld geführt und schließlich auch noch auf Widersprüche in den von L. gegebenen Tabellen hingewiesen. Grün und Theiner¹⁵⁶⁾ zweifeln nicht an der Möglichkeit eines stufenweisen Abbaus der Fette, da sie bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Distearochlorhydrin außer Stearinäsure auch Monostearin und Monostearochlorhydrin erhielten. Ebenso konstatierte J. Meyer¹⁵⁷⁾ beim Glykoldiacetat und beim Triacetin eine stufenweise Verseifung. Auch R. Wegscheider¹⁵⁸⁾ spricht sich für eine stufenweise Abspaltung des Glycerins aus Fetten aus.

Über das fettspaltende Ferment des Ricinusamens hat E. Hooyer¹⁵⁹⁾ neue Untersuchungen angestellt. Beim Digerieren der Ricinuspreßlinge mit Wasser bilden sich infolge einer Art Gärung wasserlösliche Säuren, hauptsächlich Milchsäure, welche die fettspaltende Wirkung auslösen. Zur Anreicherung des Enzyms werden die mit Wasser fein gemahlenen Samen zentrifugiert, wobei die unwirksamen Bestandteile zurückbleiben, und das Enzym in Form einer Milch gewonnen wird. Ein ähnliches Verfahren, bei welchem aber die zerquetschten Samen zuerst mit Ricinusöl behandelt werden, hat sich M. Nicloux¹⁶⁰⁾ schützen lassen. Durch Zusatz einer geringen Menge Schwermetallsalz, z. B. $MnSO_4$, $FeSO_4$ läßt sich die Spaltung katalytisch beschleunigen¹⁶¹⁾. Wie die fermentative Spaltung in der Praxis auszuführen ist, beschreibt J. G.¹⁶²⁾ eingehend. Die Hauptsache ist die Einhaltung einer ganz bestimmten Temperatur für jedes Fett und die Anwendung von möglichst frischem Ferment. Ranzige und Abfallfette zu spalten ist nicht ratsam. Das Maximum der Spaltung ist 92%, wozu 60 Stunden erforderlich sind. Kober¹⁶³⁾ mahnt zur Vorsicht bei der fermentativen Spaltung wegen der Giftigkeit der Ricinusamen.

H. Mastbaum¹⁶⁴⁾ hat in der Cola nutz ein fettspaltendes Ferment gefunden, welches sich von demjenigen des Ricinusamens in verschiedener

¹⁵⁴⁾ Berl. Berichte **40**, 256.

¹⁵⁵⁾ Dasselbst **40**, 2905; diese Z. **20**, 1992 (1907).

¹⁵⁶⁾ Berl. Berichte **40**, 1792.

¹⁵⁷⁾ Chem. Zentralbl. 1907, I, 1776; II, 1155.

¹⁵⁸⁾ Chem.-Ztg. **31**, 1185.

¹⁵⁹⁾ Z. physiol. Chem. **50**, 414.

¹⁶⁰⁾ D. R. P. 188 511.

¹⁶¹⁾ D. R. P. 188 429.

¹⁶²⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. **34**, 778.

¹⁶³⁾ Diese Z. **20**, 1858 (1907).

¹⁶⁴⁾ Chem. Revue **14**, 5.

Hinsicht unterscheidet. Vor allen Dingen wird die Spaltung durch Wasser, verd. Säuren und Alkalien gehindert, bzw. gehemmt. Auch Alkohol und Chloroform hemmen die Spaltung vollständig, oder doch nahezu vollständig, dagegen wirkt Petroläther mäßig, Äther stark fördernd. Ähnliche Lipasen wie in den Colanuß finden sich in geringer Menge im Mais, in den eßbaren Kastanien und in den Muskatnüssen, in etwas größerer Menge im Hafer und in beträchtlicher Menge im schwarzen Pfeffer. Das Ferment der Pankreasdrüse vermag nach W. Dietz¹⁶⁵⁾ nicht nur Ester zu spalten, sondern auch solche neu zu bilden. Die Fermentreaktion steigt proportional der Konzentration, das Gleichgewicht ist von letzterer unabhängig. Es ist ein anderes als das durch das Wasserstoffion erreichbare, warum, steht noch nicht fest.

Durch die neueren Spaltverfahren ist, wie Hb.¹⁶⁶⁾ ausführt, der Autoklav keineswegs aus seiner dominierenden Stellung verdrängt worden. Er hat vor allen Dingen den Vorteil einer gleichmäßigen und sicheren Arbeitsweise. Der Magnesia ist ein Gemisch von Zinkoxyd und Zinkstaub vorzuziehen. Die Fettsäuren fallen allerdings hier und da dunkel, besonders bei Cottontöl, sie lassen sich aber durch Fullererde bleichen. Man kann bis zu 98% spalten, geht aber zweckmäßig nur bis 95%. Barber, Garrelli und de Paoli¹⁶⁷⁾ schlagen vor, die Fette im Autoklaven durch Ammoniak zu spalten und die Ammoniakseifen durch Kochen mit Wasser und Dampf zu zersetzen oder durch doppelte Umsetzung in Kali- oder Natronseifen überzuführen. Das Verfahren soll auch zu einer teilweisen Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren dienen können, indem die Ammoniakseife der Ölsäure langsamer hydrolysiert wird und in Wasser leichter löslich ist als diejenige der Stearin- und Palmitinsäure.

Über die Praxis der Twiethalschen Spaltung macht ein Sie demeister¹⁶⁸⁾ nähere Angaben. Es ist eine Vorbehandlung der Fette mit Schwefelsäure und Dampf notwendig, auch während des Absitzenlassens der Fettsäuren muß über deren Oberfläche Dampf geleitet werden, weil sie durch Berührung mit Luft gebräunt werden. Man kann in 44 Stunden eine Spaltung von 95—96% erreichen.

Nach J. H.¹⁶⁹⁾ wird die Autoklaven-Spaltung in Seifenfabriken erst seit 6 Jahren angewendet. Die Schwefelsäure-Spaltung empfiehlt sich hauptsächlich für dunkle Fette, z. B. Lederfett. Die erhaltenen Fettsäuren sind ganz schwarz und müssen destilliert werden. Das Destillat ist gelb und enthält beim Lederfett 15% Unverseifbares. Beim Twiethalschen Verfahren kann durch die Vorreinigung ein Glycerinverlust eintreten, das Autoklavenverfahren liefert mehr und besseres Glycerin und ist nicht teurer. Außerdem liefert das Twiethalsche Verfahren oft dunkle Fettsäuren (s. o.), es dauert lange, und das Resultat ist trotzdem manchmal unsicher.

¹⁶⁵⁾ Z. physiol. Chem. **52**, 279.

¹⁶⁶⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. **34**, 779.

¹⁶⁷⁾ Franz. Pat. 372 341; Augsb. Seifens.-Ztg. **34**, 607.

¹⁶⁸⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. **34**, 779.

¹⁶⁹⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. **34**, 235.

Das Krebitz'sche Verfahren liefert sehr gute Resultate: erstklassiges Glycerin und schöne Seifen. Die Hauptsache ist bei ihm ein frisch gebrannter, guter Kalk.

Seifen.

Zu dem Buche von Merklen⁹⁾ hat A. Haller eine Einleitung geschrieben, in welcher betont wird, daß die Seifenindustrie praktisch bis vor ganz kurzer Zeit noch auf demselben Standpunkt stand wie vor 200 Jahren, indem die Entdeckungen Chevreuls zwar theoretisch aufklärend wirkten, aber für den Verseifungsprozeß selbst ohne praktische Folgen blieben. Umsomehr seien die Untersuchungen Merklen's zu begrüßen. Die wesentlichen Resultate dieser Untersuchungen sind nun folgende. Die Zusammensetzung der „geschliffenen“ Seifen ist eine durchaus veränderliche, sie ist abhängig vom Charakter der verarbeiteten Fettsäuren, von der Zusammensetzung des „Leimniederschlags“ und von der Temperatur. Die Natriumsalze der Fettsäuren zeigen bei der Verarbeitung das Verhalten von Kolloiden und die Seifen im technischen Sinne sind als Adsorptionsverbindungen aufzufassen, alle beim Siede prozeß anwesenden Stoffe üben einen Einfluß auf das Endprodukt aus. J. Leukowitz¹⁷⁰⁾ ist mit diesen Ansichten nicht durchweg einverstanden. Er bezweifelt, daß nach den üblichen Methoden eine Kernseife mit weniger als 31% Wasser darstellbar ist und betrachtet daher diese Wassermenge als Konstitutionswasser. Er wendet sich auch gegen die Angabe von Krafft und Wiglow, daß die Seife durch Wasser vollständig hydrolysierbar sei, wenn man die abgespaltene Fettsäure wegnehm. Vielmehr wird die Dissoziation durch das abgespaltene Alkali gehemmt und es verbleibt daher stets ein Rest undissoziierter Seife. Dagegen ist F. Goldschmidt¹⁷¹⁾ mit Merklen der Meinung, daß nur die Kolloidchemie die betreffenden Fragen lösen könne. Die von Chevreul herrührende Ansicht, daß die Seife ein Produkt von konstanter Zusammensetzung sei und Krystallwasser enthalte, ist irrig, vielmehr ist die Kernseife aufzufassen als eine hochkonzentrierte Lösung von Seife in einer verd. Lösung von Elektrolyten. Auf ähnlichem Standpunkte steht P. Rohland¹⁷²⁾. Verdünnte Seifenlösungen enthalten undissozierte Fettsäuren, Fettsäureanionen, Alkali- und OH-Ionen. Dagegen haben konz. Seifenlösungen einen ausgesprochenen kolloidalen Charakter, sie stellen Lösungen von Wasser, Alkali- und OH-Ionen in Seife dar. Gegen überschüssige OH-Ionen ist die Seife sehr empfindlich, sie gerinnt. Eine Art Schutzwirkung gegen überschüssige OH-Ionen bieten CO_3 -Ionen, welche zur Reduktion der Kaustizität in Form von K_2CO_3 oder Na_2CO_3 zugesetzt werden. Letzteren Zweck erreicht man indessen, wie E. Fischer¹⁷³⁾ ausführt, durch KCl , bzw. NaCl eben so gut wie durch die Carbonate. Die meisten Eigenschaften der Seife sprechen gegen die Annahme eines Kolloids. Auch O. Sachs¹⁷⁴⁾ meint, daß sich die Eigenschaften

¹⁷⁰⁾ Diese Z. **20**, 951 (1907).

¹⁷¹⁾ Diese Z. **20**, 1635 (1907).

¹⁷²⁾ Chem. Ind. **30**, 559.

¹⁷³⁾ Chem.-Ind. **30**, 561.

¹⁷⁴⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. **34**, 895.

einer Seife aus den chemischen und physikalischen Konstanten der betreffenden Fette bzw. Fettsäuren ableiten lassen. Die Hauptrolle bei der reinigenden Wirkung spielen die *Oleate*, weil sie schwer hydrolysierbar und daher die Träger der Emulgierung sind. Cocosfett und Palmkernöl sind „*Leimfette*“, alle übrigen, für die Fabrikation der Kernseifen in Betracht kommenden Fette sind „*Kernfette*“. Bei den ersteren bedingen die niedrigmolekularen und die flüchtigen Fettsäuren die leimbildende Kraft und die leichte Benetzungsfähigkeit der Gewebe, bei den Kernfetten bedingen die hochmolekularen Fettsäuren die leichtere Aussalzbarkeit. Das *Klophonium* ist nicht als Verbilligungsmitte aufzufassen, es verbessert vielmehr die Kernseife, indem die *Abietinsäure* auch die anderen Fette leichter verseifbar macht. (Die *Abietinsäure* ist aber nicht *zweibasisch*! D. Ref.) Nach C. Rasp¹⁷⁵⁾ ist die *desinfizierende Kraft* der Seife eine bedeutende, aber bei verschiedenen Mustern sehr verschiedene. Die Verschiedenheit wird weder durch freies Alkali, noch durch die Art der Fettsäuren, noch durch die Leitfähigkeit verursacht. Mit steigender Temperatur steigt auch die Desinfektionswirkung, ebenso steigt sie beträchtlich nach Zusatz von Phenolen. In der Augsburger Seifensieder-Zeitung¹⁷⁶⁾ werden zwei Fälle von *Vergiftung durch Seife* erwähnt.

C. Stiepel¹⁷⁷⁾ rät, die für die Herstellung der Seifen notwendigen Arbeiten unter Druck, also im geschlossenen Gefäß vorzunehmen, wodurch Zeit, Brennmaterial und Alkali gespart werden. Die Methode wurde um die Mitte des vorigen Jahrhunderts bereits praktisch ausgeübt, kam aber wieder in Vergessenheit. P. Krebitz¹⁷⁸⁾ hat sein Verfahren⁵²⁾ in der Weise verbessert, daß er die Kalkseife mit Hilfe von Ammoniumcarbonat und Kaliumchlorid oder -sulfat, (Natriumchlorid oder -sulfat) zunächst in Ammoniakseife, dann in Kalium- (Natrium)seife überführt. Das entstehende Ammoniumchlorid (-sulfat) wird durch das gleichzeitig entstehende Calciumcarbonat wieder in Ammoniumcarbonat übergeführt und somit letzteres immer wieder gewonnen. *Neutrale Seifen* will H. Reuter¹⁷⁹⁾ durch Zusatz von Zink- oder Magnesiumsalzen, P. Horn¹⁸⁰⁾ durch Zusatz von nicht koagulierbaren Albumosen erzielen, desinfizierend wirkende Seifen S. Berliner¹⁸¹⁾ durch Zusatz von Parafomaldehyd. Durch Einpressen von Luft in den Seifenleim soll eine „*Schauenseife*“ erzeugt werden¹⁸²⁾. Zum Füllen von Schmier-, Eschweger und Leimseifen ist nach Davidsohn und Weber¹⁸³⁾ „*Blauchin*“, ein Präparat aus Fullererde, sehr geeignet. Erban und Meibus¹⁸⁴⁾ finden, daß zur Fabrikation von

Seifen und Rotölen, sowohl bei der eigentlichen Türkischrotfärberei, als bei derjenigen mit p-Nitranilinrot das Ricinusöl allen anderen Ölen vorzuziehen ist. Nachdem die *Fettsäuren* Handelsartikel geworden sind, gehen viele Fabriken der Textilbranche dazu über, anstatt Seifen zu kaufen und diese in Wasser zu lösen, sich die Seifenlösungen direkt aus Fettsäure und Natronlauge herzustellen. Die Seifenfabrikanten wenden dagegen ein, daß es nicht möglich sei, auf diesem Wege eine vollkommen neutrale Seifenlösung herzustellen, daß dieselbe vielmehr immer Neutralfett oder freies Alkali enthalte.

Bei dem andauernd hohen Preisstande aller Fette sucht man auch minderwertige und Abfallfette in der Seifenindustrie zu verwerten. Z. B. beschreibt D. Wesson¹⁸⁵⁾, wie der *soap stock*, ein Abfallprodukt von der Raffination des Baumwollsamenöls mit 30—65% Fettsäuren, das auch den gesamten Farbstoff des Öls und außerdem Eiweiß, Schleim, Samenteilchen usw. enthält, auf Seifen zu verarbeiten ist. Bei der Verarbeitung von Cocosfett auf Speisefett fällt eine „*Cocosfettseife*“ mit wechselnden Mengen Neutralfett ab, über deren Gewinnung und Verseifung O. Sachs¹⁸⁶⁾ Näheres mitteilt. Nach B. Lach¹⁸⁷⁾ kann man auch aus Abfallfetten und Tranen helle Fettsäuren erzeugen, wenn man eine richtig funktionierende Destillationsanlage hat. Immerhin sind aus den obigen Gründen auch die Bleichverfahren für Seife zu größerer Bedeutung gelangt. Seither wurde für diesen Zweck nur Chlorkalk verwendet, nach F. R.¹⁸⁸⁾ soll die *hydrochloric Säure*, und zwar für Schmierseife *Decrolin* ($\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{SO}_3$, D. R. P. 165 807), für Kernseife *Blankit* ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, D. R. P. 171 991) sehr geeignet sein. Nach demselben Autor¹⁸⁹⁾ beruht das Nachdunkeln der abgesetzten Kernseifen⁵²⁾, besonders, wenn mit Kühlpressen gearbeitet wird, ausschließlich auf unvollständiger Verseifung, besonders des *Cottonöls*, welches in steigenden Mengen Verwendung findet, seitdem das Kernöl immer teurer wurde. Man muß mit verhältnismäßig schwachen Laugen sehr lange sieden, so daß, anstatt wie früher 1,5—2 nur mehr 0,1—0,2% Neutralfett in der Seife zurückbleiben.

Das alte Problem, aus *Petroleum* und verseifbarem Fett eine brauchbare und billige Seife herzustellen, soll wieder einmal, diesmal einem französischen Chemiker, gelungen sein¹⁹⁰⁾. Nach C. Stiepel¹⁹¹⁾ läßt sich Petroleum durch Seifensubstanz mit so viel Salz, daß nahezu Aussalzung eintritt, festmachen. Der unangenehme Geruch der *Naphthensäuren* soll durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und nachherige Destillation zu beseitigen sein¹⁹²⁾. K. W. Charitschkoff¹⁹³⁾ hat eine, von Baku aus in den Handel kommende „*Desinfektionsseife*“ untersucht, der Gehalt an Naphthensäuren (vorwiegend Trideka-

¹⁷⁵⁾ Chem.-Ztg. Rep. 31, 624.

¹⁷⁶⁾ S. 374.

¹⁷⁷⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. 34, 2.

¹⁷⁸⁾ D. R. P. 189 685.

¹⁷⁹⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. 34, 314.

¹⁸⁰⁾ D. R. P. 183 187.

¹⁸¹⁾ D. R. P. 189 208.

¹⁸²⁾ D. R. P. 183 673.

¹⁸³⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. 34, 1185.

¹⁸⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1907, II, 1664, 2092.

¹⁸⁵⁾ J. Soc. Chem. Ind. 26, 595.

¹⁸⁶⁾ Chem. Revue 14, 211.

¹⁸⁷⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. 34, 581.

¹⁸⁸⁾ Daselbst 34, 603.

¹⁸⁹⁾ Daselbst 34, 641.

¹⁹⁰⁾ Daselbst 34, 875.

¹⁹¹⁾ D. R. P. 174 712.

¹⁹²⁾ D. R. P. 179 564.

¹⁹³⁾ Chem.-Ztg. Rep. 31, 226.

naphthensäure, $C_{13}H_{24}O_2$) betrug nur 27,3%. (Die Summe der ermittelten Bestandteile ergibt anstatt 100 nur 75,3% D. Ref.) Abgeschen vom Geruch läßt sich obige Seife von gewöhnlicher in der Weise unterscheiden, daß man ihre wässrige Lösung mit Kupfervitriol fällt und dann mit Benzin schüttelt, letzteres färbt sich tief grün, bei gewöhnlicher Seife nur blau oder gelbgrün. Freies Alkali, Alkohol und Aceton dürfen nicht zugegen sein. Auch M. B.¹⁹⁴⁾ teilt die Analyse einer aus Baku bezogenen Mineralseife mit, er findet aber 53% Naphthensäuren mit dem mittleren Molekulargewicht 215.

Eine beträchtliche Erregung wurde in den Kreisen der Seifenindustrie dadurch hervorgerufen, daß mit großer Reklame Natriumsuperoxyd als Waschmittel auf den Markt gebracht wurde. Es hat sich indessen gezeigt, daß es viele Farben angreift und die Faser schwächt. Umgekehrt wurde durch oft wiederholte vergleichende Waschversuche mit verschiedenen Seifensorten nachgewiesen¹⁹⁵⁾, daß das Waschen mit Seife und kaltem Wasser für die Gewebsfasern durchaus unschädlich ist. Auch die mechanische Reibung führt keine nennenswerte Abnutzung der Leinwand herbei. Harzhaltige Kernseife zeigte eine stärker bleichende Wirkung als harzfreie. (Der ungenannte Autor zitiert auch meine Arbeit: „Über die Autoxydation des Kolophoniums“¹⁹⁶⁾, in welcher ich eine stärkere Bleichwirkung der harzhaltigen Seife vermutete, als Folge der primär entstehenden Superoxyde. Über die Wirkung der letzteren wird eine Reihe von Erklärungen versucht, die einfachste ist aber jedenfalls die, daß der betreffende Farbstoff als Akzeptor fungiert und infolge von Sauerstoffaufnahme verschwindet, wie bei den klassischen Versuchen Englers der Indigo. D. Ref.) Nach F. J. G. Beltzer¹⁹⁷⁾ kann man das Natriumsperoxyd auch direkt den Seifen zusetzen. J. C. A. Henderson¹⁹⁸⁾ will eine angeblich ozonhaltige Seife in der Weise darstellen, daß er Cocosöl so lange mit ozonisierter Luft behandelt, bis es mit Jodkalium reagiert, um es alsdann in üblicher Weise zu verseifen. (Durch die Verseifung werden aber etwaige Ozonide zerstört. D. Ref.) Ein Waschmittel „Oxygon“ enthielt außer Soda, Seife und Wasserglas Natriumthiosulfat¹⁹⁹⁾.

Palmitin- und stearinsaures Zink sollen zu kosmetischen Präparaten verwendet²⁰⁰⁾, Tonerdeseifen sollen dem Mörtel zwecks Wasserdichtigkeit²⁰¹⁾, Seifen des Kupfers, Zinks, Zinns, Quecksilbers den Ölen

¹⁹⁴⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. **34**, 817.

¹⁹⁵⁾ Daselbst **34**, 1125.

¹⁹⁶⁾ Diese Z. **20**, 356 (1907).

¹⁹⁷⁾ Chem. Zentralbl. 1907, II, 1871.

¹⁹⁸⁾ Engl. Pat. 14 784.

¹⁹⁹⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. **34**, 54.

²⁰⁰⁾ Chem. Zentralbl. 1907, II, 1008.

²⁰¹⁾ D. R. P. 102 198.

und Fetten zwecks Leitfähigkeit²⁰²⁾ zugesetzt werden.

Wie Seife im Zweck nachzuweisen ist, haben Schwartz und Hartwig²⁰³⁾, wie sie in Fett emulsionen, Desinfektionsmitteln usw. quantitativ bestimmt wird, hat Dnyk²⁰⁴⁾ gezeigt. Nachdem der Ref. die Anwendung 50%igen Alkohols bei der Seifenanalyse empfohlen hatte²⁾, benutzen Davidsen und Weber²⁰⁵⁾ 60%igen Alkohol zur Bestimmung des freien und kohlensauren Alkalis. Sie halten die Methode von Herrmann⁵⁰⁾ für ungenau, weil auch die Barytseife durch Wasser dissoziert wird. Die Seife wird in 60%igem Alkohol gelöst und in einem Falle $NaOH + Na_2CO_3$ titriert, in einem zweiten wird die Seife samt Na_2CO_3 durch $BaCl_2$ gefällt und, ohne zu filtrieren, das in Lösung gebliebene $NaOH$ titriert. O. Sachs²⁰⁶⁾ nennt bei der Analyse der Kernseifen das Verhältnis der Fettsäuren zum gebundenen Na_2O Ratizahl und will aus dieser Zahl den Gehalt an Kern- und Leimfett¹⁷⁴⁾ berechnen. (Die neue Konstante ist ziemlich überflüssig, denn sie sagt dasselbe aus wie die Verseifungszahl, oder auch das mittlere Molekulargewicht. Außerdem können die derart erhaltenen Resultate unmöglich sehr genau sein, da weder auf vorhandenes Neutralfett, noch auf das Unverseifbare, noch auf etwaiges Harz, noch auf die Schwankungen des mittleren Molekulargewichtes Rücksicht genommen ist. D. Ref.) W. Braun²⁰⁷⁾ hat sich mit der quantitativen Bestimmung des Lanolins und des Wasserglasses, C. Huggenberg²⁰⁸⁾ mit derjenigen der Stärke in Seifen befaßt. E. J. van Itallie²⁰⁹⁾ will Tran in Seifen durch den Schmelzpunkt des Hexabromidderivates nachweisen. Bei Leinöl beträgt er 180—181°, bei Gegenwart von Tran ist er unscharf und es tritt beim Schmelzen ein Farbenumschlag ein.

In Amerika sollen Schmierseifen so gut wie gar nicht verwendet werden, dagegen hat die amerikanische Seifenindustrie im Jahre 1906 $\frac{1}{3}$ der gesamten Kolophoniumproduktion verbraucht²¹⁰⁾. Der Verband der deutschen Seifenfabrikanten hat in Berlin eine Fachlehranstalt gegründet, auch wird für Errichtung einer wissenschaftlichen Versuchsstation Stimmung gemacht.

Einzelne Fette und Öle.

Die Hauptversammlung des Bundes deutscher Nahrungsmittelfabrikanten und -händler²¹¹⁾ beschäftigte sich hauptsächlich mit den Konser-

²⁰²⁾ D. R. P. 186 779.

²⁰³⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **13**, 593.

²⁰⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1907, II, 1812.

²⁰⁵⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. **34**, 41.

²⁰⁶⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. **34**, 1146.

²⁰⁷⁾ Seifenfabrikant **27**, 257, 554.

²⁰⁸⁾ Seifenfabrikant **27**, 625.

²⁰⁹⁾ Chem. Zentralbl. 1907, I, 192.

²¹⁰⁾ Chem.-Ztg. **31**, 242, 541.

²¹¹⁾ Am 10./12. 1907 in Berlin, vgl. Chem.-Ztg. **31**, 1283.

vierungsmitteln. Von den gebräuchlicheren soll das Kochsalz nicht deklarationspflichtig sein. H. Schlegel²¹²⁾ untersuchte eine Anzahl ungarischer Butterschmalzsorten, welche trotz hohen Säuregehalts nur eine geringe Ranzigkeit aufwiesen. Er vermutet, daß bei dem starken Erhitzen der Butter über freiem Feuer Milchsäure in das Fett übergeht. Auch von anderer Seite²¹³⁾ wird ein Butterschmalz mit 39 Säuregraden erwähnt, aber auch darauf hingewiesen, daß bei Fetten häufig Geruch und Geschmack nicht ganz einwandsfrei sind, ohne daß die Analyse Handhaben zur Beanstandung liefert. Dies gilt auch für das Talgigwerden der Butter. Sprinkmeyer und Fürstenberg²¹⁴⁾ untersuchten Ziegenbutter. Die gefundenen Konstanten deuten darauf hin, daß ein Zusatz derselben zur Kuhbutter Cocosfett vortäuschen kann. Nach A. Scalala²⁸⁾ verschwinden die flüchtigen Säuren des Fettes der Schafmilch bei der Käseriefung, so daß Margarine im Schafkäse schwer nachweisbar ist. Über Einzelheiten der Margarinefabrikation berichtet A. Hoffmann²¹⁵⁾. Je höher der Wassergehalt, desto geringer die Haltbarkeit, über 14% Wasser sollte man nicht hinausgehen. A. Reinsch²¹⁶⁾ konstatiert, daß der Wassergehalt der Margarine andauernd steigt, und spricht sich für einen Maximalgehalt von 16% aus. K. Mann²¹⁷⁾ will die Margarine dadurch butterähnlich machen, daß er das Milchfettgemisch durch Kefir vergärt, ev. nach vorherigem Zusatz von Wiesengrasauszügen oder Lecithin, A. Bernstein²¹⁸⁾ durch einen Zusatz von Eigelb und Kohlensäure (aus Bicarbonat und Milchsäure). Eine neue Kunstabutter soll aus Sheabutter und Cocosfett hergestellt werden²¹⁹⁾. Erstere enthält nach Versuchen von Ed. Polenske⁴²⁾ 4,7% Unverseifbares von harzartiger Beschaffenheit.

Nach einer gerichtlichen Entscheidung²²⁰⁾ darf Oleomargarine wohl als „Rinderfett“ usw. in den Handel gebracht werden, nicht aber unter Phantasienamen, welche Butterschmalz vortäuschen könnten, sonst fällt sie unter das Margarinegesetz, trotzdem sie kein Milchfett enthält. E. Graefe²²¹⁾ untersucht die Handelsstearine für Kompositionskerzen in der Weise, daß er Säure- und Jodzahl bestimmt und daraus den Gehalt an Stearin-, Palmitin- und Ölsäure berechnet. Zur Untersuchung der Kerzen werden 10 g Material mit 25 ccm Alkohol und 25 ccm Wasser geschmolzen und nach Zusatz von Phenolphthalein unter wiederholtem Erwärmen neutralisiert. Nach dem Erkalten wird der Paraffinkuchen abgehoben und nochmals mit heißem Wasser gewaschen. Die Versuche führen zu folgenden Schlüssen. Ölsäurereiches Stearin ist zu verwerfen,

²¹²⁾ Chem.-Ztg. **31**, 630.

²¹³⁾ Chem.-Ztg. **31**, 655.

²¹⁴⁾ Z. Unters. Nah.- u. Genußm. **14**, 388.

²¹⁵⁾ Chem. Revue **14**, 132, 218.

²¹⁶⁾ Chem.-Ztg. **31**, 501.

²¹⁷⁾ D. R. P. 179 186.

²¹⁸⁾ D. R. P. 183 689.

²¹⁹⁾ Chem.-Ztg. **31**, 507.

²²⁰⁾ Chem.-Ztg. **31**, 828.

²²¹⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. **34**, 1054.

indem die Ölsäure Farbe, Geruch, Haltbarkeit und Stabilität (bei der Biegeprobe) ungünstig beeinflußt, den Leuchtwert dagegen anscheinend nicht. Durch einen, wenn auch sehr geringen Kalkgehalt wird das Brennen der Kerzen ungünstig beeinflußt und anscheinend auch die Lichtausbeute. Nach A. Ley⁹⁴⁾ schmelzen die festen Glyceride des Schweinefettes nie unter 60°, durch Verfälschungen wird dieser F. erniedrigt, indem er bei Ochsenfett 55,8—56,2°, Hammelfett 57,4°, Margarine 52,6°, Pflanzenmargarine 55,8° beträgt. Später²²²⁾ wird allerdings zugegeben, daß gewisse Öle den obigen F. nicht erniedrigen, dann sollen Farbreaktionen und die innere Jodzahl Aufschluß geben. In amerikanischen Schlachthäusern soll ein Gehalt des Schweinefettes an Rinder talg in folgender Weise nachgewiesen werden²²³⁾. Man bestimmt den Titer des Fetts und stellt sich aus Schweinefett und Lardstearin, bzw. Oleostearin zwei Gemische mit gleichem Titer her. Alle drei Proben werden im Reagensglas geschmolzen und in einem etwa 35° warmen Wasserbade abkühlen gelassen. Wenn das fragliche Fett rein ist, wird es sich wie das erste, wenn es Talg enthält, wie das zweite Gemisch verhalten. L. Robin²²⁴⁾ hält seine Methode⁷⁾ auch zum Nachweis von Cocosfett im Schweinefett für geeignet.

O. Sachs²²⁵⁾ ist der Ansicht, daß gelbes, gereinigtes Cocosfett, hart oder weich oder durch mechanische Bearbeitung schmierfähig gemacht, als unverfälschtes Naturfett aufzufassen ist und nicht unter das Margarinegesetz fällt. Dem widerspricht G. Fendler²²⁶⁾. Gelbes Cocosfett ist Margarine⁷⁾, gleichgültig, in welcher Form es in den Handel kommt. Gewisse Cocosfette ergeben bei der Verarbeitung auf Speisefett Schwierigkeiten, wie man seither annahm, infolge eines Eiweißgehaltes. J. Freundlich²²⁷⁾ fand aber in 10 Sorten höchstens einige Hundertelproz. Die Ursache der Störungen sind also wahrscheinlich stickstofffreie (Schleim) Stoffe.

Nach E. Hinks²²⁸⁾ läßt sich Kakao fett im Butterfett, bis zu 5% herab, durch die verschiedene Krystallform (aus ätherischer, schließlich aus alkoholischer Lösung) nachweisen. V. Gerlach²²⁹⁾ hat bei Verdauungsversuchen an sich selbst die Angabe von Neumann⁷⁾, daß fettarmer Kakao die Ausnutzung von Eiweiß und Fett in der Nahrung ungünstig beeinflusse, nicht bestätigt gefunden.

P. Pollatschek²³⁰⁾ untersuchte Olivenoile von den spanischen Inseln. Sie waren von geringer Qualität und stark sauer, ohne Zweifel infolge mangelnder Sorgfalt bei der Gewinnung.

²²²⁾ Chem. Zentralbl. 1907, II, 1760.

²²³⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. **34**, 1034.

²²⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1907, I, 1513.

²²⁵⁾ Chem. Revue **14**, 160.

²²⁶⁾ Chem. Revue **14**, 243; diese Z. **20**, 1869 (1907).

²²⁷⁾ Chem. Revue **14**, 302.

²²⁸⁾ Analyst **32**, 160.

²²⁹⁾ Chem. Zentralbl. 1907, II, 1182; diese Z. **20**, 1682 (1907).

²³⁰⁾ Chem. Revue **14**, 4; diese Z. **20**, 1990 (1907).

Über die Olivenölsgewinnung auf Kreta ist ein ausführlicher Artikel erschienen²³¹). Nach L. Archibutt²³²) werden algerische und tunesische Olivenöle oft mit Erdnußöl gefälscht. Sie enthalten zwar für sich schon etwas Arachin- und Lignocerinsäure, aber so wenig, daß die Renaud'sche Probe bei Abwesenheit von Erdnußöl negativ ausfällt. Auch mit dem Verfahren von Bellier⁵²) lassen sich noch 5% Erdnußöl nachweisen. Für die Jodzahl reiner Olivenöle wurden (nach Wij's) Werte von 80,2—94,7 gefunden. Ch. Blarez²³³) will die Renaud'sche Probe dadurch noch empfindlicher gestalten, daß er absoluten Alkohol zur Seifenlösung fügt. 3—4% Erdnußöl verursachen dann noch einen Niederschlag, durch mehr als 10%. Baumwollsamenoöl wird aber die Reaktion gestört. Drost²³⁴) ist für Beibehaltung der Grenzen 80 und 84 für die Jodzahl des Olivenöls. Durch Belichten wird das Öl talzig, und die Menge der freien Fettsäuren steigt. Kälte übt keinen Einfluß aus, Schimmelpilze verändern Geruch und Geschmack, Säure- und Verseifungszahl steigen, die Jodzahl sinkt. Röntgenstrahlen bewirken ebenfalls ein geringes Sinken der Jodzahl. Bei der Elaidinprobe wird das Festwerden durch Gasglühlicht und durch Röntgenstrahlen verzögert.

H. Dunlop²³⁵) findet für Pferdefett Jodzahlen von 85,7—114,8. Das Unverseifbare (0,42—0,68%) löst sich in Äther mit charakteristisch gelber Farbe. (Dieselbe Eigenschaft zeigt das Unverseifbare des Palmöls. D. Ref.) Derselbe hat auch Tieröl (aus billigem Talg) untersucht: Jodzahl 66,3—77,6, bei 95—97° trocknet es in dünner Schicht ein. O. Sachs²³⁶) beschreibt eingehend Gewinnung und Eigenschaften des Borneotalg's. Nach H. Milbrath²³⁷) wird neuerdings das Rüböl häufig mit Tran verfälscht. Dadurch wird die Verseifungszahl (173,1—173,5) erhöht, die Viscosität erniedrigt. Henserval und Hewart⁵⁵) haben eine Reihe selbst dargestellter Lebertran untersucht. Auffallen muß die niedrige Jodzahl 58,0 beim Peterfischtran, die niedrige Verseifungszahl 160,2 und der hohe Gehalt von 12,5% Unverseifbarem beim Lebertran von Trigon Pastinacea, sowie die hohe Reichert-Meßl-Zahl 39,5 bei Squalis borealis. Auch im letzten Jahre wurde wieder eine Anzahl unbekannter oder wenig bekannter Fette und Öle näher untersucht, derartige Untersuchungen sollen hier aber nur erwähnt werden, wenn die Resultate irgend etwas Besonderes bieten.

Synthese und Resorption der Fette.

Grün und Schacht³⁹) haben die Versuche Grüns⁵²) über Fettsynthese fortgesetzt. Die aus Glycerindischwefelsäure und Fettsäuren zu erhaltenden symmetrischen Diglyceride zeigen die

Eigenschaft, mit den Fettsäuren zu sauren Estern zusammenzutreten, und zwar nimmt diese Tendenz mit steigendem Molekulargewicht ab. Isoliert wurde z. B. die Additionsverbindung C_3H_5OH ($OCOC_{13}H_{27})_2 + 2C_{13}H_{27}COOH$, F. 53,5 bzw. 55°. Lauro- und Myristodistearin zeigten bei der kryoskopischen Methode in der stabilen Form doppeltes, in der labilen einfaches Molekulargewicht, dagegen war Myristodilaurin in beiden Formen monomolekular. Die Methode der Siedepunktserhöhung gibt keine eindeutigen Resultate. Grün und Theiner¹⁵⁶) haben aus Chlorhydrindischwefelsäure und Fettsäuren eine Reihe gemischter, unsymmetrischer Triglyceride dargestellt. Nur selten wurde ein doppelter Schmelzpunkt gefunden, dagegen öfters eine Änderung desselben beim Lagern nach oben oder unten. Es ist unmöglich, die Konstitution von aus Fetten isolierten, gemischten Glyceriden durch Vergleich mit synthetisch dargestellten Glyceriden aufzuklären. E. Twichell²³⁸) will die Sulfofettsäuren, welche bei seinem bekannten Verfahren zur Fettspaltung dienen, auch zur Fettsynthese benutzen. 100 Teile Stearinsäure, mit 10 Teilen Glycerin und 5 Teilen Sulfofettsäure auf 100° erhitzt, sollen rasch verestert werden. Ulzer, Balik und Sommer²³⁹) wollen Diacylate der höheren Fettsäuren, von C_{16} bis C_{22} , darstellen durch Kochen der letzteren mit Glycerin im Vakuum und Ausziehen des Produktes mit Petroläther.

Morgen, Beger und Westhäuser²⁴⁰) beweisen durch fortgesetzte Fütterungsversuche⁷), daß eine Steigerung des Proteingehaltes im Viehfutter eine Vermehrung der Milchproduktion, aber eine Erniedrigung des Fettgehaltes der Milch bewirkt. Auch C. Amberg²⁴¹) zeigt erneut den außerordentlichen Einfluß der Fütterung auf die Zusammensetzung des Butterfettes. Versuche mit Rüben, Biertriebern, Zucker, Malzkeimen ergaben bei demselben Individuum Butterfette, welche einmal Gemischen von Butter- und Pflanzenfett, das andere Mal solchen von Butterfett und Talg, bzw. Margarine glichen. Die R.-M.-Z. schwankte von 16—31, die Verseifungszahl von 219—239, die Jodzahl von 21—39. Ebenso findet O. Kellner²⁴²), daß eine Fütterung mit Reismehl die Konstanten des Butterfetts derart beeinflußt, daß auf einen Übergang von Teilen des Reismetts in das Butterfett geschlossen werden muß.

Nach Versuchen von B. Schönidorff²⁴³) wird bei geeigneter Fütterung mit dem normalen Hundeharn Fett ausgeschieden. S. Levites²⁴⁴) findet, daß die Natriumsalze der Stearin-, Palmitin- und Ölsäure rascher resorbiert werden als die freien Säuren, ferner die Ölsäure rascher als die Palmitin-, diese rascher als die Stearinäure. Umgekehrt konstatieren v. Fürth und D. Schütz²⁴⁵), daß von isolierten Darmschlingen ausgewachsener

²³¹) Augsb. Seifens.-Ztg. **34**, 952.

²³²) J. Soc. Chem. Ind. **26**, 453.

²³³) Chem. Zentralbl. 1907, I, 767.

²³⁴) Dasselbst **II**, 719.

²³⁵) Analyst **32**, 317.

²³⁶) Chem. Revue **14**, 277.

²³⁷) Z. öff. Chem. **13**, 371.

²³⁸) J. Am. Chem. Soc. **29**, 566.

²³⁹) D. R. P. 189 839.

²⁴⁰) Chem. Zentralbl. 1907, I, 1452.

²⁴¹) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **13**, 614.

²⁴²) Chem.-Ztg. Rep. **31**, 297.

²⁴³) Dasselbst **31**, 321.

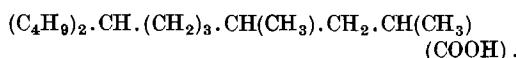
²⁴⁴) Z. physiol. Chem. **53**, 349.

²⁴⁵) Chem. Zentralbl. 1907, II, 1930.

Katzen stearin- und ölsaures Natrium schlecht, freie Ölsäure und Olivenöl weit besser resorbiert wurden. Rosenfeld²⁴⁶⁾ meint, daß die Fette nur dann vollständig verbrennen, wenn sie in die Oxydation der Kohlenhydrate mit hineingezogen werden.

Theoretisches.

Nach M. Siegfeld²⁴⁷⁾ enthält das Butterfett von gesättigten Fettsäuren hauptsächlich Myristinsäure, Stearinsäure nicht oder in minimalen Mengen. Kunz-Krause und Massutte²⁴⁸⁾ erhielten bei der Darstellung des Cantharidins als Nebenprodukt eine Fettsäure $C_{18}H_{36}O_2$ vom F. 67,25°, welche mit Stearinsäure nicht identisch ist. Ihren Oxydationsprodukten nach dürfte ihr folgende Formel zukommen:



A. Haller²⁴⁹⁾ fand bei der Alkoholyse des Ricinusöls Stearinsäure, Ricinolsäure und Dioxystearinsäure, welche letztere also im Öl präexistieren muß. Eine isomere Ricinolsäure (Hazura) konnte nicht gefunden werden, auch ergab die Oxydation des Ricinolsäuremethylesters mit Permanganat nur einen Trioxystearinsäureester, F. 87°. Methyl- und Äthylester der Ricinolsäure zerfallen bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Önanthaldehyd und Undecylensäureester.

F. Bedford¹⁰⁶⁾ hat die ungesättigten Fettsäuren des Leinöls näher untersucht. Eine Trennung derselben durch Destillation ist auch im hohen Vakuum nicht möglich. Isolinolensäure wurde nicht gefunden, auch wenn die Isolinusinsäure wirklich existiert, beweist sie die Existenz einer Isolinolensäure nicht. Wohl aber hat man eine α - und β -Linolensäure zu unterscheiden, wenn man die Hexabromlinolensäure entbromt und dann wieder bromiert, so entsteht neben dem festen auch ein flüssiges Hexabromid. Auch die Linolsäure des Leinöls liefert, im Gegensatz zu derjenigen des Mohnöls, ein flüssiges Tetrabromid, sie wird daher als β -Linolensäure angesprochen. Aus der Ausbeute an Hexabromlinolensäure berechnet sich für das Gesamtöl ein Gehalt von 15,3% Linolensäure. Wenn man ferner aus den Gesamt fettsäuren nach der Methode Farnsteiner die gesättigten Fettsäuren und die Ölsäure abscheidet und von den Äthylestern des Restes die Wasserstoffzahl bestimmt, so ergibt sich für jenen Rest ein Gehalt von 21,7% Linolensäure. (Dab die β -Linolensäure mit dem flüssigen Hexabromid nicht auch im Leinöl schon präexistiert, erscheint mir noch nicht erwiesen. Die Rechnung aus der Wasserstoffzahl kann nicht ganz genau sein, weil die Farnsteinersche Methode nicht quantitativ arbeitet. Herr Dr. Bedford war so liebenswürdig, mir eine Probe seiner nach Farn-

steiner abgeschiedenen und im hohen Vakuum destillierten „Leinölsäure“ zu überlassen. Ich konnte darin eine geringe Menge gesättigter Fettsäuren, F. 54°, sowie Ölsäure in Form von Dioxystearinsäure sicher nachweisen. Ich glaube daher, daß der Gehalt des Leinöls an Säuren $C_{18}H_{30}O_2$ über 15,3% liegt. Auffallenderweise erwies sich die obige „Leinölsäure“ als genau zur Hälfte aus Anhydriden bestehend. vgl. Fokin¹³⁴⁾. D. Ref.)

R. Schaal²⁵⁰⁾ findet im Japanalg außer Palmitinsäure geringe Mengen von Dicarbonäuren und zwar von ungefähr 1%, Nonadecamethylen dicarbonsäure; $COOH \cdot (CH_2)_{19} \cdot COOH$, F. 117,5°, in noch geringeren Mengen die beiden nächst niedrigen Homologen.

J. Lewkowitz²⁵¹⁾ erhielt durch Destillation optisch aktiver Glyceride (Chaulmugraöl) mit Zinkstaub optisch aktive Kohlenwasserstoffe. Die Aktivität der flüssigen und gasförmigen Derivate röhrt also in diesem Falle nicht vom Cholesterin her (Marecossen), sondern von der Konfiguration der Fettsäuren. Nach C. Neuberg²⁵²⁾ ist obiges Resultat nur von geringer Bedeutung, weil das seltene Chaulmugraöl für die Erdölbildung nicht in Betracht kommt.

W. Normann²⁵³⁾ versuchte, das Molekulargewicht von Fetten und Ölen zu bestimmen, fand aber, daß die letzteren sowohl bei der kryoskopischen als bei der Siedemethode ein abnormes Verhalten zeigen. Ricinusöl und gelbe Blasen Rüböl zeigen noch besondere Abweichungen. (Von einem derartigen abnormen Verhalten erwähnen Genthe⁷⁾ und Fokin¹³⁴⁾ gar nichts, Grün und Schacht konstatierten schwankende Werte nur bei der Siedemethode. D. Ref.)

H. M. Vernon²⁵⁴⁾ stellte durch Versuche mit Olivenöl, Lebertran und Speck fest, daß die Fette bei niedriger Temperatur etwa fünfmal soviel Stickstoff lösen als ein gleiches Volumen Wasser oder Blutplasma. Er hält diesen Umstand für bedeutungsvoll in Bezug auf die Taucherkrankheit.

Technisches.

Nach S. R. Trotman²⁵⁵⁾ ist das Benzin zur Extraktion im Großen um so geeigneter, je mehr es Bestandteile vom Kp. 90—100°, und je weniger es solche unter 80 und über 110° hat. Zur Extraktion stark wasserhaltiger Substanzen ist das Benzin nicht geeignet, dagegen gelingt die „Nasse Extraktion“, z. B. frischer Palmfrüchte in einem besonderen Apparat²⁵⁶⁾ mit Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff. Das Wasser wird mit dem Ex-

²⁴⁶⁾ Berl. Berichte 40, 4784.

²⁴⁷⁾ Dasselbst 40, 4161.

²⁴⁸⁾ Dasselbst 40, 4477.

²⁴⁹⁾ Chem.-Ztg. 31, 211.

²⁵⁰⁾ Chem. Zentralbl. 1907, II, 1006.

²⁵¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 25, 1202.

²⁵²⁾ D. R. P. 179 449; diese Z. 20, 1995 (1907).

²⁴⁶⁾ Chem.-Ztg. 31, 1184.

²⁴⁷⁾ Milchw. Zentralbl. 3, 288.

²⁴⁸⁾ Chem.-Ztg. 31, 991.

²⁴⁹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 144, 462.

traktionsmittel entfernt und von diesem in einer besonderen Vorlage wieder getrennt. Über die Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff teilt die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron²⁵⁷⁾ Folgendes mit. Eiserne Apparate müssen unbedingt homogen verbleit oder verzinkt sein, was die Kosten auf das Doppelte erhöht. Der Verlust an Extraktionsmittel beträgt 0,5% vom Gewicht des Knochenmehls gegen 0,8% beim Benzin, der Preis ungefähr 60 gegen 30 M. Die Giftigkeit ist nicht höher als beim Benzin, dagegen ist das erhaltene Knochenfett wertvoller (54 gegen 50 M), und wegen der Ungefährlichkeit sind die Feuerversicherungsprämien niedriger. Nach P.²⁵⁸⁾ ist das „Tetra-
k o n o c h e n f e t t“ allerdings heller und leimärmer als das Benzinfett, es hat aber den großen Nachteil, daß es bei der Autoklavenverseifung sehr aschenreiche Glycerine liefert. Wahrscheinlich enthält das Fett Reste des Extraktionsmittels, welche im Autoklaven Chlorverbindungen geben. Ein wasserlösliches Fettlösungsmitte ist das Tetrachlorkohlenstoff und Seife, angeblich beständig gegen Säure und gegen Kalk. Als Fettextraktionsmittel werden auch gechlorter Äthylene und Äthane empfohlen²⁶⁰⁾. Besonders das Trichloräthylen²⁶¹⁾, C_2HCl_3 , Kp. 88°, soll sich hervorragend eignen, indem es Schmiedeeisen und andere Metalle so gut wie gar nicht angreift, nicht entzündlich, ganz ungiftig und nur wenig teurer als Schwefelkohlenstoff ist. Schließlich sollen auch noch die höheren Homologen des Acetons, Kp. 67–170°, zur Extraktion von Fetten aus Gemischen von Seifen und Salzen Verwendung finden²⁶²⁾. Sie lösen in der Hitze die Seifen auf, um sie beim Erkalten wieder abzuscheiden.

A. Haller²⁶³⁾ glaubt, daß die durch Alkoholyse der Fette erhaltenen und durch Rektifizieren oder Filtrieren getrennten Ester technische Verwendung finden können. Die Ölsäureester sind in Alkohol leicht löslich, geruchlos und werden nicht ranzig. Stearin- und Palmitinsäureester sind plastische Massen, und die Ester aus trocknenden Ölen sollen als Lösungsmittel und zur Fabrikation von Lackleder geeignet sein. A. G. Goldsobel²⁶⁴⁾ hat sich die Darstellung von 9,12-Diketostearinsäure, $C_{18}H_{32}O_4$, F. 96,5°, durch Oxydation der 9,12-Ketoxystearinsäure, $C_{18}H_{34}O_4$ (aus Ricinoleinsäure und konz. Schwefelsäure), in Eisessiglösung mit Chromsäure, schützen lassen. Aus Ölsäure, Eruca-säure usw. lassen sich darstellen: Monojodstearinsäure, Monojodbehensäure usw. durch Schütteln mit einer Eisessiglösung von phosphorfreiem Jodwasserstoff²⁶⁵⁾, Monobromstearinsäure, Monobrombehensäure durch nascierenden Bromwasserstoff²⁶⁶⁾ (aus einem Brommetall und einer Säure,

suspendiert in einem organischen Lösungsmittel, z. B. aus KBr , H_2SO_4 , in Eisessig) susp.

Auf einen interessanten Artikel über die Stearinfabrikation²⁶⁷⁾, speziell über die Art und Weise, wie sich der Fabrikant den veränderlichen Marktpreisen anpassen kann, sei verwiesen. Nach L. Donnelly²⁶⁸⁾ können sogar Leder und Abfallfette zur Stearinfabrikation Verwendung finden, wenn man sie mit Schwefelsäure verseift und die erhaltenen Fettsäuren, mit 4–5 Teilen reiner Fettsäuren aus Talg oder Knochenfett destilliert. Wie K. Haller²⁶⁹⁾ zeigt, beruht die von Knorre⁷⁾ vorgeschlagene Methode zum Härteln von Ölssäure auf falschen Voraussetzungen, die Erhöhung des F. wird lediglich durch Zinkseife verursacht. Dagegen erhält man nach einem Verfahren von C. F. Boehringer & Söhne²⁷⁰⁾ ein Gemisch von Stearinssäure und Stearinssäureester, wenn man eine alkoholische, mit Salzsäure versetzte Ölsäurelösung unter Anwendung von Platin bzw. Palladium als Kathode elektrolysiert. Wie J. F. Eijkman²⁷¹⁾ mitteilt, lassen sich ungesättigte Carbonsäuren, z. B. Eruca-säure, nach der Methode Sabatier-Senderens reduzieren (vgl. Bedford¹⁰⁶).

Nach einem Ungenannten²⁷²⁾ können die Wollschmälzöle zwar Mineralöl enthalten, verseifbare Öle sind aber vorzuziehen, weil sie sich wieder vollständig entfernen lassen. Indessen warnt Welwart²⁷³⁾ vor der Verwendung von Baumwollssamenöl.

C. L. Parsons²⁷⁴⁾ berichtet über das Vorkommen der Fullererde und über deren Verwendung zum Bleichen von Ölen. Bei Petroleum kann sie durch Glühen wieder belebt werden, bei fetten Ölen nicht.

K. Siemsen²⁷⁵⁾ emulgiert Mineralöle durch Stearinssäureamid⁷⁾ in Verbindung mit Seifen. Die Emulsionen sollen als Schmiermittel, Wollschmälzöle in der Kosmetik und Medizin Verwendung finden. N. Sulzberger²⁷⁶⁾ stellt aus Stearinssäureanilid Azofarben mit fettartigem Charakter her, löslich in Fettlösungsmitteln, Fetten, Wachsen, Paraffin usw.

E. Böhm²⁷⁷⁾ will Tرانe dadurch geruchlos machen, daß er sie zuerst im offenen Kessel auf 150°, dann 2–3 Stunden im Vakuum oder in einer Atmosphäre indifferenter Gase auf 350–400° erhitzt. Stichlingstran soll zur Beruhigung der Wellen sehr geeignet sein²⁷⁸⁾.

Nachschrift. In Folge eines unliebsamen Verschens fehlen im vorstehenden Bericht einige Referate, welche das nächste Mal nachgetragen werden.

F.

267) Augsb. Seifens.-Ztg. 34, 43.

268) Chem.-Ztg. 31, 499.

269) Dasselbst 31, 845.

270) D. R. P. 187 788, 189 332.

271) Chem. Zentralbl. 1907, I, 1616.

272) Chem.-Ztg. Rep. 31, 334.

273) Chem.-Ztg. 34, 359.

274) J. Amer. Soc. 29, 598.

275) D. R. P. 188 712.

276) D. R. P. 188 909.

277) Engl. Pat. 7901.

278) Augsb. Seifens.-Ztg. 34, 315.

257) Diese Z. 20, 241, 1992 (1907).

258) Augsb. Seifens.-Ztg. 34, 1209.

259) D. R. P. 169 930; diese Z. 20, 848 (1907).

260) Chem.-Ztg. 31, 1095.

261) D. R. P. 171 900; diese Z. 20, 206 (1907).

262) D. R. P. 181 400.

263) Chem.-Ztg. Rep. 31, 51.

264) D. R. P. 180 926.

265) D. R. P. 180 087.

266) D. R. P. 186 740.