

zichten daher, besonders in der amtlichen Prüfungstechnik auf alle Reagensglasversuche und versuchen, ausschließlich im Tierversuch eine Entscheidung über die antiinfektiöse Wirksamkeit eines Serums zu fällen, da hier alle Faktoren, welche die Bakterien bekämpfen und vernichten, in Aktion treten und gleichzeitig zur Wirkung gelangen, während bei den Reagensglasversuchen eine bestimmte, vielleicht gerade wichtige Quote ungemessen bleiben kann. Dadurch, daß wir aber allein auf den Tierversuch angewiesen sind, entsteht eine Reihe prüfungstechnischer Schwierigkeiten, auf die näher einzugehen hier zu weit führen würde. Ich möchte nur folgendes erwähnen: Während wir bei den antitoxischen Seris den Tierkörper nur dazu benutzen, um uns durch sein Verhalten von einer vorher im Reagensglas erfolgten mehr oder minder gelungenen Absättigung eines Toxins durch sein Antitoxin Gewißheit zu verschaffen, muß der Tierkörper bei der Prüfung der antibakteriellen Sera diesen zu ihrer Wirksamkeit überhaupt erst verhelfen, indem er gewisse spezifische Substanzen, die sog. Amboceptoren des Immunserums durch einen in seinem Blutserum vorhandenen wirksamen Körper, das sog. Komplement, wie wir sagen, komplettiert und dadurch die bakterienfeindlichen Kräfte des Serums auslöst. Da aber nun nicht jedes Immunserum durch das Komplement eines beliebigen Tieres komplettiert wird, so erwächst für die Prüfungstechnik zunächst hieraus die Aufgabe, geeignetes Tiermaterial zu finden, welches das in der Regel von Pferden gewonnene Serum, das in der Praxis bei irgendeiner anderen Tierart verwendet werden soll, genügend gleichmäßig komplettiert, wie dies z. B. die Maus beim Rotlaufserum tut. Dieses Serum wird bekanntlich von Pferden gewonnen, an der Maus geprüft und beim Schwein angewandt. Eine weitere Schwierigkeit bei der Prüfung der antibakteriellen Sera besteht darin, die zur Verwendung gelangenden Bakterienkulturen in konstanter Virulenz zu erhalten, was jedem, der sich einmal bakteriologisch beschäftigt hat, noch in bester Erinnerung sein dürfte. Diese Schwierigkeiten umgehen wird durch Verwendung eines Standardserums von bekanntem Titer als Maßstab für die Kultur. Als Wertgehalt der baktericiden Sera bestimmen wir nur ihren Schutzgehalt, da bei fast allen eine eigentliche kurative Wirkung experimentell sich kaum feststellen läßt. Auch hier drücken wir den Wirkungswert nach I.-E. aus, und zwar hat sich in der staatlichen Kontrolle der Usus eingebürgert, ein Serum, das in der Dosis von $\frac{1}{100}$ ccm gegen die nachfolgende tödliche Dosis lebender Bakterien schützt, kurz als hundertfach zu bezeichnen. Als Prüfungstiere par excellence für die antibakteriellen Sera haben sich die weißen Mäuse gezeigt. Alle der staatlichen Prüfung unterliegenden antibakteriellen Sera, wie das Antistreptokokkenserum, das Rotlaufserum, das Geflügelcholera- und das Schweineseuchenserum werden an ihnen geprüft. Stets wird zuerst eine Versuchsreihe mit unserem Standardserum in fallenden Mengen gegen eine stets gleichbleibende Kulturdosis angelegt und zweitens ein Parallelversuch mit dem zu prüfenden Serum. Aus dem Vergleich der Resultate beider Versuchsreihen ergibt sich

ohne weiteres, ob das zu prüfende Serum die Wirksamkeit des Standardserums erreicht und damit vollwertig ist oder aber in seiner Wirksamkeit sich als schwächer und damit minderwertig zeigt. Da wir, wie bereits gesagt, nur den Schutzwert feststellen, so wird zuerst das Serum und erst eine Weile, meist eine Stunde später, beim Rotlaufserum sogar erst 24 Stunden später die Kulturdosis den Versuchstieren einverleibt.

Die Kontrolle all dieser antibakteriellen Sera ist, wie das aus ihrer zurzeit noch viel umstrittenen wirklichen Wertigkeit, ohnehin resultiert, für die Fabrikanten bis auf weiteres keine obligatorische, sondern vorläufig eine fakultative, mit dem Endzweck, den Ärzten bei diesen zum Teil noch in der Erprobung begriffenen Seris wenigstens völlig unschädliche und möglichst gleichmäßige Präparate in die Hand zu geben.

Damit mit meinen Ausführungen zu Ende, können diese bei der Kürze der zur Verfügung stehenden Zeit natürlich nicht Anspruch machen auf eine erschöpfende Darstellung, sondern sie sollten nur eine allgemein orientierende Übersicht bedeuten für den Nichtfachmann über ein fremderes Wissensgebiet. Wenn dabei auch Einzelheiten bisweilen nicht vermieden sind, so geschah dies in der Absicht, einen Begriff zu geben von den Schwierigkeiten, wie sie gerade auf prüfungstechnischem Gebiete in der Überwindung anscheinend belangloser, in praxi aber sehr zu berücksichtigender Kleinigkeiten sich oft häufen. [A. 25.]

Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1911¹⁾.

Von Dr. W. FAHRION.

(Eingeg. 17./2. 1912.)

Die allgemeine Fettknappheit hat zwar im Laufe des letzten Jahres nachgelassen, normale Verhältnisse sind aber noch nicht zurückgekehrt, und für die meisten Zweige der Fettindustrie bildet die unsichere Lage des Fettmarktes eine ständige Quelle der Beunruhigung. Die Vermehrung der Fachliteratur hat im Jahre 1911 weitere Fortschritte gemacht, wogegen es auf dem Gebiete der experimentell-wissenschaftlichen Arbeiten ziemlich ruhig war.

Ein Spezialkomitee der American Chemical Society hat Vorschläge für die einheitliche Untersuchung der Fette und Öle gemacht²⁾, gegen die sich aber verschiedene einwenden läßt. Dagegen bedeutet es einen erfreulichen Fortschritt, daß amerikanische, englische, französische und deutsche Chemiker eine internationale Methode zur Analyse des Rohglycerins in allen Einzelheiten festgelegt haben (s. später).

J. Klimont³⁾ betont mit Recht, daß auch

¹⁾ Eine eingeklammerte Jahreszahl im Text bedeutet den betreffenden Jahresbericht; wenn in den Fußnoten keine Jahreszahl genannt ist, ist 1911 gemeint.

²⁾ Chem.-Ztg. 35, 265.

³⁾ Diese Z. 24, 255.

das Verhältnis zwischen den einzelnen Kennzahlen eines Fettindividuums für die betreffende Fettspezies konstant ist, und daß hierauf in den Lehrbüchern mehr Rücksicht genommen werden sollte. Kessler und Mathiasen⁴⁾ teilen die Methoden der Fettanalyse ein in:

1. Methoden, welche auf der Trennung der einzelnen Bestandteile als solche oder in Form von Derivaten beruhen.

2. Qualitative Identifikationsmethoden, z. B. Farbreaktionen.

3. Interpolationsmethoden, welche aus den Kennzahlen von Gemischen auf die Menge der Bestandteile schließen. Indessen wurde konstatiert, daß im letzteren Falle die gefundenen Werte häufig von den berechneten abweichen. (In welche Klasse gehört z. B. die Jodzahlbestimmung? Sie ist keine qualitative Methode, „getrennt“ wird aber dabei auch nichts. D. Ref.)

Literatur.

H. Wichelhaus. Sulfurieren, Alkalischemelze der Sulfosäuren, Esterifizieren⁵⁾. Das Buch bietet insofern Interesse, als es auch die Gewinnung des Türkischrotöles und die Säurespaltung der Fette behandelt. J. Marcussen. Laboratoriumsbuch für die Industrie der Öle und Fette⁶⁾. W. Fahrion. Die Chemie der trocknenden Öle⁷⁾. Ubbelohde-Goldschmidt. Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette. III. Band, 2. Abteilung⁸⁾. J. Leimdörfer. Beiträge zur Technologie der Seife auf kolloidchemischer Grundlage⁹⁾. F. Erban¹⁰⁾ hielt in Turin einen interessanten Vortrag über die Beziehungen zwischen der Textil- und der Fettindustrie.

Fettextraktion, Fettbestimmung.

Beim Ausschütteln wässriger Lösungen mit Fettlösungsmitteln soll Emulsionsbildung dadurch vermeidbar sein, daß man in einem partiellen Vakuum arbeitet¹¹⁾. Einen Apparat, der besonders zum Ausäthern großer Flüssigkeitsmengen geeignet ist, beschreibt F. Friedrichs¹²⁾. Von den neueren Fettlösungsmitteln scheint sich besonders das Trichloräthylen in der Fettanalyse einzubürgern. J. F. Sacher¹³⁾ empfiehlt es zur Bestimmung des Öles in Ölfarben, R. Neumann¹⁴⁾ zur Fettbestimmung in Futtermitteln. Anstatt letztere im Soxhlet auszuziehen, schüttelt N. 5 g Substanz mit 100 ccm C_2HCl_3 eine Stunde lang im Schüttelapparat und dampft einen aliquoten Teil des Filtrates ein. Auch F. Vollrath¹⁵⁾ verwendet Trichloräthylen. Eine und dieselbe Appa-

ratur dient ihm nicht nur zum Extrahieren, sondern auch zum Abdampfen des Lösungsmittels. Dagegen arbeitet eine vom Verband deutscher Ölmühlen¹⁶⁾ angegebene Normalmethode nach den alten Prinzipien, und mit Recht wendet W. Höpfner¹⁷⁾ gegen sie ein, daß das schließliche Trocknen des Fettes bei 105–106° Verluste verursachen kann.

Physikalische Kennzahlen.

L. v. Kreybig¹⁸⁾ empfiehlt ein besonderes Pyknometer für zähflüssige Öle. Zur Bestimmung des spez. Gew. nach der sog. Schwebemethode werden von verschiedenen Seiten detaillierte Vorschriften gegeben¹⁹⁾.

L. v. Lieberman²⁰⁾ schlägt einen Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten vor. Eine durch das geschmolzene Fett hindurchsinkende Quecksilberschicht schließt einen Stromkreis, worauf eine elektrische Klingel ertönt.

C. Niegemann²¹⁾ untersuchte verschiedene Firnisse und Sikkative, bei welchen das Zeißsche Butterrefraktometer zur Bestimmung des Brechungskoeffizienten nicht mehr ausreichte. Er empfiehlt für solche Fälle das Refraktometer von Pulfrich, dagegen H. Wolff²²⁾ Verdünnen der Firnisse mit Äther, Chloroform, Benzol oder Benzin. J. Klimont²³⁾ berechnet die spezifische Refraktion und die Molekularrefraktion einer Reihe von fetten Ölen. Erstere lag in allen Fällen nahe an 0,51, letztere zwischen 434 und 503.

Nach A. E. Outerbridge²⁴⁾ läßt sich die Fluorescenz von Mineralölen mit Hilfe eines elektrischen Lichtbogens so verstärken, daß noch 0,1% derselben in fetten Ölen nachweisbar sind. Auch entschiente Öle fluorescieren unter dem Lichtbogen noch.

E. Louise²⁵⁾ will die Methode der kritischen Lösungstemperatur in folgender Weise erweitern. 10 g Fett werden in 10 ccm einer besonderen Type Petroleum gelöst, zu dieser Lösung werden steigende Mengen Anilin zugefügt und jeweils die Temperatur der Mischbarkeit festgestellt. Die Einzeldaten ergeben eine charakteristische Kurve, welche z. B. bei Naturbutter 8° höher liegen soll als bei Margarine.

Glycerin.

L. W. Bosart jr.²⁶⁾ empfiehlt ein besonderes Pyknometer für Glycerin.

Zum qualitativen Nachweis von Glycerin bzw. Fett in Bienenwachs, Paraffin

⁴⁾ Diese Z. **24**, 1388.

⁵⁾ Diese Z. **24**, 2019.

⁶⁾ Diese Z. **24**, 2369.

⁷⁾ Diese Z. **24**, 2367.

⁸⁾ Diese Z. **25**, 309 (1912).

⁹⁾ Diese Z. **25**, 308 (1912).

¹⁰⁾ Chem.-Ztg. **35**, 701, 713; diese Z. **24**, 2229.

¹¹⁾ M. E. Pozzi-Escot, Chem. Zentralbl. 1911, II, 1625.

¹²⁾ Chem. Zentralbl. 1911, II, 1893.

¹³⁾ Farben-Ztg. **16**, 2683.

¹⁴⁾ Chem.-Ztg. **35**, 1025; diese Z. **24**, 2271; vgl.

a. M. Monhaupt, Chem.-Ztg. **35**, 1305.

¹⁵⁾ Seifensiederztg. **38**, 814; diese Z. **24**, 2033.

¹⁶⁾ Diese Z. **24**, 1887, 2227.

¹⁷⁾ Chem.-Ztg. **35**, 872.

¹⁸⁾ Chem.-Ztg. **35**, 1120.

¹⁹⁾ H. Wolff, Farben-Ztg. **16**, 1270; E. Bellmer, Chem.-Ztg. **35**, 997; diese Z. **24**, 2227; J. F. Sacher, Farben-Ztg. **17**, 458.

²⁰⁾ Chem. Zentralbl. 1911, II, 1402.

²¹⁾ Farben-Ztg. **16**, 1155.

²²⁾ Farben-Ztg. **16**, 1270.

²³⁾ Diese Z. **24**, 254.

²⁴⁾ Chem. Revue **18**, 305.

²⁵⁾ Chem. Zentralbl. 1911, II, 1272.

²⁶⁾ Chem. Zentralbl. 1911, II, 1401.

uaw. kocht M. Wagenaar²⁷⁾ mit alkoholischer Kalilauge, säuert an, filtriert, macht das Filtrat alkalisch, setzt CuSO_4 zu und kocht eine Minute. Wenn das nunmehrige Filtrat blau ist, ist Glycerin zugegen. Die Reaktion soll sogar zur quantitativen Glycerinbestimmung auf jodometrischem Wege geeignet sein.

Die internationale Standardmethode zur quantitativen Glycerinbestimmung hat W. Grünewald²⁸⁾ eingehend beschrieben. In erster Linie wurde das Acetinverfahren, als Kontrollmethode das Bichromatverfahren gewählt. Die Differenz liegt bei reinen Glycerinen unterhalb 1%, ist sie höher, so ist Trimethylenglykol zugegen. Auch die deutsche Glycerinkonvention hat die Methode angenommen²⁹⁾, deren Beschreibung von der Redaktion dieser Z. zu beziehen ist.

E. Probeck³⁰⁾ findet, daß die Resultate der Acetinmethode immer um 0,2—0,5% zu niedrig sind, und zieht daher die Bichromatmethode vor, bei welcher allerdings flüchtige Aldehyde, wie Acrolein, vorher zu entfernen sind. A. Beythien und Konsorten³¹⁾ kommen wieder auf die Methode Benedikt-Zsigmondy zurück und behaupten, daß die Allensche Modifikation derselben bei Fetten und Seifen die genauesten Resultate gibt. (Bei Tranen sind die Resultate zu hoch. D. Ref.) Facchini und Dorta³²⁾ haben die Methode Shukoff-Schestakoff (1905) zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Glycerins in einigen Punkten abgeändert.

Gesamtfettsäuren, freie Fettsäuren.

Zur Darstellung reiner Kalilauge verreibt H. Malfatti³³⁾ das KOH mit etwas mehr als der gleichen Menge Kalk und wenig Alkohol und zieht den Brei mit Alkohol aus. Die Gelbfärbung führt er auf kolloidal gelöste Metalle zurück. († D. Ref.) Meyer und Eckert³⁴⁾ verwenden anstatt KOH und NaOH Lithionlauge. Sie bringt den Vorteil, daß die Seifenlösungen nicht gelatinieren und daher leicht filtrierbar sind. L. W. Winkler³⁵⁾ ersetzt bei Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl den Äthylalkohol durch gereinigten Propylalkohol, van Zoul³⁶⁾ durch Glycerin. Letzteres verwirft H. Mielk³⁷⁾, weil es eine geringe Oxydation der ungesättigten Fettsäuren veranlasse. Daß schwach alkalische, durch Phenolphthalein rot gefärbte Lösungen sich beim Stehen entfärben, hat nach Kober und Marshall³⁸⁾ folgende Ursache. Das gefärbte Salz ist zweibasisch, es verbindet sich mit 1 Mol. KOH zu dem Trikaliumsalz der dreibasischen

Phenolphthalsäure, und dieses dreibasische Salz ist farblos. Durch Wasser wird es dissoziiert und wieder in das zweibasische Salz zurückverwandelt.

Zur Bestimmung der Säurezahl löst H. Loebell³⁹⁾ in einem Gemisch von 1 Vol. 96prozentigem Alkohol und 2 Vol. Benzol, als Indicator verwendet er Alkaliblau, Phenolphthalein nur beim Titrieren mit $\frac{1}{10}$ -n. Barytlösung. Dagegen wendet E. Boedtker⁴⁰⁾ ein, daß das Benzol ein assoziierendes Lösungsmittel, und daher in ihm eine Reaktion zwischen Elektrolyten eigentlich nicht mehr möglich sei. Er titriert daher in wässrig-alkoholischer Lösung mit Phenolphthalein und $\frac{1}{10}$ -n. Lauge auf Rot und dann mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl auf Farblos zurück. (Da aber die Lösungen weniger als 40% Alkohol enthalten, so wird eine Dissoziation der Seifen eintreten. D. Ref.) Bei Bestimmung der freien Fettsäuren im Cocosfett wird der Befund nicht, wie üblich, auf Ölsäure, sondern auf Cocosölsäure umgerechnet, deren Molekulargewicht aber verschieden, von 200 bis 220, angenommen wird. L. Allen⁴¹⁾ regt an, hierüber eine Vereinbarung zu treffen. Eine von Marcusson (1904) angegebene Methode zur Bestimmung der freien Fettsäuren in konsistenten Fetten wurde von Holde und Marcusson⁴²⁾ für einen speziellen Fall (Kalypsofette, hochschmelzend, mit viel Alkali- und daneben Erdalkaliseifen) etwas abgeändert.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl dunkler Fette und Rückstände empfiehlt J. Marcusson⁴³⁾ als Indicator ein Gemisch von 3 ccm 1%iger Phenolphthalein- und 3 ccm 3%iger alkoholischer Alkaliblaulösung.

Die von S. Zipser⁴⁴⁾ berechneten Formeln über die Beziehungen zwischen Neutralfett, Glycerin, freien und Gesamtfettsäuren in partiell gespaltenen Fetten bringen nichts Neues.

Flüchtige Fettsäuren.

Die Verseifung des Butterfettes zum Zweck der Bestimmung der Reichert-Meißlzahl wird jetzt fast ausschließlich mit Glycerin anstatt Äthylalkohol vorgenommen. H. Kreis⁴⁵⁾ verwendet auf 5 g Fett 2 ccm Kalilauge (1:1, vgl. Siegfeld 1908) und nur 4 ccm Glycerin. Auch Siegfeld⁴⁶⁾ findet dieses Quantum für genügend. Nach Tarugi und Vernengo⁴⁷⁾ wird tatsächlich Butter mit Triacetin gefälscht (vgl. Fincke 1909).

Eine von Shrewsbury und Knapp⁴⁸⁾ vorgeschlagene Methode zum Nachweis von Cocosfett in Butter und Margarine ähnelt im Prinzip derjenigen von Fendler (1908), nur wird anstatt Äthyl- Methylalkohol verwendet. Im übrigen wird mehr und mehr die Methode Polenske (1905) als die sicherste aller derartigen

27) Chem. Zentralbl. 1911, I, 1765; II, 103.

28) Diese Z. 24, 865.

29) Diese Z. 24, 2364.

30) Diese Z. 24, 2268.

31) Diese Z. 24, 1490.

32) Chem. Revue 18, 116.

33) Chem. Zentralbl. 1911, I, 1482.

34) Chem. Zentralbl. 1911, I, 742.

35) Diese Z. 24, 636.

36) Diese Z. 24, 2033.

37) Chem.-Ztg. 35, 668; diese Z. 24, 1658.

38) Chem. Zentralbl. 1911, I, 649.

39) Chem.-Ztg. 35, 276; diese Z. 24, 1543.

40) Chem.-Ztg. 35, 548; diese Z. 24, 1658.

41) Chem. Revue 18, 112.

42) Diese Z. 24, 1945.

43) Diese Z. 24, 1297.

44) Chem.-Ztg. 35, 1238; diese Z. 25, 601 (1912).

45) Chem.-Ztg. 35, 1053; diese Z. 25, 181 (1912).

46) Chem.-Ztg. 35, 1292; diese Z. 25, 601 (1912).

47) Chem.-Ztg. 35, 1068.

48) Diese Z. 24, 749, 2260.

Methoden anerkannt⁴⁹). W. Arnold⁵⁰) empfiehlt wiederholt seine kombinierte Methode (1905) und legt den größten Wert auf das Verhältnis zwischen Polenske- und Reichert-Meißlzahl. Auf der anderen Seite glauben Hanus und Thiau⁵¹) des ersteren Methode zur Bestimmung der Äthylesterzahl (vgl. Hanus und Stekl, 1910) nunmehr so vervollkommen zu haben, daß noch 2% Cocosfett im Schweinefett nachweisbar sind.

Anderere Trennungsmethoden.

P. Falcicola⁵²) will, wie David (1910), die festen und flüssigen Fettsäuren in Form der Ammoniumsalze trennen. Die ätherische Lösung der Fettsäuren wird mit Ammoniakgas behandelt, der Äther fast vollständig verdunstet, und der Rückstand bei 0° mit der vierfachen Menge alkoholischen Ammoniaks behandelt, nur die Salze der flüssigen Fettsäuren gehen in Lösung. (Die Methode dürfte kaum genau sein, denn der Vf. hat selbst gezeigt, daß stearin- und palmitinsäures Ammonium in kaltem Alkohol nicht unlöslich sind. D. Ref.)

E. Erdmann⁵³) trennt die festen von den flüssigen Fettsäuren durch Abkühlen der Petrolätherlösung (vgl. Fachini und Dorta, 1910) auf -18° und Filtrieren unter Druck in einer Kühlkammer. Zur Trennung der Öl-, Linol- und Linolensäure werden die Zinksalze aus Alkohol fraktioniert krystallisiert, das ölsäure Salz ist schwer, das linolsäure leichter und das linolensäure noch leichter löslich.

E. B. Holland⁵⁴) empfiehlt zur Trennung der Fettsäuren die Vakuumdestillation der Äthylester, welche er durch halbstündiges Kochen von 100 ccm Fettsäure mit 100 ccm Alkohol und 10 ccm konz. HCl darstellt. Zersetzt werden sie durch Glycerinlauge. Beim Auflösen und Krystallisieren der Fettsäuren aus Alkohol ist Vorsicht nötig, weil sehr leicht Veresterung eintritt. Dasselbe konstatieren Meyer und Eckert⁵⁵), welche zur Trennung der Fettsäuren ebenfalls die Äthylester im Vakuum destillieren. Zur Reinigung der freien Fettsäuren führen sie dieselben mittels Thionylchlorid in die Chloride über.

W. Fahrion⁵⁶) hat eine neue Modifikation der Methode Twitchell zur Trennung von Fett- und Harzsäuren angegeben.

Ungesättigte Fettsäuren.

Man kann ruhig sagen, daß weitaus die meisten Literaturangaben über die Jodzahl von Fettsäuren zu niedrig sind, und zwar aus dem Grunde, weil die letzteren zum Zweck ihrer Isolierung

erhitzt werden müssen, und weil hierbei die Jodzahl sinkt. Einen neuen Beweis hierfür bilden die Angaben von Utz⁵⁷) über die Kennzahlen zweier Nigeröle. Er fand

	I	II
Hegnerzahl	94,0	92,0
Jodzahl	126,8	114,0
Jodzahl der Fettsäuren	113,9	102,3

Nun läßt sich die Jodzahl der Fettsäuren aus derjenigen des Öles und aus der Hegnerzahl sehr leicht berechnen: $JZ(\text{Fettsäuren}) = JZ(\text{Fett}) \times \frac{100}{HZ}$.

Diese Rechnung ergibt aber für die Fettsäuren der beiden Nigeröle die Werte 134,9 bzw. 123,9.

R. Marseille⁵⁸) findet nach der Methode Wijs Jodzahlen, welche durchschnittlich um 5 Einheiten höher liegen als die Hüblzahlen. H. Ingle⁵⁹) hält hartnäckig an seiner Modifikation der Hüblmethode (water first, 1904, 1908), fest, bei 18stündiger Versuchsdauer soll sie dieselben Resultate geben wie die Wijsmethode. Im Gegensatz zu Wijs findet er, daß beim Leinöl die Jodzahl nicht immer dem spez. Gew. proportional ist. Auch J. Klimont⁶⁰) wendet sich gegen diese Behauptung von Wijs. Auffallend klingt eine Angabe von Matthes und Dahle⁶¹), laut welcher bei der Einwirkung von trockenem und feuchtem Sauerstoff auf Sojabohnenöl dessen Jodzahl nicht sinken soll, wohl aber bei der Einwirkung feuchter Luft.

C. Stiepel⁶²) tritt nunmehr ebenfalls für die Bestimmung der Bromierungswärme ein (vgl. Heiduschka, 1910). Er nennt die betreffende Kennzahl Bromthermialzahl und hat einen handlichen Apparat zu ihrer Bestimmung konstruiert.

C. Niegemann⁶³) empfiehlt einen kleinen Apparat zur Bestimmung der Hexabromidzahl (vgl. Bull und Saether, 1910). H. Ingle⁶⁴) bestätigt, daß das Ölsäure- und das Linolsäuretetra- und hexabromid auf das Linolsäurehexabromid lösend einwirken, und daß beim Erhitzen des Leinöls seine Hexabromidzahl ganz beträchtlich sinkt. Marcusson und v. Huber⁶⁵) haben zum Nachweis von Tran in Seifen das von Lewkowitsch (1909) angegebene Verfahren vereinfacht. Eine Beseitigung der gesättigten Fettsäuren ist nicht notwendig, zum Bromieren der Gesamtfettsäuren verwendet man zweckmäßig die von Halphen vorgeschlagene Lösung (1 Vol. Brom, 28 Vol. Eisessig, 4 Vol. Nitrobenzol). Zur Trennung der Hexa- und Oktobromide wird der Niederschlag mit Benzol ausgekocht, die letzteren sind unlöslich. Ferner schwärzen sich die Oktobromide bei 200°, ohne zu schmelzen. 10% Tran sind noch sicher nachweisbar.

⁴⁹) C. Amberger, diese Z. 24, 1438; E. Nockemann, diese Z. 24, 1608; A. Hepner, diese Z. 24, 1608; Cribb und Richards, diese Z. 24, 2271; Revis und Bolton, diese Z. 24, 2271; H. T. Cranfield, Chem. Ztg. Rep. 35, 578; E. Polenske, diese Z. 25, 437 (1912).

⁵⁰) Diese Z. 24, 1438.

⁵¹) Diese Z. 24, 314.

⁵²) Chem. Zentralbl. 1911, I, 382.

⁵³) Chem. Zentralbl. 1911, II, 1677.

⁵⁴) Diese Z. 24, 1054.

⁵⁵) Chem. Zentralbl. 1911, I, 742.

⁵⁶) Chem. Revue 18, 239; diese Z. 25, 180 (1912).

⁵⁷) Chem. Revue 18, 106.

⁵⁸) Chem.-Ztg. Rep. 35, 23.

⁵⁹) Chem. Zentralbl. 1911, I, 1448; Seifensiederztg. 38, 721, 745.

⁶⁰) Diese Z. 24, 254.

⁶¹) Chem. Zentralbl. 1911, II, 1260.

⁶²) Diese Z. 24, 1659.

⁶³) Chem.-Ztg. 35, 1131; diese Z. 25, 601 (1912).

⁶⁴) Chem. Zentralbl. 1911, I, 1448.

⁶⁵) Seifensiederztg. 38, 249.

E. Erdmann⁶⁶⁾ hat ein Patent erhalten auf die Darstellung von Trijodtribromsterarinsäure aus Linolensäure bzw. auf die Chlorjodderivate der gesamten Leinölfettsäuren (vgl. auch unter „Theoretisches“). Wegen ihres hohen Jodgehaltes sollen sie für sich oder in Form ihrer Salze in der Medizin Verwendung finden. Heiduschka und Rheinberger⁶⁷⁾ haben die Trichlortrijodlinolensäure rein dargestellt: weiße Krystalle vom F. 95°. Die Tetrachlortetrajodterapinsäure (1910) suchten sie zu enthalogenisieren, das ölige Produkt ergab aber nur die Jodzahl 264,5, sie vermuten daher, daß sich bei der Reduktion auch H angelagert habe. Allein man darf, wie E. Erdmann⁶⁸⁾ mit Recht betont, aus den Jodzahlen stark ungesättigter Fettsäuren keine so weitgehenden Schlüsse ziehen. Heiduschka und Rheinberger haben schließlich noch die Tetrachlortetrabromterapinsäure, $C_{17}H_{26}O_2(ClBr)_4$, dargestellt: bräunlichgelbe Krystalle vom F. 150°.

Unverseifbares.

J. R. Partington⁶⁹⁾ erhielt beim Zusammenschmelzen von Cholesterin und Fettsäuren keinerlei Ester. E. Salkowski⁷⁰⁾ erinnert daran, daß er als erster das Phytosterin in Pflanzenfetten entdeckt und zur Unterscheidung tierischer und pflanzlicher Fette benutzt hat. Einer interessanten und mühevollen Arbeit hat sich P. Werner⁷¹⁾ unterzogen, indem er versuchte, die neueren Arbeiten über Cholesterin und Phytosterin für den analytischen Nachweis geringer Mengen von tierischen in pflanzlichen Fetten nutzbar zu machen. Leider waren die Resultate im allgemeinen negativ, hindernd wirken die geringen Materialmengen und die geringen Ausbeuten bei der Darstellung der Derivate.

Im Unverseifbaren des Olivenöls scheint Phytosterin nur in geringen Mengen vorhanden zu sein. L. Archbutt⁷²⁾ schied aus einem reinen Malagaolivenöl 1,3% Unverseifbares ab. Es zeigte den F. 41–42° und die hohe Jodzahl 259. In sog. Oliventresterölen, welche auch das Öl der Olivenkerne enthalten, fand er bis zu 3,3% Unverseifbares in Form eines hellgelben Wachses, F. bis 60°, Jodzahl bis 158,9. Einen hohen Gehalt an Unverseifbarem, nämlich 4,8%, findet M. Tsujimoto⁷³⁾ im Reisöl. Aus Alkohol wiederholt kristallisiert, liefert es Phytosterin vom F. 136 bis 137°. Im Sojabohnenöl stellten Matthes und Dahle⁷⁴⁾ 0,7% Unverseifbares fest, darin 45% flüssige und 55% feste Anteile. Von letzteren sind 2,4% Stigmasterin, F. 169°, und 97% Phytosterin (mit zwei Doppelbindungen, F. 139°). Der flüssige Anteil besteht aus sauerstoffhaltigen Verbindungen derselben Zusammensetzung wie das Phytosterin. Andererseits fand

S. Keimatsu⁷⁵⁾ im Bohnenöl nur 0,2% Phytosterin, in dem er kein Stigmasterin nachweisen konnte.

G. Buchner⁷⁶⁾ empfiehlt Vorsicht beim Nachweis von Paraffin im Bienenwachs. Auch reine Wachse können paraffinartige Ausscheidungen geben. Sie bestehen wahrscheinlich aus Cerylacetat und sind in heißem Essigsäureanhydrid vollständig löslich.

Grimaldi⁷⁷⁾ will Terpentingöl, Kienöl und Terpentinessenz durch Quecksilberacetat unterscheiden. Veitsch und Donk⁷⁸⁾ haben im Auftrag des Ackerbaudepartements der Vereinigten Staaten eine Broschüre über die Handels terpentintöle und deren Untersuchung herausgegeben.

Farbreaktionen.

H. Serger⁷⁹⁾ hat in dankenswerter Weise den heutigen Stand der Farbreaktionen in ihrer Anwendung zur Bewertung der Speisefette und -öle zusammenfassend dargestellt. Er selbst hat die Methode Weilmans modifiziert und hält sie hauptsächlich zum Nachweis von Erdnußöl für geeignet.

E. Gastaldi⁸⁰⁾ meint, daß bei der Halphenreaktion der Amylalkohol nur durch seine Verunreinigungen, besonders Pyridin, wirksam sei und daher zweckmäßig durch einen Tropfen Pyridin ersetzt werde. J. Sanarens⁸¹⁾ findet bestätigt, daß das Fett von Kühen und Schweinen, welche mit Baumwollsaatnischl gefüttert wurden, eine deutliche Halphenreaktion gibt. Auch die Silbernitratreaktion fällt beim Fett positiv, bei den Fettsäuren dagegen negativ aus.

Die von Guarneri (1909) vorgeschlagene Farbreaktion auf Sesamöl ist nach Utz⁸²⁾ nicht zu empfehlen.

Nach E. A. Sasserath⁸³⁾ gibt marokkanisches Olivenöl, mit HNO_3 (1,4) geschüttelt, eine prächtige, carminrote Färbung.

Ein neues Farbreagens, eine 1%ige Lösung von Agar in HNO_3 (1,4) will S. Grimaldi⁸⁴⁾ zum Nachweis des Öles von *Cornus sanguinea* im Olivenöl benutzen. 5 cm Öl werden mit 1 cm Reagens einige Minuten erwärmt, nach dem Erkalten ist bei Gegenwart des fremden Öles die Ölschicht gelbrot, die Säureschicht strohgelb.

H. R. Jensen⁸⁵⁾ findet, daß auch manche reinen Leinöle die Storchsche Harzreaktion geben, um so stärker, je mehr Unverseifbares sie enthalten.

In Amerika wird der Dorschlebertran häufig mit Menhadentran gefälscht. A. W.

⁶⁶⁾ D. R. P. 233 893; diese Z. **24**, 946.

⁶⁷⁾ Chem. Zentralbl. 1911, II, 772.

⁶⁸⁾ Chem. Zentralbl. 1911, II, 1677.

⁶⁹⁾ Chem.-Ztg. **35**, 231.

⁷⁰⁾ Chem. Zentralbl. 1911, I, 329.

⁷¹⁾ Dissertation, Berlin 1911.

⁷²⁾ Seifensiederztg. **38**, 253.

⁷³⁾ Chem. Revue **18**, 111.

⁷⁴⁾ Chem. Revue **18**, 258; diese Z. **25**, 179 (1912).

⁷⁵⁾ Chem.-Ztg. **35**, 839; diese Z. **24**, 2034.

⁷⁶⁾ Chem. Zentralbl. 1911, II, 729.

⁷⁷⁾ Chem.-Ztg. **35**, 52; diese Z. **24**, 572, 759.

⁷⁸⁾ Farben-Ztg. **17**, 680.

⁷⁹⁾ Chem.-Ztg. **35**, 581; diese Z. **24**, 1608.

⁸⁰⁾ Chem.-Ztg. **35**, 688.

⁸¹⁾ Chem. Zentralbl. 1911, I, 1326.

⁸²⁾ Chem. Revue **18**, 290.

⁸³⁾ Chem. Zentralbl. 1911, I, 583.

⁸⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1911, II, 397.

⁸⁵⁾ Chem. Zentralbl. 1911, I, 797.

Hoppenstedt⁸⁶⁾ hat für letzteren eine charakteristische Farbreaktion gefunden. Die Acetonlösung wird mit konz. HCl und dann mit Petroläther geschüttelt, nach Trennung der Schichten ist die untere blaugrün. Die Reaktion versagt aber bei ranzigen Tranen, und weniger als 20% sind auch in frischen nicht nachweisbar.

H. Wolff⁸⁷⁾ hat eine empfindliche Farbreaktion zum Nachweis von Kienöl im Terpentingöl gefunden. 2–10 Tropfen Öl werden mit 4 ccm Eisenchloridlösung (1:2500) und 4 ccm Ferrieyankaliumlösung (1:500) geschüttelt. Bei 10 und zumeist auch noch bei 5% Kienöl tritt sofort eine Grünfärbung und nach wenigen Sekunden ein Niederschlag von Berlinerblau ein. Reines Terpentingöl bleibt zunächst ganz unverändert, erst nach längerer Zeit tritt die Grünfärbung ein. Von den seither bekannten Farbreaktionen zum Nachweis des Kienöls hält er die Herzfeldsche (Grünfärbung mit SO₂) für die beste.

Nichtfette.

Aus Anlaß der Margarinevergiftungen wurden auch die Nichtfette auf eine etwaige giftige Wirkung untersucht. In Betracht kommen nach E. Bontoux⁸⁸⁾ in den tierischen Fetten Ptomaine oder Leukomaine, in den pflanzlichen Glucoside, Alkaloide, Harze, Fermente oder Enzyme, lösliche Albumine oder Globuline, Amine, Aminosäuren. Durch Pressen und Raffinieren werden diese Körper nicht immer vollständig entfernt. Nach Versuchen von Th. Bokorny⁸⁹⁾ können gewisse Zersetzungsprodukte der Fette, besonders Aldehyde und niedermolekulare freie Fettsäuren bei Gegenwart von Wasser giftig wirken.

A. A. Besson⁹⁰⁾ fand in Sulfurolivenen Substanzen, welche nicht nur bei der Reaktion Storch-Morawski, sondern auch bei der Methode Twitchell Harz vortäuschen können. (Es dürfte sich um Oxysäuren handeln, vgl. Grosser, 1906. D. Ref.)

Ranzigkeit, Fettoxydation, Firnischemie.

J. Hertkorn⁹¹⁾ äußert sich ausführlich über die Veränderungen, welche die Fette unter der Einwirkung von Licht und Luft erleiden, hauptsächlich im Hinblick auf die Bildung giftiger Substanzen. Seinen Anschauungen fehlt aber die experimentelle Begründung. D. Lohmann⁹²⁾ hat Versuche über das Blasen des Rüböls angestellt und die bekannte Tatsache bestätigt gefunden, daß bei höherer Temperatur geblasen werden muß, wenn eine nennenswerte Verdickung erzielt werden soll. J. Marcusson⁹³⁾ hat die Analyse geblasener Öle dadurch vereinfacht, daß er nur mehr die petrolätherlöslichen Säuren nach Varrentrapp behandelt. Bei geblasenem

Rüböl sind die Bleisalze in warmem Äther vollkommen löslich, bei geblasenem Baumwollamenöl nicht. Ferner zieht er noch die Methode von Sherman und Falk (1905) heran, laut welcher aus der Jodzahl und dem spez. Gew. des geblasenen Öles Schlüsse auf die Jodzahl des Ausgangsmaterials gezogen werden können.

Leinöl und seine Surrogate. H. Ingle⁹⁴⁾ kommt auf Grund von mehreren tausend Leinölanalysen zu folgenden Grenzwerten für die Jodzahl: Baltisches 190–204, indisches 180 bis 189, La Plata 175–186, Schwarzmeer 176 bis 182, Nordamerika 177–188, Marokko, Holland, Türkei 185–192 (vgl. dagegen Meister, Wolff 1910). Das spez. Gew. schwankte zwischen 0,9315 und 0,9357, als Maximum der Hexabromidzahl wurde 48,1 gefunden, der Schmelzpunkt der Hexabromide lag regelmäßig zwischen 140 und 145°. Durch 43stündiges Erwärmen eines Leinöls auf 195–200° sank die Hexabromidzahl von 35,3 auf 0,9. H. R. Jensen⁹⁵⁾ fand 44,9 als Maximum der Hexabromidzahl, bei den Leinölfettsäuren lag die Zahl regelmäßig niedriger als beim Reinöl selbst. Zum Nachweis von Kolophonium ist die Reaktion Storch-Morawski nicht geeignet (s. unter Farbreaktionen).

Die abnorm hohen Leinölpreise sind zwar im Laufe des letzten Jahres beträchtlich zurückgegangen, doch dürften die früheren niedrigen Preise in absehbarer Zeit kaum mehr zu erwarten sein, und daher auch die Ersatzöle sich dauernd in der Firnisindustrie halten. In erster Linie ist hier das Sojabohnenöl zu nennen, dessen Verbrauch andauernd steigt. In Stettin wurde eine neue (dritte) Fabrik zur Verwertung der Sojabohnen gegründet. Anbauversuche in Deutschland und Ungarn brachten ein negatives Ergebnis, dagegen soll der Anbau in Serbien Erfolg versprechen, aus dem Kaukasus sollen schon 500 t letztjähriger Ernte nach Hamburg verkauft worden, und auch in Britisch-Westafrika sollen günstige Ernten erzielt worden sein. Auf einen zusammenfassenden Artikel: Die Industrie des Sojabohnenöls von J. Lewkowsky⁹⁶⁾ sei verwiesen. Mit der chemischen Untersuchung des Öles haben sich Oettinger und Buchta⁹⁷⁾, Matthes und Dahle⁹⁸⁾, S. Keimatsu⁹⁹⁾, C. Niegemann¹⁰⁰⁾ befaßt, letzterer hat außerdem alle bis jetzt bekannt gewordenen Kennzahlen zusammengestellt. Nach N. Chereffsky¹⁰¹⁾ war ein aus England nach Rußland eingeführtes Sojabohnenöl in Wirklichkeit gereinigtes Rüböl. Beim Perillaöl (1910) verhindern der hohe Preis und das geringe Angebot eine allgemeinere Anwendung. Beim Nigeröl (1910) scheint die Trockenkraft doch zu gering zu sein¹⁰²⁾. Dagegen soll neuerdings Maisöl in größeren Mengen für Firniszwecke Verwendung finden. Gleiche Mengen

⁸⁶⁾ Chem. Zentralbl. 1911, I, 1890.

⁸⁷⁾ Farben-Ztg. 17, 78.

⁸⁸⁾ Diese Z. 24, 1387.

⁸⁹⁾ Chem.-Ztg. 35, 630.

⁹⁰⁾ Diese Z. 24, 1199.

⁹¹⁾ Chem.-Ztg. 35, 29; diese Z. 24, 473.

⁹²⁾ Chem. Revue 18, 184; diese Z. 24, 2033.

⁹³⁾ Diese Z. 24, 619.

⁹⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1911, I, 1448; Seifensiederztg. 38, 721, 745; diese Z. 25, 601 (1912).

⁹⁵⁾ Chem. Zentralbl. 1911, II, 797.

⁹⁶⁾ Chem. Zentralbl. 1911, I, 47.

⁹⁷⁾ Diese Z. 24, 828.

⁹⁸⁾ Chem. Revue 18, 257; diese Z. 25, 179 (1912).

⁹⁹⁾ Chem.-Ztg. 35, 839.

¹⁰⁰⁾ Farben-Ztg. 16, 2470.

¹⁰¹⁾ Chem. Zentralbl. 1911, II, 1544.

¹⁰²⁾ Utz, Chem. Revue 18, 106.

Mais- und Leinöl liefern nach W. Fla tt¹⁰³⁾ mit Kobalttrocknern gute, nicht nachklebende Firnisse. C. Grim me¹⁰⁴⁾ hat eine größere Anzahl fetter Coniferenöle (Kiefer, Tanne, Fichte usw.) untersucht. Die Öle zeigen Jodzahlen von 120 bis 158 und sollen ausgezeichnet trocknen. In Italien soll die industrielle Gewinnung des Traubenkernöles zu neuem Leben erwacht sein¹⁰⁵⁾. Seiner Jodzahl nach (130—140) dürfte es in der Trockenkraft dem Bohnenöl nahe stehen. Von England aus werden geblasene Trane als Leinölsurrogat angeboten.

Firnisse, Sikkative. Angesichts der Leinölsurrogate wird darüber gestritten, ob unter „Firniss“ ausschließlich „Leinölfirniss“ zu verstehen sei. Der Ansicht, daß ein Käufer, der „Leinölfirniss“ bestellt, Anspruch auf eine lediglich aus Leinöl und Sikkativ hergestellte Ware hat, daß aber andererseits einem teilweise oder ganz aus anderen Pflanzenölen hergestellten Produkt die Bezeichnung „Firniss“ nicht abgesprochen werden kann, wird man beipflichten müssen. Angesichts dieser veränderten Sachlage schlägt And ó s¹⁰⁶⁾ folgende Definition vor: „Firniss oder Ölfirniss ist ein durch Einverleibung von Schwermetallverbindungen mit erhöhtem Trockenvermögen ausgerüstetes reines Pflanzenöl, das, in dünnen Schichten auf nicht saugende Unterlagen gestrichen, innerhalb 5—24 Stunden zu einem festen, elastischen Häutchen austrocknet.“ Es kommen auch Firnisersatzmittel in den Handel, welche obiger Definition nicht entsprechen, sondern eigentlich als verd. Lacke anzusprechen sind, indem sie außer verschiedenartig präpariertem Leinöl, Holzöl usw. auch Harz und flüchtiges Öl enthalten.

Was den Gehalt der Firnisse an Sikkativen betrifft, so hat der Deutsche Schutzverein für die Lack- und Farbenindustrie unterm 20./4. 1911 beschlossen, daß ein reiner Leinölfirniss nicht mehr als 2% Trockenstoff und bei Verwendung von Harzsikkativen nicht mehr als 5% Harzsäuren enthalten soll. H. A. Gard ner¹⁰⁷⁾ kam durch eine Reihe von Versuchen zu der Ansicht, daß ein Leinölfirniss mit folgenden Metallgehalten ein Optimum an Trockenfähigkeit aufweise: 0,5% Pb oder 0,05% Mn oder 0,5% Pb + 0,02% Mn. Außer den Blei- und Mangansikkativen erfreuen sich neuerdings die Kobaltsikkative großer Beliebtheit. Die Kobaltfirnisse übertreffen die Blei- und Manganfirnisse manchmal an Trockenkraft und haben den Vorteil, daß sie nicht nachgilben und -röten, sowie daß wesentlich geringere Sikkativmengen erforderlich sind. Diesen Vorteilen scheinen aber auch Nachteile gegenüber zu stehen. Nach Meister¹⁰⁸⁾ sind die geschmolzenen Kobaltsikkative schwieriger herzustellen als die entsprechenden Blei- und Manganpräparate, und die Kobaltfirnisse trocknen bei feuchtem Wetter erheblich schlechter als bei normalem. Von anderer Seite¹⁰⁹⁾ wird den

Kobaltfirnissen nachgesagt, daß sie zwar rasch trocknen, aber nachkleben. Letzteres bestreitet W. Fla tt¹¹⁰⁾, er führt aber an, daß die Kobaltsikkative keine große Hitze ertragen und daher bei möglichst niedriger Temperatur im Öl zu lösen sind. Ulzer und Deisenhammer¹¹¹⁾ haben die seltenen Erden auf ihre Brauchbarkeit als Sikkative geprüft. Nur das Cer kommt dem Blei nahe, alle anderen ergaben nur eine geringe Wirkung. Als Neuheit kommen Sikkative in den Handel, in welchen die Metalle an die Perillaölfettsäuren gebunden sind. Meister¹¹²⁾ kann hierin keinen Fortschritt erblicken, weil die obigen stark ungesättigten Fettsäuren sich an der Luft leicht oxydieren und dadurch die Firnisse dunkel färben. In einem interessanten Artikel der Firma F. Wilhelm i¹¹³⁾ wird auseinandergesetzt, wie für einen bestimmten Fall auch ein bestimmtes Sikkativ zu empfehlen ist, und welches die Vor- und Nachteile der einzelnen Trocknenstoffe sind. Nach C. Nieg e m a n n¹¹⁴⁾ enthalten die flüssigen Sikkative öfters Mineralöl. Für reine Leinölfirnisse schlägt er folgende Grenzzahlen vor: Säurezahl nicht über 8, Verseifungszahl nicht unter 170, Jodzahl nicht unter 145, Brechungsindex bei 60° höchstens 1,4630 (s. unter: Physikalische Kennzahlen). Bei Resinatfirnissen soll aus der Sättigungszahl der Asche die gebundene Harzsäure berechnet werden. (Dies dürfte seine Schwierigkeiten haben. D. Ref.) Meister¹¹⁵⁾ warnt vor einer Überladung der Bohnenölfirnisse mit Sikkativ. Am besten verwendet man auf 2 Teile Leinöl 1 Teil Bohnenöl. Beide Öle müssen für sich zu Firnis gekocht und dann erst gemischt werden. Von anderer Seite wird behauptet, daß sich auch aus reinem Bohnenöl ein guter Firnis darstellen lasse, wenn man es zuerst blase und dann mit einer konz. Lösung von gefälltem Bleimanganresinat in Bohnenöl vermische. Als billige Ersatzmittel für Leinölfirnisse, hauptsächlich als Grundiermittel auf Stein und Holz, werden seit einigen zehn Jahren die sog. Emulsionsfirnisse verwendet. Als Rohmaterial dienen die bekannten trocknenden Öle und ihre Ersatzmittel. Mit Hilfe von Gummi oder Roggenmehlekleister werden sie mit Wasser emulgiert, zur Verhinderung der Fäulnis erhält die Emulsion einen Zusatz von Zink- oder Eisensalzen. Gute Produkte sollen rein weiß sein, in 4—5 Stunden trocknen und nach 10—15 Stunden sich nicht mehr abreiben lassen.

Ölfarben. A. H. Gard ner¹¹⁶⁾ hat eingehende Versuche über die Eignung der verschiedenen Öle zu Ölfarben angestellt, ohne wesentlich Neues beizubringen. Meister¹¹⁷⁾ konnte im Gegensatz zu Wolff bei Verwendung von Leinölen mit abnorm niedriger Jodzahl (1910) eine Verdickung der Farben nicht beobachten. Er betont, daß bei Ölfarben verschiedene Arten der Verdickung zu unterscheiden sind. Das Abset-

¹⁰³⁾ Farben-Ztg. 16, 2628.

¹⁰⁴⁾ Chem.-Ztg. 35, 925; diese Z. 24, 2227.

¹⁰⁵⁾ Vgl. F. Marre, Diese Z. 24, 2033.

¹⁰⁶⁾ Farben-Ztg. 16, 1042.

¹⁰⁷⁾ Chem. Zentralbl. 1911, I, 850.; diese Z. 24, 1497.

¹⁰⁸⁾ Farben-Ztg. 16, 2517.

¹⁰⁹⁾ Farben-Ztg. 16, 2525.

¹¹⁰⁾ Farben-Ztg. 16, 2628.

¹¹¹⁾ Chem.-Ztg. Rep. 35, 532.

¹¹²⁾ Farben-Ztg. 16, 2517.

¹¹³⁾ Chem.-Ztg. 35, 28.

¹¹⁴⁾ Farben-Ztg. 16, 1155, 1211, 1392.

¹¹⁵⁾ Farben-Ztg. 16, 2797.

¹¹⁶⁾ Chem. Zentralbl. 1911, I, 850.

¹¹⁷⁾ Farben-Ztg. 16, 711.

zen ist auf schlechtes Verreiben zurückzuführen und kann durch nochmaliges Mischen in der Regel beseitigt werden. Das Stocken kommt besonders bei Bleifarben vor, es bilden sich in der Farbmasse kleine Klümpchen, die mehr oder weniger rasch zunehmen und schließlich die ganze Farbe in eine harte Masse verwandeln. Bei dem eigentlichen Verdicken wird die Farbe in ihrer ganzen Masse gleichmäßig strenger, pastoser und gibt schließlich eine elastische, mit dem Messer schneidbare Masse. Dieses Verdicken kommt öfters beim Bleiweiß und noch öfter beim Zinkweiß vor, und die Ursache ist in beiden Fällen eine Verseifung des Öles durch das Oxyd. Von den Sikkativen können die gefällten niemals eine Verdickung herbeiführen, sondern nur große Mengen geschmolzener, stark saurer Resinate. Dagegen können geringe Mengen von Wasser ungünstig wirken, ferner etwa vorhandenes Terpentinöl und unter Umständen auch die Farbe selbst. Bei Außenanstrichen mit Ölfarben wird neuerdings dem letzten Anstrich etwas Paraffin, am besten mit einem Lösungsmittel, zugesetzt, um den Glanz zu mildern und die Haltbarkeit zu erhöhen. H.¹¹⁸⁾ meint, der Zusatz habe nur bei harzhaltigen Surrogaten einen Zweck, indem er die Ribbildung verhindere. J. F. Sacher¹¹⁹⁾ machte Angaben über die Analyse der Ölfarben.

Öllacke. Um die Kopalschmelze zu umgehen, will L. Blumer¹²⁰⁾ Alkyl- und Aryl-ester der Phthalsäure als Lösungsmittel für Kopale verwenden. H. Terrisse¹²¹⁾ erhitzt die Kopale mit Harzöl und Naphthalin unter Druck auf 215 bis 265°, destilliert alsdann das Flüchtige ab und mischt den Rest bei 250–280° mit Leinöl. E. H. Strange¹²²⁾ erhitzt die Kopale unter Druck mit Petroleumdestillaten, verdunstet das Lösungsmittel teilweise und mischt den Rückstand mit Terpentinöl. J. Berlaumont¹²³⁾ will Lösungen von Linoxyn in Amylalkohol, N. Chereheffsky¹²⁴⁾ naphthensaures Glycerin zu Lacken verwenden. H. Rebs¹²⁵⁾ empfiehlt als billiges Rohmaterial das Palmharz, das allerdings in Terpentinöl nicht völlig löslich ist. Über Hamburg wird neuerdings ein flüssiges bzw. halbflüssiges Harz eingeführt, das in Schweden als Nebenprodukt der Cellulosefabrikation gewonnen wird und vom Ref. schon vor einigen Jahren als Tallöl¹²⁶⁾ beschrieben wurde. Es wurde damals festgestellt, daß es zu ungefähr einem Drittel aus festem Kolophonium besteht. Der flüssige Anteil wurde nicht näher untersucht und in Übereinstimmung mit Larson als eine Harzsäure angesehen. Nur hat aber H. Bergström¹²⁷⁾ Palmitinsäure, Ölsäure, Linolsäure und Phytosterin darin nachgewiesen, so daß die Ware also als ein Gemisch von Fett- und Harzsäuren aufzufassen ist. In den

Mitteilungen von M. Bottler¹²⁸⁾ über die Herstellung von Hartharzen und Lackestern muß die antiquierte Behauptung auffallen, daß das Kolophonium zum größten Teil aus dem Anhydrid der Abietinsäure bestehe. Woher kommt denn dann seine Säurezahl? Wie das Leinöl rationell zu Standöl gekocht wird, erörtert ein Ungenannter¹²⁹⁾. Aus Bohnenöl allein läßt sich nach Meister¹³⁰⁾ ein gutes Standöl nicht erzielen. Auch bei längerem Erhitzen auf 340° wird es nicht so dicht und zülig wie Leinölstandöl und dabei dunkler. Der Ersatz des Terpentinöls durch Petroleumdestillate macht andauernd Fortschritte, es wird aber noch darüber gestritten, ob das Terpentinöl überhaupt vollkommen ersetzbar ist. Von Interesse ist ein Gutachten der Berliner Handelskammer: Terpentinöl — ohne erläuternden Zusatz — ist ein Destillat, welches in Amerika, Frankreich, Spanien und Griechenland hergestellt wird. Kienöl ist ein russisches, sibirisches oder polnisches Produkt. Kienöl und Naphthaprodukte dürfen nicht als Terpentinöl bezeichnet werden (vgl. auch unter „Unverseifbares“).

Ob beim Lackkochen chemische Reaktionen zwischen Harz und Öl eintreten, ist nicht mit Sicherheit bekannt. M.¹³¹⁾ meint, die allgemeine Anschauung sei heute, daß es sich um kolloidale Lösungen der Harze in den Ölen handelt. Vielleicht sei es für derartige Lösungen notwendig, daß die Molekulargewichte der beiden Komponenten nicht allzu verschieden sind, daß daher durch die Kopalschmelze das Molekulargewicht des Kopals erniedrigt, durch das Dickkochen dasjenige des Öles erhöht wird. Freie Fettsäuren und Oxyssäuren, erstere in nicht zu großem Überschuß, scheinen günstig zu wirken. Die Erscheinung des Anlaufens zeigen nach W. Flatt¹³²⁾ nur alkalische und saure Lacke, neutrale sind immer hauchfrei. Wie die Zapollacke, welche als charakteristischen Bestandteil Nitro- oder Acetylcellulose enthalten, zu analysieren sind, hat H. Wolff¹³³⁾ gezeigt.

Trockenprozeß. H. Sabin¹³⁴⁾ (1906) hat nunmehr von sekundären Autoxydationsprodukten des Leinöls Kohlensäure, Ameisensäure und Formaldehyd gefunden. Nach dem Tafelverfahren erhielt er, in Übereinstimmung mit Weger, Sauerstoffzahlen von 16–18. Nach acht Monaten betrug die Gewichtszunahme immer noch 20%. Was den Chemismus des Trockenprozesses betrifft, so stellt sich Koch¹³⁵⁾ auf Seiten Fokins (1909). Er nimmt an, daß beim Trockenprozeß zwei zwangsläufig nacheinander verlaufende Phasen zu unterscheiden seien. In der ersten entstehen labile Peroxyde, in der zweiten stabile Monoxyde, die sich zu größeren Komplexen aneinander lagern. Beide Phasen können durch geeignete Katalysatoren beschleunigt werden. Das sind theoretische Spekulationen, die

¹¹⁸⁾ Farben-Ztg. 16, 829.

¹¹⁹⁾ Farben-Ztg. 16, 2683.

¹²⁰⁾ D. R. P. 227 667.

¹²¹⁾ D. R. P. 229 145; diese Z. 24, 92.

¹²²⁾ D. R. P. 232 405; diese Z. 24, 719.

¹²³⁾ D. R. P. 233 335; diese Z. 24, 719.

¹²⁴⁾ Seifensiederztg. 38, 853.

¹²⁵⁾ Chem.-Ztg. Rep. 35, 4.

¹²⁶⁾ Diese Z. 22, 582 (1909).

¹²⁷⁾ Chem.-Ztg. Rep. 35, 487.

¹²⁸⁾ Chem. Revue 18, 11; Farben-Ztg. 16, 2520; diese Z. 24, 571, 1101, 2032.

¹²⁹⁾ Farben-Ztg. 16, 2075.

¹³⁰⁾ Farben-Ztg. 16, 2797.

¹³¹⁾ Farben-Ztg. 16, 2758.

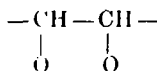
¹³²⁾ Farben-Ztg. 16, 1105.

¹³³⁾ Farben-Ztg. 16, 2056.

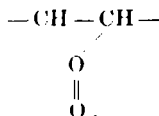
¹³⁴⁾ Diese Z. 24, 1335.

¹³⁵⁾ Diese Z. 24, 80.

allerdings in ihrem ersten Teil im Einklang stehen mit den experimentell begründeten Ansichten von H. S t a u d i n g e r¹³⁶⁾, welcher die Arbeiten Englers fortsetzt. Demnach gibt ein symmetrisches Peroxyd der Formel



überhaupt niemals atomaren Sauerstoff ab. S t a u d i n g e r nimmt daher an, daß bei der Autoxydation ungesättigte Verbindungen primär ein Peroxyd der Formel

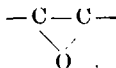


entsteht, und daß dieses primäre Peroxyd entweder in Monoxyd und atomaren Sauerstoff zerfällt, oder daß es sich zum symmetrischen Peroxyd mit dem Viererring (s. o.) umlagert, und daß letzteres ev. weiter gespalten wird, indem zwei Ketongruppen



entstehen.

M ü h l e¹³⁷⁾ glaubt nicht, daß das Terpentinöl den Trockenprozeß der Lacke beschleunigt. Seine Verdunstungsgeschwindigkeit sei viel größer als seine Oxydationsgeschwindigkeit, und nur der im Anstrich zurückbleibende Terpentinölrest könne unter Umständen Sauerstoff übertragen, verbrauche denselben aber größtenteils zu seiner eigenen inneren Oxydation, d. h. zur Verharzung. Andererseits findet P. K l a s o n¹³⁸⁾, daß die Peroxyde des Terpentinöls teilweise flüchtig sind. Er nimmt (mit W a l l a c h) an, daß die primären Peroxygruppen sich zu Ketongruppen umlagern, worauf die Ketone sich infolge innerer Kondensation verdicken. Im einen Falle verlaufe der Autoxydationsprozeß, im anderen der Verdickungsprozeß rascher, und schließlich trete zwischen beiden Prozessen ein Gleichgewichtszustand ein. K l a s o n meint daher, ein Terpentinöl sei für die Lackfabrikation um so wertvoller, je mehr aktiven Sauerstoff es enthalte. Diese Ansicht setzt aber voraus, daß z. B. Leinöl primär atomaren Sauerstoff aufnimmt, was nach Versuchen des Ref. nicht zutrifft. N. P r i l e s h a j e f f¹³⁹⁾ hat erneut nachgewiesen, daß die Doppelbindung mit aktivem Sauerstoff eine Monoxydgruppe



liefert. Es hat somit keinen Zweck, den Trockenprozeß durch Peroxyde, wie z. B. Benzoylsuperoxyd, beschleunigen zu wollen. Die Ansicht, daß das Holzöl rascher trockne als das Leinöl, ist nach Versuchen von M e i s t e r¹⁴⁰⁾ nicht richtig. Es bildet zwar rascher eine Haut, die aber zunächst noch weich und unelastisch ist. Der größere Teil des Sauerstoffs wird erst nach der Hautbildung aufgenommen, und erst, wenn das Maximum erreicht ist,

ist die Haut hart und dem Linoxyn ähnlich. Dieser Moment tritt aber durchschnittlich später ein als beim Leinöl, nämlich nach 125—145, gegenüber 80—120 Stunden. M e i s t e r schließt aus dem „Voninnenheraustrocknen“ des Holzöles, daß die Hautbildung nicht auf Oxydation, sondern auf dem Gelatinierungsprozeß beruhe. Letzteren betrachtet er mit M a q u e n n e (1902) nicht als Polymerisation, sondern als molekulare Umlagerung.

Nach W o. und W a. O s t w a l d¹⁴¹⁾ läßt sich bei Firnissen und Lacken der Trockenprozeß verzögern und die Ribbildung vermeiden durch Zusatz stickstoffhaltiger Körper, wie P y r i d i n, C h i n o l i n, A n i l i n usw.

L i n o x y n, L i n o l e u m. Für das elastische Häutchen, das beim Trocknen von Firnissen oder von fertigen Anstrichen zurückbleibt, scheint sich der Ausdruck „Film“ einzubürgern. A n d é s¹⁴²⁾ gibt verschiedene Wege an, wie derartige Filme zum Zwecke der Prüfung auf Wasserdurchlässigkeit, Widerstandsfähigkeit usw. zu erhalten sind. Er meint aber, sicher mit Recht, daß derartige Prüfungsmethoden wenig Wert haben, weil eben in der Praxis andere Verhältnisse herrschen. Eine wertvolle Bereicherung der technologischen Literatur bildet eine Reihe von Aufsätzen von F. F r i t z¹⁴³⁾ über Einzelheiten von L i n o l e u m f a b r i k a t i o n, wie Technische Herstellung des Linoxyns und des Linoleumzements, Reifen des Linoleumzements, Wirkung von CaO, MgO, ZnO im Linoleumstoff, Linoleumfabrikation und Feuergefahr. Nach A. G e n t h e¹⁴⁴⁾ liefert das Walton- oder Serimverfahren nur bei langsamer Oxydation des Leinöls gute Resultate. Es soll dadurch verbessert werden, daß das Leinöl rasch oxydiert und das Festgewordene in rohem Leinöl gelöst wird. K. J. P o l o n y¹⁴⁵⁾ will im Linoleum den Kork durch entkörnte Maiskolben ersetzen.

Fettspaltung.

J. L e i m d ö r f e r¹⁴⁶⁾ beschreibt eine Apparatur, welche für kleinere Betriebe ohne Dampfkessel die Fettspaltung nach T w i t c h e l l mit direkter Feuerung ermöglicht. W. H. L o w¹⁴⁷⁾ hat eine Formel über den Verlauf der obigen Spaltung aufgestellt.

Nach A. W e l t e r¹⁴⁸⁾ werden jährlich 30 Mill. Kilo Fette und Öle fermentativ gespalten. M. K r a u s z¹⁴⁹⁾ findet, daß Olivenöl sich in 48 Stunden zu 94,6% spalten läßt. Wenn alsdann das Glycerin durch Waschen mit Wasser entfernt und der Rest nochmals mit verd. Essigsäure und Ferment angesetzt wird, geht die Spaltung nach weiteren 15 Stunden auf 99,6%. Y. W. J a l a n d e r¹⁵⁰⁾ hat eingehende Versuche über die Ver-

¹⁴¹⁾ D. R. P. 239 289; diese Z. **24**, 2225.

¹⁴²⁾ Farben-Ztg. **16**, 2428.

¹⁴³⁾ Zumeist erschienen in der neuen Zeitschrift: Kunststoffe; vgl. a. diese Z. **24**, 1336; Chem. Revue **18**, 247.

¹⁴⁴⁾ D. R. P. 229 424; diese Z. **24**, 186.

¹⁴⁵⁾ D. R. P. 235 258; diese Z. **24**, 1336.

¹⁴⁶⁾ Seifensiederztg. **38**, 526; diese Z. **24**, 1543.

¹⁴⁷⁾ Chem. Zentralbl. 1911, II, 1971; diese Z. **25**, 180 (1912).

¹⁴⁸⁾ Diese Z. **24**, 385.

¹⁴⁹⁾ Diese Z. **24**, 829.

¹⁵⁰⁾ Chem. Zentralbl. 1911, II, 1868.

¹³⁶⁾ Diese Z. **24**, 1915.

¹³⁷⁾ Farben-Ztg. **16**, 1098.

¹³⁸⁾ Chem.-Ztg. **35**, 537; diese Z. **24**, 1545.

¹³⁹⁾ Chem. Zentralbl. 1911, I, 1271.

¹⁴⁰⁾ Chem. Revue **18**, 1; diese Z. **24**, 571.

seifung mittels *Ricinuslipase* angestellt. Die Säure scheint eine aktive Rolle zu spielen. Die optimale Spaltwirkung liegt bei einem Verhältnis von 3—5 Teilen Enzym auf 1000 Teile Substrat. Die gereinigte und getrocknete Lipase ist lange haltbar. S. Schimanski¹⁵¹⁾ will die fermentative Fettspaltung in der Weise ausdehnen, daß Pflanzenfasern durch die Einwirkung gewisser Enzyme gleichzeitig entfettet und gebleicht werden. Fettspaltende Enzyme wurden gefunden in den süßen Mandeln¹⁵²⁾, im Blut und im Blutserum¹⁵³⁾, in Pankreas, Niere, Leber, Darmschleimhaut¹⁵⁴⁾, in der Magenschleimhaut¹⁵⁵⁾. Das Fruchtfleisch der Früchte der Ölpalme enthält eine fettspaltende Lipase, die aber nur das Palmöl zu spalten vermag.

Nach Bertainchoud¹⁵⁶⁾ wächst der Schimmelpilz im Olivenöl, auch wenn nur ganz geringe Mengen Wasser und organische Substanzen vorhanden sind, der Säuregehalt stieg in einem Vierteljahre von 0,3 auf 0,7%, er blieb aber in derselben Zeit konstant, nachdem das Fruchtwasser usw. durch Filtrieren vollständig entfernt war. K. Ohta¹⁵⁷⁾ bestätigt, daß die Schimmelpilze Fett verzehren, bei der Fäulnis eines Leberbreies nimmt zwar die Menge des Petrolätherextraktes zu, diejenige des Fettes aber ab. Nach N. L. Söhngen¹⁵⁸⁾ geht die bakterielle Fettzersetzung immer so vor sich, daß die Bakterien zunächst Lipasen ausscheiden, erst dann werden das Glycerin und die Fettsäuren noch weiter zersetzt. Manche Bakterien vermögen zwei verschiedene Lipasen zu bilden, eine α -Lipase, welche sowohl in sauren, als auch in alkalischen Medien spaltet, und eine β -Lipase, welche in sauren Medien wohl entsteht, aber erst nach Neutralisierung der Säure Fett spaltet.

Seifen.

Sehr lesenswert sind zwei größere Aufsätze: P. Krebitz, Über den Seifenverbrauch der größeren Kulturststaaten¹⁵⁹⁾ und R. Riemerschmid, Einiges über Port Sunlight, seine technische und wirtschaftliche Organisation¹⁶⁰⁾.

E. C. V. Cornish¹⁶¹⁾ weist darauf hin, daß Seifenlösungen ein niedrigeres spez. Gew. haben als Wasser, z. B. fand er D.²⁰ für reines Wasser zu 0,9653, für eine halbnormale Lösung von Natriumpalmitat zu 0,9638, von Natriumstearat zu 0,9599. R. C. Bowden¹⁶²⁾ kommt durch Leitfähigkeitsversuche mit Natriumstearatlösungen zu dem Resultat, daß höchstens saure Seifen als Kolloide anzusprechen sind. (Vgl. McBain und Taylor, 1910.) Nach Versuchen von Donnan und White¹⁶³⁾ mit dem System Palmitinsäure-pal-

mitinsäures Natrium existieren aber überhaupt keine sauren Salze der Palmitinsäure.

Shukoff und Schestakoff¹⁶⁴⁾ finden, daß die Auflösungs-geschwindigkeit der Seifen ausschließlich vom Fettansatz abhängt, der Wassergehalt spielt nur eine geringe Rolle. Auffallend rasch lösen sich die Eschweyer Seifen. F. Goldschmidt¹⁶⁵⁾ schrieb über kolloidchemische Probleme der Schmierseifenindustrie, sowie über Adsorptionserscheinungen bei Kernseifen. Ein abnormes Verhalten zeigen Kernseifen aus Sulfur-olivenölen. H. Okada¹⁶⁶⁾ analysierte die beiden Seifenschichten, welche sich bei Herstellung der Kernseifen im Großen bilden. In der Zusammensetzung der Fettsäuren fand er keinen Unterschied, dagegen enthielt die untere Schicht, wie bekannt, viel mehr Wasser und freies Alkali.

Es wird prophezeit, daß der Konsum an Seife ständig zurückgehen werde, indem letztere langsam aber sicher durch die sauerstoffhaltigen Seifenpulver verdrängt werde. Ein Artikel: Das Seifenpulver, seine Fabrikation und Verwendung¹⁶⁷⁾, wendet sich gegen verschiedene Angaben Leimdörfers (1908). Daß der Wasch- und Bleichprozeß zu trennen seien, sei theoretisch richtig, aber die Hausfrauen wollen es nicht. Wasserglas wirke unter allen Umständen schädlich, das freie Alkali greife die Faser an, die Kieselsäure mache sie hart und brüchig. Auch die flüssigen Seifen scheinen sich allmählich einzubürgern, über ihre Herstellung belehrt ein Aufsatz¹⁶⁸⁾. In einem Artikel: Einiges über Kohlenwasserstoff-enthaltende Seifen¹⁶⁹⁾ wird wieder einmal einigen Erfindern die alte Wahrheit zu Gemüte geführt, daß eine richtige Verseifung von Erdölkohlenwasserstoffen überhaupt nicht möglich ist, daß sie in der Seife nur fein verteilt sind, und daß ihre Menge nie mehr als 10% betragen sollte.

Eine Methode zur Bestimmung der Waschkraft der Seifen haben Shukoff und Schestakoff¹⁶⁹⁾ angegeben. Baumwollgut wird, immer in derselben Weise, mit einer Lampenruß enthaltenden Lösung von Lanolin in Benzin beschmutzt. Diese künstlich hergestellte schmutzige Wäsche wird in einer Waschmaschine, stets unter den gleichen Bedingungen, mit verschiedenen Seifen gewaschen. Die Waschkraft nimmt nach folgender Reihe ab: Talgseifen, Seifen aus flüssigen Pflanzenölen und Olein, Cocos- und Palmkernölseifen, Harzseifen. Von Einfluß ist die Konzentration der Seifenlösung, das Optimum liegt bei 0,2—0,4%.

Zu den Seifen gehören auch die sog. konsistenten Fette und die Appreturöle. Über Herstellung und Analyse der ersteren wurde Verschiedenes publiziert¹⁷⁰⁾. Über die Untersu-

¹⁵¹⁾ Chem.-Ztg. **35**, 1376.

¹⁵²⁾ M. Tonicutti, Chem. Zentralbl. 1911, I, 332.

¹⁵³⁾ Rona und Michaelis, Chem. Zentralbl. 1911, I, 1221.

¹⁵⁴⁾ P. Rona, Chem. Zentralbl. 1911, II, 295.

¹⁵⁵⁾ St. v. Pesthy, Chem. Zentralbl. 1911, II, 705.

¹⁵⁶⁾ Seifensiederztg. **38**, 445.

¹⁵⁷⁾ Chem. Zentralbl. 1911, I, 1226.

¹⁵⁸⁾ Chem. Zentralbl. 1911, I, 248.

¹⁵⁹⁾ Seifensiederztg. **38**, 597.

¹⁶⁰⁾ Seifensiederztg. **38**, 1005.

¹⁶¹⁾ Chem. Zentralbl. 1911, I, 1461.

¹⁶²⁾ Chem. Zentralbl. 1911, II, 1854.

¹⁶³⁾ Seifensiederztg. **38**, 982; diese Z. **24**, 2228.

¹⁶⁴⁾ Diese Z. **24**, 757, 1198.

¹⁶⁵⁾ Chem.-Ztg. **35**, 230; diese Z. **24**, 1198.

¹⁶⁶⁾ Seifensiederztg. **38**, 921; diese Z. **24**, 2227.

¹⁶⁷⁾ Seifensiederztg. **38**, 925; diese Z. **24**, 2228.

¹⁶⁸⁾ Seifensiederztg. **38**, 813.

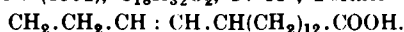
¹⁶⁹⁾ Chem.-Ztg. **35**, 1027; diese Z. **25**, 182, (1912).

¹⁷⁰⁾ Seifensiederztg. **38**, 929; diese Z. **24**, 2227. Holde und Marcusson, diese Z. **24**, 1945; W. Bockermann, Chem.-Ztg. **35**, 1066; diese Z. **25**, 180 (1912).

chung der Appreturöle berichten Wittels und Welpwart¹⁷¹⁾. Man hat zu unterscheiden zwischen solchen, welche gegen hartes Wasser empfindlicher sind, wie die gewöhnlichen Türkischrotöle, und solchen, welche unempfindlich sind, wie Türkönöl, Monopolseife usw. Die letzteren enthalten mehr organisch gebundene Schwefelsäure und mehr Alkali. Sie sind auch gegen Säuren wenig empfindlich, auch werden ihre Lösungen durch $MgCl_2$ und $MgSO_4$ nicht gefällt. Ferner haben sie ein großes Lösungsvermögen für Kohlenwasserstoffe. Oft enthalten sie Mineralöl, die Löslichkeit in Wasser ist kein Beweis dagegen.

Einzelne Fette und Öle.

Butter, Margarine. Nach F. Marre¹⁷²⁾ bleibt beim Buttern das gesamte Lecithin in der Buttermilch, beim Pasteurisieren wird es zerstört. Über die Krankheiten der Margarine schrieb A. Zoffmann¹⁷³⁾. Die Vergiftungsfälle durch Margarine (1910) haben eine größere Anzahl von Arbeiten über die Ursachen dieser Erscheinung gezeitigt¹⁷⁴⁾. Übereinstimmend wurde gefunden, daß das sog. Cardamomfett kein eigentliches Gift enthält, sondern, daß die Giftwirkung auf eine optisch aktive, ungesättigte Fettsäure zurückzuführen ist, welche identisch oder isomer ist mit der Chaulmugräsäure (1904), $C_{18}H_{32}O_2$, F. 68°, Formel



Die betreffenden Fette stammen von der Pflanzenfamilie Hydnocarpus.

Cocosfett. W. D. Richardson¹⁷⁵⁾ erhielt aus der Rinde der Kopa durch Extrahieren mit Äther ein Fett mit der Jodzahl 40,2, während das Fett des Kernes nur eine Jodzahl von 8,9 aufweist. Mehrere Schiffsadungen Cocosfett zeigten Jodzahlen von 18–24, und es ergab sich, daß die Abfälle der Faktoreien, hauptsächlich jene Rinden enthaltend, mit verarbeitet worden waren.

Palmöl. Nach E. Fickendey¹⁷⁶⁾ rührt die hohe Säurezahl des Palmöls von einer im Fruchtfleisch enthaltenen Lipase her (s. unter Fettspaltung), die sich durch Erhitzen der frischen, reifen Früchte auf 90–100° zerstören läßt. Dann ist das durch Pressen gewonnene Palmöl nahezu neutral und nach geeigneter Behandlung auch für Speisezwecke verwendbar.

Das marokkanische „Olivénöl“ stammt aus den Kernen der Früchte von Arganum sideroxylen. Es ähnelt mehr dem Erdnußöl, seine Jodzahl wurde zu 95,9 gefunden¹⁷⁷⁾.

¹⁷¹⁾ Seifensiederztg. 38, 395.

¹⁷²⁾ Chem. Zentralbl. 1911, I, 914.

¹⁷³⁾ Chem. Revue 18, 4; diese Z. 24, 561.

¹⁷⁴⁾ W. Plücker diese Z. 24, 853; Litterscheid und Ascher, Chem.-Ztg. 35, 9; diese Z. 24, 474; A. Reinsch, Chem.-Ztg. 35, 77; diese Z. 24, 474; A. Luhn, Seifensiederztg. 38, 51; E. Collin, Chem. Zentralbl. 1911, I, 1312; Thoms und Müller, diese Z. 24, 2025; Lendrich, Koch und Schwarz, diese Z. 24, 2411; C. Grimme, Chem. Revue 18, 102; diese Z. 24, 1659.

¹⁷⁵⁾ Chem. Zentralbl. 1911, II, 893; diese Z. 25, 180 (1912).

¹⁷⁶⁾ Seifensiederztg. 38, 51.

¹⁷⁷⁾ E. A. Sasserath, Chem. Zentralbl. 1911, I, 583.

W. Fahrion¹⁷⁸⁾ hat elf Rinderklauenöle und fünf Knochenöle analysiert. Von letzteren waren bis jetzt keine Kennzahlen bekannt. Vermutlich werden sie und die Klauenöle öfters mit Pflanzenölen gefälscht.

Der Muttonbird, eine Art Sturmvogel, scheidet aus seinen Nasenlöchern ein Öl ab, mit dem er vermutlich seine Jungen im Nest füttert. Die Analyse ergab 36,9% Unverseifbares und kein Glycerin, es handelt sich also um ein flüssiges Wachs¹⁷⁹⁾.

Synthese und Resorption.

Alle bis jetzt synthetisch dargestellten Monoglyceride waren α -Derivate. Nunnmehr hat H. Weyrauch¹⁸⁰⁾ die β -Monoglyceride der Laurin-, Myristin- und Palmitinsäure auf synthetischem Wege gewonnen.

Nach Bellucci und Manzetti¹⁸¹⁾ erhält man 95–98% der theoretischen Ausbeute an Triolein, wenn man berechnete Mengen Ölsäure und Glycerin im Vakuum auf 160–260° erhitzt. Es ist leicht zu reinigen, Acrolein entsteht nicht. Die Synthese gelingt auch unter gewöhnlichem Druck bei 200–250°, wenn man das entstehende Wasser ständig entfernt und die Luft durch einen Strom trockener Kohlensäure beseitigt¹⁸²⁾. Nach G. Gianoli¹⁸³⁾ werden mit Hilfe des obigen Verfahrens in Italien schon seit 1891 Millionen von Kilos Sulfuroilivénölsäuren verestert. Wegen verschiedener Nebenreaktionen und des Gehaltes an Oxyssäuren ist das erhaltene Öl ziemlich dick, es wird in der Lackfabrikation, sowie im Gemisch mit Mineralöl als Schmiermittel verwendet.

Von verschiedenen Seiten wurde darauf hingewiesen, daß die Ricinuslipase auch veresternd wirkt. Nach A. Weiter¹⁸⁴⁾ werden aus Fettsäuren und Glycerin bis zu 35% Neutralfett gebildet, wenn wenig Wasser vorhanden ist. M. Krausz¹⁸⁵⁾ erhielt aus Ölsäure und Glycerin ein Gemisch von Tri-, Di- und Monoolein. Y. W. Jalandar¹⁸⁶⁾ konstatierte einen Gleichgewichtszustand bei 89,0% Verseifung und 11,1% Veresterung. Dunlap und Gilbert¹⁸⁷⁾ fanden, daß durch Mitwirkung von Hanfsamen als emulgierendem Mittel die Veresterung beschleunigt wird.

Nach A. Hamsik¹⁸⁸⁾ wirkt auch die Pancreaslipase synthetisierend. Buttersäure und Amylalkohol werden glatt verestert, Buttersäure

¹⁷⁸⁾ Collegium 1911, 209. Das Referat, diese Z. 24, 1318 enthält verschiedene Irrtümer. Nicht der Schmelzpunkt des Öles, sondern derjenige seiner Fettsäuren wurde bestimmt. Nicht 37 und 13° wurden gefunden, sondern Werte von 37 bis herab zu 13°. Die englischen Autoren heißen nicht Post und Schelhorn, sondern Coste und Shelbourn.

¹⁷⁹⁾ L. H. Smith, Chem. Zentralbl. 1911, I, 1703.

¹⁸⁰⁾ Dissertation, Zürich 1911.

¹⁸¹⁾ Chem. Zentralbl. 1911, I, 1047, 1811.

¹⁸²⁾ Vgl. J. Bellucci, Chem. Zentralbl. 1911, I, 1348.

¹⁸³⁾ Chem. Zentralbl. 1911, I, 1409.

¹⁸⁴⁾ Diese Z. 24, 385.

¹⁸⁵⁾ Diese Z. 24, 829.

¹⁸⁶⁾ Chem. Zentralbl. 1911, II, 1868.

¹⁸⁷⁾ Chem.-Ztg. Rep. 35, 1039.

¹⁸⁸⁾ Chem. Zentralbl. 1911, I, 1521.

und Glycerin dagegen nur wenig. Bei Ölsäure und Glycerin gelingt die Reaktion gut, weniger bei Stearinsäure und Glycerin. Zusatz von Toluol wirkt im letzteren Falle günstig. Auch die Darmschleimhaut wirkt veresternd.

Scurti und Tomasi¹⁸⁹) kamen durch Versuche zu der Ansicht, daß sich in den Oliven zuerst ein Wachsalkohol, das Oleanol, $C_{31}H_{48}O(OH)_2$, bilde, dann freie Fettsäuren, und zwar mehr Linol- als Ölsäure, und erst zum Schluß Neutralfett. Letzteres scheint nicht das Produkt einer Synthese, sondern einer molekularen Umlagerung der Wachsverbindung zu sein.

A. Costantino¹⁹⁰) findet, daß in verschiedenen Entwicklungsmethoden des Organismus (Hundefötus) das Verhältnis zwischen Fettsäure und Unverseifbarem nur wenig schwankt. Nach der Geburt steigt der Gehalt an Fettsäuren rascher als derjenige an Unverseifbarem. Die Jodzahl des Fettes der Föten ist sehr hoch, nach der Geburt nimmt sie ab und nähert sich derjenigen des Körperfettes des Muttertieres.

Theoretisches.

A. Gawalowski¹⁹¹) will mittels der Elaidinreaktion aus einem Handelskolein zwei verschiedene Elaidinsäuren erhalten haben, nämlich Stearocelaidinsäure, $C_{18}H_{30}O_2$, farblose Krystalle vom F. 38,4° und Oleocelaidinsäure, $C_{18}H_{26}O_2$ (? D. Ref.), ölig, F. 20,2°. (Die Angabe bedarf der Nachprüfung, warum wurden die Jodzahlen nicht bestimmt? D. Ref.) S. Fokin¹⁹²) hat das Verhalten der Öl- und Elaidinsäure gegen Formaldehyd untersucht. Es entstehen jeweils mehrere, anscheinend nicht scharf charakterisierte Derivate.

E. Tassily¹⁹³) hat mittels Alkoholyse das Japanwachs untersucht. Es enthält höhere Alkohole, wie Melissyl- und Cerylalkohol, aber auch Glycerin und Phytosterin. Von Fettsäuren wurden gefunden Japansäure, $C_{21}H_{40}O_2$, ferner eine ungesättigte Säure, $C_{16}H_{30}O_2$, von gesättigter Pelargonsäure, $C_9H_{18}O_2$, und hauptsächlich Palmitinsäure.

G. Maderna¹⁹⁴) hat das Fett der japanischen Mispel untersucht. Die Hazuraoxydation ergab Dioxystearinsäure vom F. 134,5° und eine Tetraoxystearinsäure vom F. 154—154,5°, während Hazuras Tetraoxystearinsäure (Sativinsäure) bei 173° schmilzt. M. Tsujimoto¹⁹⁵) erhielt aus Reisöl eine Dioxystearinsäure vom F. 131° und eine Tetraoxystearinsäure vom F. 158—162°. Letztere führt er auf eine von der normalen Linolsäure verschiedene Isolinolsäure zurück. In der Tat erhielt S. Keimatsu¹⁹⁶) aus Sojabohnenöl außer einer Dioxystearinsäure vom F. 126—127° sowohl die normale Sativinsäure vom F. 173—175°, als auch eine Tetraoxystearinsäure vom F. 158 bis

159°. Die entsprechende isomere Linolsäure macht nahezu 50% des Öles aus, die festen Fettsäuren, wahrscheinlich ein Gemisch von Stearin- und Palmitinsäure, etwa 12%. Im Widerspruch mit diesem Befund steht derjenige von Matthes und Dahle¹⁹⁷), welche im Bohnenöl etwa 15% Palmitinsäure und in den flüssigen Fettsäuren 70% Öl, 24% Linol- und 6% Linolensäure finden.

Im fetten Öl der Kaffeebohnen finden Meyer und Eckert¹⁹⁸) neben 21,2% Unverseifbarem etwa 40% gesättigte Fettsäuren, und zwar 10% Carnaubasäure, $C_{24}H_{48}O_2$, F. 74°, 1—1,5% Daturinsäure, $C_{17}H_{34}O_2$, F. 57° (nach Hold e ist diese Säure nicht einheitlich. D. Ref.), 25—28% Palmitinsäure und 0,5% Caprinsäure. Die ungesättigten Fettsäuren bestehen aus Öl- und Linolsäure.

R. Huerre¹⁹⁹) gibt an, daß das Fett der Cochenille (89% freie Fettsäuren) Myristinsäure, Ölsäure und Linolensäure, dagegen keine Linolsäure enthalte.

A. Rollett²⁰⁰) weist die Einwände von Erdmann und Bedford (1910) gegen seine Angaben über die Linolensäure (1909) zurück. E. Erdmann²⁰¹) hält dagegen seine früheren Behauptungen (Erdmann, Bedford, Raspe, 1909) aufrecht. Das Leinöl enthält nur α -Linolensäure, welche sich außer durch ihr Hexabromid auch durch die Leichtlöslichkeit ihres Zinksalzes in Alkohol isolieren läßt. Sie ist ein wasserhelles Öl, D. 20° 0,9064. Mit Br gibt sie in quantitativer Ausbeute Hexabromlinolensäure, F. 179°, mit JCl Trichlortrijodstearinsäure, $C_{18}H_{30}O_2Cl_3J_3$, F. 146°, mit JBr Tribromtrijodstearinsäure, $C_{18}H_{30}O_2Br_3J_3$, F. 124—126°. In Chloroformlösung mit Ozon behandelt, liefert sie ein Ozonidperoxyd, das durch kaltes Wasser vollständig zerlegt wird. Die β -Linolensäure kommt höchstwahrscheinlich im Leinöl gar nicht vor, sondern entsteht erst bei der Entbromung der Hexabromlinolensäure.

Die gesamte Lecithinliteratur findet sich zusammengestellt in einer Dissertation von F. Kade: Zur Synthese des Lecithins²⁰²). Die eigenen Versuche des Vf. beziehen sich auf die Synthese des Stearinsäurelecithins, die zwar noch nicht vollständig gelang, doch hat Vf. den Weg dazu gezeigt. G. Trier²⁰³) erhielt bei der Hydrolyse des Lecithins (aus Bohnensamen) Aminoäthylalkohol, den er als Muttersubstanz des Cholins ansieht. Serono und Palazzi²⁰⁴) finden im Eieröl Ölsäure- und Palmitinsäurelecithin (in Alkohol und Aceton löslich), ferner ein in Alkohol lösliches, in Aceton unlösliches Lutein, das einen Cholesterinester zu enthalten scheint, in dem es bei der Verseifung Cholesterin, Ölsäure und

¹⁸⁹) Chem.-Ztg. 35, 509.

¹⁹⁰) Chem. Zentralbl. 1911, II, 295.

¹⁹¹) Chem. Zentralbl. 1911, I, 383.

¹⁹²) Chem. Zentralbl. 1911, II, 1677.

¹⁹³) Diese Z. 24, 2034.

¹⁹⁴) Chem. Zentralbl. 1911, I, 25.

¹⁹⁵) Chem. Revue 18, 111; diese Z. 24, 1386.

¹⁹⁶) Chem.-Ztg. 35, 839; diese Z. 24, 2034.

¹⁹⁷) Chem. Revue 18, 257.

¹⁹⁸) Diese Z. 24, 1387.

¹⁹⁹) Chem. Zentralbl. 1911, II, 890.

²⁰⁰) Chem. Zentralbl. 1911, I, 638.

²⁰¹) Chem. Zentralbl. 1911, II, 1677; diese Z. 25, 44 (1912).

²⁰²) Zürich 1911.

²⁰³) Chem. Zentralbl. 1911, II, 1539.

²⁰⁴) Chem. Zentralbl. 1911, II, 772.

Palmitinsäure liefert. Von Fettsäuren enthält das Eieröl überhaupt nur Öl- und Palmitinsäure.

Schreiner und Shorey²⁰⁵⁾ fanden in humusreichen Böden Oxystearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, F. 84–85°, Paraffinsäure, $C_{24}H_{48}O_2$, welche auch bei der Oxydation des Paraffins entsteht, Lignocerinsäure, $C_{24}H_{48}O_2$, F. 80–81°, wowie ein Öl von spez. Gew. 0,935, das sich als ein Gemisch von Glyceriden erwies, Caprinsäure, Ölsäure und Phytosterin wurden darin gefunden.

Technisches.

Von Interesse ist ein Artikel von Harmsen²⁰⁶⁾ über die Denaturierung von Ölen und Fetten und die Denaturierungsmittel.

J. Lund²⁰⁷⁾ gibt eine Darstellung der Walindustrie, einschließlich ihrer historischen Entwicklung.

D. Wesson²⁰⁸⁾ beschreibt die rationelle Bleichung von Ölen durch Fullererde. R. Schilling²⁰⁹⁾ empfiehlt zum Entfärben von Fetten und Wachsen Tonerde, hergestellt aus Aluminiumamalgam. R. Neumann²¹⁰⁾ will verseifbare Fette raffinieren durch Behandlung mit der wässrigen Lösung oder Suspension eines Teerfarbstoffes. Nach E. Böhm²¹¹⁾ lassen sich Transfettsäuren dadurch geruchlos machen, daß man sie vor der Destillation unter Durchleiten eines starken Stromes indifferenten Gase, ev. unter Zuhilfenahme des Vakuums, so lange auf eine unmittelbar unter der Destillationstemperatur liegende Temperatur erhitzt, bis die abziehenden Dämpfe frei von niedrigen Fettsäuren und riechenden Stoffen sind.

Rapskuchen enthalten zuweilen ätherisches Senföl, das ihren Wert vermindert. O. v. Czadek²¹²⁾ meint, daß sich dessen Bildung durch Erhitzen der Kuchen auf 105° vermeiden läßt. Nach J. Merz²¹³⁾ ist extrahierte Rapssaat vollkommen frei von Schwefel.

²⁰⁵⁾ Chem. Zentralbl. 1911, I, 585, 678, 1238.

²⁰⁶⁾ Seifensiederztg. 38, 441; diese Z. 24, 1388.

²⁰⁷⁾ Seifensiederztg. 38, 203.

²⁰⁸⁾ Chem.-Ztg. 35, 80.

²⁰⁹⁾ D. R. P. 230 251/52; diese Z. 24, 318.

²¹⁰⁾ D. R. P. 234 224.

²¹¹⁾ D. R. P. 230 123; diese Z. 24, 318.

²¹²⁾ Seifensiederztg. 38, 1007.

²¹³⁾ Seifensiederztg. 38, 1096.

A. de Hemptinne²¹⁴⁾ will Gemische von Fetten und Mineralöl auf elektrischem Wege viscoser machen. Dampfzylinderöle erhalten zur Erhöhung der Schmierfähigkeit einen Zusatz von 5% fettem Öl. Nach Holde und Marcusson²¹⁵⁾ ist der Grund obiger Erhöhung eine Bildung von Eisen-seifen.

Metallische Flächen werden neuerdings auf elektrischem Wege entfettet²¹⁶⁾, wobei auch unverseifbare Stoffe, wie Schmieröl usw., entfernt werden. Der Prozeß ist denn auch, wie A. Barth²¹⁷⁾ findet, nur teilweise chemischer, teilweise aber mechanischer Natur.

Bei einem neuen Verfahren²¹⁸⁾ zur Reduktion ungesättigter Fettsäuren und Glyceride durch Wasserstoff, unter Anwendung von Palladium als Katalysator (vgl. Paal und Roth, 1908, 1909) soll auf 100 000 Teile Fett nur 1 Teil Pd erforderlich und letzteres außerdem leicht regenerierbar sein.

O. Rosauer²¹⁹⁾ berichtet ausführlich über die Herstellung und Untersuchung der technischen Ölsäure, H. Dubovitz²²⁰⁾ über die Dampfdestillation der hochmolekularen Fettsäuren, desgleichen C. Hajek²²¹⁾. In einem Artikel: Technische Kystallographie des Stearins macht H. Dubovitz²²²⁾ u. a. die Annahme, daß die Fettsäuren mit bestimmten Mengen flüssiger Fettsäuren einheitliche Krystalle bilden, analog denjenigen mit Krystallwasser. Diese Annahme hat viel für sich. J. Marcusson²²³⁾ stellt die in vielen Lehrbüchern enthaltene Angabe, daß die Paraffinkerzen 5–15% Stearin enthalten, dahin richtig, daß bei den härteren Sorten von Braunkohlenteerparaffinen im Winter 1, im Sommer 2% genügen.

[A. 29.]

²¹⁴⁾ D. R. P. 237 543; diese Z. 24, 1195, 1453.

²¹⁵⁾ Chem. Revue 18, 12.

²¹⁶⁾ Vgl. D. R. P. 195 973, 200 667.

²¹⁷⁾ Chem.-Ztg. 35, 356.

²¹⁸⁾ D. R. P. 236 488; diese Z. 24, 1542.

²¹⁹⁾ Chem. Revue 18, 28; diese Z. 24, 620, 1198.

²²⁰⁾ Seifensiederztg. 38, 529; diese Z. 24, 1659.

²²¹⁾ Seifensiederztg. 38, 1166.

²²²⁾ Seifensiederztg. 38, 1164.

²²³⁾ Chem. Revue 18, 210; diese Z. 24, 2227.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Jahresberichte der Industrie und des Handels.

Canada. Naturgas in Ontario. Die Produktion hat i. J. 1910, in 1000 cbm umgerechnet, 205 678,5 betragen im Wert von 1 491 239 Doll., was einem Durchschnittspreis von 72,5 Cts. (= 3,05 M) für 1000 cbm entspricht. Die Gasfelder befinden sich nördl. und östl. vom Eriesee, die drei größten sind, in der Reihenfolge ihrer Bedeutung, in der Essex und Kent Counties, Haldimand und Norfolk Counties, und Welland County, mit zusammen 828 Sonden und 982 engl. Meilen Leitungs-

röhren. Die Essex-Kent-Sonden sind weit ergiebiger als in den beiden anderen Feldern. Ein neues Feld ist im Elgin County erschlossen worden.

D. [K. 197.]

Vereinigte Staaten von Amerika. Die Produktion von Brom hat i. J. 1910 (1909, 1908), in 1000 Pfd. angegeben, 245,4 (569,7; 760) im Wert von 316 700 (57 600, 73 800) Doll. betragen. Die Bromindustrie beschränkt sich auf die Staaten Michigan, Ohio, Pennsylvanien und Westvirginien, wo sie in Verbindung mit der Salzgewinnung betrieben wird. Ihren Höhepunkt hatte die Produktion i. J. 1907 mit 1 379 500 Pfd. i. W. von