

mit ihm abschließen muß. In die zweite Bohrung ist ein starkwandiges Glasrohr a von ca. 7—8 mm Dicke eingesetzt, das bis auf den Boden geht und durch einen Schlauch mit dem Niveaugefäß B verbunden wird. Die dritte Durchbohrung enthält ebenfalls ein starkwandiges Glasrohr b, das so weit vom Boden der Flasche endigt, daß das an seinem Ende gut befestigte Bunsenventil nur noch etwa 1 mm vom Boden entfernt ist. Zu Beginn des Versuches wird A mit Lauge gefüllt, b mit der Gasquelle verbunden und dann das Niveaugefäß B gesenkt. Das Gas tritt dann durch das Bunsenventil ein, und man reguliert durch den Schraubenquetschhahn 1 den Gasstrom. Auch hier entfernt man die ersten übergegangenen 100—200 ccm, weil sie Luft aus den Leitungen enthalten, in der oben angegebenen Weise. Ist A mit Gas gefüllt, das von Kalilauge nicht mehr weiter absorbiert wird, so stellt man das Gefäß B hoch, so daß geringer Überdruck herrscht, schließt den Schlauch an b mit Klemmschraube 2 und Glasstab, dann den Schlauch an a in der gleichen Weise und transportiert den Gasometer in das Laboratorium. Selbstverständlich müssen die Gummischläuche durch Ligaturen an a, B und b befestigt und das Bunsenventil aus tadellosem Gummischlauch hergestellt werden.

Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1909¹⁾.

Von Dr. W. FAHRION.

(Eingeg. 21./I. 1910.)

Allgemeines, Literatur.

Prinzipiell neue Methoden der Fettanalyse sind nicht bekannt geworden, trotzdem sie sehr zu wünschen wären, hängt doch, wie Lewkowsch²⁾ in einem Vortrag vor der Société chimique de France ausführte, von der Weiterentwicklung der Fettanalyse auch diejenige der Fettindustrie ab. Daß andererseits diese Weiterentwicklung auch mit derjenigen der reinen, voraussetzungslosen Wissenschaft zusammenhängt, dürfte kaum bestritten werden, und erfreulicherweise läßt sich in dieser Beziehung ein erneuter Aufschwung der Fettchemie konstatieren. In erster Linie sind hier die Arbeiten von A. d. Grün zu nennen. Seine Habilitationsschrift: Über die Konstitution der Fette³⁾ bringt als Einleitung eine knapp und klar geschriebene Geschichte der Fettchemie, soweit sich die letztere mit der Konstitutionsermittlung des Glycerins, der Fettsäuren und der Glyceride befaßt, und im experimentellen Teil einen Auszug aus den wertvollen Arbeiten des Verf. über die Konstitution der Ricinolsäure und über die Synthese der Glyceride (1907, 1906). Für die technische Fettchemie ist von aktuellem Interesse die Reduktionsmethode Sabatier-Sendérens, es scheint, als ob das alte Problem: Überführung der flüssigen

Fettsäuren in Kerzenmaterial durch obige Methode seiner endgültigen Lösung entgegengehe. Intensiv gearbeitet wird in den letzten Jahren auch in der Seifenchemie, wo die physikalische Chemie mehr als anderswo berufen erscheint, dunkle Fragen aufzuklären.

Von Lehrbüchern sind erschienen: Lewkowsch-Bontoux, Technologie et analyse chimiques des huiles, graisses et cires, tome II⁴⁾. B. Lach, Die Stearinfabrikation⁵⁾. M. Bottler, Die Lack- und Firnisfabrikation⁶⁾.

Auf dem VII. internationalen Kongreß für angewandte Chemie in London befaßte sich die 9. Subkommission⁷⁾ (Präsident Lewkowsch, deutsche Mitglieder Holde, Ubbelohde, Fahrion) mit drei Fragen der Fettanalyse, von welchen im speziellen Teil noch die Rede sein wird. Der 2. internationale Kongreß zur Unterdrückung der Verfälschung von Lebensmitteln usw. in Paris (18.—24./10. 1909) faßte auch verschiedene, die Speisefette betreffende Beschlüsse⁸⁾.

Fettextraktion, Fettbestimmung.

Bei der Extraktion im großen scheint der Tetrachlorkohlenstoff das Benzin doch nicht verdrängen zu können, der Verband deutscher Färbereien und chemischen Waschanstalten sagt ersterem auch heute noch nach, daß er giftig, zu teuer und zu schwer ist und Eisen und Kupfer angreift⁹⁾. Auch zur Fettextraktion im Laboratorium ist er nach O. Rammstedt¹⁰⁾ nicht zu empfehlen, weil er bei Ölsaaten und Ölkuchen zu hohe Werte gibt, und die letzten Spuren nur durch Abblasen zu entfernen sind. Auch in Faeces findet man mit CCl₄ zu hohe Resultate¹¹⁾. Dagegen empfiehlt ihn A. Kreutz¹²⁾ zur Fettbestimmung in Schokolade und Kakao, weil er im Gegensatz zum Äther das Theobromin nicht löst. Neu ist die Anwendung von Chloralkoholat, mit welchem (an Stelle von wasserfreiem Na₂SO₄ die wasserhaltige Substanz zu einem Brei angerührt wird, den man alsdann mit Äther auszieht, der Verdunstungsrückstand wird mit CCl₄ aufgenommen. E. Gudemann¹³⁾ will in wasserhaltigen Stoffen, wie Milchpräparaten, Zuckerwerk usw. die wässrige Lösung mit CuSO₄ fällen und den noch feuchten Niederschlag direkt mit Äther ausziehen.

Bei der Milchfettbestimmung scheint man mehr und mehr wieder zur Gerberschen Acidbutyrometrie zurückzukehren, außerdem werden auch einige ähnliche Methoden empfohlen, bei welchen das Zentrifugieren weggelassen soll¹⁴⁾.

⁴⁾ Diese Z. 22, 2311 (1909).

⁵⁾ Diese Z. 22, 1291 (1909).

⁶⁾ Diese Z. 22, 1531 (1909).

⁷⁾ Vgl. den Bericht der internationalen Analysenkommission an den VII. Kongreß, S. 180—197; Supplement S. 11—13.

⁸⁾ Diese Z. 22, 2583f. (1909).

⁹⁾ Diese Z. 22, 999 (1909).

¹⁰⁾ Chem.-Ztg. 1909, 93; diese Z. 22, 450 (1909).

¹¹⁾ A. D. Emmet, J. Am. Chem. Soc. 31, 693; diese Z. 22, 1766.

¹²⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 15, 680 16, 579, 587; diese Z. 22, 741 (1909).

¹³⁾ Ref. diese Z. 22, 838 (1909).

¹⁴⁾ M. Vogtherr, Chem. Zentralbl. 1909, I, 684; A. Bruno, Chem. Zentralbl. 1909, II, 1007.

¹⁾ Der Bericht für 1908 findet sich in dieser Z. 22, 769 (1909); für 1907: 21, 1125 (1908); für 1906: 20, 817 (1907); für 1905: 19, 985 (1906); für 1904: 18, 369 (1905) usw. Der Hinweis erfolgt einfach durch Beisetzen der betreffenden Jahreszahl.

²⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II, 155.

³⁾ Zürich 1908.

In gesüßter kondensierter Milch schließt C. E. Cochran¹⁵⁾ vor der Fettbestimmung die Eiweißkörper mit Eisessig auf.

Nichtfette.

Die Bestimmung des Wassers durch direktes Wegkochen des letzteren, welches Prinzip Ref. schon im Jahre 1891 angab, scheint sich bei der Butter mehr und mehr einzubürgern¹⁶⁾.

Mit CS₂ extrahierte Öle weist Cusson¹⁷⁾ in Speiseölen derart nach, daß das Öl mit Alkohol ausgeschüttelt, letzterer abdestilliert und mit KOH und essigs. Cu auf Xanthogensäure geprüft wird.

Niegemann hatte seinerzeit (1905) behauptet, der Leinölschleim enthalte petrolätherlösliche Eiweißkörper, er fand aber mit dieser Behauptung keinen Glauben. Nun hat aber auch C. Stiepel¹⁸⁾ im soap stock, einem von der Raffinierung des Baumwollsamens mit Natronlauge herrührenden Abfallprodukt, petrolätherlösliche stickstoffhaltige Substanzen gefunden. Behandelt man obiges Produkt, welches Neutralfett, Seife, freies Alkali und Verunreinigungen enthält, mit Salzsäure und schüttelt mit Petroläther aus, so erhält man zu hohe Resultate für den Fettgehalt. Ferner absorbieren die in Lösung gegangenen stickstoffhaltigen Substanzen in der Wärme auch Alkali, so daß die Bestimmung der Verseifungszahl ebenfalls einen zu hohen Fettgehalt ergibt. In Fettprodukten animalischer Herkunft kommen derartige Körper nicht vor.

Physikalische Konstanten.

Die internationale Analysenkommission akzeptierte für die Bestimmung des Talgtiters¹⁹⁾ die von Lewkowitsch in allen Einzelheiten festgelegte Methode Dalicán. Die offizielle amerikanische²⁰⁾ und französische²⁰⁾ Methode weichen in verschiedenen Punkten von der obigen ab. Ein 24stündiges Lagern der Fettsäuren hält Lewkowitsch nicht für erforderlich, während beim Kakaofett R. Böhme²¹⁾ sogar acht Tage vorschreibt. Die Polenske'sche Differenzzahl (1907, 1908) ist zum Nachweis von nicht zu geringen Mengen Talg im Schweinefett geeignet, zum Nachweis von Butterfälschungen weniger²²⁾.

Nach Chr. J. Hansen²³⁾ liegt im Vakuum des Kathodenlichts die untere Flüchtigkeitsgrenze der Stearinsäure bei 38°, der Palmitinsäure bei 32°, der Myristinsäure bei 27°, der Laurinsäure bei 22°. Durch Bestimmung der Siedepunktniedrigung von Benzollösungen will F. Pailheret²⁴⁾ noch

5—6% Margarine in der Butter nachweisen. Wenn letztere aber außer Margarine auch noch Cocosfett enthält, versagt die Methode.

M. Tortelli²⁵⁾ behauptet, daß die Thermozahl auch zur Prüfung fester und halbfester Fette, z. B. zum Nachweis von Margarine in Butter geeignet sei. Ricinusöl und Cocosfett zeigen ein abnormes Verhalten. Die Einwände Richters (1907) hat Tortelli bis jetzt nicht widerlegt. R. Marcille²⁶⁾ schlägt einige Abänderungen der Methode Tortellis vor.

R. Robt²⁷⁾ will nicht das Gesamtfett refraktometrisch prüfen, sondern eine bestimmte, durch Krystallisation aus Alkohol und Äther erhaltene Fraktion. Auf diese Weise soll Cocosfett im Butterfett nachgewiesen werden.

B. Lindner²⁸⁾ hat eine Reihe von Tranen auf ihr Verhalten gegen das polarisierte Licht geprüft. Er findet eine stark schwankende Linksdrehung, welche aber dem Gehalt an Cholesterin nicht proportional ist.

Wie die spezifische Wärme von Ölen zu berechnen ist, hat E. Graefe²⁹⁾ gezeigt.

Glycerin.

Zum qualitativen Nachweis von Glycerin führt G. Denigès³⁰⁾ dasselbe durch Bromwasser in Dioxyceton über, das mit Codein eine grünlich-blaue, mit Salicylsäure eine intensiv rote Färbung gibt. Ostrogovich und Petrisor³¹⁾ erhitzen die Substanz (z. B. Bienenwachs zum Nachweis von Talg) mit ZnCl₂ und prüfen die Dämpfe auf Acrolein durch eine Lösung von 0,3 g Phloroglucin in 100 cm konz. H₂SO₄. Es entsteht eine rotviolette Färbung, die durch Zusatz von etwas Alkohol verstärkt wird.

Bei der quantitativen Glycerinbestimmung gibt nach A. Rathje³²⁾ die Methode Shukoff-Schestakoff zu hohe, das Acetinverfahren von Benedikt-Cantor zu niedrige Resultate. J. Kellner³³⁾ zieht die von Sternfels modifizierte Hehnersche Bichromatmethode allen anderen vor. Derselbe³⁴⁾ hat sich ein Verfahren schützen lassen, nach welchem aus dem Säurewasser der Autoklavenspaltung nicht nur die Metalle wiedergewonnen, sondern auch das seither verlorene Glycerin abgeschieden wird. Über Neuerungen in der Destillation und Raffination des Glycerins berichtet J. W. Loveland³⁵⁾.

Gesamtfettsäuren, freie Fettsäure.

W. Nernst³⁶⁾ und M. Handa³⁷⁾ konstatieren, daß das Phenolphthalein allen an-

¹⁵⁾ Ref. diese Z. **22**, 839 (1909).

¹⁶⁾ L. Müller, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **16**, 725; diese Z. **22**, 354 (1909); Fendler und Stüber, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **17**, 70; diese Z. **22**, 452 (1909); H. Lührig, Chem. Zentralbl. 1909, II, 237.

¹⁷⁾ Ref. Chem.-Ztg. Rep. 1909, 549.

¹⁸⁾ Seifensiederztg. **36**, 1299 (1909).

¹⁹⁾ Chem. Revue **16**, 234 (1909).

²⁰⁾ Seifensiederztg. **36**, 1282 (1909).

²¹⁾ Chem.-Ztg. **33**, 763 (1909).

²²⁾ Fischer und Alpers, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **17**, 181; diese Z. **22**, 741; L. Laband, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **18**, 289; diese Z. **22**, 2147 (1909).

²³⁾ Berl. Berichte **42**, 210 (1909).

²⁴⁾ Ref. diese Z. **22**, 1365 (1909).

²⁵⁾ Chem.-Ztg. **33**, 125, 171, 185; diese Z. **22**, 2342 (1909).

²⁶⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II, 1076.

²⁷⁾ Analyst **33**, 457; diese Z. **22**, 354 (1909).

²⁸⁾ Dissertation, Braunschweig 1909.

²⁹⁾ Seifensiederztg. **36**, 508 (1909).

³⁰⁾ Chem. Zentralbl. 1909, I, 1269.

³¹⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II, 1170.

³²⁾ Dissertation, Straßburg 1908.

³³⁾ Chem.-Ztg. 453, 661, 993; diese Z. **22**, 2343 (1909).

³⁴⁾ D. R. P. 208 806; diese Z. **22**, 984 (1909).

³⁵⁾ Chem.-Ztg. **33**, 610 (1909).

³⁶⁾ Berl. Berichte **42**, 3178 (1909).

³⁷⁾ Berl. Berichte **42**, 3179; diese Z. **22**, 2286 (1909).

deren Indicatoren an Empfindlichkeit überlegen ist. Noch empfindlicher soll nach Emerson und Dumas³⁸⁾ das Tetrachlörphthalein sein.

Einer dankenswerten Aufgabe haben sich Fendler und Frank³⁹⁾ unterzogen, indem sie alle bekannten Methoden zur Bestimmung der Gesamtfettsäuren in Fetten und Seifen nachprüften. Bei Cocos- und Palmkernfett liefert nur die Wägung der Alkalisalze richtige Resultate. Zum Eindampfen der Salz- und auch der Fettsäurelösungen bedienen sich die Verf. der sog. Philippsbecher, Schalen verwerfen sie, weil das Übersteigen nicht immer zu vermeiden sei. Tatsächlich ist es aber bei richtiger Auswahl der Schalen und einiger Übung leicht zu vermeiden, und da die Dämpfe völlig ungeschützt entweichen können, wird das konstante Gewicht ungleich rascher erreicht. Mit den Methoden von Stiepel (1904), Braun (1906), Lüring (1907) erhielten die Verf. nur in einzelnen Fällen gute Resultate. M. Dominikiewicz⁴⁰⁾ hat den Lüring'schen Apparat vereinfacht und will die Abscheidung der Fettsäuren durch Zentrifugieren beschleunigen.

C. Stiepel⁴¹⁾ bestimmt die Verseifungszahl von dunklen Fetten, indem er die Seifenlösung mit BaCl₂ fällt, wodurch die Farbstoffe mit niedergerissen werden. Soll auch die Säurezahl bestimmt werden, so werden die freien Fettsäuren vorher durch Kochen mit Soda und Alkohol neutralisiert. Bei Rückstandsfetten, wie soap stock⁴²⁾ werden die freien Fettsäuren in die Äthylester übergeführt und durch Schütteln der Petrolätherlösung mit wässriger Natronlauge die störenden organischen Nichtfette⁴³⁾ beseitigt. K. Braun⁴²⁾ will die Gesamtfettsäuren nunmehr in Form der Silbersalze bestimmen. H. Dubowitz⁴³⁾ schlägt vor, den Fettgehalt von Seifen indirekt zu ermitteln, indem einerseits die Jodzahl der Seife, andererseits diejenige der abgeschiedenen Fettsäuren ermittelt wird. Aber bei Cocos- und Palmkernfett ist eben die verlustfreie Isolierung der Fettsäuren nicht möglich.

Ein Vorschlag von M. Vèzes⁴⁴⁾, unter Acidität des Terpentinsöls den Verbrauch an g KOH pro 1 l (anstatt 1 kg) zu verstehen, kann nur neue Verwirrung bringen. Marcousson und Winterfeld⁴⁵⁾ verwerfen die sog. indirekte Methode zur Bestimmung der Säurezahl von Harzen, K. Dietrich⁴⁶⁾ verteidigt sie.

Zur Erleichterung der Verseifung (von Wachsen) setzt R. Berg⁴⁷⁾ der alkoholischen Lauge Xylol zu, nachdem Henriques schon vor Jahren für diesen Zweck hochsiedendes Benzin verwendet

hat. Als eine Fehlerquelle bei Bestimmung der Verseifungszahl erwähnt Berg auch die Absorption geringer Alkalimengen von der Glaswand infolge Bildung schwerlöslicher Alkalisilicate (Cohn). Zur Vermeidung dieser Fehlerquelle soll nach der ersten Titration nochmals 5–10 Minuten lebhaft gekocht und dann nochmals auf Farblos titriert werden. Bei Bestimmung der Säurezahl kann unter Umständen eine partielle Veresterung durch den Alkohol eine Fehlerquelle bilden (1908). Eine weitere Fehlerquelle kann, bei Mangel an Alkohol, die Hydrolyse der Seifen sein. D. Holdes⁴⁸⁾ behauptet, daß auch bei Konzentrationen über 40% (Kantz 1903), nämlich bis zu 80% Alkohol, eine geringe Hydrolyse der neutralen Seifen eintritt, sobald die Lösung mit Benzin, Benzol usw. geschüttelt wird. Ferner werden die Seifen auch in wässrig-alkoholischer Lösung, wie Fendler und Kuhn⁴⁹⁾ konstatierten, durch Kohlensäure teilweise zersetzt.

Flüchtige Fettsäuren.

Die Versuche, zum Nachweis von Butterfälschungen, in erster Linie mit Cocosfett, die Methode Reichert-Meißl zu verfeinern, werden eifrig fortgesetzt. Die Methode Polenske, welche bekanntlich die verschiedene Wasserlöslichkeit der flüchtigen Fettsäuren zu deren Differenzierung benutzt, wird zwar immer noch verschieden beurteilt⁵⁰⁾, dürfte sich aber doch dauernd auf dem Repertoire des Nahrungsmittelchemikers halten. Kirschner (1905) benutzte für obigen Zweck die verschiedene Löslichkeit der Silbersalze, seine Methode wurde zwar von Arnold (1907) verworfen, indessen von M. Monhaupt⁵¹⁾ neuerdings verteidigt. Besonders für Fälle, wo wenig Butter neben viel Cocosfett nachzuweisen ist, soll sie sich eignen. Vor der Destillation sollen die beim Ansäuern abgeschiedenen Fettsäuren beseitigt werden. Paal und Amberger⁵²⁾ führen die flüchtigen Fettsäuren in die Cadmiumsalze über, Caprin- und Laurinsäure fallen nahezu vollständig aus, 10% Cocosfett sind durch die „Cadmiumzahl“ noch nachweisbar. H. Lührig⁵³⁾ fand beim Nachprüfen der Methode, daß der Gang der Destillation von großem Einfluß ist. Gegenüber Siegfeld (1908) bleibt Brüning⁵⁴⁾ darauf bestehen, daß das Reichert-Meißl-Destillat Schwefel enthält, und daß dieser aus dem Butterfett stammt. H. Fincke⁵⁵⁾ macht darauf aufmerksam, daß man einem beliebigen Fett durch Zusatz von 5–6% Triacetin die R.-M.-Zahl von Butter verleihen kann, es läßt sich aber durch 50%igen Alkohol ausziehen.

Caldwell und Hurlley⁵⁶⁾ wollen die fraktionierte Destillation im Vakuum des Kathoden-

³⁸⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II, 1540.

³⁹⁾ Diese Z. 22, 252 (1909).

⁴⁰⁾ Chem.-Ztg. 33, 728; diese Z. 22, 2343 (1909).

⁴¹⁾ Seifenfabrikant 29, 509, 534; diese Z. 22, 1899 (1909).

⁴²⁾ Chem.-Ztg. 33, 582; diese Z. 22, 1222 (1909).

⁴³⁾ Seifensiederztg. 36, 657; diese Z. 22, 1901 (1909).

⁴⁴⁾ Seifensiederztg. 36, 1178 (1909).

⁴⁵⁾ Chem. Revue 16, 104; diese Z. 22, 1853 (1909).

⁴⁶⁾ Chem. Revue 16, 137; diese Z. 22, 1853 (1909).

⁴⁷⁾ Chem.-Ztg. 33, 885; diese Z. 22, 1900 (1909.)

⁴⁸⁾ Diese Z. 22, 1930 (1909).

⁴⁹⁾ Diese Z. 22, 107 (1909).

⁵⁰⁾ Vgl. z. B. Tatlock und Thomson, J. Soc. Chem. Ind. 28, 69; diese Z. 22, 1899 (1909).

⁵¹⁾ Chem.-Ztg. 33, 305; diese Z. 22, 978 (1909).

⁵²⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 17, 1, 23; diese Z. 22, 96, 354, 355 (1909).

⁵³⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II, 237.

⁵⁴⁾ Chem.-Ztg. 33, 937 (1909).

⁵⁵⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 16, 666; diese Z. 22, 264 (1909).

⁵⁶⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II, 229.

lichtes auch zum Nachweis von Cocos- im Butterfett benutzen. Sie erhielten etwas andere Resultate als Krafft (1903, vgl. auch Hansen⁵⁷) und schließen aus den Siedepunkten, daß das Butterfett kein Tributyrin, keine Laurinsäure und wenig oder gar kein Triolein enthält, das Cocosfett dagegen 60% Laurin- und außerdem noch Palmitinsäure. 10% Cocosfett sollen noch nachweisbar sein.

Andere Methoden zur Trennung der Fettsäuren und der Glyceride.

Bei der Varrentrappschen Methode hat auch R. Krzizan⁵⁷) die vom Ref. vorgeschlagene Reinigung der aus den löslichen Bleisalzen abgeschiedenen Fettsäuren mit Petroläther bewährt gefunden. P. Guarneri⁵⁸) hat obige Methode in der Weise abgeändert, daß er zur Verseifung Glycerinkalilauge und zur Fällung Glycerinbleilösung anwendet. E. Twitchell⁵⁹) will seine bekannte Sulfofettsäure auch zur Trennung der Stearin- und Palmitinsäure von der Ölsäure benutzen. Das Gemisch wird mit 1% des Reaktivs behandelt und abgekühlt, die festen Fettsäuren scheiden sich aus und können abfiltriert werden. Beim Stehen des Filtrates scheidet sich die Ölsäure oben ab. Auch die Ammoniakseifen sollen sich nach Garelli und de Paoli⁶⁰) zu obiger Trennung benutzen lassen. Behandelt man sie mit Dampf, so werden Stearin- und Palmitinsäure zuerst abgespalten, bei der Behandlung mit kaltem Wasser geht das ölsäure Salz zuerst in Lösung. H. Serger⁶¹) empfiehlt einen besonderen Eistrichter für die Bestimmung der Stearinsäure neben anderen festen Fettsäuren.

Bömer und Heimssoth⁶²) beschreiben ausführlich ein Verfahren zur fraktionierten Krystallisation und fraktionierten Lösung der Triglyceride. Mit Hilfe dieses mühsamen Verfahrens gelang es ihnen schließlich, aus Hammeltalg 4–5% Dipalmitostearin, F. 57,5° und 4–5% Palmitodistearin, F. 63,3°, zu isolieren. Tripalmitin war nicht sicher nachzuweisen. Klimont und Meisels⁶³) erhielten auch aus Gänse- und Entenfett durch oft wiederholte Krystallisation aus Aceton und Chloroform Dipalmitostearin, F. 59°. Auch sie betonen die großen Schwierigkeiten derartiger Arbeiten, z. B. erhielten sie durch vielmalige Krystallisation eines Gemisches gleicher Teile von Tristearin und Tripalmitin aus Aceton Krystalle vom konstanten F. 66°, welche aus etwa 70% Tristearin und 30% Tripalmitin bestehen. Winterstein und Nitsch⁶⁴) trennen feste und flüssige Fette in der Weise, daß sie das Gemisch über seinen F. erhitzen und alsdann mit Wasser mischen, dessen Temperatur wenig unter der Mischtemperatur liegt. Nur das feste Fett erstarrt, das flüssige kann abgezogen werden, eine öftere Wiederholung der Operation ist indessen notwendig.

⁵⁷) Chem. Revue 16, 1 (1909).

⁵⁸) Chem. Zentralbl. 1909, II, 1278.

⁵⁹) Amer. Pat. 918 612; diese Z. 22, 2342 (1909).

⁶⁰) D. R. P. 209 537; diese Z. 22, 1320 (1909).

⁶¹) Chem. Zentralbl. 1909, II, 1105.

⁶²) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 17, 353; diese Z. 22, 1274 (1909).

⁶³) Wiener Monatshefte 30, 341; diese Z. 22, 2204 (1909).

⁶⁴) Ref. Chem.-Ztg. Rep. 1909, 515.

Ungesättigte Fettsäuren.

Von den verschiedenen Methoden der Jodzahlbestimmung scheint, wenn man aus den Publikationen einen verallgemeinernden Schluß ziehen darf, die Methode Wijs die beliebteste zu sein. Sie hat bekanntlich den Vorteil der Kürze, die Resultate können aber je nach der Versuchsdauer stark differieren, wie dies wiederum E. W. Boughton⁶⁵) beim Holzöl konstatiert. S. Fokin⁶⁶) hält sie samt und sonders für zu hoch. Der Eisessig muß 100%ig sein, H. Dubovitz⁶⁷) korrigiert ihn durch Essigsäureanhydrid. Jedenfalls haben die alte Hüblsche und die Hübl-Wallersche Methode auch heute noch viele Anhänger.

Wenn W. Storp⁶⁸) und M. Tortelli²⁵) behaupten, daß die Bestimmung der Refraktions- und der Thermozahl diejenige der Jodzahl ganz entbehrlich mache, so trifft dies sicher in vielen Fällen nicht zu.

Die sog. Hexabromidprobe ist nach Lewkowitsch⁷) zum Nachweis von Tranen in anderen Fetten geeignet. Die ungesättigten Fettsäuren werden über die Bleisalze isoliert und in ätherischer Lösung bromiert. Die ausgeschiedenen Bromide werden mit Benzol behandelt, Linolensäurehexabromid geht in Lösung, während die Oktobromide aus Tranen ungelöst bleiben. Sie schmelzen unzersetzt über 180°. G. Halphen⁷) empfiehlt anstatt der obigen seine kürzere Methode, welche in Frankreich schon jetzt offiziell zum Nachweis von Leinöl im Nußöl dient. 1 g Fett wird in 2,5 cm Äther gelöst, die Lösung abgekühlt, filtriert und das Filtrat mit demselben Volumen Äther verdünnt. Nach 10–15 Minuten Stehens, wobei die Lösung klar bleiben muß, wird unter Kühlung durch kaltes Wasser tropfenweise Brom zugefügt bis zur Gelbfärbung. Schon 5% Tran in Talg verursachen einen Niederschlag. Bull und Johannesen⁶⁹) fällen die Oktobromide aus einer Äther-Eisessiglösung der Tranfettsäuren. Die Menge der ausgefallenen Fettsäuren ist immer dieselbe, dagegen deren Bromgehalt ein verschiedener.

Die höheren Fettsäuren mit dreifacher Bindung (Stearol- und Behenolsäure) nehmen, wie Arnaud und Posternack⁷⁰) finden, in Eisessiglösung bei 50–60° fast momentan 2 Jodatome auf. 4 Atome lassen sich nicht einführen, die Ölsäure nimmt unter obigen Bedingungen überhaupt kein Jod auf. Durch Reduktionsmittel werden aus den jodierten Säuren die ursprünglichen regeneriert. Auch die Glyceride obiger Säuren nehmen nach H. Quensell⁷¹) aus der Hüblschen Lösung nur 1 Mol. JCl auf. Von Cl und Br wird 1 Mol. leicht, ein zweites nur bei längerer Belichtung aufgenommen.

A. Rollett⁷²) hat Lecithin mit Methylalkohol, HCl und Sn gekocht und dadurch Ester er-

⁶⁵) Seifensiederztg. 36, 1031 (1909).

⁶⁶) Diese Z. 22, 1501 (1909).

⁶⁷) Seifensiederztg. 36, 158 (1909).

⁶⁸) Ref. diese Z. 22, 2204 (1909).

⁶⁹) Chem.-Ztg. 33, 73; diese Z. 22, 461 (1909).

⁷⁰) Chem. Zentralbl. 1909, II, 1317.

⁷¹) Berl. Berichte 42, 2440 (1909).

⁷²) Z. physiol. Chem. 61, 210; diese Z. 22, 2430 (1909).

halten, welche eine wesentlich höhere Jodzahl aufweisen als das Lecithin. Er schließt daraus, daß in demselben außer ungesättigten Fettsäuren noch eine andere Quelle der Jodaddition vorhanden ist.

Fortsetzung folgt.

Neues Butyrometer.

Von Dr. LOBECK.

(Eingeg. 2./2. 1909.)



Bei den für die Milchfettbestimmung benutzten Butyrometern kann bei der geringen Menge der in Betracht kommenden Fettmasse das wie fast bei allen Meßinstrumenten gebräuchliche runde Lumen nur mit einem geringen Durchmesser ausgebildet werden, was aber eine Erschwerung der Ablesung zur Folge hat. Diesen Übelstand versuchte man dadurch zu beseitigen, daß man, wie bei den Flachbutyrometern, durch Zusammendrücken des Skalenrohres eine Verbreiterung des Lumens und damit der Fettsäule zu erreichen strebte. Der Erfolg war zwar der gewünschte, jedoch mit dem Nachteil verknüpft, daß sich infolge dieser Maßnahme bisweilen eine Verzerrung des Meniskus einstellte. Bei dem äußerst schmalen Lumen und der dadurch bedingten Adhäsion wird die Oberfläche der Flüssigkeit verzerrt und dadurch eine genaue Ablesung erschwert. Diese

Verzerrung macht sich besonders bei Magermilchuntersuchungen unangenehm bemerkbar. Bei einem Fettgehalte von 0,1% oder weniger ist eine Ablesung fast unmöglich, da das Fett in solchen Flachbutyrometern keine zusammenhängende Schicht mehr bildet, sondern in Form von Tröpfchen an der Schmalseite der Meßröhre auftaucht. Der einerseits erzielte Erfolg wird also durch den eben beschriebenen Nachteil wieder herabgemindert. Die bekannten Planbutyrometer wahren wohl das runde Lumen und haben außerdem eine breite Schaufläche, nicht aber eine Verbreiterung des Lumens. Mit nebenstehend abgebildeten sog. „Optikbutyrometern“ wird nun eine breite Flüssigkeitssäule ohne nachteilige Beeinflussung des Meniskus erreicht, und zwar dadurch, daß das Lumen exzentrisch im Hals des Butyrometers angeordnet, und die Glaswand nach der Skalen-seite hin besonders verstärkt ist. Durch solche Anordnung des Lumens wird dann die Wirkung eines Vergrößerungsglases erzielt, welches das immerhin eng bemessene Lumen dem Beschauer viel breiter und deutlicher erscheinen läßt, als es in Wirklichkeit der Fall ist.

Die Fettprocente können somit bei den Optikbutyrometern wesentlich leichter erkannt und abgelesen werden, als dies sonst bei den üblichen Butyrometern mit rundem Lumen der Fall ist.

Die Gestalt des Butyrometers ist, wie auch die Abbildung zeigt, die bekannte. Die Butyrometer sind gesetzlich geschützt und werden angefertigt von Dr. N. Gerbers Co. m. b. H., Leipzig, Carolinenstraße 13. [A. 23.]

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Jahresberichte der Industrie und des Handels.

Rußland. Das Jahr 1909 muß für die chemische Industrie in Rußland im allgemeinen zu der Zahl der befriedigenden Jahre gerechnet werden. Ein kleiner Überfluß in einzelnen Erzeugnissen, der den Markt beeinflusste, war nur zu Anfang des Jahres bemerkbar; sodann gingen die meisten chemischen Fabriken wieder zu vollem Betriebe über, zumal zum Sommer die Nachfrage merklich zunahm. Einige Fabriken erweiterten ihre Betriebe, bedeutende Bankrotte wurden nicht vermerkt. Die Preise für Schwefelsäure und Soda, die bis zu einem gewissen Grade als Regulatoren für die Preisbewegung der übrigen chemischen Produkte erscheinen, blieben das ganze Jahr hindurch ziemlich gleich. Schwefel in Klumpen veränderte sich im Preise im Laufe des ganzen Jahres nur wenig. Die Einfuhr von diesem Produkte stieg in den ersten 10 Monaten bis auf 1 064 000 Pud von 803 000 Pud in der entsprechenden Zeit i. J. 1908. Die Preise für Chilesalpeter erfuhren infolge der unbestimmten Lage des Weltmarktes gegen Ende Mai eine Steigerung. Später jedoch, nach Auflösung des Trustes, begannen sie schnell zu fallen. Als eine Folge des Herabgehens der Preise und der immer größeren Verwendung von künstlichen Düngemitteln in Rußland kann die merkliche Steigerung der

Salpeterimporten verzeichnet werden, die in den ersten 10 Monaten des Jahres 1909 rund 824 000 Pud gegen 689 000 und 787 000 Pud in der entsprechenden Zeit der Jahre 1908 und 1907 betrug. Ähnlich war die Lage bei den Superphosphaten; die Einfuhr stieg in den ersten 10 Monaten des Jahres 1909 auf 4 249 000 Pud gegen 1 895 000 und 2 229 000 Pud in der gleichen Zeit der beiden Vorjahre. Der Steigerung in der Nachfrage nach künstlichen Düngemitteln ist auch die starke Zunahme der Einfuhr von Thomasschlacken, wie auch von natürlichen Phosphoriten zuzuschreiben. Eine Steigerung der Einfuhr ergab sich auch bei den Staßfurter Salzen: 1 986 000 Pud gegen 1 124 000 Pud in den ersten 10 Monaten 1909 bzw. 1908.

Die Einfuhr von Benzol stieg infolge der in Rußland entstehenden Erzeugung von Anilinöl und Anilinsalzen in den ersten 10 Monaten 1909 bis auf 102 000 Pud (gegen 66 000 und 20 000 in der gleichen Zeit 1908 und 1907). Der Preis dieses Produktes fing infolge der Anhäufung großer Vorräte seit dem Frühjahr 1909 an zu sinken. Zu Ende des Jahres fielen auch die Preise für Salpetersäure, Blei- und Zinkweiß, Borsäure, Weinstein und Glaubersalz; etwas gestiegen sind dagegen die Preise für Natriumbicarbonat u. dgl.

Was die Ausfuhr von chemischen Produkten aus Rußland anbetrifft, so bemerkte man eine kleine Zunahme bei Terpentin und Terpentinöl;