

### Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1910.

Von Dr. W. FAHRION.

(Eingeg. 17./1. 1911)

Die Signatur des verflossenen Jahres ist eine noch nie dagewesene Teuerung auf dem Fettmarkt. Das krassste Beispiel ist das Leinöl, welches von 64 M zu Anfang des Jahres auf 94 M (im November) stieg. Die Ursache der andauernden Fettknappheit ist nicht nur in schlechten Ernten zu suchen, auch Spekulation erscheint ausgeschlossen, man muß vielmehr als weiteren Grund annehmen, daß die Produktion mit dem ständig steigenden Bedarf nicht Schritt hält. Die für den Fettchemiker wichtigste Folge ist eine öfters geringe Qualität auch der reinen Fette und eine beträchtliche Zunahme der Verschnitte und Verfälschungen.

#### Literatur.

Von dem Werk von Hetter ist der dritte Band<sup>1)</sup>, von demjenigen von Ubbelohde die erste Hälfte des dritten Bandes<sup>2)</sup> erschienen. In Frankreich erschien der Schlußband des Werkes von Lewkowitsch-Bontoux<sup>3)</sup>, in England der die Fettanalyse behandelnde zweite Band der vierten Auflage von Allens Commercial Organic Analysis<sup>4)</sup>. Heiduschka und Pfizemaier haben „Beiträge zur Chemie und Analyse der Fette“<sup>5)</sup> veröffentlicht. Der Verband der Seifenfabrikanten Deutschlands hat „Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Ölen, Seifen und Glycerinen, sowie sonstigen Materialien der Seifenindustrie“<sup>6)</sup> herausgegeben. Endlich ist ein Handbuch der Lack- und Firnisindustrie von Seeligmann und Zieker<sup>7)</sup> erschienen.

Auf dem II. Internationalen Kältekongreß in Wien hielt F. Barth<sup>8)</sup> einen Vortrag über die Anwendung der Kälte in der Margarinefabrikation, E. Bontoux<sup>9)</sup> einen solchen über die Anwendung der Kälte in der Fettwarenfabrikation.

#### Fettextraktion, Fettbestimmung,

Eine von A. Prager<sup>10)</sup> angegebene Modifikation des Soxhletapparates erscheint der Erwähnung wert. Wie der gewöhnliche Soxhlet auch zur Extraktion von Flüssigkeiten benutzt werden

kann, zeigt T. Saiki<sup>11)</sup>. Zum Trocknen feuchten Äthers eignet sich geglähter Carnallit oder bei 250° entwässertes Magnesiumsulfat besser als wasserfreies Natriumsulfat<sup>12)</sup>. Bei der Fettbestimmung in Textilstoffen ist zu berücksichtigen, daß Chlorzink in Äther und Petroläther, ferner Aluminium-, Eisen- und Zinnchlorid in Äther löslich sind. Die Gewebe sind daher zuerst mit Wasser auszuwaschen<sup>13)</sup>. Bei der Extraktion des Eigelbfettes ist der Petroläther (Kp. 74–76°) allen anderen Lösungsmitteln vorzuziehen, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff nehmen begierig Wasser auf und lösen dann Seife<sup>14)</sup>. Bei der Fettbestimmung im Kakao findet A. Prochnow<sup>15)</sup> alle Schnellmethoden ungenau und den Soxhlet immer noch unzureichend. Dagegen empfiehlt E. Polenske<sup>16)</sup> zwei Schnellmethoden zur Fettbestimmung in tierischen und pflanzlichen Nahrungsmitteln. Das Prinzip ähnelt demjenigen der Methode Gottlieb-Röse zur Fettbestimmung in der Milch. Diese letztere Methode wurde neuerdings von Eichloff und Grimmer<sup>17)</sup> modifiziert. Anstatt eines aliquoten Teils wie bei der Originalmethode isolieren sie das gesamte MilCHFett. Bezüglich dieser Abänderung beansprucht A. Hesse<sup>18)</sup> die Priorität gegenüber W. Fahrion<sup>19)</sup>, welcher den ganzen Prozeß in den Scheidetrichter verlegt. Da letzteres Verfahren keinen besonderen Apparat und kein Abhebern erfordert, so wäre eine Nachprüfung von berufener Seite wünschenswert. M. Siegfeld<sup>20)</sup> hat die Methode Gottlieb-Röse für die Fettbestimmung im Käse modifiziert, zum Aufschließen des Caseins zieht er aber dem Ammoniak Salzsäure vor. Die Konzentration der letzteren spielt dabei keine Rolle<sup>21)</sup>. Bei der Acidbutyrometrie wird vorgeschlagen, das Fett behufs leichterer Ablesung zu färben<sup>22)</sup>. G. Dießelhorst<sup>23)</sup> findet im Widerspruch mit anderen Angaben, daß bei der Fettbestimmung im Fleisch nach Dormeyer (Aufschließen mit Pepsinsalzsäure) zu hohe Resultate erhalten werden, indem ätherlösliche Sub-

<sup>11)</sup> Chem. Zentralbl. 1910, I, 860.

<sup>12)</sup> E. v. Siebenrock, Chem. Zentralbl. 1910, I, 1228; diese Z. **23**, 1091 (1910).

<sup>13)</sup> H. P. Pearson, Ref. diese Z. **23**, 718 (1910).

<sup>14)</sup> Parker und Paul, Collegium 1910, 53; diese Z. **23**, 1103 (1910).

<sup>15)</sup> Chem. Zentralbl. 1910, I, 1647; diese Z. **23**, 1044 (1910).

<sup>16)</sup> Ref. diese Z. **23**, 1043 (1910).

<sup>17)</sup> Chem. Zentralbl. 1910, I, 1457.

<sup>18)</sup> Chem.-Ztg. **34**, 762 (1910).

<sup>19)</sup> Chem.-Ztg. **34**, 648, 802 (1910).

<sup>20)</sup> Chem. Zentralbl. 1910, II, 842.

<sup>21)</sup> H. Höft, Chem.-Ztg. **34**, 1343 (1910).

<sup>22)</sup> E. M. Höyberg, Chem.-Zentralbl. 1910, II, 1725; T. M. Bergendahl, Chem.-Ztg. Rep. 1910, 586.

<sup>23)</sup> Chem. Zentralbl. 1910, II, 1329.

<sup>1)</sup> Diese Z. **23**, 1473, (1910).

<sup>2)</sup> Diese Z. **23**, 2176 (1910).

<sup>3)</sup> Diese Z. **23**, 1079 (1910).

<sup>4)</sup> Diese Z. **24**, 21 (1911).

<sup>5)</sup> Diese Z. **23**, 990 (1910).

<sup>6)</sup> Diese Z. **23**, 2264 (1910).

<sup>7)</sup> Diese Z. **23**, 2319 (1910).

<sup>8)</sup> Diese Z. **23**, 2270 (1910).

<sup>9)</sup> Diese Z. **23**, 2272 (1910).

<sup>10)</sup> Chem. Zentralbl. 1910, I, 133; diese Z. **23**, 83 (1910).

stanzen neu entstehen. Ein von V. H. Mott-ram<sup>24)</sup> zur Fettbestimmung in der Leber angewendetes Verfahren bringt nichts wesentlich Neues, doch ist die Kombination der Reinigungsmethoden bemerkenswert. M. Riegel<sup>25)</sup> trennt Fett und Lecithin durch kochenden Methylalkohol.

Bei der technischen Fettextraktion nehmen nach W. M. Booth<sup>26)</sup> Benzin, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff übereinstimmend 30–35% ihres Gewichtes an Fett auf. Erdöl nimmt 44% auf, hat aber eine zu hohe Siedetemperatur. Lagye und Vandatte<sup>27)</sup> wollen beim Entfetten der Wolle den elektrischen Strom zu Hilfe nehmen.

#### Nachweis und Bestimmung von Nichtfetten.

Gegen die direkte Wasserbestimmung in der Butter wendet F. Bengen<sup>28)</sup> ein, daß mit dem Wasser auch andere flüchtige Substanzen weggehen. Dem gegenüber betont M. Siegfeld<sup>29)</sup>, daß das Butterfett Ameisen- und Essigsäure überhaupt nicht, Tributyrin nur sehr wenig enthält, daß daher die Wasserbestimmung durch direktes Wegkochen sicherere Resultate liefert als diejenige aus der Differenz.

Über den Nachweis von Borsäure in der Butter hat E. Gauvry<sup>30)</sup>, über denjenigen von Auramin in Speisölen Frese<sup>31)</sup> gearbeitet.

Die „Nichtfette“ im soap stock (1909) erkannte W. Fahrion<sup>32)</sup> als Oxylinolsäuren.

#### Physikalische Kennzahlen<sup>33)</sup>.

Spezifisches Gewicht. Erwähnenswert ist das Pyknometer von A. Besson<sup>34)</sup>, sowie die Methode von A. Lissner<sup>35)</sup>: Kügelchen von festem Fett oder Wachs werden in eine Alkohol-Wassermischung gebracht und unter Umschütteln so viel Alkohol zugefügt, daß die Kügelchen eben zu Boden sinken, hierauf so viel Wasser, daß sie eben wieder an die Oberfläche steigen. Von beiden Gemischen wird durch Spindeln das spez. Gew. ermittelt, das Mittel beider ist das spez. Gew. der Substanz. Nach den Erfahrungen des Ref. ist die Methode auch für Mineralöl verwendbar, von dem man nur geringe Mengen zur Verfügung hat.

Schmelzpunkt. A. Halla<sup>36)</sup> behauptet, daß die Pohlische Methode gute Resultate gebe, wenn das Quecksilbergefäß des Thermo-

meters Kugelform hat. K. Matton<sup>37)</sup> empfiehlt einen neuen Apparat zur Schmelzpunktbestimmung, der keine Schwefelsäuredämpfe in die Luft gelangen läßt. Th. Weyl<sup>38)</sup> ersetzt die Gummiringe zum Festhalten der Röhren durch eine Hülse mit Ösen. Carlinfanti und Levi-Malvano<sup>39)</sup> haben die Schmelz- und Erstarrungspunkte von Gemischen der Stearin-, Palmitin- und Ölsäure genau festgestellt und wollen dieselben, zusammen mit der Jodzahl, zu quantitativen Bestimmungen benutzen.

Viscosität. Das Ostwaldsche Viscosimeter soll zum Nachweis von Margarine in der Butter (bis zu 10%) geeignet sein<sup>40)</sup>.

Lichtbrechung. Podá<sup>41)</sup> empfiehlt für refraktometrische Bestimmungen einen besonderen Wasserthermostaten, kombiniert mit einer Zentrifugalpumpe. Dumitrescu und Popescu<sup>42)</sup> wollen die Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren zum Nachweis von Cocosfett, Schweinefett und Rindstalg in der Butter benutzen.

Das Absorptionsspektrum der Öle wird nach R. Mareille<sup>43)</sup> fast ausschließlich durch den Chlorophyllgehalt verursacht und kann, da das Olivenöl mehr Chlorophyll enthält als die übrigen Speiseöle, zu dessen Nachweis dienen.

Die kritische Lösungstemperatur zur Unterscheidung der Speiseöle zu verwenden, wurde von verschiedenen Seiten<sup>44)</sup> vorgeschlagen. Als Lösungsmittel dienen Alkohol, Aceton, Essig.

#### Glycerin.

Der Ausdehnungskoeffizient des Glycerins weicht von denjenigen der Fette nur wenig ab<sup>45)</sup>. Über die Glycerinbestimmung ist im letzten Jahre viel gearbeitet worden, und es ist zu hoffen, daß die vielfach auseinandergehenden Ansichten über den Wert der einzelnen Methoden sich allmählich klären. In Amerika sind Bestrebungen zur Ausarbeitung einer Standardmethode im Gange, wobei die Methode Hehner die meisten Aussichten hat<sup>46)</sup>. W. Steinfeld<sup>47)</sup> schlägt vor, den Chromsäureüberschuß jodometrisch zu bestimmen. Nach E. Divine<sup>48)</sup> liegt das Optimum der Reaktion bei 45 Minuten langem Erhitzen im siedenden Wasserbad, 30% Überschuß an Bichromat und 25 Vol.-% Schwefelsäure.

Außer der Hehnerschen wird in Amerika die Acetonmethode vielfach zu Kontrollebestimmungen benutzt<sup>49)</sup>. In Deutschland und Öster-

<sup>24)</sup> Chem. Zentralbl. 1910, II, 1148.

<sup>25)</sup> Chem.-Ztg. Rep. 1910, 356.

<sup>26)</sup> Ref. diese Z. 23, 617 (1910).

<sup>27)</sup> D. R. P. 218 666.

<sup>28)</sup> Chem.-Ztg. 34, 149; diese Z. 23, 666 (1910).

<sup>29)</sup> Chem.-Ztg. 34, 330; diese Z. 23, 1043 (1910).

<sup>30)</sup> Ref. diese Z. 23, 853 (1910).

<sup>31)</sup> Chem.-Ztg. Rep. 1910, 422.

<sup>32)</sup> Seifensiederztg. 37, 696 (1910).

<sup>33)</sup> Der Ausdruck „Kennzahlen“ ist im letzten Jahre wiederholt aufgetaucht. Ich halte ihn für eine gute Verdeutschung des Ausdrucks „Konstanten“, um so mehr, als die betreffenden Zahlen ja nur für das Fettindividuum, nicht für die Fettart konstant sind. D. Ref.

<sup>34)</sup> Chem.-Ztg. 34, 824 (1910).

<sup>35)</sup> Chem.-Ztg. 34, 657 (1910); diese Z. 23, 1742 (1910).

<sup>36)</sup> Chem. Zentralbl. 1910, I, 894; diese Z. 23, 955 (1910).

<sup>37)</sup> Diese Z. 23, 557 (1910).

<sup>38)</sup> Chem.-Ztg. 34, 488; diese Z. 23, 1581 (1910).

<sup>39)</sup> Chem. Zentralbl. 1910, I, 421.

<sup>40)</sup> Ruffo und Foresti, Chem. Zentralbl. 1910, I, 690.

<sup>41)</sup> Chem.-Ztg. 34, 1382 (1910).

<sup>42)</sup> Chem.-Ztg. 34, 196 (1910).

<sup>43)</sup> Chem. Zentralbl. 1910, II, 1770.

<sup>44)</sup> E. Louise, Chem.-Ztg. Rep. 1910, 130; L. Hoton, Chem. Zentralbl. 1910, I, 1388; Tortelli und Fortini, Chem.-Ztg. 34, 690; diese Z. 23, 2333 (1910).

<sup>45)</sup> Comey und Backus, Chem. Zentralbl. 1910, II, 16; diese Z. 23, 957 (1910).

<sup>46)</sup> Seifensiederztg. 37, 697 (1910).

<sup>47)</sup> Seifensiederztg. 37, 750, 793; diese Z. 23, 1743 (1910).

<sup>48)</sup> Ref. Seifensiederztg. 37, 1068 (1910).

reich sind auch die übrigen Methoden noch im Gebrauch, so empfiehlt H. Dubowitz<sup>49)</sup> für die Glycerinwässer der Autoklavenspaltung die Methode Mangold-Herbig (Oxydation in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd, Natriumsuperoxyd oder Natriumperborat, Titrieren der Oxalsäure mit Chamäleon).

Die technische Glyceringewinnung, speziell die Destillation, hat verschiedene Fortschritte zu verzeichnen<sup>50)</sup>. Im übrigen wird, trotz des andauernd steigenden Bedarfs, vor der Errichtung neuer Anlagen in Deutschland gewarnt, weil Belgien und Holland billiger fabrizieren können<sup>51)</sup>. Decrolin (1907) eignet sich auch zum Bleichen von Glycerin<sup>52)</sup>.

#### Gesamtfettsäuren, freie Fettsäuren.

Noch immer erscheinen Publikationen über die beste Herstellung einer haltbaren, alkoholischen Kalilauge und über die Ursachen der Gelbfärbung<sup>53)</sup>. Die zahlreichen Apparate zur Bestimmung der Hehnerzahl von Fetten und des Fettgehaltes von Seifen hat A. Röhrig<sup>54)</sup> um einen vermehrt, indem er an der Huggenbergschen Bürette einen seitlichen Hahn anbrachte. Zum Ausschütteln der Fettsäuren benutzt er ein Gemisch von Äther und leichtsiedendem Petroläther (bis 35°). Das Lösungsmittel wird auf dem Wasserbad verdunstet, der Rückstand 10 Minuten auf den Trockenschrank gestellt (Temperatur 42—62°). So sollen auch bei den Fettsäuren des Cocos- und Palmkernfettes Verluste vermieden werden. (Der einfachste Apparat für derartige Schnellmethoden bleibt m. E. immer das von Hönig und Spitz<sup>55)</sup> angegebene Kölbchen, das anscheinend nicht allgemein bekannt geworden ist. H. und Sp. empfehlen es nur zur Bestimmung des Unverseifbaren, es kann aber natürlich ebensogut zur Bestimmung der Hehnerzahl von Fetten und des Fettgehaltes von Seifen dienen. D. Ref.) Nachdem in der Seifenfabrikation heute vielfach auch minderwertige Fette Verwendung finden, macht O. Heller<sup>56)</sup> darauf aufmerksam, daß man beim Ausschütteln der Fettsäuren verschiedene Resultate erhalten kann, je nachdem man mit Äther oder Petroläther ausschüttelt, weil im letzteren Falle die Oxyssäuren nicht gelöst werden.

F. Marx<sup>57)</sup> will die Säure- und Verseifungszahl dunkler Fette unter Zuhilfenahme von Benzol durch Titrieren in großen Schalen ermitteln. Es fehlen aber Belege dafür, daß die Methode auch bei hellen Fetten dieselben Resultate liefert wie die gewöhnliche. Dicke Schmieröle (Cylinderöle) enthalten oft Talg, dessen Menge aus der Verseifungszahl ermittelt werden kann. Die Seifenlösung ist aber in der Regel dunkel gefärbt und daher die

Rücktitration schwierig. F. Mayer<sup>58)</sup> will diesem Übelstand abhelfen, operiert aber dabei mit so viel Wasser, daß infolge Dissoziation der Seife die Resultate unrichtig werden müssen. O. Schütte<sup>59)</sup> beseitigt das dunkle Öl durch Chloroform und verwendet Alkaliblau als Indicator.

D. Holde<sup>60)</sup> hat nunmehr einwandfrei bewiesen, daß eine neutrale, wässrig-alkoholische Seifenlösung, auch wenn sie 40 und mehr Prozent Alkohol enthält, beim Schütteln mit Benzin eine geringe Menge freier Fettsäure abspaltet. Das Molekulargewicht der abgespaltenen Ölsäure wurde allerdings zu niedrig gefunden, sollte sie nicht im status nascens teilweise verestert werden?

Pennington und Hepburn<sup>61)</sup> wollen aus der Säurezahl des Fettes einen Rückschluß auf das Alter des Fleisches (z. B. von Geflügel) ziehen. Dieser Rückschluß dürfte aber unsicher sein. Beim Wurstfett meint zwar Lock<sup>62)</sup>, daß ein hoher Säuregehalt immer verdächtig sei, von anderer Seite<sup>63)</sup> wird aber betont, daß auch bei unverdorbener Wurst die Säurezahl des Fettes innerhalb weiter Grenzen schwanken kann.

#### Flüchtige Fettsäuren.

Heiduschka und Pfizenmayer<sup>64)</sup> schlagen auf Grund blinder Versuche vor, Reichert-Meißl-Zahlen unter 0,7 und Polenske-Zahlen unter 0,2 unberücksichtigt zu lassen. E. Ewers<sup>65)</sup> benutzt zur Isolierung der flüchtigen Fettsäuren die Wasserlöslichkeit ihrer Magnesiumsalze (vgl. Bellier 1906, 1907), zu ihrer Differenzierung ihre verschiedene Löslichkeit in Petroläther und ihre verschiedene Flüchtigkeit. Außer der „Petroläther-Magnesiumzahl“ und der „Destillat-Magnesiumzahl“ wird noch die Verseifungszahl bestimmt, und mit Hilfe dieser drei Kennzahlen sollen im Butterfett noch 10, im Schweinefett noch 5% Palmfett sicher nachgewiesen werden können. Die Methode erhielt, zusammen mit derjenigen von G. Fendler, welcher außer der Reichert-Meißl-Zahl noch die „Löslichkeitszahl“ (Alkohol von 60 Vol.-%, 1908) bestimmt, den Preis eines im Jahre 1904 ergangenen Ausschreibens.

Die Methode Kirschner (1905) wurde von S. H. Blichfeld<sup>66)</sup>, die Methode Polenske (1905) von Cassal und Gerrans<sup>66)</sup>, die Methode Hanus-Stekl (1908) von Hanus und Petrik<sup>67)</sup> abgeändert.

#### Andere Trennungsmethoden.

Zur Isolierung der Erucasäure und damit zum Nachweis von Rüböl im Olivenöl benutzen Tortelli und Fortini<sup>68)</sup> die Varrentrapp'sche Methode und prüfen die aus den ätherunlös-

<sup>49)</sup> Seifensiederztg. **37**, 627 (1910).

<sup>50)</sup> D. R. P. 217 689; diese Z. **23**, 330, 617, 618 (1910).

<sup>51)</sup> Seifensiederztg. **37**, 198 (1910).

<sup>52)</sup> D. R. P. 224 394; diese Z. **23**, 2011 (1910).

<sup>53)</sup> Diese Z. **23**, 464, 1047, 2327; Seifensiederztg. **37**, 799 (1910).

<sup>54)</sup> Diese Z. **23**, 2161 (1910).

<sup>55)</sup> Diese Z. **4**, 567 (1891).

<sup>56)</sup> Ref. Chem. Revue **17**, 275 (1910).

<sup>57)</sup> Chem.-Ztg. **34**, 124; diese Z. **23**, 937 (1910).

<sup>58)</sup> Chem.-Ztg. **34**, 238; diese Z. **23**, 1144 (1910).

<sup>59)</sup> Chem.-Ztg. **34**, 351; diese Z. **23**, 1147 (1910).

<sup>60)</sup> Z. f. Elektrochem. **16**, 436 (1910).

<sup>61)</sup> Chem. Zentralbl. **1910**, I, 1755; diese Z. **23**, 1236 (1910).

<sup>62)</sup> Chem.-Ztg. Rep. **1910**, 525.

<sup>63)</sup> Chem.-Ztg. Rep. **1910**, 380.

<sup>64)</sup> Ref. diese Z. **23**, 1236 (1910).

<sup>65)</sup> Chem.-Ztg. **34**, 651 (1910).

<sup>66)</sup> Chem. Zentralbl. **1910**, I, 1506.

<sup>67)</sup> Chem.-Ztg. **34**, 736 (1910).

<sup>68)</sup> Chem.-Ztg. **34**, 689; diese Z. **23**, 2333 (1910).

lichen Bleisalzen abgeschiedenen Fettsäuren auf Jodzahl und kritische Lösungstemperatur (in absolutem Alkohol). Andererseits stellten *Holden* und *Marcusson*<sup>69)</sup> fest, daß erucasäures Blei zwar für sich allein in Äther schwer löslich ist, daß es sich aber allmählich darin löst, wenn noch andere ungesättigte Bleisalze zugegen sind. Dagegen lassen sich durch Behandlung des Fettsäuregemisches zuerst mit 95%igem, dann mit 75%igem Alkohol unter starker Abkühlung die gesättigten Fettsäuren und nachher die Erucasäure abscheiden. Damit ist eine allgemeine Methode zum Nachweis von Cruciferenölen (speziell Rüböl) in Ölgemischen gegeben.

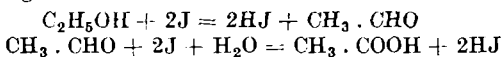
*Fachini* und *Dorta*<sup>70)</sup> benutzen Petroläther zur Trennung der flüssigen und festen Fettsäuren. Erstere sind darin bei jeder Temperatur und in jedem Verhältnis löslich, letztere bei  $-40$  bis  $-45^{\circ}$  nur spurenweise. Bei den Fettsäuren des Erdnußöls genügt schon eine Abkühlung auf  $-20^{\circ}$  zur Abscheidung der gesamten Arachin- und Lignocerinsäure. Dieselben<sup>71)</sup> fanden auch das Aceton zur Trennung der Fettsäuren geeignet. Sie lösen die Fettsäuren aus 20 g Fett in 150 cm Aceton unter gelindem Erwärmen, setzen dann tropfenweise Wasser zu bis zum Eintritt einer Trübung und kühlen hierauf ab. Bei Gegenwart von Erdnußöl beginnt schon bei  $28-29^{\circ}$  die Ausscheidung der Arachinsäure. *Davids*<sup>72)</sup> will die flüssigen und festen Fettsäuren trennen durch die Unlöslichkeit der letzteren in schwach alkoholischem Ammoniak bei  $14-15^{\circ}$  (vgl. *Garrelli* und *de Paoli*, 1909).

Bei der bekannten Methode *Twitchell* zur Trennung der Fettsäuren von der Abietinsäure ist das Einleiten gasförmiger Salzsäure und die Abkühlung lästig. *H. Wolff*<sup>73)</sup> hat nun gefunden, daß mit Hilfe alkoholischer Schwefelsäure die Veresterung der Fettsäuren auch bei gewöhnlicher Temperatur gelingt.

#### Ungesättigte Fettsäuren.

Zum mikroskopischen Nachweis von Fetten in Geweben benutzt man die Schwarzfärbung mit Osmiumsäure. *L. Golodetz*<sup>74)</sup> weist nun nach, daß Stearin- und Palmitinsäure die Reaktion nicht geben, sondern nur Ölsäure und ihr Glycerid. (Demnach ist zu vermuten, daß Linol- und Linolensäure die Reaktion in noch stärkerem Maße geben. D. Ref.)

Für die *Hübelsche* Originalmethode ist eine Arbeit von *C. Courtois*<sup>75)</sup> über die Veränderung der Jodtinktur von Interesse. Demnach spielen sich beim Stehen einer alkoholischen Jodlösung folgende Reaktionen ab



Die Essigsäure wird schon im Entstehen durch den Alkohol verestert. Nach 7–8 Monaten ist ein

Gleichgewichtszustand erreicht, von 67,5 g Jod waren noch 54,01 g vorhanden, dagegen waren entstanden 12,799 g HJ, 0,195 g Aldehyd, 1,936 g Essigester.

Während bei Tranen und anderen Ölen die Methode *Wijs* höhere Jodzahlen ergibt als die Methode *Hübl*, findet *Meister*<sup>76)</sup> beim Perillaöl nach beiden Methoden übereinstimmende Werte.

Die Jodzahl durch die Bromzahl zu ersetzen, wird neuerdings von verschiedenen Seiten empfohlen. In das ungarische Arzneibuch wurde ein Verfahren von *W. Winkler*<sup>77)</sup> aufgenommen, welcher das Fett in Tetrachlorkohlenstoff löst und diese Lösung wiederholt mit einer wässrigen Lösung von bromsaurem Kalium, gepulvertem Bromkalium und verdünnter Salzsäure schüttelt. Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde wird Jodkalium zugegeben, mit Thio-sulfat titriert und das Resultat auf Jod umgerechnet. Eine ähnliche Methode benutzt *W. Vauhel*<sup>78)</sup>, der aber schon nach 1 Minute titriert und das Resultat auf Brom berechnet. Die erhaltenen Bromzahlen stimmen mit den bekannten Jodzahlen gut überein. Wird die Bromatlösung nicht im Überschuß verwendet, sondern die Eisessiglösung des Fettes nach Zusatz von Bromkalium und Salzsäure direkt mit Bromatlösung titriert, so bleibt eine Doppelbindung zum größeren Teil intakt. (Die Methode *Vauhel* hat den Vorteil, daß eine größere Fettmenge in Arbeit genommen werden kann, aber den Nachteil des inhomogenen Mediums. *Meilhiney* verwendet bekanntlich auch das Brom in  $\text{CCl}_4$ -Lösung. D. Ref.) Für Massenbestimmungen empfiehlt *A. Heiduschka*<sup>79)</sup> anstatt der Jodzahl die Bestimmung der Bromierungswärme.

*Bull* und *Saether*<sup>80)</sup> beschreiben einen einfachen Apparat zur Bromierung der Fettsäuren behufs Bestimmung der sogen. Hexabromidzahl. Letztere benutzen sie zum Nachweis von tierischen und pflanzlichen Ölen, speziell von Sprossenöl und Baumwollsaamenöl im Olivenöl der Sardinienbüchsen. Bei Gemischen sinkt aber die Hexabromidzahl beträchtlich unter die berechnete. Auch *Eisenschimid* und *Cophorne*<sup>81)</sup> verwenden die Hexabromidprobe zum Nachweis von Tranen in Pflanzenölen. (Vgl. *Lewkowitzsch*, 1909.) Sie finden, daß auch reine Pflanzenöle beim Bromieren in Chloroform-Eisessiglösung zuweilen einen Niederschlag geben, der sich aber bei Wasserbadtemperatur wieder auflöst. Dagegen geben Trane, welche auf  $200^{\circ}$  und höher erhitzt wurden, die Reaktion nicht mehr, wie dies *Lewkowitzsch* auch bei dick gekochten Leinölen konstatiert hat. Im übrigen müßte man bei den Tranen eigentlich von einer Oktobromidprobe sprechen. *Heiduschka* und *Rheinberger*<sup>82)</sup> haben analoge Verbindungen aus der Chloroformlösung der Lebertranfettsäuren isoliert, indem sie dieselbe das eine Mal

<sup>76)</sup> Farben-Ztg. **16**, 266 (1910).

<sup>77)</sup> Ref. Seifensiederztg. **37**, 167 (1910).

<sup>78)</sup> Diese Z. **23**, 2077, 2078 (1910).

<sup>79)</sup> Diese Z. **23**, 992 (1910).

<sup>80)</sup> Chem.-Ztg. **34**, 649, 733; diese Z. **23**, 1909 (1910).

<sup>81)</sup> Chem. Zentralbl. 1910, II, 44; diese Z. **23**, 957 (1910).

<sup>82)</sup> Chem. Zentralbl. 1910, I, 1538.

<sup>69)</sup> Diese Z. **23**, 1260 (1910).

<sup>70)</sup> Chem. Zentralbl. 1910, II, 597; diese Z. **23**, 1388 (1910).

<sup>71)</sup> Chem.-Ztg. **34**, 994 (1910).

<sup>72)</sup> Chem.-Ztg. **34**, 1238 (1910).

<sup>73)</sup> Farben-Ztg. **16**, 323 (1910).

<sup>74)</sup> Chem. Revue **17**, 72; diese Z. **23**, 1136 (1910).

<sup>75)</sup> Chem. Zentralbl. 1910, I, 1847.

mit H ü b l - Lösung, das andere Mal mit Chlor behandelten. Im ersten Falle schied sich die Tetrachlortetrajodterapinsäure,  $C_{17}H_{26}O_2(JCl)_4$ , als weißer Niederschlag, im zweiten die Oktochlorterapinsäure,  $C_{17}H_{26}O_2Cl_8$ , in farblosen Krystallen vom F.  $62^\circ$  aus. (Hierzu ist zu bemerken, daß die Formel  $C_{17}H_{26}O_2$  für die „Terapinsäure“ noch nicht völlig sichergestellt ist (vgl. Tsujimoto 1906, 1909. D. Ref.)

#### Unverseifbares.

Die philosophische Fakultät der Universität München hat als Preisaufgabe für 1910 eine Nachprüfung der Phytosterinacetatprobe und der gegen diese Methode vorgebrachten Einwände gestellt<sup>83)</sup>. Die Feststellung Holdes<sup>84)</sup>, daß wässerig-alkoholische Seifenlösungen beim Schütteln mit Petroläther dissoziiert werden, kommt für die Methode H ö n i g - S p i t z dann in Betracht, wenn neben Kohlenwasserstoffen und Alkoholen auch Ester, Anhydride oder Lactone zu bestimmen sind, und aus diesem Grunde neutrale Seifenlösungen ausgeschüttelt werden. Der ohnehin geringe Fehler läßt sich aber durch Anwendung eines stärkeren Alkohols noch vermindern, außerdem müssen eben die abgeschiedenen Neutralkörper regelmäßig auf freie Fettsäuren geprüft werden.

Cholesterin und Isocholesterin lassen sich bequem in Form der Benzoate trennen<sup>85)</sup>, freies Cholesterin und Cholesterinester durch eine heiße 1%ige Lösung von Digitonin in 90%igem Alkohol. Die Cholesterinester bleiben in Lösung, das freie Cholesterin fällt in Form einer Komplexverbindung aus<sup>85)</sup>.

T. K l o b b<sup>86)</sup> hat die gesamte Literatur über die pflanzlichen Phytosterine zusammengestellt. Er glaubt, daß sie alle dieselbe Konstitution haben wie das Cholesterin. A. P r o c h n o w<sup>15)</sup> meint, das Kakaofett enthalte außer Phytosterin auch Cholesterin. Das Unverseifbare des Japanalgs enthält neben einem Phytosterin vom F.  $139^\circ$  Myricylalkohol, Cerylalkohol, einen Alkohol  $C_{19}H_{40}O$  vom F.  $65^\circ$  und noch eine Anzahl flüssiger, sauerstoffhaltiger, ungesättigter Substanzen<sup>87)</sup>. Nußöl enthält dasselbe Phytosterin wie Baumwollsaamenöl<sup>88)</sup>.

Mineralöl und Harzöl lassen sich in den Wollfettöleinen (1904) bis herab zu 10—5% nachweisen durch die verschiedene Löslichkeit in 90%igem Alkohol, noch schärfer durch ein Gemisch von 90 Vol. Methyl- und 10 Vol. Äthylalkohol. Außerdem ist das Drehungs- und Brechungsvermögen zu bestimmen<sup>89)</sup>. Auf Grund dieser Unterscheidbarkeit wurde der Eingangszoll auf Wollfettöleine herabgesetzt<sup>90)</sup>. Ihre Kohlenwasserstoffe (1904) ge-

hören nach Gill und Forest<sup>91)</sup> zu den Olefinen mit einer Doppelbindung, die Zusammensetzung variiert zwischen  $C_{26}H_{30}$  und  $C_{30}H_{60}$ .

A. K ü n k l e r<sup>92)</sup> erhielt durch Erhitzen unter gewöhnlichem Druck — Temperaturangaben fehlen — aus Olein und Stearin nahezu neutrale Körper (Verseifungszahl 4 und 6), im ersten Fall mineralöl-, im zweiten paraffinähnlich. Koks entsteht nicht (vgl. K ü n k l e r und Schwedhelm, 1908).

Über die Bestimmung von Benzin im Terpeninöl herrscht noch keine Einigkeit<sup>93)</sup>. Das Verfahren von Herzfeld (1909) wurde durch Eibner und Hue in einigen Punkten abgeändert<sup>94)</sup>.

#### Farbreaktionen.

**Halphen-Reaktion.** Der Vorschlag von Rupp (1907), die Reaktion im geschlossenen Rohr auszuführen, scheint Anklang zu finden. R. Marcille<sup>95)</sup> empfiehlt, frische Olivenöle 1 Stunde, alte 6 Stunden im Ölbad auf  $120^\circ$  zu erhitzen, dann soll 1% Baumwollsaamenöl noch eine Färbung geben. Der Amylalkohol läßt sich nach L. Rosenthaler<sup>96)</sup> durch verschiedene andere einwertige Alkohole ersetzen, dagegen sind Schwefelkohlenstoff und Schwefel nicht durch andere schwefelhaltige Körper ersetzbar. Das wirksame Prinzip ist nicht nascierender Schwefelwasserstoff.

**Baudouin-Reaktion.** L. Derlin<sup>97)</sup> meint, es sollte keine starke Rotfärbung verlangt, sondern nur gesagt werden, daß bei Abwesenheit von Sesamöl überhaupt keine Färbung eintreten darf. In Erdnußölen des Handels wurden 1—8% Sesamöl, aus den Pressen stammend, gefunden. Die Behauptung der Ölfabrikanten, daß ein derartiger, geringer Gehalt an Sesamöl in anderen Ölen nicht zu vermeiden sei, bestreitet H. Schlegel<sup>98)</sup>. J. R o y e r<sup>99)</sup> erhielt mit warm gepreßten Mohnölen sowohl die Furfurol- als die Bellierreaktion, mit kalt gepreßten nicht. R. Marcille<sup>99)</sup> erhielt mit reinen Olivenölen niemals die Bellier-, wohl aber zuweilen die Furfurolreaktion. Die Färbung verschwindet aber beim Waschen mit alkalischem Wasser. Das Furfurol läßt sich durch Anis- und Zimtaldehyd ersetzen<sup>100)</sup>, sogar durch Benzaldehyd<sup>101)</sup>, doch fallen dann die Färbungen etwas anders aus (vgl. a. 1907).

Die Sesamölreaktion mit Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd (Kreis 1903) versagt bei Mengen von 1—5%, dagegen läßt sich in solchen Fällen nach Bömer (1899) das Sesamin

<sup>91)</sup> Chem. Zentralbl. 1910, II, 1201.

<sup>92)</sup> Seifensiederztg. 37, 291; diese Z. 23, 1444 (1910).

<sup>93)</sup> J. Marcusson, Chem. Revue 17, 6; diese Z. 23, 909 (1910); H. Herzfeld, Chem.-Ztg. 34, 885 (1910).

<sup>94)</sup> Chem.-Ztg. 34, 643; diese Z. 23, 1534 (1910).

<sup>95)</sup> Chem. Zentralbl. 1910, II, 763.

<sup>96)</sup> Ref. diese Z. 23, 2332 (1910).

<sup>97)</sup> Chem. Zentralbl. 1910, I, 1812.

<sup>98)</sup> Chem.-Ztg. Rep. 1910, 619.

<sup>99)</sup> Chem.-Ztg. Rep. 1910, 586.

<sup>100)</sup> P. N. van Eck, Chem. Zentralbl. 1910, I, 1756.

<sup>101)</sup> C. Fleig, Chem.-Ztg. Rep. 1910, 447.

<sup>83)</sup> Diese Z. 23, 1317 (1910).

<sup>84)</sup> A. Moreschi, Chem. Zentralbl. 1910, II, 872.

<sup>85)</sup> A. Windaus, Chem. Zentralbl. 1910, I, 1752; diese Z. 23, 1433 (1910).

<sup>86)</sup> Chem. Zentralbl. 1910, II, 323.

<sup>87)</sup> Matthes und Heinz, Chem. Zentralbl. 1910, I, 937; diese Z. 23, 617 (1910).

<sup>88)</sup> Menozzi und Moreschi, Chem. Zentralbl. 1910, I, 1777.

<sup>89)</sup> J. Marcusson, Winterfeld und Mecklenburg, G. Winterfeld, Chem. Zentralbl. 1910, II, 1953.

<sup>90)</sup> Chem.-Ztg. 34, 51 (1910).

abscheiden und durch Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid identifizieren<sup>102</sup>).

Zum Nachweis von Pfirsich- und Aprikosenkernen in Marzipan ziehen Fendler, Frank und Stüber<sup>103</sup> das Fett aus und prüfen es nach Bieber (vgl. Lewkowitsch, 1904). Die Kreische Phloroglucinreaktion (vgl. Chwoles, 1903) ist unzuverlässig.

Hält man Schweinespeck, Schmalz, Süßrahm- oder Cocosbutter in eine Bunsenflamme, so verspritzen sie nach allen Seiten grünblau gefärbte Kügelchen. Der Meinung W. VauBELS<sup>104</sup>, diese Erscheinung könne Kupfer vortäuschen, widerspricht J. F. Sacher<sup>105</sup>, indem er sie auf Kohlenoxyd, entstanden durch unvollständige Verbrennung, zurückführt.

Zum Nachweis von Naphthensäure in Fettsäuren löst man nach K. Charitschkoff<sup>106</sup> in Benzin oder Benzol und schüttelt mit einer neutralen oder schwach sauren Kobaltlösung. Es tritt eine rosarote Färbung ein.

Zur Unterscheidung von Terpentinöl, Kienöl und Harzessenz löst C. Grimaldi<sup>107</sup> 1 Tropfen Öl in 2 cem Halphen-Reagens (1 Tl. krystallisierte Carbonsäure in 2 Tln. Tetrachlorkohlenstoff) und setzt diese Lösung mit Hilfe eines besonderen kleinen Apparates der Einwirkung von Bromdämpfen aus. Terpentinöl gibt gar keine oder höchstens eine gelblichrote, Kienöl eine carmoisinrote und Harzessenz eine malachitgrüne Färbung.

#### Ranzigkeit, Fettoxydation, Firnischemie.

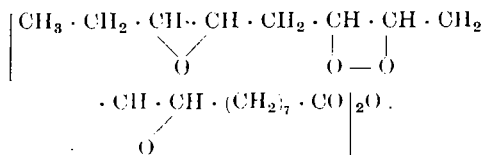
Von Interesse ist die Untersuchung eines Olivenöls, welches über 200 Jahre in einem irdenen Gefäße gestanden hatte, durch A. Agrestin<sup>108</sup>. Das Öl stellte eine dicke, fluoreszierende, ranzige Masse dar, mit Ausscheidungen eines festen, weißlichen Fettes. Von den Kennzahlen des flüssigen Anteils seien folgende angeführt: Säurezahl 119,6, Verseifungszahl 252,5, Jodzahl 51,2, Reichert-Meißl-Zahl 1,95, petrolätherunlösliche Oxy-säuren 31,4%. Angesichts der niedrigen Reichert-Meißl-Zahl kann die beträchtliche Erhöhung der Verseifungszahl nicht von flüchtigen Fettsäuren, sie muß vielmehr, wie Ref. schon wiederholt betonte, von den Oxy-säuren herrühren, welche außer der Carboxylgruppe noch andere, nur schwach saure Gruppen enthalten. E. van Anbel<sup>109</sup> ließ das Licht einer Quecksilberdampf-Quarzlampe auf Olivenöl einwirken und konstatierte die Bildung von Ozon. Genthe (1906) hat bei analoger Behandlung des Leinöls kein Ozon gefunden.

Angesichts der enormen Verteuerung des Leinöls wurde dessen Prüfung auf Reinheit von erhöhter Bedeutung. Leider schwanken die Kennzahlen stark, so nahm man seither als untere Grenze für die Jodzahl den Wert 170 an, indessen

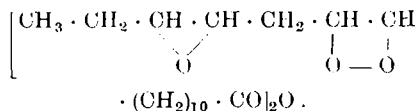
fand Meister<sup>110</sup> in drei notorisch reinen Leinölen die Jodzahlen (Methode Hübl, Versuchsdauer 18 Stunden) 164,5, 161,1, 160,2. Ihm schloß sich H. Wolff<sup>111</sup> an, welcher in vier, anscheinend ebenfalls reinen Leinölen, die Jodzahlen 166, 164, 161, 157 ermittelte. Alle vier Öle trockneten gut, ebenso die Firnisse, nur zeigten die letzteren insofern ein abnormes Verhalten, als sie sich nach dem Mischen mit Farben, besonders Bleiweiß, beträchtlich verdickten. (Vielleicht deutet dies auf einen abnorm hohen Gehalt an gesättigten Fettsäuren. D. Ref.) W. Fahrion<sup>112</sup> hat seine früheren Angaben über die Zusammensetzung des Leinöls (1903) auf anderem Wege so ziemlich bestätigt gefunden. Witt-Seeligmann<sup>113</sup> hält die Sonnenbleiche des Leinöls nicht für vorteilhaft, Dicköle werden dabei dunkler.

Über den Leinölschleim liegen auch einige weitere Untersuchungen vor. Ravenna und Zamorran<sup>114</sup> finden, daß entschleimter Leinsamen viel weniger keimfähig, daß somit der Schleim wahrscheinlich an der Ernährung der jungen Pflanze beteiligt ist. Die Asche (3,042 g im Schleim von 1 kg Leinsaat) enthält viel Kali. Eisenschmid und Cophorne<sup>115</sup> finden in den Bodensätzen aus extrahiertem Leinöl bis zu 34% Kieselsäure, während gepreßtes Leinöl ganz frei davon ist.

W. Fahrion<sup>116</sup> hat gezeigt, daß beim Trockenprozeß des Leinöls tatsächlich, entsprechend der Englerschen Theorie, Peroxyde entstehen. Sie geben ihren aktiven Sauerstoff nur langsam ab und erleiden schon beim Lagern, rascher beim Erhitzen und bei der Einwirkung von Alkalien, eine molekulare Umlagerung, indem die Peroxygruppe wahrscheinlich in die Ketoxygruppe übergeht. E. Orlov<sup>117</sup> hat vollständig eingetrocknetes Leinöl näher untersucht. Es ergab immer noch die Jodzahl 14,1. Aus einer angesäuerten Jodkaliumlösung macht es kein Jod frei (bei längerem Schütteln schon! D. Ref.), dagegen scheidet es aus einer alkalischen Kaliumquecksilberjodidlösung Quecksilber ab, aus dessen Menge der aktive Sauerstoff berechnet werden kann. An Äther gibt es eine flüssige Substanz ab von der Zusammensetzung



Dem ätherunlöslichen Anteil dagegen, also dem eigentlichen Linoxyn, soll folgende Formel zukommen



<sup>102</sup>) H. Kreis, Chem.-Ztg. **34**, 1040 (1910).

<sup>103</sup>) Ref. diese Z. **23**, 1044 (1910).

<sup>104</sup>) Chem.-Ztg. **34**, 685; diese Z. **23**, 2393 (1910).

<sup>105</sup>) Chem.-Ztg. **34**, 823; diese Z. **23**, 2393 (1910).

<sup>106</sup>) Chem.-Ztg. **34**, 50; diese Z. **23**, 1378 (1910).

<sup>107</sup>) Chem.-Ztg. **34**, 721; diese Z. **23**, 2010 (1910).

<sup>108</sup>) Ref. Seifensiederztg. **37**, 1254 (1910).

<sup>109</sup>) Chem.-Ztg. **34**, 107 (1910).

<sup>110</sup>) Farben-Ztg. **16**, 17 (1910).

<sup>111</sup>) Farben-Ztg. **16**, 120 (1910).

<sup>112</sup>) Diese Z. **23**, 1106 (1910).

<sup>113</sup>) Farben-Ztg. **15**, 948 (1910).

<sup>114</sup>) Chem. Zentralbl. 1910, I, 1485.

<sup>115</sup>) Chem. Zentralbl. 1910, I, 1995.

<sup>116</sup>) Diese Z. **23**, 722 (1910).

<sup>117</sup>) Chem. Zentralbl. 1910, II, 1529.

(Leider kenne ich bis jetzt die russische Originalarbeit nicht. Aus den Formeln folgt zunächst, daß Orlov beim Trockenprozeß auch eine Wasserabspaltung annimmt, was sicher richtig ist. Dagegen trifft die weitere Annahme, daß außer molekularem auch atomarer Sauerstoff aufgenommen wird, für den primären Prozeß sicher nicht zu. Schließlich muß auffallen, daß das flüssige Oxydationsprodukt anscheinend ein Derivat der Linolensäure, das Linoxyn selbst dagegen ein solches der Linolsäure sein soll, wozu noch kommt, daß die zugrunde gelegten Formeln der Linol- und Linolensäure nicht richtig sind. D. Ref.) Meister<sup>118)</sup> findet für vollkommen eingetrockneten Leinölfirnis die Jodzahl 26,9 und 29,1. Derselbe<sup>119)</sup> hat interessante Versuche über den Trockenprozeß der Trane angestellt. Er setzt viel rascher ein als beim Leinöl und ist in der Regel schon in 24 Stunden beendet. Die Kurve der Sauerstoffzahlen ist nicht S-förmig, sondern steigt vom ersten Augenblick an gleichmäßig. Nach Erreichung des Gewichtsmaximums findet 2 Tage lang abwechselnd Gewichtsabnahme und -zunahme statt, dann gleichmäßig Abnahme. Das Maximum fällt, wie beim Leinöl, annähernd mit dem Trockensein zusammen, die Häutchen sind aber noch mehrere Wochen lang klebrig, um alsdann vollständig zu verharzen. Aber auch dann noch sind sie, im Gegensatz zum Linoxyn, in Chloroform und Äther leicht löslich. Sikkative beschleunigen den Trockenprozeß viel weniger als beim Leinöl, dagegen liegen die Sauerstoffzahlen der Firnisse höher als die der reinen Trane. Molinari und Scansetti<sup>120)</sup> wollen zum Studium des Trockenprozesses die Ozonzahl (1905, 1906) heranziehen. H. K ü h l<sup>121)</sup> meint, daß die Firnisbildung des Leinöls — gemeint ist wohl der Trockenprozeß — eine Autoxydation darstelle und durch Peroxyde beschleunigt werde. (Letzteres wird von verschiedenen Seiten bestritten. D. Ref.)

Nach F. Fritz<sup>122)</sup> ist der Linoleumzement, d. h. ein Gemisch von Linoxyn, Kolophonium, Kopal oder Ricinusöl mit Kork- oder Holzmehl heute Handelsartikel geworden, den die Linkrustafabriken von den Linoleumfabriken beziehen. Der wertvollste Bestandteil ist natürlich das Linoxyn. Zu seiner quantitativen Bestimmung war vorgeschlagen worden, den Zement unter Druck mit Benzol auszuziehen, Vf. erhielt aber nach dieser Methode zu niedrige Resultate. (Man wird mit alkoholischer Lauge aufschließen müssen. D. Ref.) Nach Demselben<sup>123)</sup> kann Linoleum durch Zusatz von Natriumbicarbonat feuersicher gemacht werden. J. Hertkorn<sup>124)</sup> teilt mit, daß das rohe Leinöl vor dem Blasen (zum Zweck der Linoleumbereitung) zweckmäßig längere Zeit auf 150–260° erhitzt wird. Dabei scheiden sich, besonders aus unreinen Ölen, gewisse Polymerisationsprodukte in Form von Fladen und Ölhäuten ab. Diese Abscheidungen sind zu beseitigen, weil sie Brände und Explosionen veranlassen kön-

nen. Sie sind aber nicht wertlos, sondern zu Ölacken verwendbar. Wenn aber beim Erhitzen von Leinöl auf 260° eine richtige Gelatinierung eintritt, die bei 280° wieder verschwindet<sup>125)</sup>, so ist eine Fälschung mit Holzöl wahrscheinlich.

Nach Ersatzmitteln für das teure Leinöl wurde naturgemäß mit Eifer gesucht. In erster Linie ist natürlich an die übrigen trocknenden Öle zu denken. Hanföl soll neuerdings in größeren Mengen auf den Markt kommen. Die grüne Farbe stört nicht und ist außerdem durch Fullererde leicht zu beseitigen. Die beim Trocknen entstehende Haut soll diejenige des Leinöls durch größere Festigkeit und Klebfreiheit sogar noch übertreffen<sup>126)</sup>. Das Perillaöl (1903) wurde von Meister<sup>76)</sup> auf seine Trockenfähigkeit untersucht. Es hat, wie schon Weger konstatierte, den Nachteil, daß dünne Schichten zu Tropfen zusammenlaufen. Durch Erhitzen auf 250° läßt sich aber dieser Nachteil beseitigen. Durch Floridaerde ist es leicht zu bleichen, die Firnisse trocknen noch rascher als Leinölfirnisse, auch die Dicköle sind gut. Aber das Öl steht nicht in genügenden Mengen zur Verfügung und daher im Preise noch höher als das Leinöl. Von den halbtrocknenden Ölen ist an erster Stelle das Sojabohnenöl zu nennen (siehe später), das ebenfalls von Meister<sup>127)</sup> auf seine Trockenfähigkeit geprüft wurde. Jodzahl 133, Sauerstoffzahl 17, Trockenzeit 6 Tage, bei Firnissen 12 Stunden. Aber die Firnisse zeigen die Eigenschaft des „Kriechens“ und das Häutchen ist sehr weich. Das Öl ist höchstens als Zusatz zum Leinöl — bis 35% — zu empfehlen. Sein Nachweis ist schwierig, es gibt auch eine geringe Hexabromidzahl. Nach einer anderen Ansicht<sup>128)</sup> kann man für Lacke dem Leinöl bis zu 50% Bohnenöl zusetzen, und letzteres gibt für sich allein ein gutes Dicköl. Leider stieg infolge der vermehrten Nachfrage auch der Preis des Bohnenöls rasch. Das Nigeröl (aus den Samen einer indischen Kompositen) steht, trotz annähernd gleicher Jodzahl, dem Bohnenöl an Trockenkraft beträchtlich nach, mit Sikkativen färbt es sich dunkel, und die Häutchen bleiben lange klebrig<sup>129)</sup>. Auch an das Tabaksamenöl als Leinölersatz wurde gedacht<sup>130)</sup>, das unter Umständen in größeren Mengen erhältlich wäre. Was die Trane betrifft, so trocknen nach Meister<sup>129)</sup> die Waltrane sehr schlecht, die Leberöle etwas besser, am besten die sogen. Fischöle, sowie Herings-, Sardinen- und hauptsächlich Menhadentran. Nur die letzteren liefern eine wenn auch klebrige Firnishaut und, in einer Menge von 25–40% dem Leinöl zugesetzt, mit 5% harzsaurem Bleimangan brauchbare Firnisse. Der Nachweis der Trane ist schwierig, die Hexabromidprobe nach Lewkowsch (1909) läßt noch 15% erkennen. Als Leinölersatzmittel wurde schließlich noch ein bei der Teerdestillation abfallendes Produkt, das „Leinin“ empfohlen<sup>131)</sup>. Es trocknet

<sup>118)</sup> Chem. Revue **17**, 260 (1910).

<sup>119)</sup> Farben-Ztg. **15**, 2120; **16**, 211 (1910).

<sup>120)</sup> Ref. Chem.-Ztg. **34**, 1345 (1910).

<sup>121)</sup> Chem. Zentralbl. 1910, I, 1561.

<sup>122)</sup> Chem. Revue **17**, 126 (1910).

<sup>123)</sup> Chem. Revue **17**, 187 (1910).

<sup>124)</sup> Chem.-Ztg. **34**, 462; diese Z. **23**, 1342 (1910).

<sup>125)</sup> Chem.-Ztg. Rep. 1910, 167.

<sup>126)</sup> Farben-Ztg. **16**, 652 (1910).

<sup>127)</sup> Farben-Ztg. **15**, 1486 (1910).

<sup>128)</sup> Chem.-Ztg. Rep. 1910, 312.

<sup>129)</sup> Meister, Farben-Ztg. **16**, 20; C. Niegemann, Farben-Ztg. **16**, 75 (1910).

<sup>130)</sup> Seifensiederztg. **37**, 1400 (1910).

<sup>131)</sup> Farben-Ztg. **15**, 2120 (1910).

erst in drei Wochen, durch Oxydation mit Salzsäure und Bichromat soll es verbessert werden. Daß das Mineralöl für Firniszwecke durchaus zu verwerfen ist, hat W. Lippert<sup>132)</sup> erneut gezeigt.

**Sikkative und Firnisse.** Coste und Andrews<sup>133)</sup> finden Handelssikkative stark verfälscht mit Bariumsulfat und Calciumcarbonat, an Stelle von Blei- und Manganoxiden wird heute vielfach auch Kobaltoxyd benutzt. Harzsaures Chrom und harzsaures Nickel sind als Sikkative nicht geeignet<sup>134)</sup>. Flüssige Sikkative enthalten, wie B. Blackler<sup>135)</sup> findet, oft viel harzsauren Kalk, der für den eigentlichen Trockenprozeß fast wertlos ist. Gute Firnisse sollten nicht mehr als 1,6% Pb oder 0,15% Mn oder 0,23% Pb + 0,046% Mn enthalten, im Sommer kann der Gehalt noch niedriger sein. Für Außenanstriche sind bei trockenem Wetter reine Manganfirnisse zu empfehlen, welche aber das Mangan nicht als Resinat enthalten dürfen, bei feuchtem Wetter Bleimanganfirnisse. Über den zulässigen Harzgehalt der Resinatfirnisse äußerte sich H. Wolff<sup>136)</sup>. 3 bis 4% genügen, aber auch sonst reine Firnisse enthalten bis zu 6%. Wenn die Säurezahl über 12, das spez. Gew. hoch oder die Refraktionszahl (bei 15° mit Natriumlicht) über 92 ist, sollte das Harz quantitativ bestimmt werden<sup>73)</sup>. Ein Handelsfirmis war mit 4% Leichtbenzin, ein anderer mit 4% Harzsäuren aus einem billigen Manilakopal verfälscht. Die Frage, ob Leinöl oder Leinölsäure Schwefelzink löst, ist für die Haltbarkeit der Lithophaneanstriche von einiger Bedeutung. Nach M. Ragg<sup>137)</sup> trifft obiges nur für die Leinölsäure und erst bei Wasserbadtemperatur zu, dagegen konnte Meister<sup>138)</sup> in einem Schwefelzink enthaltenden Firnishäutchen nach drei Wochen gelöstes Zink nachweisen. Ölbleiweiß, das durch Schwefelwasserstoff geschwärzt ist, wird am Licht wieder weiß. E. Täuber<sup>139)</sup> glaubt, daß die Peroxyde des Öls das Schwefelblei zu Bleisulfat oder Bleisulfat oxydieren. Ein 6 Jahre alter Anstrich von Ölbleiweiß wurde einer Schwefelwasserstoffatmosphäre ausgesetzt und dann an einigen Stellen mit Mohnöl überzogen. An diesen Stellen war schon nach einigen Tagen eine Ausbleichung zu erkennen. Bei frischen Anstrichen erfolgt die Bleichung sogar, wenn auch nur langsam, im Dunkeln.

A. Kreikenbaum<sup>140)</sup> hat die Kennzahlen des chinesischen Holzöls bestimmt (Jodzahl 170,4) und meint, daß diejenigen des japanischen Holzöls bis jetzt noch gar nicht bekannt seien. A. Weinschenk<sup>141)</sup> erhitzt das Holzöl mit Zinkstaub auf 90—200°, wodurch es die Eigenschaft des Gerinnens verlieren soll. Auch die

Trockenkraft leidet dabei, läßt sich aber durch Sikkative wieder wecken. Meister<sup>142)</sup> konstatierte, daß beim Erhitzen des Holzöls seine Säurezahl sinkt, als Ursache vermutet er Anhydridbildung aus den freien Fettsäuren. Beim Gelatinieren sinkt die Verseifungszahl. Der Trockenprozeß verläuft wesentlich anders als beim Leinöl, schon bei einer Sauerstoffaufnahme von 4—6% ist das Öl trocken, nimmt aber nachher noch beträchtlich an Gewicht zu, die durchschnittliche Sauerstoffzahl ist 14. Dickgeblasene und dickgekochte Holzöle nehmen, wiederum im Unterschied zum Leinöl, nicht viel weniger Sauerstoff auf als unbehandelte. Wahrscheinlich beruht das matte Antrocknen vorwiegend auf Polymerisation. Kraye<sup>143)</sup> betont, daß das Holzöl für sich allein immer eisblumen- oder netzartig trocknet, daß aber diesem Übelstand durch Zusatz von Kolophonium abgeholfen werden kann. Während beim Erhitzen von Leinöl oder Standöl mit Kolophonium die freien Fettsäuren zunehmen, ist es beim Holzöl umgekehrt, was bei der Fabrikation von Harzlacken einen Vorteil bedeutet.

**Lacke.** Auch das Terpentingöl ist im Laufe des letzten Jahres noch weiter im Preise gestiegen und wird daher vielfach verfälscht. Neu ist eine von W. Vaucl<sup>144)</sup> beobachtete Verfälschung mit Kopalöl. Mehr und mehr wird aber das Terpentingöl durch andere Produkte, in erster Linie durch Petroleumdestillate, ersetzt. Der Verband deutscher Lackfabrikanten hat beschlossen<sup>145)</sup>, daß Lacke, die nicht als reine Terpentingöl-lacke bezeichnet werden, mit Hilfe von Terpentingölersatzmitteln hergestellt werden dürfen. An die letzteren sind folgende Anforderungen zu stellen: Flammpunkt über 21°, Siedegrenze 140—180°. Geruch mild, keine Fluoreszenz, hohes Lösungsvermögen. Nach W. E. F. Powney<sup>146)</sup> beschleunigen weder Terpentingöl, noch seine Ersatzmittel den Trockenprozeß wesentlich, sie können höchstens in der Weise günstig wirken, daß infolge ihrer Verdunstung immer neue Anteile des Lacks mit der Luft in Berührung kommen. E. Schäfer<sup>147)</sup> möchte Benzin, Benzol, Terpentingöl usw. wegen ihrer gesundheitsschädlichen Wirkung für die Lackfabrikation ganz verboten und durch Schwerbenzine ersetzt sehen. Bei der Kopalschmelze sind zwar die freien Fettsäuren des Leinöls von Bedeutung, weil sie die Lösungstemperatur des Kopals herabsetzen, aber reine Leinölsäure gibt keinen brauchbaren Kopallack. Bei Gegenwart von etwas Wasser können ungeschmolzene Kopale unter Druck direkt im Leinöl gelöst werden, weil sich infolge partieller Hydrolyse freie Leinölsäure bildet. Walker und Lewis<sup>148)</sup> haben verzinnte Konservbüchsen mit Kopallack überzogen, um sie gegen saure Säfte widerstandsfähiger zu machen. Aber die Korrosion des Metalls wurde dadurch sogar beschleunigt, vermutlich weil die ungesättigten Ver-

<sup>132)</sup> Chem. Revue **17**, 215; diese Z. **23**, 2392 (1910).

<sup>133)</sup> Ref. diese Z. **23**, 1533 (1910).

<sup>134)</sup> Farben-Ztg. **16**, 652 (1910).

<sup>135)</sup> Ref. Farben-Ztg. **15**, 1598 (1910).

<sup>136)</sup> Farben-Ztg. **16**, 267, 324 (1910).

<sup>137)</sup> Farben-Ztg. **15**, 1908 (1910).

<sup>138)</sup> Farben-Ztg. **15**, 2274 (1910).

<sup>139)</sup> Chem.-Ztg. **34**, 1126 (1910).

<sup>140)</sup> Chem. Zentralbl. 1910, II, 1321; diese Z. **23**, 1740 (1910).

<sup>141)</sup> D. R. P. 219 715; diese Z. **23**, 767 (1910).

<sup>142)</sup> Chem. Revue **17**, 150 (1910).

<sup>143)</sup> Farben-Ztg. **16**, 73 (1910).

<sup>144)</sup> Diese Z. **23**, 1165 (1910).

<sup>145)</sup> Chem.-Ztg. **34**, 695 (1910).

<sup>146)</sup> Chem. Zentralbl. 1910, II, 118; diese Z. **23**, 2009 (1910).

<sup>147)</sup> Farben-Ztg. **15**, 2334 (1910).

<sup>148)</sup> Chem. Zentralbl. 1910, I, 1764.



bindungen des Lacks den aus Metall und Säure entstehenden Wasserstoff in statu nascendi absorbieren.

### Fettpaltung.

Bei richtiger Autoklavenspaltung gut vorgereinigter Fette sind Bleichmittel überflüssig<sup>149</sup>). B u d d e und R o b e r t s o n <sup>150</sup>) wollen die Fette direkt mit schwefliger Säure unter Druck spalten. J. G i o t h <sup>151</sup>) empfiehlt wiederholt die Methode K r e b i t z als für Seifenfabriken am besten geeignet. Bei der T w i t c h e l l - S p a l t u n g von Cocosfett gehen nur 0,27% flüchtige Fettsäuren weg, und auch diese können durch Kondensation der Dämpfe wiedergewonnen werden<sup>152</sup>). Die Vereinigten Chemischen Werke, A.-G., in Charlottenburg wollen das T w i t c h e l l - Reagens durch sulfuriertes Wollfett ersetzen<sup>153</sup>).

Die R i c i n u s l i p a s e braucht eine gewisse Menge Säure nur zu ihrer Freimachung aus dem Zymogen. Die einmal freigemachte Lipase wirkt am besten in neutraler Lösung, gegen Alkalien ist sie empfindlicher als das Zymogen, in alkoholischer Lösung ist sie unwirksam<sup>154</sup>).

Für die Fettpaltung durch P a n k r e a s ist das Temperaturoptimum 40°. Die Spaltung wird durch Alkali begünstigt, aber nur in Konzentrationen bis 1/150-n. Auch Neutralsalze wirken in verdünnter Lösung günstig, in konzentrierter hemmend. Die Zwischenprodukte der Spaltung, Di- und Monoglyceride, verändern die Reaktionsgeschwindigkeit nicht, Glycerin beschleunigt, Seifen und freie Fettsäuren verlangsamen sie<sup>155</sup>). Auch Elefant pankreas wirkt fettpaltend<sup>156</sup>).

### Seifen.

M c B a i n und T a y l o r <sup>157</sup>) kommen durch Leitfähigkeitsmessungen mit Natriumpalmitat zu dem Schlusse, daß — entgegen der Ansicht K r a f f t s — die normalen Seifen in konzentrierter wässriger Lösung keine Kolloide sind. Umgekehrt schließen B o t a z z i und V i c t o r o w <sup>158</sup>) aus Dialyserversuchen mit einer konzentrierten Lösung von Marseiller Seife, daß diese Lösung kolloidal sei. Eine interessante Abhandlung von J. L e i m d ö r f e r <sup>159</sup>) über die Kolloidchemie der Seife bezweckt, die bis heute empirische Kunst des Seifensiedens in ein wissenschaftliches System zu bringen. Es seien hier nur zwei Sätze angeführt. Die Zusammensetzung einer Seife ist nicht nur durch die Temperatur, den Druck, die Art der fettsauren Salze, sowie durch die Art der anwesenden Elektrolyte bedingt, sondern sie hängt außerdem von der

Reihenfolge ab, in welcher die Elektrolyte zugesetzt wurden. Schutzwirkungen in Seifenlösungen bedeuten die Erhöhung der Stabilität der fettsauren Salze und gewöhnlich eine Erhöhung der Adsorptionsfähigkeit. Über die reinigende Wirkung der Seife hat W. S p r i n g <sup>160</sup>) (1909) neue Versuche angestellt. Sie beruht auf der Bildung beständiger Adsorptionsverbindungen, welche unter Wasser kein Adhäsionsvermögen mehr gegenüber anderen Körpern zeigen. Nach D o n n a n und P o t t s <sup>161</sup>) beruht die Emulgierung von Kohlenwasserstoffen durch wässrige Seifenlösungen auf einer Verminderung der Oberflächenspannung Öl-Wasser durch die Seife. Dieser Wirkung wirkt aber die koagulierende (aussalzende) Wirkung der Natriumionen entgegen. Infolgedessen liegt bei laurinsäurem und myristinsäurem Natrium das Optimum der Emulsion bei einer Konzentration von 1/300-n., erst bei den höhermolekularen Fettsäuren gewinnt die erste Art der Wirkung die Oberhand. F r e p e n d a h l <sup>162</sup>) bespricht sämtliche Vorschriften zur Prüfung gefärbter Baumwollgewebe auf Koch- und Waschechtheit, um schließlich eine Lösung von 5 g Marseiller Seife und 3 g calcinierter Soda in 1 l Wasser vorzuschlagen. Die Bestimmung der Waschechtheit wird bei 30–55° vorgenommen, zur Bestimmung der Kochechtheit wird 1 Stunde mit obiger Lösung gekocht.

G. H a u s e r <sup>163</sup>) gibt zu, daß die Seifen aus Neutralfetten in Qualität denjenigen aus Fettsäuren überlegen sind. Der Grund ist ausschließlich der Glyceringehalt, es empfiehlt sich daher, auch bei der Carbonatverseifung etwas Neutralfett mit zu verarbeiten. R. G. <sup>164</sup>) macht darauf aufmerksam, daß die englischen Kernseifen stets vollständig neutral seien, während die deutschen oft bis zu 0,5% freies Natron enthalten. Er empfiehlt nachträgliche Neutralisierung des letzteren durch Fettsäure. Zur Bestimmung des freien Alkalis empfiehlt V. H o t t e n r o t h <sup>165</sup>) Entfernung der Seife durch Aussalzen, der Carbonate durch Chlorbarium und Titrierung des Filtrates. Ein blinder Versuch ist notwendig. Die Vorschläge von L u k s c h (1909) bezüglich Vereinfachung der Carbonatverseifung sind nach P. K r e b i t z <sup>166</sup>) nicht neu, mit Ausnahme der trockenen Verseifung. Ob letztere einen Vorteil bringt, ist fraglich. E. L u k s c h <sup>167</sup>) hat bereits wieder eine neue Idee, er will die Seife vom Seifenleim ohne Aussalzen durch die Zentrifuge trennen, ebenso die Autoklavenmasse. Auf folgende Artikel kann nur verwiesen werden. Über den Marseiller Siedeprozeß<sup>168</sup>). Das Schwitzen und Beschlagen bei Kernseifen<sup>169</sup>). Technik der Toiletteseifenfabrikation<sup>170</sup>). Anfertigung von Esch-

<sup>149</sup>) M a n n i g, Seifensiederztg. **37**, 92 (1910).

<sup>150</sup>) Engl. Pat. 5715; Seifensiederztg. **37**, 706 (1910).

<sup>151</sup>) Seifensiederztg. **37**, 290 (1910).

<sup>152</sup>) O. S t e i n e r, Chem. Revue **17**, 10; diese Z. **23**, 428 (1910).

<sup>153</sup>) Diese Z. **23**, 2237 (1910).

<sup>154</sup>) Y. T a n a k a, Chem. Zentralbl. 1910, II, 1638.

<sup>155</sup>) E. F. T e r r o i n e, Chem. Zentralbl. 1910, I, 1155.

<sup>156</sup>) E. F e r n a n d e z, Chem.-Ztg. **34**, 331 (1910).

<sup>157</sup>) Berl. Berichte **43**, 321 (1910).

<sup>158</sup>) Ref. Seifensiederztg. **37**, 1170 (1910).

<sup>159</sup>) Seifensiederztg. **37**, 695 (1910).

<sup>160</sup>) Chem. Zentralbl. 1910, I, 391, 695, 696; diese Z. **23**, 428 (1910).

<sup>161</sup>) Ref. Chem. Revue **17**, 272 (1910).

<sup>162</sup>) Ref. Seifensiederztg. **37**, 1322 (1910).

<sup>163</sup>) Seifensiederztg. **37**, 280, 329 (1910).

<sup>164</sup>) Seifensiederztg. **37**, 796 (1910).

<sup>165</sup>) Seifensiederztg. **37**, 601 (1910).

<sup>166</sup>) Seifensiederztg. **37**, 28 (1910).

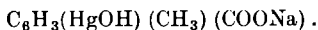
<sup>167</sup>) Seifensiederztg. **37**, 1421 (1910).

<sup>168</sup>) F. G o l d s c h m i d t, Seifensiederztg. **37**, 487 (1910).

<sup>169</sup>) Seifensiederztg. **37**, 48 (1910).

<sup>170</sup>) G. H a m e r, Seifensiederztg. **37**, 601; diese Z. **23**, 1389 (1910).

wegerseife unter analytischer Kontrolle<sup>171</sup>). Rheinische Schmierseifen<sup>172</sup>). Transparente Glycerinseifen<sup>173</sup>). Bei den Textilseifen ist nach R. A. Clogher<sup>174</sup>) die Stearinsäure das walkende oder filzende, die Ölsäure das waschende oder reinigende Prinzip. Auf die Zusammensetzung des Wassers ist Rücksicht zu nehmen. A. Walter<sup>175</sup>) will Seifen mit Fettlösungsmitteln in der Weise herstellen, daß das in Äther, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff usw. gelöste Fett mit starker Kalilauge behandelt und erst während des Verseifungsprozesses Wasser zugefügt wird. Zu mechanisch wirkenden Seifen verwendet R. Reiß<sup>176</sup>) anstatt Marmorpulver usw. die sogen. „Reserv cellulose“. L. Blumer<sup>177</sup>) will anstatt aus Ricinusöl (s. Monoporseife) aus sulfurierter Ricinolsäure ein kernseifenähnliches Produkt herstellen. Schrauth und Schöller<sup>178</sup>) haben auf die Darstellung quecksilberhaltiger, desinfizierender Seifen ein Patent erhalten. Der wirksame Bestandteil ist das Natriumsalz der Oxyquecksilber-o-toluylsäure



Von den aromatischen Desinfektionsmitteln sind nach W. Schrauth<sup>179</sup>) hauptsächlich Di- und Tribromnaphthol, sowie Tetrabrom-o-kresol fast ungiftig und seifenfest (1909). Bei den konsistenten Maschinenfetten, welche bekanntlich als wesentlichen Bestandteil eine Kalkseife enthalten, macht F. Krajenski<sup>180</sup>) auf die eigentümliche Rolle des Wassergehaltes aufmerksam. Er betrachtet das Wasser als chemisch gebunden, weil bei völligem Fehlen desselben das Fett gar keine Konsistenz hat und schon bei gewöhnlicher Temperatur glatt aus dem Lager gedrückt wird. Die Eisenseifen der gesättigten Fettsäuren sind, wie Feist und Auernhammer<sup>181</sup>) finden, in den Fetten nur in der Wärme löslich, beim Erkalten scheiden sie sich wieder ab.

F. Gruner<sup>182</sup>) hat seine Mischungen von Natriumsuperoxyd und Tetrachlorkohlenstoff (1909) nunmehr patentiert erhalten. E. Scheitlin<sup>183</sup>) will die Alkalisuperoxyde durch Vermischen mit Kolophonium in handliche Form bringen. Die Behauptung, daß Natriumperborat bei seiner Verwendung als Bleichmittel das gefährliche Natriumsuperoxyd liefern könne, wird bestritten<sup>184</sup>). In reinem Zustand ist es kristallisiert und entspricht der Formel  $\text{NaB}_4\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Neuerdings wird auch Perborax,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ , angeboten, er enthält aber weniger aktiven Sauerstoff und ist leichter zersetzlich. Eine gute sauerstoffhaltige

Seife existiert noch nicht. Boßhardt und Zwick<sup>185</sup>) finden die von Fuhrmann (1909) angegebenen Methoden zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in Waschmitteln ungenau, am besten wird der durch Zersetzung mit Schwefelsäure und Braunstein entwickelte Sauerstoff gemessen. P. Heermann<sup>186</sup>) erhielt bei der Prüfung sauerstoffhaltiger Waschmittel mit dem kalkhaltigen Leitungswasser bessere Resultate als mit destilliertem Wasser. Im übrigen kommt auch G. Benz<sup>187</sup>) auf Grund praktischer Versuche wiederum zu dem Resultat, daß das beste Waschmittel eine gute Kernseife, das beste Bleichmittel eine Kombination von Luft, Licht und Wasser sei, und daß das Waschen und Bleichen am besten getrennt ausgeführt werden. Auch A. Skita<sup>188</sup>) hält eine gute Kernseife, kombiniert mit Soda und einem weichen Wasser, noch heute für das beste und billigste Waschmittel.

Angesichts der steigenden Fettpreise, welchen infolge der Konkurrenz die Seifenpreise nicht folgen, müssen besonders die kleinen Seifensieder auf die billigsten Rohmaterialien eifrig bedacht sein. Cocos- und Palmkernfett sind heute unerschwinglich, nur noch die Abfälle gelangen in die Seifenfabriken<sup>189</sup>). Chinatalg (auch Pflanzentalg, Malabartalg, Illipe fett, Stillingiaöl genannt) ist, bei entsprechenden Preisen, ein guter Ersatz für Kernöl. Auch die Karitebutter wird für die Seifenfabrikation in Aussicht genommen<sup>190</sup>). Seit zwei Jahren ist es gelungen, das Benzin-knochenfett (hauptsächlich durch Bleichung) so zu veredeln, daß es direkt für Haushaltseifen verwendbar ist, an Stelle des teuren Rindstalg<sup>191</sup>). Auch für das teure Leinöl, das Hauptmaterial für Schmierseifen, fand man einen Ersatz im Sojabohnenöl<sup>192</sup>). Die Sunlight Soap Co. soll sich um den Anbau der Sojabohne in Südafrika bemühen<sup>193</sup>). Einstweilen ist auch dieses Öl für den Seifensieder zu teuer geworden. Es wurden daher Versuche mit Rüböl gemacht. Es kann aber dem Leinöl höchstens in einer Menge von 30% beigemischt werden, und auch dann ist noch große Vorsicht nötig<sup>194</sup>). Nach einer anderen Ansicht kann es im Sommer mit 20% Harz direkt verwendet werden<sup>195</sup>). Mit W. Fahrion<sup>196</sup>) ist auch G. Knigge<sup>196</sup>) der Ansicht, daß die Stiepel'sche Veresterungsmethode zur Fettbestimmung im Soapstock (1909) zu niedrige Resultate liefert. C. Stiepel<sup>197</sup>) bestreitet dies und gibt an, daß

<sup>185</sup>) Diese Z. **23**, 1153 (1910).

<sup>186</sup>) Chem. Zentralbl. 1910, I, 385; diese Z. **23**, 141 (1910).

<sup>187</sup>) Ref. diese Z. **23**, 1583 (1910).

<sup>188</sup>) Chem. Zentralbl. 1910, II, 1786.

<sup>189</sup>) Seifensiederztg. **37**, 427 (1910).

<sup>190</sup>) Seifensiederztg. **37**, 354; diese Z. **23**, 1743 (1910).

<sup>191</sup>) Seifensiederztg. **37**, 899; diese Z. **23**, 2393 (1910).

<sup>192</sup>) Seifensiederztg. **37**, 698; diese Z. **23**, 1743 (1910).

<sup>193</sup>) Seifensiederztg. **37**, 1166 (1910)..

<sup>194</sup>) Seifensiederztg. **37**, 1275 (1910).

<sup>195</sup>) Seifensiederztg. **37**, 898 (1910).

<sup>196</sup>) Ref. diese Z. **23**, 1582, 2394 (1910).

<sup>197</sup>) Seifensiederztg. **37**, 800; diese Z. **23**, 427, 428, 2394 (1910).

<sup>171</sup>) F. Heß, Seifensiederztg. **37**, 110 (1910).

<sup>172</sup>) Seifensiederztg. **37**, 191 (1910).

<sup>173</sup>) H. Antony, Seifensiederztg. **37**, 569 (1910).

<sup>174</sup>) Ref. diese Z. **23**, 2394 (1910).

<sup>175</sup>) Franz. Pat. 402 172; Chem.-Ztg. Rep. 1910, 196.

<sup>176</sup>) D. R. P. 222 891; diese Z. **23**, 1743 (1910).

<sup>177</sup>) D. R. P. 227 993; diese Z. **23**, 2394 (1910).

<sup>178</sup>) D. R. P. 216 828; diese Z. **23**, 140 (1910).

<sup>179</sup>) Ref. diese Z. **23**, 1733 (1910).

<sup>180</sup>) Seifensiederztg. **37**, 1288 (1910).

<sup>181</sup>) Chem. Zentralbl. 1910, II, 1681.

<sup>182</sup>) D. R. P. 216 898, 219 042.

<sup>183</sup>) D. R. P. 228 081.

<sup>184</sup>) Seifensiederztg. **37**, 278 (1910).

der amerikanische Soapstock, weil viel reiner als der englische und deutsche, direkt auf Seife verarbeitet werden kann. (Wenn dies durch Ausalzen geschieht, so bleiben eben die Oxyssäuren in der Hauptsache in der Unterlage. D. Ref.) Wenn dagegen ein Fettansatz nur 1—2% Oxyssäuren aus europäischem Soapstock enthält, so färben die entsprechenden Seifen weiße Garne dauernd. Als Seifenersatz bzw. -verbilligungsmittel wird eine Komposition empfohlen, welche aus Wasserglas, Ätznatron und Tonerde durch Kochen mit Wasser, oder aus natürlichen Silicaten durch Zusammenschmelzen mit Alkalien oder Aschen gewonnen werden und die ungefähre Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Na}_8\text{O}_{13}$  haben soll<sup>198</sup>). Der wesentliche Bestandteil scheint Natriumaluminat zu sein<sup>199</sup>).

#### Einzelnne Fette und Öle.

Butter, Margarine. Nach den Untersuchungen von M. Siegfeld<sup>200</sup>) besteht das Butterfett in der Hauptsache aus gemischten Glyceriden. Auf ein abgekürztes Verfahren von E. Glimm<sup>201</sup>) zur Untersuchung von Butter und Margarine sei verwiesen. In derselben Portion werden bestimmt: Wasser, Fett, Casein, Kochsalz, Milchsucker. Einen interessanten Fall von Butterbeanstandung erwähnt A. Röhrig<sup>202</sup>). Eine ungesalzene Butter enthielt knapp 18% Wasser, war also einwandfrei. Sie erhielt einen Zusatz von 1% Kochsalz, wodurch der Wassergehalt auf 17,8% sank. Da aber der maximale Wassergehalt gesalzener Butter 17% beträgt, war die Butter nunmehr zu beanstanden. Seit das Cocosfett mehr und mehr zur Bereitung der Margarine verwendet wird, ist deren Nachweis schwieriger geworden und beschränkt sich oft lediglich auf die Sesamölreaktion<sup>203</sup>). Auch der Nachweis von Butterfett in der Margarine ist unmöglich geworden<sup>204</sup>). Das Talgwerden der Butter kann durch Aufbewahren unter Luftabschluß vermieden werden<sup>205</sup>). Die Ursache des Öligwerdens kann außer unreiner Rahmsäuerung auch zu starkes Bearbeiten und Pasteurisieren sein<sup>206</sup>). Zur Auffrischung verdorbener Butter wird neuerdings ein aus Magnesiumoxyd, -carbonat und -silicat bestehendes „Neutroxid“ angeboten. Nach Versuchen von Fischer und Alpers<sup>207</sup>) bewährt es sich bei Butter und Margarine, nicht aber bei Talg und Schmalz. Aus einem Artikel von A. Zoffmann<sup>208</sup>) sei erwähnt, daß der Verbrauch an Margarine im Jahre 1908 12½ kg auf den Kopf der Bevölkerung betrug. G. Heft<sup>209</sup>) wendet sich gegen die neuerdings, hauptsächlich in

vegetarischen Blättern, auftauchende Behauptung, daß die Pflanzenbutter Verdauungsstörungen veranlassen könne. In der Tat wird diese Behauptung auch durch die in jüngster Zeit vorgekommenen „Vergiftungsfälle“ nicht bewiesen, denn die Verwendung des noch gar nicht näher bekannten „Cardamomfettes“ war ein Leichtsinns, der für die betreffende Firma schwere Folgen nach sich ziehen wird.

Cocosfett. Der eigentümliche Geruch rühre nach Haller und Lassieur<sup>210</sup>) von Methylheptyl- und Methylnonylketon her, bei der Reinigung mit überhitztem Wasserdampf gehen die Ketone zum größten Teil in die sogen. „Cocosöl-essenz“ über. Dem Cocosfett ähnlich ist das Apeibaöl, mit der Reichert-Meißl-Zahl 7,7, aber der Jodzahl 77,9<sup>211</sup>).

Kakaofett. F. Tschaplowitz<sup>212</sup>) möchte den Fettgehalt des Kakaopulvers deklariert wissen. O. Hübner<sup>213</sup>) schlägt 3 Typen vor: Über 30% = fettreich, 20—30% = schwach entölt, unter 20% = schärfer entölt. A. Prochnow<sup>214</sup>) hat über den Nachweis von Hammel- oder Rindertalg im Kakaofett gearbeitet.

Palmöl. Infolge der primitiven Gewinnungsmethoden der Eingeborenen gehen Jahr für Jahr enorme Werte verloren. Um hier Besserung zu schaffen, schrieb das Deutsche Kolonialwirtschaftliche Komitee einen Wettbewerb für entsprechende Maschinen aus. Den Preis erhielt Fr. Haake<sup>215</sup>), welcher auf nassem Wege arbeitet. Neuerdings soll aber der französische Chemiker Paulmyr ein noch besseres, trockenes, der Olivenölgewinnung ähnliches Verfahren ausgearbeitet haben<sup>216</sup>). Auf einen Artikel von E. Luksch<sup>217</sup>) über Gewinnung, Reinigung und Bleichung des Palmöls sei verwiesen. Seine hohe Säurezahl rührt nach E. Fickendey<sup>218</sup>) von einem fettsäurebildenden Ferment und von Bakterien her. Wenn frische Früchte mit Wasser gekocht und dann gepreßt werden, so erhält man ein auch für Speisezwecke geeignetes Fett.

Aus Kamerun sollen 1908 schon 183 000 kg Djave- oder Adjabbutter ausgeführt worden sein. Sie stammt von den braunen Nüssen eines Baumes, Mimosops Djave, die Eingeborenen gewinnen sie in primitiver Weise durch Auskochen der zerkleinerten Nüsse mit Wasser. Die Rückstände enthalten ein giftiges Saponin und sind daher als Viehfutter ungeeignet. Das Fett selbst ähnelt der Sheabutter, es ist in der Kälte fest und von angenehmem Geschmack, auch zur Seifen- und Stearinfabrikation geeignet<sup>219</sup>).

Olivöl. In Frankreich soll die Olivenkultur neuerdings durch ein Prämiensystem wieder

<sup>198</sup>) A. Kayser, Seifensiederztg. 37, 1324 (1910).

<sup>199</sup>) G. Hauser, Seifensiederztg. 37, 1375 (1910).

<sup>200</sup>) Chem. Zentralbl. 1910, I, 1374.

<sup>201</sup>) Ref. diese Z. 23, 1527 (1910).

<sup>202</sup>) Chem.-Ztg. 34, 905 (1910).

<sup>203</sup>) A. Reinsch, Chem.-Ztg. 34, 332 (1910).

<sup>204</sup>) Lührig und Sartori, Chem.-Ztg. 34, 28 (1910).

<sup>205</sup>) H. Kreis, Ref. diese Z. 23, 1579 (1910).

<sup>206</sup>) O. Lindemann, Chem. Zentralbl. 1910, II, 824.

<sup>207</sup>) Ref. diese Z. 23, 1527 (1910).

<sup>208</sup>) Chem. Revue 17, 45 (1910).

<sup>209</sup>) Seifensiederztg. 37, 1270 (1910).

<sup>210</sup>) Chem. Zentralbl. 1910, II, 28; diese Z. 23, 1344 (1910).

<sup>211</sup>) J. Lewkowitsch, Ref. Seifensiederztg. 37, 1325 (1910).

<sup>212</sup>) Ref. diese Z. 23, 855 (1910).

<sup>213</sup>) Ref. diese Z. 23, 2333 (1910).

<sup>214</sup>) Chem. Revue 17, 53 (1910).

<sup>215</sup>) G. Heft, Seifensiederztg. 37, 1064 (1910).

<sup>216</sup>) Seifensiederztg. 37, 1251 (1910).

<sup>217</sup>) Ref. Chem. Revue 17, 301 (1910).

<sup>218</sup>) E. Fickendey, Ref. diese Z. 23, 2167; H. Reimer, Chem. Revue 17, 168 (1910).

gehoben werden. H. Kreis<sup>205</sup>) möchte den zulässigen Säuregrad des Olivenöls von 15 auf 10 herabgesetzt sehen.

Großes Interesse erregte das Sojabohnenöl<sup>219</sup>) (1909). Es stammt von einer strauchartigen, hauptsächlich in der Mandschurei angebauten Pflanze, die wilde Stammpflanze ist nicht bekannt. Im Jahre 1908 betrug die Bohnenernte in der Nordmandschurei 900 000 t, von welchen nur 35 ausgeführt wurden. Im Jahre 1909 importierte England schon über 400 000 t, und nach dem der Eingangszoll in Deutschland aufgehoben worden war, führte auch Deutschland bis 1. Oktober 1910 schon über 28 000 t Bohnen ein. Ihr Fettgehalt beträgt 16–17%, aber die Preßkuchen stehen an Wert den Leinkuchen beträchtlich nach. Infolge dieses Mißstandes und der starken Nachfrage stieg der Preis des Öles rasch. In seinen Eigenschaften liegt es zwischen dem Baumwollsaamen- und Maisöl. In Frankreich und Ungarn sollen Anbauversuche im Gange sein.

P. Juillard<sup>220</sup>) hat Ricinusöl mit Petroläther ausgezogen und so ein dickes, farbloses, in Methylalkohol lösliches, in 95%igem Äthylalkohol unlösliches Öl mit wenig geänderter Verseifungszahl erhalten. Zur Geschmacksverbesserung soll die Hydroxylgruppe des Ricinusöls verestert werden<sup>221</sup>).

Im fetten Öl der Kaffeebohnen finden Meyer und Eckert<sup>222</sup>) außer Palmitin- und Linol- auch Karnaubasäure.

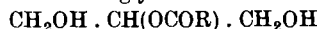
Über die Gewinnung von Döglingstran und Walrat aus dem Speck des Döglingswals (bottle nose) berichtet J. Lund<sup>223</sup>). Der Tran enthält kein Glycerin und wird daher nicht ranzig. Spez. Gew. 0,88, Verseifungszahl 122–133.

Über das Wachs der Florabüste wurde viel gestritten<sup>224</sup>), endgültig geklärt ist die Frage noch nicht. Afrikanische Bienenwachse können nach G. Buchner<sup>225</sup>) rein sein und trotzdem in ihren Kennzahlen stark von den europäischen abweichen. Von der jährlichen Produktion von Karnaubawachs mit 915 000 kg verbraucht Deutschland die Hälfte. Teilweise ist es durch das Montanwachs verdrängt worden<sup>226</sup>). Das Candelillawachs, der Überzug des Stammes und der Zweige einer in Mexiko wild wachsenden Pflanze, ist im rohen Zustand dunkelbraun, im gereinigten graugelb und steht in seinen Eigenschaften zwischen dem Bienen- und Karnaubawachs<sup>227</sup>). Ein neues Pflanzenwachs, aus den Früchten

von *Myrica jalapensis* in Mexiko gewonnen, soll für die Seifen- und Kerzenfabrikation geeignet sein<sup>228</sup>).

### Synthese und Resorption.

Ad. Grün<sup>229</sup>) hat die bis jetzt nicht bekannten symmetrischen Monoglyceride



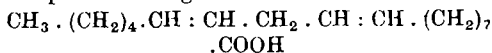
dargestellt, z. B.  $\beta$ -Monolaurin, F. 61°,  $\beta$ -Monopalmitin, F. 74°.

G. Wesenberg<sup>230</sup>) hat in einem Vortrag alles zusammengefaßt, was vom Übergang des Nahrungsfettes in das Milch- und Körperfett bekannt ist. Durch Fütterungsversuche mit Schweinen wurde von verschiedenen Seiten<sup>231</sup>) der starke Einfluß des Nahrungsfettes auf das Körperfett erneut nachgewiesen. Indessen finden Abderhalden und Brahm<sup>232</sup>), daß dieser Einfluß nur bei den Fettzellen gilt, das Fett der Körperzellen ist in seiner Zusammensetzung von Nahrungsfett unabhängig. J. Lifschütz<sup>233</sup>) behauptet, daß die Resorbierbarkeit der Fette durch Cholesterin und hauptsächlich durch dessen Oxydationsprodukte stark erhöht wird. Er will daher die unverseifbaren Anteile des Wollfettes anderen Fetten zur Erhöhung der Verdaulichkeit beimischen. Übrigens verläßt nach J. Browinski<sup>234</sup>) das Cholesterin den Organismus unverändert. Vsuki<sup>235</sup>) findet, daß Lecithin die Fettverdauung im Magen und Dünndarm stark beschleunigt, indem es die Lipase aktiviert.

G. Buchner<sup>225</sup>) hält es für sicher, daß das Wachs im Körper der Bienen aus Kohlehydraten erzeugt wird, wenn es auch fast immer Spuren von Glyceriden enthält.

### Theoretisches.

S. Fokin<sup>236</sup>) konstatiert, daß die Elaidinreaktion außer durch salpetrige und schweflige auch durch phosphorige Säure hervorgerufen wird, also durchweg durch Substanzen, welche ihrerseits auch in zwei verschiedenen Modifikationen existieren. Durch 30–40 Stunden langes Erwärmen mit phosphoriger Säure auf 180° geht die Elaidinsäure in eine flüssige Fettsäure über, welche die Elaidinreaktion nicht mehr gibt und daher von Fokin als eine dritte Modifikation der Ölsäure angesprochen wird. G. Goldsobel<sup>237</sup>) hat auch auf optischem Wege die Formel



für die Linolsäure bestätigt gefunden. Erdmann und Bedford<sup>238</sup>) halten gegenüber

<sup>219</sup>) Vgl. Farbenztg. 16, 597; Seifensiederztg. 37, 1397 (1910) (J. Lewkowitzsch).

<sup>220</sup>) Chem.-Ztg. 34, 709 (1910).

<sup>221</sup>) D. R. P. 226 111; diese Z. 23, 2231 (1910).

<sup>222</sup>) Chem.-Ztg. 34, 1160 (1910).

<sup>223</sup>) Seifensiederztg. 37, 194 (1910).

<sup>224</sup>) G. Pinkus, Chem.-Ztg. 34, 277, 353, 577; F. Rathgen, Chem.-Ztg. 34, 305; E. Raehmann, Chem.-Ztg. 34, 316; R. Kissling, Chem.-Ztg. 34, 493, 677; R. Berg, Chem.-Ztg. 34, 622 (1910).

<sup>225</sup>) Ref. diese Z. 23, 1388 (1910).

<sup>226</sup>) C. Lüdecke, Seifensiederztg. 37, 291 (1910).

<sup>227</sup>) Hare und Bjerregaard, Chem. Zentralbl. 1910, II, 1170; Olsson-Seffer, Chem.-Ztg. Rep. 1910, 567.

<sup>228</sup>) Olsson-Seffer, Chem.-Ztg. 34, 567 (1910).

<sup>229</sup>) Berl. Berichte 43, 1288; diese Z. 23, 1787 (1910).

<sup>230</sup>) Diese Z. 23, 977 (1910).

<sup>231</sup>) C. L. Harr, Chem. Zentralbl. 1910, I, 1496; Gibbs und Agcoili, Chem. Zentralbl. 1910, II, 492.

<sup>232</sup>) Ref. diese Z. 23, 1431 (1910).

<sup>233</sup>) D. R. P. 225 644.

<sup>234</sup>) Chem. Zentralbl. 1910, II, 1072.

<sup>235</sup>) Chem. Zentralbl. 1910, II, 1766.

<sup>236</sup>) Chem. Zentralbl. 1910, II, 1747.

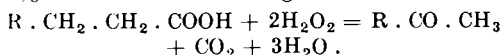
<sup>237</sup>) Chem. Zentralbl. 1910, I, 1231.

<sup>238</sup>) Chem. Zentralbl. 1910, II, 1804.

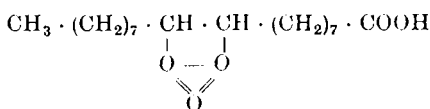
A. Rollett (1909) ihre Angabe, daß die Linolinsäure in zwei verschiedenen Modifikationen existiert, und daß das Leinöl von derselben nicht mehr als 20—25% enthält, aufrecht. Wertvolle Untersuchungen über die hochmolekularen Fettsäuren haben Arnaud und Posternak<sup>239</sup>) geliefert. U. a. wurden zwei neue Stearolsäuren dargestellt, die 8,9-Stearolsäure, F. 47,5°, und die 10,11-Stearolsäure, F. 47°. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Ölsäure tritt eine Verschiebung der Doppelbindung in verschiedenem Sinne ein, und es entstehen eine ganze Anzahl isomerer Monojodstearinsäuren. Durch Behandlung des Gemisches mit alkoholischem Kalium konnten bis jetzt erhalten werden normale (9,10) Öl- und Elaidinsäure, ferner 8,9-Elaidinsäure, F. 53°, und Oxystearinsäure  $C_{18}H_{36}O_3$ , F. 81—84°.

Ahderhalden und Funk<sup>240</sup>) haben Stearin- und Palmitinsäure mit Aminosäuren (Glykokoll, Alanin, Tyrosin) kondensiert. Den Ausdruck Lipoproteide (Bondi 1909) oder Lipopeptide für derartige Produkte verwerfen sie, weil keine freie Aminogruppe mehr vorhanden ist.

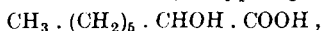
H. D. Dakin<sup>241</sup>) hat Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure in Form neutraler wässriger Seifenlösungen mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt und in einer Ausbeute von 5 bis 10% Ketone erhalten, gemäß der Gleichung



C. Harries<sup>242</sup>) gibt dem Ölsäureozonid auf Grund optischer Untersuchungen nunmehr die Formel



Haller und Brochet<sup>243</sup>) haben den Ricinolsäuremethylester in Gegenwart von Wasser mit Ozon behandelt. Das entstandene Ozonid zerfällt bei Einwirkung von kohlensaurem und schwefligsaurem Natrium in aktive  $\beta$ -Oxypelargonsäure



Azelainsäure und deren Halbaldehyd, Azelainsäuremethylester und dessen Halbaldehyd. Dadurch ist die Konstitution der Ricinolsäure als  $CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$  erneut bewiesen.

Bei der Reduktion ungesättigter Fettsäuren entstehen nach S. Fokin<sup>244</sup>) (1909) komplexe Verbindungen zwischen den Säuren und Metallhydroxyden, zunächst in Form von Solen, welche aber beim Durchleiten von Wasserstoff in Lösung gehen. Die Komplexverbindungen scheinen bei der Reduktion beteiligt zu sein, indem sie den aktivierten Wasserstoff übertragen. (W. Traube<sup>245</sup>)

<sup>239</sup>) Chem. Zentralbl. 1910, II, 73, 193.

<sup>240</sup>) Chem. Zentralbl. 1910, I, 1355; diese Z. 23, 1140 (1910).

<sup>241</sup>) Chem. Zentralbl. 1910, II, 553.

<sup>242</sup>) Chem. Zentralbl. 1910, II, 1197.

<sup>243</sup>) Chem. Zentralbl. 1910, I, 1425.

<sup>244</sup>) Chem. Zentralbl. 1910, II, 1743.

<sup>245</sup>) Berl. Berichte 43, 769 (1910).

hat gezeigt, daß bei der Oxydation von Aminoverbindungen in Gegenwart von Kupfer zuerst Komplexverbindungen entstehen, und Ref. kam durch seine Versuche über die Sämschgerbung<sup>246</sup>) ebenfalls zu der Annahme, daß bei der Autoxydation ungesättigter Fettsäuren in Gegenwart von Aminoverbindungen Komplexbildung eintritt.)

Charitschkoff<sup>247</sup>) hat Naphthensäuren synthetisch dargestellt, sie waren aber mit denjenigen des Erdöls nicht identisch. Derselbe<sup>248</sup>) erhielt bei der Oxydation der Erdölfraction 183—184° eine in Benzin lösliche, der Ölsäure ähnliche Säure. Nach A. Skita<sup>249</sup>) sind die Naphthensäuren echte Carbonsäuren. Durch Reduktion cyclischer Ketone nach Sabatier-Senderens lassen sich Naphthene gewinnen, welche mit denjenigen des kaukasischen Erdöls identisch sind.

#### Technisches.

Eine nachträgliche Trübung raffinierter Öle rührt zumeist von Spuren von Wasser<sup>250</sup>), manchmal auch von Spuren von Soda<sup>251</sup>) her. A. Genthe<sup>252</sup>) will nunmehr ganz allgemein Öle, Fette, Wachse, Harze oder deren Lösungen durch gleichzeitige Einwirkung von Uviollicht und Luftsauerstoff bleichen. H. Volland<sup>253</sup>) bleicht Extraktionsknochenfett mit Bariumsuperoxyd. C. Stiepel<sup>254</sup>) reinigt Schmutzöle durch Behandlung der filtrierten Benzinlösung mit Oxydationsmitteln. H. Loeschigk<sup>255</sup>) oxydiert den Soapstock in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd, säuert mit Salzsäure an und extrahiert das Fett. Der amorphe Rückstand soll als Schellacksurrogat Verwendung finden. C. Dreyman<sup>256</sup>) will dunkle Fette zuerst pressen und dann erst destillieren, wodurch ein helles Olein erzielt werden soll.

H. Dubovitz<sup>257</sup>) berichtet eingehend über die chemische Betriebskontrolle der Stearinfabriken (vgl. Bauer 1909). Derselbe<sup>258</sup>) begründete ein Verfahren zur Isolierung der Isoölsäure auf deren — gegenüber der Stearin- und Palmitinsäure — leichtere Löslichkeit in Olein und Alkohol.

E. Erdmann<sup>259</sup>) hat die Methode zur Hydrierung ungesättigter Fettsäuren (1909) dadurch verbessert, daß er die Reduktionsprodukte durch Vakuumdestillation aus dem Apparat entfernt. F. Bedford<sup>260</sup>) hat auf seine Methode auch ein amerikanisches Patent erhalten.

Die Höchster Farbwerke<sup>261</sup>) kon-

<sup>246</sup>) Diese Z. 22, 2083 (1909).

<sup>247</sup>) Ref. diese Z. 23, 475 (1910).

<sup>248</sup>) Chem. Zentralbl. 1910, I, 1199.

<sup>249</sup>) Ref. Seifensiederztg. 37, 380 (1910).

<sup>250</sup>) L. Hoffmann, Seifensiederztg. 37, 28 (1910).

<sup>251</sup>) Welwart, Seifensiederztg. 37, 52 (1910).

<sup>252</sup>) D. R. P. 223 419; diese Z. 23, 2011 (1910).

<sup>253</sup>) D. R. P. 222 669; diese Z. 23, 1741 (1910).

<sup>254</sup>) D. R. P. 219 716; diese Z. 23, 767 (1910).

<sup>255</sup>) D. R. P. 220 582; diese Z. 23, 957 (1910).

<sup>256</sup>) Diese Z. 23, 1388 (1910).

<sup>257</sup>) Seifensiederztg. 37, 285; diese Z. 23, 1742 (1910).

<sup>258</sup>) Seifensiederztg. 37, 1063 (1910).

<sup>259</sup>) D. R. P. 221 890; diese Z. 23, 2378 (1910).

<sup>260</sup>) Amer. Pat. 949 954; Chem.-Ztg. Rep. 1910, 147.

<sup>261</sup>) D. R. P. 226 222.

densieren ungesättigte Fettsäuren (Ricinolsäure, Ölsäure) oder deren Glyceride (Ricinusöl, Baumwollsaamenöl) mit Aldehyden (Formaldehyd, Glucose) oder Ketonen (Aceton). Die Produkte finden beim Alizarindruck an Stelle des Türkischrotöls Verwendung.

Eine Reihe von Aufsätzen in der Seifensiederzeitung<sup>262)</sup> belehren über die Herstellung von Brennölen, Wagenfetten, Huffetten, wasserlöslichen Fetten, Bohnermassen.

## Über die Refraktionskonstanten bei vegetabilischen Ölen.

Von Dr. J. KLIMONT.

(Eingeg. 2./1. 1911.)

Gelegentlich einer Untersuchung über die Möglichkeit, Doppelbindungen bei technischen Produkten analytisch zu bestimmen, faßte ich auch die Molekularrefraktion ins Auge. Da die flüssigen vegetabilischen Öle durchwegs Glyceride ungesättigter Fettsäuren darstellen, waren sie mir als Versuchsobjekte umso willkommener, als sich durch die Verseifungszahl leicht deren mittleres Molekulargewicht ermitteln läßt. Wenngleich der eigentliche Zweck nicht erreicht werden konnte, halte ich es nicht für überflüssig, das gesammelte Material zu veröffentlichen, insbesondere da bisher in der Literatur über derartige Untersuchungen nichts bekannt geworden ist.

Procter<sup>1)</sup> dessen Arbeiten mir im Originale nicht zugänglich waren, hat zwar nicht die Molekularrefraktion, aber an einer Reihe von Ölen die spezifische Refraktion bestimmt. Welche Regeln diese beherrschen, ist aus der vorliegenden Arbeit ersichtlich. Sie muntern nicht zu weitgehenden Schlüssen auf, deren eine Reihe Procter gezogen hat.

Immerhin wäre es, wie zum Schlusse dieser Arbeit dargetan ist, wünschenswert, wenn bei Fettuntersuchungen, Brechungsexponent und Dichte bei ziemlich gleicher Temperatur bestimmt werden würden. —

Die spezifische Refraktion wird ausgedrückt durch die Formeln

$$\frac{n-1}{d} \quad \text{oder} \quad \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$$

Darin bedeutet  $n$  den Brechungsindex bei einer bestimmten Temperatur,  $d$  die Dichte bei derselben Temperatur. Dementsprechend würde die mittlere Molekularrefraktion, welcher ein mittleres Molekulargewicht  $M$  zugrunde liegt, ausgedrückt werden durch die Formeln

$$(n-1) \frac{M}{d} \quad \text{oder} \quad \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$$

Für Fette, welche der Natur der Sache nach keine chemischen Individuen, sondern Gemenge darstellen, kann nur das sogenannte mittlere Molekulargewicht eingesetzt werden. Es läßt sich bei den total hydrolysierbaren Fetten aus der Kötts-

torferschen Zahl  $V$  berechnen, da  $MV = 168\,000$ . Die zweite Formel bietet gegenüber der ersten Formel bei aliphatischen Verbindungen keine Vorteile, daher kann letztere, welche einfacher ist, der mittleren Molekularrefraktion  $R$  zugrunde gelegt werden, welche sich sonach den obigen Darlegungen gemäß durch die folgende Gleichung ausdrücken läßt:

$$R = \frac{168\,000 (n-1)}{V \cdot d}$$

In dieser Formel sind 3 Zahlen, welche bei der Fettanalyse benutzt werden müssen, enthalten, nämlich die Dichte, die Verseifungszahl und der Brechungsexponent.

Implizite sollte sich darin auch die der Jodzahl entsprechende Konstante befinden, da der Brechungsexponent bis zu einem gewissen Grade mit der Jodzahl korrespondiert. Brechungsexponent und Dichte sind mit der Temperatur variabel, die Verseifungszahl ist konstant.

Es wurde an einer Reihe von reinen flüssigen Ölen untersucht, ob die mittlere Molekularrefraktion eine Zahl repräsentiert, deren Konstanz zuverlässig ist, und ob sie überhaupt eine spezifische Zahl darstellt. Dies ist nur bedingt der Fall. Wie aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich ist, lassen sich folgende Werte feststellen:

Fett	Mittlere Molekularrefraktion	
	Grenzen	Mittel aus Bestimmungen
Leinöl . . . .	446—449	447 6
Rübbrennöl . .	491—502	497 4
Olivöl . . . .	445—449	447 5
Sojabohnenöl . .	447—450	450 8
Sesamöl . . . .	447—457	451 6

Mit Ausnahme des Rüboles liegen die Zahlen der mittleren Molekularrefraktion sehr nahe aneinander, und zwar sowohl was das Mittel, als auch was die Grenzen betrifft. Daß die Zahl bei Rübol abweicht, ist nicht wunderbar, da die Öle aus den Brassicaarten durch eine niedrige Verseifungszahl und mithin durch ein hohes mittleres Molekulargewicht ausgezeichnet sind. Weit sonderbarer ist es, daß Leinöl und Olivöl, zwei Öle, welche durch Jodzahl und Brechungsexponent die differentesten Öle sind, sich in der Molekularrefraktion nicht unterscheiden; auch die anderen Öle reihen sich trotz verschiedener Jodzahl dieser Refraktionszahl an, sofern die Verseifungszahlen nicht stark verschieden sind.

	Brechungsindex	Mittlere Molekularrefraktion	Verseifungszahl
Leinöl . . . .	1,4705—1,4810	447	193,7
Olivöl . . . .	1,4670—1,4671	447	191,6
Cottonöl . . .	1,4710—1,4730	435	197,8
Sesamöl . . . .	1,4725—1,4730	451	188—193
Bohnenöl . . .	1,4731—1,4745	450	191,5
Erdußöl . . . .	1,4700—1,4750	448	192,3
Maisöl . . . .	1,4745	448	192,6

Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß trotz verschiedener Brechungsindizes nur das Cottonöl differiert; aber auch hier ist der ausschlaggebende Faktor wie beim Rübol die abweichende Verseifungszahl, welche einem geringeren mittleren

<sup>262)</sup> S. 359, 1071, 1233, 1429.

<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. 1889, II.