

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

Eine Reihe von Aufsätzen in der Seifensiederzeitung²⁶²⁾ 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 Versuchsstoffe umso willkommener, als sich durch die Verseifungszahl leicht deren mittlere 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.

Procter¹⁾ 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

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

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

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

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-

törfer'schen 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
Olivenöl	445—449	447	5
Sojabohnenöl . .	447—450	450	8
Sesamöl	447—457	451	6

Mit Ausnahme des Rübölös 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 Rüböl abweicht, ist nicht wunderlich, 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 Olivenöl, 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
Olivenöl	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
Erdnußöl	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 Rüböl die abweichende Verseifungszahl, welche einem geringeren mittleren

²⁶²⁾ S. 359, 1071, 1233, 1429.

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1889, II.

Molekulargewichte entspricht²⁾). Der Grund dieser Erscheinung liegt in der spezifischen Refraktion $n - \frac{1}{D}$. Tatsächlich beobachtet man (Vgl. die Tabelle) mit dem Ansteigen des Brechungsindex auch ein Ansteigen der Dichte. Die an 40 Ölen ermittelte Zahl der spezifischen Refraktion ergab, daß dieselbe für die flüssigen Öle unabhängig von der Jodzahl und nahezu konstant ist. Sie beträgt ungefähr 0,51—0,52. Betrachtet man jedoch die spezifische Refraktion näher, so gewahrt man auch hier je nach der Ölgattung eine Gesetzmäßigkeit: Der Wert der ersten zwei Dezimalen ist überall gleich; der Wert der dritten Dezimale schwankt im großen und ganzen bei

Leinöl	um 5
Cottonöl	" 3
Rüböl	" 6
Olivenöl	" 1—2
Sojaöl	" 2—4
Sesamöl	" 4

Hierbei sind nur Öle berücksichtigt, die in mehreren Objekten zur Verfügung standen; daß man auch bei diesen Zahlen Abweichungen findet, läßt sich aus der Tabelle ermitteln. Darauf aufmerksam zu machen, ist Zweck dieser Publikation. Ich bin nämlich der Ansicht, daß bei größerem Material die Gesetzmäßigkeiten stärker hervortreten, die Ausnahmen weichen und sich auf erklärende Ursachen zurückführen lassen werden.

Daß die spezifischen Refraktionswerte der verschiedenen Öle so nahe aneinanderliegen, erklärt sich daraus, daß bei mehrfacher Bindung nicht nur ein höherer Brechungsindex, sondern auch, wahrscheinlich infolge von Polymerisation, eine größere Dichte vorkommt.

Wijss³⁾ glaubte, darauf aufmerksam machen zu müssen, daß bei gewissen Ölen die Dichte und die Jodzahlen parallel laufen. In dieser Form ist der Satz nicht richtig, denn wenn einem Leinöle von der Dichte 0,9313 die Jodzahl 160,0 und einem Erdnußöl von der Dichte 0,9328 die Jodzahl 99,9 entspricht, so kann von einem Parallelismus wohl nicht die Rede sein. Ganz abgesehen hiervon ist die Vergleichsbasis nicht zureichend, da die Dichte eine mit der Temperatur Variable, die Jodzahl aber eine Konstante darstellt.

Wohl aber lassen sich für solche Öle, welche aus Glyceriden der ungesättigten Fettsäuren zusammengesetzt sind, folgende Regeln aufstellen:

1. Der Wert der spezifischen Refraktionen liegt sehr nahe an 0,51.

2. Die Molekularrefraktion wird wesentlich nur von der Verseifungszahl beeinflußt.

Es ließe sich daraus schließen, daß die Bestimmung der Molekularrefraktion für die Theorie und Praxis der Fettanalyse überhaupt wertlos ist.

2) Die hohe Verseifungszahl ist für Baumwollsamenöl nicht typisch. Sie steigt auf 197 nicht selten, bleibt aber häufig bei 194 und 193. Ich habe jedoch nur Öle angeführt, welche ad hoc untersucht waren.

3) Lewkowitsch, Ch. T. und An. der Öle usw. 1905, 183.

Dem ist jedoch nicht so. Die Zahl an und für sich gibt freilich kein charakteristisches Merkmal ab, welches nicht auch durch die Verseifungszahl ausgedrückt wäre. Sie ist auch für die praktische Analyse nicht so wertvoll, wie die Jodzahl. Andererseits aber ist sie eine ausgezeichnete Kontrolle für die Übereinstimmung der bei einem Fette ermittelten Zahlen untereinander. In den Handbüchern über Fettanalyse finden sich leider die Konstanten unabhängig von der Zugehörigkeit zu einem und demselben Öl angeführt. Es sind beispielsweise Grenzzahlen der Dichten für dieses Öl, die Brechungsexponenten für ein anderes Öl, die Verseifungszahlen für ein drittes Öl angeführt. Ebenso wenig koinzidieren die Temperaturen, bei welchen Brechungsindices und Dichten angeführt sind. Dieser Übelstand sollte in Zukunft behoben werden. Nicht allein die chemischen und physikalisch ermittelten Zahlen sind für sich konstant. Auch diese Verhältniszahlen untereinander dürften Konstanten für dieselbe Fettspezies abgeben. Da nun die spezifische Refraktion der Ausdruck zweier Variablen, die Molekularrefraktion außerdem noch eine Konstante zu diesen Variablen in Beziehung bringt, so ist deren Bestimmung keineswegs überflüssig.

Wird in Zukunft dieser Art der Beziehungen mehr Aufmerksamkeit geschenkt werden, so könnte erst daraus ersehen werden, ob Abweichungen bei einem Fette voneinander unabhängig vorkommen können, oder ob der Abweichung in der einen Richtung der Eigenschaften nicht auch Abweichungen in einer anderen Richtung entsprechen müssen.

Ich möchte schließlich noch Beispiele dafür anführen, inwieweit Molekularrefraktionen der Öle abweichen, insofern die Dichten mit dem Aräometer oder Pyknometer bestimmt sind, und inwieweit ein Unterschied in der Temperatur zwischen Dichten- und Brechungsbestimmung die Molekularrefraktion beeinflußt.

I. Rüböl.

Dichte mit Pykonometer $D(P)^{18^\circ} = 0,9169$

" " Aräometer $D(A)^{21^\circ} = 0,915$

$n^{18^\circ} = 1,4735$ Verseifungszahl 172,8

$$\frac{n-1}{D(P)} = 0,5164 \quad \frac{n-1}{D(A)} = 0,5174$$

mittleres Molekulargewicht $M = 972,2$

$$\frac{(n-1)M}{D(P)} = 502,0 \quad \frac{(n-1)M}{D(A)} = 503,0.$$

II. Rüböl.

$D(P)^{18^\circ} = 0,9179 \quad D(A)^{21^\circ} = 0,915$

$n^{21^\circ} = 1,4735 \quad V = 176,8 \quad M = 950,2$

$$\frac{n-1}{D(P)} = 0,5158 \quad \frac{n-1}{D(A)} = 0,5174$$

$$\frac{(n-1)M}{D(P)} = 490,1 \quad \frac{(n-1)M}{D(A)} = 491,6.$$

Daß die Dichtenbestimmung, ob im Aräometer oder Pyknometer — außerdem bei etwas differenten Temperaturen — vorgenommen, keinen wesentlichen Einfluß auf das Endresultat hat, ist deutlich ersichtlich.

Nummer	Öl	T Temperatur	Dichte bei neben- stehender T	Brechungs- exponent bei neben- stehender T	Spezi- fische Refraktion	Versel- fungs- zahl	Jodzahl	Mittlere Molekular- refraktion
1	Leinöl	1 18°	0,9313	1,4800	0,5154	194,3	160,0	446
2	"	2 18°	0,9339	1,4810	0,5150	192,4	160,3	450
3	"	3 18°	0,9305	1,4795	0,5155	193,3	161,1	448
4	"	4 18°	0,9321	1,4800	0,5149	194,0	153,3	446
5	"	5 18°	0,9336	1,4800	0,5141	193,5	150,4	446
6	"	6 22,5°	0,9290	1,4800	0,5167	194,7	150,4	446
7	Cottonöl	1 23°	0,9215	1,4730	0,5133	198,9	108,7	434
8	"	2 19°	0,9186	1,4710	0,5127	197,0	101,7	437
9	"	3 19°	0,9196	1,4715	0,5127	196,5	109,3	438
10	Rüboöl	1 18°	0,9169	1,4735	0,5164	172,8	99,8	502—503
11	"	2 18°	0,9179	1,4735	0,5159	176,8	105,5	490—492
12	"	3 18°	0,9058	1,4725	0,5216	174,1	99,1	503
13	"	4 18°	0,9131	1,4735	0,5186	175,4	98,6	491
14	"	5 18°	0,9128	1,4710	0,5159	177,8	93,3	488
15	Hederichöl	18°	0,9236	1,4730	0,5121	177,0	107,2	487
16	Maisöl	23°	0,9234	1,4745	0,5139	192,6	117,6	448
17	Olivivenöl.	1 15°	0,9152	1,4671	0,5103	190,8	81,9	449
18	"	2 15°	0,9180	1,4671	0,5088	191,2	82,2	447
19	"	3 15°	0,9140	1,4670	0,5109	192,8	79,0	445
20	"	4 15°	0,9121	1,4670	0,5120	192,8	81,8	446
21	"	5 15°	0,9145	1,4670	0,5107	191,9	82,9	449
22	Sojaöl	1 15°	0,9235	1,4731	0,5124	192,2	125,3	447
23	"	2 15°	0,9240	1,4732	0,5121	191,7	125,0	449
24	"	3 15°	0,9264	1,4741	0,5118	191,2	130,2	451
25	"	4 15°	0,9230	1,4735	0,5130	191,3	134,8	451
26	"	5 15°	0,9242	1,4735	0,5123	192,0	135,5	449
27	"	6 15°	0,9231	1,4745	0,5140	192,2	134,6	449
28	Sojaöl mit Cottonöl	7 15°	0,9270	1,4738	0,5111	191,6	132,5	448
29	"	8 15°	0,9287	1,4745	0,5109	192,0	134,2	448
30	"	9 15°	0,9240	1,4740	0,5129	192,6	135,6	448
31	Klauenöl	15°	0,9177	1,4679	0,5099	185,3	82,8	462
32	Sesamöl	1 23°	0,9195	1,4730	0,5144	192,6	—	449
33	"	2 23°	0,9189	1,4725	0,5142	189,4	—	456
34	"	3 23°	0,9185	1,4730	0,5149	193,2	—	448
35	"	4 23°	0,9192	1,4725	0,5140	192,1	—	449
36	"	5 23°	0,9195	1,4730	0,5144	192,6	—	449
37	"	6 23°	0,9193	1,4725	0,5139	193,1	—	447
38	"	7 18°	0,9234	1,4730	0,5122	188,3	103,9	457
39	Erdnußöl	1 22°	0,9139	1,4700	0,5143	191,3	—	451
40	"	2 22°	0,9328	1,4750	0,5092	192,3	99,9	445

III. Sesamöl. 4.

$$D(P)^{23^\circ} = 0,9192 \quad n^{23^\circ} = 1,4725 \quad V = 192,1 \\ M = 874,5$$

$$\frac{n-1}{P(P)} = 0,5140 \quad \frac{(n-1)M}{D(P)} = 449,5$$

$$D(P)^{23^\circ} = 0,9192 \quad n^{18^\circ} = 1,4730$$

$$\frac{n-1}{D(P)} = 0,5146 \quad \frac{(n-1)M}{D(A)} = 450,0.$$

Das Beispiel III erweist, daß ein Unterschied von wenigen Graden in Temperaturen, bei welchen das Brechungsvermögen und die Dichte festgestellt werden, nicht von so bedeutendem Einfluß ist, daß die spezifische Refraktion oder die mittlere Molekularrefraktion sich wesentlich ändern. — Es genügt daher, will man letzteren Wert feststellen, die Zimmertemperatur zu wählen.

In der folgenden Tabelle sind die Werte der mittleren Molekularrefraktion auf Einheiten abgerundet. Der Brechungsindex ist bei weißem Tageslichte in einem Zeißschen Apparate festgestellt. Auffallend sind die hohen Verseifungszahlen bei amerikanischen Baumwollsamenölen und die niedrigen Verseifungszahlen bei zwei Sesam-

ölen, deren Provenienz nicht festgestellt werden konnte, und deren Echtheit nicht zweifellos ist. Die Zahlen wurden, um Zufälligkeiten auszuschalten, durch Wiederholungsversuche kontrolliert. Die Daten von 17 Ölen hat mit gütiger Erlaubnis des Herrn Hofrates Dr. F. Daffert mir die K. K. landwirtschaftlich-chemische Versuchsstation in Wien zur Verfügung gestellt, wofür ich hiermit bestens danke.

Über die Einwirkung von Wasser und Alkali auf Baumwollcellulose.

Von CARL G. SCHWALBE und MICHAEL ROBINOFF.

(Eingeg. 4.1. 1911.)

Vorläufige Mitteilung.¹⁾

Tauß²⁾ hat im Jahre 1889 behauptet, daß Cellulose beim Erhitzen mit Wasser auf hohe Tem-

¹⁾ Bei eingehenderem Studium der in der Überschrift genannten Reaktion wurde eine Reihe allgemeiner interessanter Beobachtungen gemacht, die im folgenden schon vorweg mitgeteilt werden