

Diese Öle sind deswegen als Terpentinersatzmittel besonders gut brauchbar, weil die in ihnen reichlich vorhandenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe außerordentlich gute Lösungsmittel für viele Arten von Lack usw. sind. Da aber der Extrakt nahezu ausschließlich aus diesen ungesättigten Kohlenwasserstoffen besteht, so ist er für die vorgenannten Zwecke noch besser geeignet.

Die höher als 200° siedenden Bestandteile des Extraktes können für Lacklösungsmittel im allgemeinen keine Verwendung mehr finden, doch dürften sie als Treiböle benutzbar sein. Auch als Gasöle lassen sie sich verwenden, wenngleich ihr geringer Wasserstoffgehalt die Vergasungsfähigkeit beschränkt. Der dabei gewonnene Teer enthält jedoch sehr viel der niedriger homologen aromatischen Kohlenwasserstoffe und hat dadurch unter Umständen höheren Wert.

Tabelle Nr. 4.

Spezifisches Gewicht der Destillatfraktionen von Raffinat und zugehörigem Extrakt.

Fraktionen in 1/10 x des angewandten Volumens	Bustenari		Tustanovice	
	Raffinat	Extrakt	Raffinat	Extrakt
	spez. Gew. (15/4)	spez. Gew. (15/4)	spez. Gew. (15/4)	spez. Gew. (15/4)
1	0,7712	0,8088	0,7750	0,8157
2	0,7789	0,8163	0,7814	0,8245
3	0,7835	0,8251	0,7854	0,8340
4	0,7915	0,8308	0,7940	0,8419
5	0,7996	0,8424	0,8033	0,8516
6	0,8060	0,8595	0,8116	0,8673
7	0,8210	0,8684	0,8165	0,8902
8	0,8395	0,9006	0,8341	0,9125
9	0,8585	0,9256	0,8445	0,9415
10	0,8837	0,9620	0,8512	0,9705

Leistung der Anlagen und Kosten des Verfahrens.

Um bestimmte Angaben über die Kosten des Verfahrens machen zu können, war es nötig, folgende Feststellungen zu machen:

1. Die Kapazität einer Anlage.
2. Den Verbrauch an Kühlwasser usw. pro Tonne Rohdestillat.
3. Den Verbrauch an Dampf zum Betrieb der Dampfmaschinen und zum Abdestillieren des Schwefeldioxyds pro Tonne Rohdestillat.
4. Den Verlust an Schwefeldioxyd pro Tonne Rohdestillat.

Kontrolliert wurde für diesen Zweck zuerst von den beiden Vff. die Raffinerie in Rouen und dann während mehrerer Tage von dem einen von uns (U.) eine Anlage, welche sich auf der Raffinerie der „Vega“ seit dem 13. April vorigen Jahres in Betrieb befand. Es wurde dabei festgestellt, daß bei je 11stündiger Tag- und Nachschicht 22 Operationen zu je 31 000 kg, also pro Tag 62 t Rohdestillat raffiniert werden konnten. Bei dieser Inanspruchnahme der Anlage war der von einem Wassermesser gemessene Verbrauch an Wasser 5,5 cbm pro 1000 kg Rohdestillat. Der mittlere Verbrauch an Dampf pro 1000 kg Rohdestillat war 416 kg Frischdampf und 220 kg Abdampf. Das spez. Gew. des Raffinats war 0,8028, und nach dem Abdestillieren des Schwefeldioxyds im Verdampfer enthielt dasselbe im Durchschnitt noch 0,21% Schwefeldioxyd. Das spez. Gew. des Extraktes war 0,8691, und der Extrakt enthielt nach dem Abdestillieren im Durchschnitt 0,464% Schwefeldioxyd. Da der Extrakt etwa 20% ausmacht, das Raffinat dagegen 80%, ergibt sich hieraus ein mittlerer Verlust an Schwefeldioxyd von 0,35%. Verlust durch Undichtigkeit kommt bei dem ganzen Verfahren nicht in Betracht. In der ganzen Anlage war kaum ein Geruch von schwefliger Säure zu verspüren. Nichtsdestoweniger ist in der umstehenden Aufstellung ein Verlust von 0,6% Schwefeldioxyd in Ansatz gebracht. Effektiv gingen in der Anlage in Ploesti 0,5% verloren.

Unter Benutzung dieser Feststellungen, die sich im übrigen mit den sorgfältig geführten Journalen der Anlage bis auf äußerst geringe Unterschiede vollkommen deckten, ergibt sich die folgende Aufstellung über Anlage- und

Betriebskosten einer Anlage mit einer Verarbeitungskapazität von 62 t pro Tag. Die Angaben der Position I über Anlagekapital usw. stammt von der Firma Borsig, Berlin, welche die Anlage geliefert hat.

Es ergibt sich alles in allem, daß die Gesamtkosten der Raffination von 100 kg Petroleum sich belaufen auf 0,436 M. d. h. also pro 1 kg auf etwa $\frac{1}{2}$ Pf.

Anlage- und Betriebskosten einer Anlage mit einer Verarbeitungskapazität von 62 t pro Tag.

I. Allgemeine Betriebskosten.

Anlagekapital 200 000 M.

Amortisation 10% von M 105 000	M 10 500
5% von M 95 000	4 750
Verzinsung von M 200 000	10 000
Unterhaltung, Reparatur, Betriebsmaterial pro Jahr	5 000
Löhne und Gehälter pro Jahr	7 000
Versicherung 11/2%	3 000
Beleuchtung und Beheizung	2 000
Allgemeine Spesen, Unvorhergesehenes usw.	2 500
	M 44 750

Bei einer Verarbeitung von 62 t täglich wird die Totalverarbeitung pro Jahr betragen $62 \times 320 = 19840$ t. Die allgemeinen Betriebskosten betragen demnach für 100 kg M 0,225

II. Materialkosten.

Die Materialkosten pro 100 kg verarbeitetes Öl betragen:

Dampf: 41,2 kg Frischdampf à 1000 kg M 2,85 M 0,118

„ 22,0 kg Abdampf à 1000 kg M 1,25 „ 0,027

Wasser: 0,55 cbm à M 0,032 „ 0,018

SO₂: 0,6 kg à 100 kg M 8,— „ „ „ „ 0,048

Materialkosten M 0,211

Allgemeine Betriebskosten „ 0,225

Gesamtkosten pro 100 kg M 0,436

Schlußwort.

Das Eleaische Verfahren hat unter Abweichen von den bisher üblichen Methoden der Raffination gründlich neue Bahnen eingeschlagen und liegt uns heute in technisch vollendet durchgearbeiteter Form vor.

Seine wirtschaftliche Bedeutung liegt darin, daß es uns in den Stand setzt, aus bisher nur unvollkommen raffinierbarem und darum minderwertigem Material Leuchtole herzustellen, die in ihren Eigenschaften den besten bekannten Ölen gleichkommen. Besonders für rumänische, galizische, indische, aber auch für manche amerikanische und russische, außerdem auch für alle gekräckten Öle, wird das neue Verfahren Bedeutung erlangen. Es eröffnet auch weite Perspektiven für die Behandlung der übrigen Petroleumprodukte.

[A. 77.]

Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1912¹⁾.

Von Dr. W. FAHRION.

(Eingeg. 26.2. 1913.)

Die abnorme Teuerung auf dem Fettmarkte hat im Laufe des letzten Jahres wieder abgeebbt. Mit Recht wurde aus Anlaß dieser Teuerung darauf hingewiesen, daß der „Ölfrage“ als weltwirtschaftlichem Problem zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt wird. Die deutsche Ölfabrikation allein verarbeitet jährlich 1 Million Tonnen Rohmaterial und stellt daraus Produkte im Wert von 100 Millionen Mark her. Die gesamte deutsche Fettindustrie gab im Jahre 1909 330 Millionen Mark für ihre Rohmaterialien aus und davon wurden nur für 4 Millionen Mark aus den deutschen Kolonien eingeführt.

Im übrigen war die aktuellste Frage des letzten Jahres

¹⁾ Eine eingeklammerte Jahreszahl im Text bedeutet den betreffenden Jahresbericht; wenn in den Fußnoten keine Jahreszahl genannt ist, ist 1912 gemeint.

diejenige der Fettreduktion, Fetthydratierung oder, wie man mit einem treffenden deutschen Worte sagt, der Fettährtung. Nachdem sich jahrzehntelang die Erfinder umsonst abgemüht hatten, die flüssige Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, durch Reduktion in die feste Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, d. h. in Kerzenmaterial überzuführen, gelang die Lösung dieses Problems und vor allen Dingen auch die Reduktion der fetten Öle selbst auf dem Wege der Katalyse. Sabatier und Senderens hatten noch im vorigen Jahrhundert ölsaures Natron mit Hilfe ihres Nickel-Katalysators in stearinsaures Natron übergeführt, und das erste deutsche Patent datiert auch schon aus dem Jahre 1902, aber es dauerte jahrelang, bis die technischen Schwierigkeiten überwunden waren und gchartete Trane — die Trane sind als die billigsten Fette das gegebene Rohmaterial — auf dem Markte erschienen. Ihre Anwendung beschränkt sich bis heute auf die Seifenindustrie, und auch in dieser werden sie verschieden beurteilt. Auf der einen Seite werden sie enthusiastisch willkommen geheißen als Erlöser aus der Fettnot, unter welcher die Seifenindustrie in immer steigendem Maße zu leiden hat, weil ihr die Speisefettindustrie ihre Rohmaterialien weg nimmt, auf der anderen Seite werden ihnen üble Eigenschaften nachgesagt, und vor allen Dingen wird ihr hoher Preis bemängelt. In der Kerzen- und Speisefettindustrie werden die gehärteten Trane bis jetzt nicht verwendet, doch sind in der letzteren große Vorbereitungen im Gange, welche auch wiederum verschiedene Gefühle auslösen. Einerseits erwartet man eine Verbilligung der Rohmaterialien und damit auch der Fertigfabrikate, andererseits schaudert man bei dem Gedanken, daß aus „halb verfaulten Walfischleichen“ Margarine gewonnen werden soll. Jedenfalls dürfte die Fettährtung größere Umwälzungen nach sich ziehen, als sie die Fettindustrie je erlebte. (Weiteres über gehärtete Fette s. im Abschnitt Fettreduktion.)

Literatur.

F. Erbahn. Die Anwendung von Fettstoffen und daraus hergestellten Produkten in der Textilindustrie²). Verlag W. Knapp, Halle a. S. — A. Jolles. Chemie der Fette vom physiologisch-chemischen Standpunkt³). 2. Auflage. Verlag Karl J. Trübner, Straßburg. — C. Deite. Handbuch der Seifenfabrikation. 2. Band. Toiletteseifen, medizinische Seifen und andere Spezialitäten⁴). 3. Auflage. Verlag Julius Springer, Berlin. — Feld und Vorsmann. Die Gewinnung des Glycerins nebst kurzem Abriß über die technische Chemie der Fette⁵). Verlag der Seifensieder-Zeitung, Augsburg. — Kaiserliche Gesundheitsamt. Entwürfe zu Festsetzungen über Lebensmittel. Heft 2: Speisefette und Speiseöle. Verlag Julius Springer, Berlin. Die in den „Vereinbarungen“ beschriebenen Methoden sind entsprechend den seitherigen Fortschritten abgeändert und ergänzt, die Veröffentlichung soll zur Anbahnung rechtsverbindlicher Festsetzungen über die Beschaffenheit und Beurteilung der Speisefette dienen. — A. Skita. Überkatalytische Reduktionen organischer Verbindungen. Verlag Ferd. Enke, Stuttgart. Das Buch enthält auch ziemlich alles, was bis Ende 1911 über die katalytische Reduktion der Fette publiziert wurde. Zu wünschen wäre, daß außer den deutschen auch die Auslandspatente berücksichtigt worden wären. — B. Neumann, Lehrbuch der chemischen Technologie und Metallurgie. Verlag S. Hirzel, Leipzig. Das Kapitel: Fette, Glycerin, Kerzen, Seifen (S. 609—642) wurde vom Ref. bearbeitet⁶).

Fettextraktion, Fettbestimmung.

Der Soxhletapparat ist wiederum von ver-

schiedenen Seiten verbessert worden⁷), ebenso die sog. Hugenberg-Bürette⁸), bezüglich deren E. Donath⁹) Prioritätsansprüche geltend macht. Cl. Grimm¹⁰) findet die Neumannsche Schüttelmethode (1911) ohne Soxhlet allgemein anwendbar, das Trichloräthylen kann durch Tetrachlorkohlenstoff ersetzt werden, alle anderen Lösungsmittel sind ungeeignet, halbstündiges Schütteln genügt. Letzteres bestreitet R. Neumann¹¹) und gibt auch zu, daß seine Methode bei einigen Futtermitteln Schwierigkeiten macht. Zur Fettbestimmung in der Kopro empfehlen Höpfer und Bürmeister¹²) Ausziehen mit Äther-Petroläther und Trocknen des Fetts bei 100°. Zur direkten Fettbestimmung im Kakao schließt O. Richter¹³) mit Trinatriumphosphat auf, extrahiert mit Äther-Alkohol und prüft den Auszug refraktometrisch. Auch zur Fettbestimmung im Leder ist nach E. Goldberg¹⁴) Trichloräthylen geeignet.

O. Richter¹⁵) findet bestätigt (vgl. Rammstedt 1911), daß bei der acidbutyrometrischen Milchfettbestimmung Amylalkohol in das Fett übergeht, und zwar bei normalem Fettgehalt 2—3 Vol.-%. Umgekehrt löst sich Butyrin im Amylalkohol. Die sog. „Neusalzmethode“ von Wendler arbeitet nach O. Rammstedt¹⁶) mit einem Gemisch von salicylsaurer und citronensaurem Salzen und gibt gute Resultate.

M. Tamura¹⁷) findet, daß beim Trocknen des Fleisches beträchtliche Fettverluste eintreten, die sich durch Zusatz von Alkohol vermeiden lassen.

J. Scott¹⁸) gibt Anleitung zum mikroskopischen Nachweis der verschiedenen festen Fette durch Beobachtung der Krystallisationserscheinungen.

Physikalische Kennzahlen.

Originell ist ein Vorschlag von R. Pronzergue¹⁹) zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten. Im Augenblick des Schmelzens tritt Berührung zwischen einer dünnen Lauge und einer Phenolphthaleinlösung und damit Rotfärbung ein. H. Witte²⁰) hat die Polenskesch-Differenzzahl (1907, 1908) als allein geeignet zum Nachweis von Talg im Schweinefett gefunden.

F. G. White²¹) hat einige 20 Trane auf ihre Viscosität untersucht. Sie ist keine lineare Funktion der Temperatur, auch mit der Jodzahl geht sie nicht parallel. Durch Erhitzen des Trans auf 90° und Wiederabkühlen wird sie nicht geändert. In Gemischen ist sie eine lineare Funktion der Zusammensetzung, solange die Komponenten nicht chemisch aufeinander einwirken.

Nach Walker und Bougghton²²) ist der Vorschlag von Outerbridge (1911), Mineralöl in fettem Öl durch die Fluoreszenz nachzuweisen, unbrauchbar. Reines Leinöl und auf 300° erhitztes Olivenöl können ebenfalls fluoreszieren.

Niegemann und Kayser²³) finden es unstatthaft, die Refraktion bei einer beliebigen Temperatur zu bestimmen und dann mit Hilfe des Harvey'schen Faktors auf die Normaltemperatur von 15° umzurechnen. Auch sollte stets der Brechungsindex und nicht die abgelesenen

⁷) F. Taurke, Chem.-Ztg. 36, 214; H. Schmidt, Chem.-Ztg. 36, 1249; F. Friedrichs, Angew. Chem. 25, 2208.

⁸) A. Hildebrandt, Chem.-Ztg. 36, 687; Hugenberg und Stadlinger, Chem.-Ztg. 36, 938.

⁹) Chem.-Ztg. 36, 1903.

¹⁰) Chem. Revue 19, 1; Angew. Chem. 25, 1496.

¹¹) Chem.-Ztg. 36, 150.

¹²) Chem.-Ztg. 36, 333; Angew. Chem. 25, 1498.

¹³) Angew. Chem. 25, 2228.

¹⁴) Angew. Chem. 25, 1263.

¹⁵) Chem. Zentralbl. I, 289.

¹⁶) Angew. Chem. 25, 754.

¹⁷) Chem. Zentralbl. II, 1685.

¹⁸) Collegium 327.

¹⁹) Chem. Zentralbl. I, 1150.

²⁰) Chem. Zentralbl. II, 1240; Angew. Chem. 26, II, 10 (1913).

²¹) Chem. Zentralbl. I, 1853; II, 374; Angew. Chem. 25, 1652.

²²) Chem. Zentralbl. I, 1151.

²³) Farben-Ztg. 17, 2165.

²) Angew. Chem. 25, 1201.
³) Angew. Chem. 25, 2311.
⁴) Seifensiederzg. 39, 982.
⁵) Seifensiederzg. 39, 1143.
⁶) Ich benutze die Gelegenheit, zwei Druckfehler richtig zu stellen. Im Kapitel: Türkischrotöl (S. 629) muß es natürlich anstatt Wolle Baumwolle heißen, und eine gute Kernseife darf nicht 40, sondern nur einige 30% Wasser enthalten (S. 640).

Grade angegeben werden. W. B. Smith²⁴⁾ konstatiert, daß die Literaturangaben über den Brechungsindex der gemischten Fettsäuren verschiedener Öle und Fette, z. B. Rüböl, Olivenöl, Kakaofett, falsch sind. Obiger Brechungsindex läßt sich aus demjenigen des Öls berechnen durch Multiplikation mit einem Faktor, der zwischen 0,92 und 0,94 schwankt und durch die Jodzahl nicht beeinflußt wird. (Ähnliches habe ich für die Jodzahl der Fettsäuren konstatiert, vgl. 1911. Obiger Faktor entspricht der Hehnerzahl und sollte also durchschnittlich 0,95 betragen. D. Ref.) L. Feldsteiner²⁵⁾ schlägt vor, den Brechungsindex des Bienenwachses bei 75° zu bestimmen.

Nach H. Wolff²⁶⁾ beträgt der Korrektionsfaktor pro 1° beim Terpentinöl für das spezifische Gewicht 0,00085, für den Brechungsindex 0,00037 und für die Refraktionszahl (Zeiß) 0,6°.

Glycerin.

Im Winter 1911/12 wurde wiederholt beobachtet, daß auch gelb gefärbtes Glycerin krystallisierte, während man seither glaubte, daß jede Verunreinigung die Krystallisation verhindere²⁷⁾. Henr und Ranc²⁸⁾ fanden, daß das Glycerin durch ultraviolette Strahlen zersetzt wird. Nach E. Benz²⁹⁾ hat die Verwendung des Glycerins in der Textil-, Papier- und Lederindustrie ganz aufgehört, und auch die Sprengstoffindustrie verwendet an seiner Stelle in steigendem Maße Ammoniumnitrat.

Das British Executive Committee on Crude Glycerine Analysis³⁰⁾ hat Normen für die Beurteilung der Rohglycerine aufgestellt, von denen hier nur Folgendes angeführt sei. Unterlaugenglycerin enthält normal 80% Glycerin, 10% Asche, 3% organischen Rückstand, beim Saponifikat-Glycerin sind die entsprechenden Zahlen 88, 0,5 und 1. F. Hoffmann³¹⁾ hält weder die Methode Henr noch die Acetinmethode für geeignet zur Untersuchung des Dynamylglycerins, weil bei beiden die Polyglycerine mitbestimmt werden. Er schlägt einen neuen Apparat zur Probenritierung vor. Willstätter und Mardinavita³²⁾ haben die Methode Zeisel-Fanto in der Art vereinfacht, daß die vorherige Verseifung des Fettes wegfällt.

Gesamt-fettsäuren, freie Fettsäuren.

Lenk und Mondschein³³⁾ mahnen zur Vorsicht bei der Verwendung von Phenolphthalein als Indicator, wenn die zu titrierende Lösung Alkohol und Salmiak enthält, man kann alsdann viel zu hohe Säurezahlen finden. Es handelt sich wahrscheinlich nicht um Dissoziationserscheinungen, sondern um drei verschiedene Verbindungs-typen des Phenolphthaleins: chinoide, lactoide und Carbinol-Verbindungen. F. Michèle³⁴⁾ empfiehlt eine nicht gerade einfache Pipette zum Abmessen bestimmter Mengen alkoholischer Lauge usw. M. Hübener³⁵⁾ setzt bei Bestimmung der Verseifungszahl der alkoholischen Lauge noch Xylozu. Nur so sei (bei 1/4- bis 1/2-stündigem Kochen! D. Ref.) völige Verseifung zu erzielen.

O. Ransone³⁶⁾ findet an dem Beispiel des Olivenöls und Menhadentrans, daß mit steigender Säurezahl das spezifische Gewicht sinkt, während Lewkowitz das Gegenteil behauptet. (In der Tat gibt L. eine Tabelle³⁷⁾, in welcher mit steigender Säurezahl auch das spezifische Gewicht steigt. Wahrscheinlich ist aber eine partielle Oxydation die Ursache der erhöhten Dichte, denn L. gibt

andererseits für die Triglyceride durchweg höhere spezifische Gewichte an, als für die freien Säuren, z. B. D₄³⁸⁾ Palmitinsäure 0,8412, Tripalmitin 0,8657. D. Ref.) E. Polenske³⁹⁾ konstatiert, daß bei Dauerwürsten die Säurezahl des Fettes sehr stark steigen kann, ohne daß deren Qualität leidet. Das mit Äther extrahierte Fett ist regelmäßig noch saurer als das mit Wasser ausgeschmolzene. Nach Vito⁴⁰⁾ erhöht das Schweinefett beim Lagern seine Säurezahl allmählich, erhitzt man es aber auf 180—200°, so bleibt die Säurezahl konstant.

Flüchtige Fettsäuren.

W. Arnold⁴¹⁾ verbreitet sich ausführlich über die Fehlerquellen der Methode Polenske bzw. über die einzu-haltenden Bedingungen, darunter auch die Verwendung von 20 g Glycerin. In der Tat fanden Heuser und Rant⁴²⁾, daß das Cocosfett nach der Methode Kreis (1911, 4 ccm Glycerin) zu niedrige Polenskezahlen liefern kann. W. Arnold⁴³⁾ schlägt weiter vor, die bei Bestimmung der Reichert-Meißlzahl und der Polenskezahl übergetriebenen Fettsäuren auf ihr Molekulargewicht zu prüfen, und zwar wird letzteres berechnet aus dem Verbrauch an 1/20-n. alkoholischer Kalilauge und dem Gewicht der Seife (vgl. Juckenack und Pasterнак, 1904). Letztere soll in feingepulvertem Zustand bei Wasserbadtemperatur getrocknet werden. Die Resultate fallen bei der Butter- und Capronsäure gut, bei der Capryl- und Caprinsäure etwas zu niedrig aus, wahrscheinlich geht beim Eindampfen infolge Dissoziation der Salze etwas Säure verloren. A. Goske⁴⁴⁾ empfiehlt eine vereinfachte Methode zur Bestimmung der Reichert-Meißl- und Polenskezahl. M. Siegfeld⁴⁴⁾ meint, daß der Methode Polenske von vielen ein zu hoher Wert beigelegt wird.

Das Frauenmilchfett hat nach W. Arnold⁴⁵⁾ nur eine Reichert-Meißlzahl von ca. 2, es enthält wenig oder gar keine Buttersäure, dagegen viel Caprylsäure. Dagegen zeigt Malukangbutter, wie Sprinkmeyer und Diedrichs⁴⁶⁾ mitteilen, eine noch höhere Reichert-Meißlzahl als die Kuhbutter, nämlich 45. Endlich steht nach M. A. Pawlenko⁴⁷⁾ das Fett der Ulmensamen dem Cocosfett nahe, es zeigt die Reichert-Meißlzahl 3,75, und seine freien Fettsäuren bestehen fast ausschließlich aus Caprinsäure.

Andere Trennungsmethoden.

R. Bee⁴⁸⁾ empfiehlt zur Trennung der festen von den flüssigen Fettsäuren besonders die Methode Farnsteiner, zur Trennung der festen Fettsäuren unter sich die Methode Heintz unter Ersatz des Magnesiumacetats durch Lithiumacetat.

Faccin und Dorta⁴⁹⁾ geben an (vgl. 1910), daß in 90—95proz. Aceton die Kalisalze der ungesättigten Fettsäuren vollkommen löslich sind. Die Kalisalze der gesättigten Fettsäuren sind in der Kälte unlöslich, in der Hitze lösen sie sich bis zu 1%, beim Erkalten krystallisieren sie wieder aus. Die flüssigen und festen Fettsäuren lassen sich auf diesem Wege mindestens soweit trennen wie nach Varrerapp. Eine quantitative Trennung der Stearin- und Palmitinsäure von der Myristinsäure gelingt dagegen nicht.

Die bekannte Methode Renard zum Nachweis der Arachinsäure bzw. des Erdnußöls im Olivenöl, beruhend auf der Schwerlöslichkeit der Arachinsäure, bzw. des arachinsauren Kalis in Alkohol, wurde von L. Adler⁵⁰⁾, sowie von N. Evers⁵¹⁾ modifiziert.

²⁴⁾ Chem. Zentralbl. I, 1393; Angew. Chem. 25, 1653.

²⁵⁾ Chem. Zentralbl. II, 1947.

²⁶⁾ Farben-Ztg. 17, 2692.

²⁷⁾ Seifensieder-Ztg. 39, 338.

²⁸⁾ Chem. Zentralbl. II, 19.

²⁹⁾ Chem. Zentral-Ztg. 36, 944.

³⁰⁾ Seifensieder-Ztg. 39, 1338.

³¹⁾ Chem.-Ztg. 36, 41.

³²⁾ Ber. 45, 2826.

³³⁾ Chem.-Ztg. 36, 534; Angew. Chem. 25, 2326.

³⁴⁾ Chem.-Ztg. 36, 198.

³⁵⁾ Chem. Zentralbl. I, 1634; Angew. Chem. 25, 1075.

³⁶⁾ Chem. Zentralbl. II, 859.

³⁷⁾ Vgl. dessen englisches Lehrbuch, Band I, 171.

³⁸⁾ Chem. Zentralbl. I, 1491.

³⁹⁾ Chem. Zentralbl. I, 744.

⁴⁰⁾ Chem. Zentralbl. I, 1929; Angew. Chem. 25, 1541.

⁴¹⁾ Chem. Zentralbl. I, 948; Angew. Chem. 25, 854.

⁴²⁾ Chem. Zentralbl. I, 1337; Angew. Chem. 25, 1130.

⁴³⁾ Chem. Zentralbl. II, 1239; Angew. Chem. 25, 2227.

⁴⁴⁾ Chem.-Ztg. 36, 1394.

⁴⁵⁾ Chem. Zentralbl. II, 2042; Angew. Chem. 25, 1540.

⁴⁶⁾ Chem. Zentralbl. II, 374; Angew. Chem. 25, 1541.

⁴⁷⁾ Chem. Revue 19, 43; Angew. Chem. 25, 1499.

⁴⁸⁾ Chem.-Ztg. 36, 364.

⁴⁹⁾ Chem. Revue 19, 77; Angew. Chem. 25, 1503.

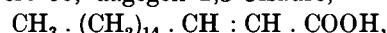
⁵⁰⁾ Chem. Zentralbl. II, 757; Angew. Chem. 25, 2226.

⁵¹⁾ Chem. Revue 19, 305.

A. A. Besson⁵²⁾ hat in Seifen Stoffe gefunden, die sich bei der Methode Twitchell wie Kolophonium verhalten (1911). Er nennt sie Harzstoffe und glaubt, sie durch zweimalige Veresterung beseitigen zu können.

Ungesättigte Fettsäuren.

Eine wertvolle Arbeit über den Zusammenhang zwischen der Jodzahl und der Konstitution der ungesättigten Fettsäuren verdanken wir Ponzio und Gastaldi⁵³⁾. Je weiter die Doppelbindung von der Carboxylgruppe entfernt ist, desto mehr nähern sich die Jodzahlen den theoretischen Werten. Crotonsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$, z. B. ergab anstatt der theoretischen Jodzahl 295 nach Hübbl 17,4, nach Wijs 10,3, nach Hanus 4,3. Normale Ölsäure, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, ergab den theoretischen Wert 90, dagegen 2,3-Ölsäure,



nur die Hübblzahl 6,6, die Wijszahl 20,4 und die Hanuszahl 1,9. Bei längerer Versuchsdauer stiegen die letzteren Werte beständig, z. B. nach 75 bzw. 70 Stunden auf 35,6 bzw. 86,8 bzw. 45,9.

Auguet⁵⁴⁾ setzt der Hübblösung, um sie beständiger zu machen, anstatt Salzsäure wie Waller Jodwasserstoffsäure zu. Seine Behauptung, daß eine einstündige Einwirkung der Hübblösung genüge, und daß die Differenz der Hübbl- und Wijszahlen zumeist unter 1% liege, ist — wenigstens in bezug auf die salzsäurehaltige Lösung — sicher falsch. Ebenso ist die Angabe von R. v. Fodor⁵⁵⁾, daß die Methode Winkler (1910) dieselben Resultate liefere, wie die Methode Hübbl und Wijs, der Bestätigung bedürftig, da er seine Versuche vorwiegend mit Käsefett, nicht aber mit stark ungesättigten Fetten anstellt. Heiduschka und Heinberg⁵⁶⁾ treten erneut (1910) für die Bromthermallzählein, für deren Bestimmung sie eine genaue Vorschrift geben. Auch bei den trocknenden Ölen soll die Methode gute Resultate geben.

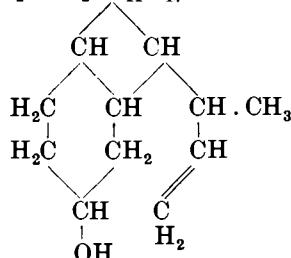
Sprinkmeyer und Diedrichs⁵⁷⁾ haben die Hexabromidzahlen einer Reihe von Ölen bestimmt. Einige feste Pflanzenfette, z. B. Sheabutter, ergeben ebenfalls Niederschläge, welche aber, wie sich herausstellte, vom Unverseifbaren herrühren. Nach C. Stiepe⁵⁸⁾ kann die von Marcusson und v. Huber (1911) vorgeschlagene Methode zum Nachweis von Tranin an den Fettten bei chemisch veränderten Tranantragen. Beim Erhitzen der Trane sinkt die Hexabromidzahl stark, und die Hexabromide können ganz verschwinden. Einer in hohem Maße dankenswerten Aufgabe haben sich Eibner und Muggenthaler⁵⁹⁾ unterzogen, indem sie alle Momente, welche auf die Hexabromidzahl und auf die Reinheit der Hexabromlinolensäure von Einfluß sind, einem eingehenden Studium unterworfene. Als Lösungsmittel ist reiner Äther allen anderen vorzuziehen, es empfiehlt sich aber nicht, die Öle selbst zu bromieren, die betreffenden Niederschläge sind schwer zu filtrieren und zeigen einen schwankenden Bromgehalt. Bei der Bromierung der Fettsäuren soll merkwürdigerweise schon die Konzentration der Verseifungslauge von Einfluß sein, mit steigender Konzentration derselben soll die Hexabromidzahl sinken. Dagegen steigt sie mit steigender Konzentration der ätherischen Fettsäurelösung, eine 10proz. eignet sich am besten. Das reine Linolensäurehexabromid schmilzt scharf bei 177°. Die Methode, zu welcher Eibner und Muggenthaler nach zahlreichen Versuchen schließlich kamen, wird genau beschrieben, die nach ihr gefundenen Hexabromidzahlen sind wesentlich höher als die seither bekannten. (Die Methode ist reichlich umständlich, und es erscheint fraglich, ob sie sich in dieser Form allgemein einführen wird. Die Autoren haben, wie ich seinerzeit⁶⁰⁾, reinen Äther verwendet, sie haben meine

Angabe, daß 177° der richtige Schmelzpunkt sei, bestätigt gefunden, ebenso meine weitere Angabe, daß die Konzentration der Lösung auf die Ausbeute von Einfluß sei. Dagegen erklären sie meine Behauptung, daß die Ausbeute auch mit steigendem Bromüberschuss steigt, für irrig. Ich möchte aber darauf hinweisen, daß diese Behauptung nur für stark verdünnte Lösungen galt, und da wird sie wohl auch heute noch richtig sein. D. Ref.)

F. Hoffmann-La Roche u. Co.⁶¹⁾ stellen Stearolsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$, aus Oliven-, Mandel-, Erdnußöl, Behenolsäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2$, aus Rüböl dar durch Bromieren bei niedriger Temperatur, Entbromen und Verseifen durch alkoholisches Alkali unter Druck, Reinigung durch Krystallisation, Pressen usw.

Unverseifbares.

A. Windaus⁶²⁾ ist bei seinen Studien über das Cholesterin bis zur Aufstellung der folgenden Formel gelangt



A. Heiduschka⁶³⁾ findet im Unverseifbaren des Sesamöls normales Phytosterin, F. 136,2—136,8°, und außerdem in einer Menge von 0,17% das Sesamin, für das er, im Widerspruch mit früheren Autoren, den F. 122° und die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_6$ angibt.

König, Thiemann und Limprich⁶⁴⁾ haben den Satz, daß das Phytosterin des Nahrungsfettes nicht in das Körperfett übergeht, auch bei Kaltblütern (Karpfen) bestätigt gefunden.

D. D. Kedrovitsch⁶⁵⁾ empfiehlt erneut die Methode Bömer zum Nachweis von Cocosfett in der Butter. Den Schmelzpunkt des Phytosterinacetats findet er zu 122—125°, denjenigen des Cholesterinacetats zu 113—113,5°. 10% Cocosfett sind noch nachweisbar. Wagner und Oesterman⁶⁶⁾ finden im Fett der Djavenüsse 2,56% Unverseifbares, aber kein Phytosterin.

F. F. Knoerr⁶⁷⁾ schüttelt bei der Bestimmung des Unverseifbaren die Petrolätherlösung mit Wasser, dem „einige Tropfen“ Alkohol zugesetzt sind. (Ich habe wiederholt darauf hingewiesen, daß hierdurch der Zweck, etwa mit dem Unverseifbaren in Lösung gegangene Seife zu beseitigen, nur unvollkommen erreicht wird, weil die Seife durch das Wasser dissoziiert wird, und die abgespaltene Fettsäure im Petroläther verbleibt. Es muß 50proz. Alkohol verwendet werden. D. Verf.)

Marcusson und v. Skopnik⁶⁸⁾ weisen darauf hin, daß im Wollfett und in woffethaltigen Gemischen das Unverseifbare nicht nach Höning-Spitz bestimmt werden kann, weil die Fettsäuren des Woffettes: Cerotinsäure, Carnaubasäure, Lanocerinsäure, Lanopalminsäure usw. zum Teil Kalisalze bilden, die in Petroläther löslich sind. Man muß daher in solchen Fällen die Kalksalze mit Aceton ausziehen. Bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf erleiden die obigen Säuren chemische Veränderungen, und die neuen Säuren zeigen die oben genannte Eigenschaft nicht mehr, so daß für die Woffettolene die Methode

⁵²⁾ Chem.-Ztg. **36**, 814.

⁵³⁾ Chem. Zentralbl. II, 1154; Angew. Chem. **25**, 2192.

⁵⁴⁾ Chem.-Ztg. Rep. **36**, 672.

⁵⁵⁾ Chem. Zentralbl. II, 1228; Angew. Chem. **25**, 2226.

⁵⁶⁾ Chem. Zentralbl. I, 1401.

⁵⁷⁾ Chem. Zentralbl. II, 738.

⁵⁸⁾ Seifensiederzg. **39**, 953.

⁵⁹⁾ Farben-Ztg. **18**, 131.

⁶⁰⁾ Angew. Chem. **16**, 1200 (1903).

⁶¹⁾ D. R. P. 243 502; Angew. Chem. **25**, 606.

⁶²⁾ Ber. **45** 2421.

⁶³⁾ Chem.-Ztg. **36**, 1272.

⁶⁴⁾ Chem. Zentralbl. I, 1481; Angew. Chem. **25**, 1539.

⁶⁵⁾ Chem. Zentralbl. II, 1390; Angew. Chem. **25**, 2226.

⁶⁶⁾ Chem. Zentralbl. II, 1374; Angew. Chem. **25**, 2233.

⁶⁷⁾ Seifensiederzg. **39**, 693.

⁶⁸⁾ Angew. Chem. **25**, 2577.

Höning-Spitz wiederum zulässig ist. Bei der Destillation gehen die unverseifbaren Anteile des Wollfetts, Cholesterin, Isocholesterin usw. zum großen Teil in Kohlenwasserstoffe über, welche noch deutlich die Liebermannsche Reaktion geben, optisch aktiv und teilweise ungesättigt sind. Wenn ihr Drehungsvermögen beträchtlich unter $+18^\circ$, und gleichzeitig ihre Jodzahl unter 51 liegt, so ist eine Verfälschung des Wollfettsoleins mit Mineralöl wahrscheinlich. Zum qualitativen Nachweis von Mineralöl und Harzöl eignet sich die Methyläthylalkoholprobe. 5 ccm Wollfettdestillat werden mit 5 ccm Methyläthylalkohol (1:9) geschüttelt, 10% Mineralöl oder 20% Harzöl zeigen sich durch eine Trübung an. Harzöl erhöht außerdem den Brechungsindex des Unverseifbaren, welcher normal 1,49—1,51 beträgt. Harz lässt sich durch die Storchsche Reaktion nachweisen und nach Twichell bestimmen.

In dem Unverseifbaren von Wachsen trennt A. Lelys⁶⁹) Alkohole und Kohlenwasserstoffe dadurch, daß die ersten in einem Gemisch von Amylalkohol und konz. Salzsäure löslich sind.

F. Schulz⁷⁰) glaubt, daß die unverseifbaren Anteile der Harze teilweise aus schwer verseifbaren Estern bestehen. Er stellte den Methylester der krystallisierten Abietinsäure dar, und dieser erwies sich als in der Kälte kaum und auch bei dreistündigem Kochen mit alkoholischer Lauge nur teilweise (61,5%) verseifbar. Amylalkoholische Kalilauge wirkte besser, sie zerlegte bei dreistündigem Kochen 82,5% des Esters. (Vorstehende Mitteilung bildet eine Bestätigung meiner früheren Angabe, daß die krystallisierte und die amorphe Abietinsäure, aus welch letzterer das Kolophonium besteht, chemisch verschieden sein müssen. Die amorphe Abietinsäure lässt sich bekanntlich nicht verestern. D. Ref.)

J. Marcusson⁷¹) weist erneut die Einwände von Herzfeld (1910) gegen seine Methode zur Bestimmung von Benzin- und Benzolkohlenwasserstoffen im Terpentinöl — Behandlung mit rauchender Salpetersäure — zurück. H. Wolff⁷²) gibt zu, daß für quantitative Bestimmungen die Methode Marcusson derjenigen von Herzfeld — Behandlung mit konz. Schwefelsäure — vorzuziehen ist.

C. Piest⁷³) schüttelt zur Unterscheidung von Terpentin- und Kienöl 5 ccm Öl mit 5 ccm Essigsäureanhydrid, setzt unter Kühlung 10 Tropfen konz. Salzsäure und nach völligem Abkühlen noch 5 Tropfen zu. Terpentinöl bleibt wasserhell, Kienöl wird schwarz. Nach H. Wolff⁷⁴) bedeutet dieses Verfahren keinen Fortschritt, doch kann das Essigsäureanhydrid zur qualitativen Unterscheidung dienen, indem die Kienöle vollkommen löslich sind, Terpentinöl nicht. Zu empfehlen sind 2 Reagenzien von Leuchter, das erste besteht aus 0,10 Nitrobenzaldehyd, 3,0 Spiritus, 2,0 Wasser, 1,0 Natronlauge (15%), das zweite aus 0,3 Phloroglucin, 3,0 Alkohol (96%), 7,5 Glycerin (28° Bé), 3,75 Wasser, 15 Salzsäure (25%). Beim Schütteln mit diesen Lösungen wird das Terpentinöl hellgelb, das Kienöl im ersten Fall gelbbräun bis schwarz, im zweiten rosa- bis rubinrot. Außer Kienöl werden neuerdings auch noch die Celluloseöle zur Verfälschung des Terpentinöls benutzt. Sie werden aus den Abdämpfen der Sulfatcellulosefabriken gewonnen und ähneln den Kienölen. Celluloseöl ist wahrscheinlich vorhanden, wenn die Nitrobenzaldehyd- und Phloroglucin- und ebenso die Berlinerblaureaktion (vgl. 1911 unter Farbreaktionen) negativ ausfallen. — Die Reaktion von Mennechet — 5 ccm Terpentinöl werden mit 2 Tropfen Salpetersäure und etwas Fuchsin geschüttelt, bei reinem Öl tritt eine Rotfärbung, bei Anwesenheit fremder Kohlenwasserstoffe eine bräunliche Färbung ein — ist nach Versuchen von Utz⁷⁵) nicht genügend zuverlässig.

Über die Unterscheidung von Ceresin und

⁶⁹) Chem. Zentralbl. II, 456.

⁷⁰) Chem. Revue 19, 291.

⁷¹) Chem.-Ztg. 36, 413; Angew. Chem. 25, 1747.

⁷²) Farben-Ztg. 17, 1553; Angew. Chem. 25, 1747.

⁷³) Chem.-Ztg. 36, 198; Angew. Chem. 25, 1147.

⁷⁴) Farben-Ztg. 17, 1709; Angew. Chem. 25, 2507.

⁷⁵) Farben-Ztg. 17, 1208; Angew. Chem. 25, 1147.

Paraffin hat N. Chercheffsky⁷⁶) Mitteilungen gemacht.

Farbreaktionen.

Hartwig und Schellbach⁷⁷) fanden, daß von einer größeren Anzahl von Olivenölen 70% keine, 30% eine schwache Bellierreaktion geben. Erdnußhaltige Olivenöle dagegen geben stets eine starke Reaktion. Nach Versuchen von Utz⁷⁸) ist die Bellierreaktion derjenigen von Welmans-Serger (1911) überlegen. Erstere ist bei verschiedenen Individuen einer Ölart von verschiedener Intensität und versagt bei ranzigen und gebleichten Ölen. Utz⁷⁹) hat auch Versuche darüber angestellt, wie die bekannten Farbreaktionen durch das Bleichen der Öle mit Lucidol (Benzoylsuperoxyd) beeinflußt werden. Einige werden ganz aufgehoben, andere treten erst später ein, oder die Intensität der Färbung wird verringert.

F. Knoorr⁸⁰) unterzog das Haselnußöl der Liebermann-Storcheschen und der Lipochromreaktion und erhielt in beiden Fällen eine lebhafte Grünfärbung. Er glaubt, durch diese Reaktion noch 1% Haselnußöl in anderen hellen Ölen nachweisen zu können. (? D. Ref.) Nach J. Suck⁸¹) geben destillierte Tranfettsäuren die Liebermann-Storchesche Reaktion.

Nichtfette.

E. Wörner⁸²) empfiehlt zur Wasserbestimmung in der Butter eine Butterwasserwage, ähnlich einer Briefwage. Die Entfernung des Wassers geschieht durch einfaches Erhitzen. Originell ist der Vorschlag von A. C. D. Rietvett⁸³), das Wasser in der Butter durch Erhitzen mit Calciumcarbid und Messen des entstandenen Acetylens zu bestimmen.

Über den Nachweis von Borsäure in der Butter (vgl. Farnsteiner, Lendrich usw. 1906, Ganvry 1910) hat G. Cornalba⁸⁴), über denjenigen von Benzoesäure (vgl. Halphen, Robin 1908) in Fetten, W. Fries⁸⁵), über den Nachweis von Schwefel bzw. Schwefelkohlenstoff in Ölen (vgl. Cussou 1909) haben E. Milliau⁸⁶) und F. Knoorr⁸⁷) gearbeitet.

G. Borchard⁸⁸) gibt eine Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in Fetten an. Alle Fette enthalten ihn, und zwar 0,01—0,05%, tierische Fette enthalten mehr als pflanzliche. Ferner stellte Borchard aus Fetten angebliche Chromogene in folgender Weise dar. Die Seifenlösung wurde durch überschüssiges Alkali ausgesalzen, das Filtrat mit Mineralsäure angesäuert und der Niederschlag mit Petroläther ausgezogen. Der so erhaltene Körper war braun, pechartig, sauer, löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und verdünnten Alkalien. Die Zusammensetzung war $C_{18}H_{28}O_4$. Stickstoff war qualitativ nachzuweisen. Mit Phenylhydrazin gibt der Körper stickstoffreiche Kondensate, in der Hitze neutralisiert er mehr Kali als in der Kälte. (Diese Beschreibung paßt ausgezeichnet auf die „Oxysäuren“ und auch in den Bessonschen „Harzstoffen“, welche sich schwer verestern lassen — s. unter: Andere Trennungsmethoden — hat man es ohne Zweifel mit Oxysäuren zu tun. D. Ref.)

Ranzigkeit, Fettoxydation, Firnischemie.

M. Winckel⁸⁹) bestreitet jede Mitwirkung von Fermenten beim Ranzigkeitsprozeß. Auch sterilisiertes Öl wird ranzig, wenn der Luftsauerstoff Zutritt hat,

⁷⁶) Chem. Zentralbl. I, 379; Angew. Chem. 25, 1033.

⁷⁷) Chem.-Ztg. 36, 1030.

⁷⁸) Chem. Revue 19, 128; Angew. Chem. 25, 1501.

⁷⁹) Chem. Revue 19, 70; Angew. Chem. 25, 790.

⁸⁰) Seifensiederzg. 39, 524; Angew. Chem. 25, 2234.

⁸¹) Seifensiederzg. 39, 932.

⁸²) Chem.-Ztg. 36, 1352.

⁸³) Chem. Zentralbl. I, 950.

⁸⁴) Chem. Zentralbl. II, 1697.

⁸⁵) Chem. Zentralbl. I, 96.

⁸⁶) Chem. Zentralbl. I, 447; Angew. Chem. 25, 1033.

⁸⁷) Seifensiederzg. 39, 496; Angew. Chem. 25, 2234.

⁸⁸) Chem. Zentralbl. II, 542.

⁸⁹) Chem.-Ztg. 36, 415.

die vermeintlichen Fermente sind Bakteriensekrete. Percier und Fouche⁹⁰⁾ glauben, daß zum Ranzigwerden der Butter gar keine Oxydation von Glyceriden nötig ist, sondern daß es in der Hauptsache auf dem Übergang des Milchzuckers in Milchsäure beruht.

J. S. Heppur⁹¹⁾ hat Hühnerfett mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt. Die Hehner- und Verseifungszahl steigen, letztere infolge Bildung von Fettsäuren, welche den schon vorhandenen homolog sind, aber weniger Kohlenstoff enthalten. Außerdem entstehen Aldehyde.

Liverseege und Elsdon⁹²⁾ haben die Methode Liverseege abgeändert, sie verwenden 10 g Bleiglätté, 0,7—0,9 g Öl und 5 ccm Äther. Die Gewichtszunahme wird im Exsiccator festgestellt, Leinöl ergab in 2 Tagen 15—18%, Leinölfirnis in 1 Tag 12—14%. L. P. Wilson⁹³⁾ mischt 0,2 g Öl mit 3 g Kieselgur, erhitzt im zugeschmolzenen Rohr 1 Stunde auf 100° und mißt die Druckabnahme bzw. das Volumen des beim Öffnen eindringenden Wassers. Auf Gewicht umgerechnet ergab Leinöl Sauerstoffzahlen von 17,2—21,2, Mohnöl 17,4, Baumwollsamenöl 11,1, Sesamöl 5,8, Olivenöl 0. W. Fahrion⁹⁴⁾ empfiehlt zur quantitativen Bestimmung der Trockenkraft die sog. „Bau-m-wollgarneuthode“. Das Garn wird mit dem Öl getränkt und die Gewichtszunahme festgestellt. Die erhaltenen Sauerstoffzahlen sind, wahrscheinlich infolge stärkerer Verflüchtigung, niedriger als beim Glastafelverfahren, beim Leinöl nur ca. 13. Zur Unterscheidung oxydierter und polymerisierter Öle empfiehlt Fahrion die Bestimmung der Oxsäuren, die polymerisierten Fettsäuren sind in Petroläther löslich.

W. Normann⁹⁵⁾ hat die bekannte Methode zur Bestimmung der Acetylzahl in der Weise abgeändert, daß er das überschüssige Essigsäureanhydrid nicht durch Waschen, sondern durch Verdunsten oder durch einen Strom indifferenten Gases beseitigt. So ist die Methode auch für hydrierte Fette geeignet; sie auf die Fettsäuren anzuwenden, wird nicht empfohlen. Den von Lewkowitz herührenden Einwand, daß die Acetylzahl nicht nur Hydroxylgruppen von Oxyfettsäuren, sondern auch alles mögliche andere anzeigen, will Normann nicht gelten lassen. Andererseits weisen aber Willstätter und Madinaveita⁹⁶⁾ nach, daß auch Tristearin bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid in Folge „Acetolyse“ Acetylzahlen gibt.

Leinöl und Surrogate. Ein internationales Komitee zur Wahrung der Interessen der europäischen Ölmüller hat bezüglich des Handels mit Leinsaat folgendes festgesetzt. Ölfreie Beimischungen werden als wertlos betrachtet, ölhaltige werden zum halben Wert berechnet. Der zulässige Gehalt an ölfreien Beimischungen beträgt 4%, nur was mehr ist, wird abgezogen. La Plata-Saat enthält neuerdings oft Hülsen, die als ölfrei angesehen werden. P. J. Sheppard⁹⁶⁾ erhielt aus Leinsaat, die 2½ Jahre gut verschlossen aufbewahrt worden war, ein ganz normales Öl. Die ölhaltigen Verunreinigungen beeinflussen die Farbe und die Jodzahl des Öls nur wenig, die grüne Farbe gewisser Öle führt von ölfreien Beimengungen her. Extrahierte Öle zeigen keine niedrigere Jodzahl als gepreßte. H. Lührig⁹⁷⁾ konstatierte, daß Leinsaat, die mit viel Lolchsaamen verunreinigt ist, ein Öl liefert, daß nach dem Genüß eigentlich Krankheiten verursacht. Nach C. Grimme⁹⁸⁾ wird neuerdings viel chinesische Leinsaat angeboten, und zwar gelbe und braune. Beide liefern ein gutes Öl — Jodzahl 194,2 bzw. 194,0 —, doch ist die erstere vorzuziehen, weil sie ölreicher, und die Preßkuchen stickstoffreicher sind.

Über die Kennzahlen reinen Leinöls ist viel gearbeitet worden. Die wichtigste ist naturgemäß die

Jodzahl. H. Wolff⁹⁹⁾ und Meister¹⁰⁰⁾ weisen wiederholt darauf hin, daß die Grenze 170 auch von reinen Leinölen zuweilen unterschritten werden kann. Ferner erscheint heute einwandfrei festgestellt, daß die baltischen Leinöle, welche bekanntlich die besten Firnisse liefern, auch die höchsten Jodzahlen zeigen. So fanden Niemann und Kayser¹⁰¹⁾ folgende Durchschnittswerte:

Öl aus nordrussischer Saat	190,1
“ ” südrussischer Saat	171,7
“ ” indischer Saat	183,8
“ ” argentinischer Saat	179,3

Dabei weist übrigens Meister darauf hin, daß nicht alle aus den nordrussischen Häfen ausgeführte Leinsaat aus den baltischen Provinzen stammt. Niemann und Kayser¹⁰²⁾ (vgl. a. unter: Physikalische Kennzahlen) geben auch Durchschnittswerte für den Brechungsindex (bei 15°) an und zwar

Nordrussische Saat	1,48679
Südrussische Saat	1,48467
Indische Saat	1,48531
Argentinische Saat	1,48487
Rumänische Saat	1,48480

Mit diesen Zahlen stehen diejenigen von Hold und Meyerheim¹⁰³⁾ nicht ganz im Einklang:

Nordrussische Saat	1,4821—1,4834
Indische Saat	1,4813
Argentinische Saat	1,4803—1,4807
Schlesische Saat	1,4817—1,4819

Niemann und Kayser glauben, daß der Brechungsindex direkt eine Funktion der Jodzahl, bzw. daß diese beiden Kennzahlen eine Funktion der vorhandenen Doppelbindungen sind. Hold und Meyerheim geben folgende Grenzzahlen an: Spez. Gew. D_4^{15} 0,9321—0,9344; spez. Zähigkeit 25,17—25,82; Brechungsindex (15°) 1,4803—1,4834; Jodzahl 169—192; Verseifungszahl 189—191. Den höchsten Jodzahlen entsprechend finden Eibner und Muggenthaler¹⁰⁴⁾ (vgl. a. unter: Un gesättigte Fettsäuren) für die baltischen Leinöle auch die höchsten Hexabromidzahlen, wie die folgenden Durchschnittswerte zeigen:

Baltische Saat (11 Proben)	57,96
Holländische Saat (5 Proben)	51,73
Argentinische Saat (10 Proben)	51,66
Indische Saat (7 Proben)	50,50

Kalt geschlagene Öle liefern einen um etwa 1,5 höheren Wert als warm gepreßte, wahrscheinlich, weil sie weniger feste Glyceride enthalten. Das Bleichen des Öls ist von geringem Einfluß. Firnisse geben Werte von 39,7 bis 46,6, Uviolöl 15,8, Standöle 0, Mohnöl und Holzöl 0, Perillaöl 64,12, Okumiöl 60,98, Rüböl 5,08—7,60, Sojabohnenöl 7,17. Über den Nachweis von flüchtigen Ölen: Terpentinöl, Kienöl, Harzspiritus, Petrolnaphtha, Benzol im Leinöl haben Holley und Ladd¹⁰⁵⁾ gearbeitet. Durch das Bleichen des Leinöls wird oft eine Verdickung und eine Erhöhung der Trockenkraft bewirkt, andererseits aber auch ein Verlust an Elastizität. Letzterer Überstand soll vermieden werden, wenn das Bleichen mit Luft, die über Chlorkalk gestrichen ist, vorgenommen wird¹⁰⁶⁾.

Die National Paint, Oil and Varnish Association¹⁰⁷⁾ gibt folgende Normalien für Holzöl an: D. 15,5 nicht unter 0,9395, Jodzahl (Hübl, 18 Stunden) nicht unter 160, Verseifungszahl nicht unter 190. Die Säurezahl soll niedrig sein. 112 g Öl, innerhalb 4 Minuten auf 282° erhitzt, soll bei letzterer Temperatur nach 7 Minuten

⁹⁰⁾ Chem. Zentralbl. II, 1389.

⁹¹⁾ Angew. Chem. 25, 1653.

⁹²⁾ Chem. Zentralbl. I, 1592; Angew. Chem. 25, 1747.

⁹³⁾ Chem. Zentralbl. II, 757.

⁹⁴⁾ Farben-Ztg. 17, 2691.

⁹⁵⁾ Chem. Revue 19, 205.

⁹⁶⁾ Chem. Zentralbl. I, 1405; Angew. Chem. 25, 1747.

⁹⁷⁾ Chem.-Ztg. 36, 335.

⁹⁸⁾ Chem. Revue 19, 180; Angew. Chem. 26, II, 78 (1913).

⁹⁹⁾ Farben-Ztg. 17, 859; Angew. Chem. 25, 1078.

¹⁰⁰⁾ Farben-Ztg. 17, 991; Angew. Chem. 25, 1078.

¹⁰¹⁾ Farben-Ztg. 17, 789, 944; Angew. Chem. 25, 1077.

¹⁰²⁾ Farben-Ztg. 17, 2165; Angew. Chem. 26, II, 78 (1913).

¹⁰³⁾ Chem.-Ztg. 36, 1076.

¹⁰⁴⁾ Farben-Ztg. 17, 2165.

¹⁰⁵⁾ Farben-Ztg. 17, 1654.

¹⁰⁶⁾ Farben-Ztg. 17, 2700.

¹⁰⁷⁾ Angew. Chem. 25, 2305.

erstarren. Das erstarrte Öl soll trocken, nicht klebrig sein und sich im heißen Zustand mit einem Messer schneiden lassen, ohne daran zu haften. Nach L. E. Wise¹⁰⁸⁾ ist hauptsächlich der hohe Brechungsindex des Holzöls, 1,5099—1,5186 bei 25°, zu seiner Prüfung geeignet, alle Verfälschungsmittel setzen ihn herab. Ein anderer¹⁰⁹⁾ empfiehlt die Bestimmung der Viscosität, welche durch Verfälschungsmittel ebenfalls vermindert wird. D. C. Mc Ilhiney¹¹⁰⁾ behandelt das Holzöl in Eisessiglösung mit Jod, wodurch es in Petroläther teilweise unlöslich wird. Die Menge des Unlöslichen soll Aufschluß über die Reinheit geben. W. Fahrion¹¹¹⁾ findet im Holzöl nicht 25, sondern nur einige 10% Ölsäure.

C. P. Fox¹¹²⁾ berichtet über Anbauversuche mit *Perilla sativa*, die in Ohio ausgeführt wurden. Die Ölausbeute war sogar etwas besser, als in der Literatur angegeben ist, aber der Futterwert der Kuchen ist zweifelhaft, und wegen des Fehlens sonstiger Nebenprodukte ist der Anbau weniger lohnend als der Flachsbaum. Dagegen sollen die Aussichten der *Sojabohnenkultur* in Südafrika sehr vielversprechend sein¹¹³⁾. Sonnenblumenöl wird auch in Deutschland (Harburg) hergestellt, aber in so geringer Menge, daß ein offizieller Markt nicht existiert¹¹⁴⁾. Aus einem Artikel von A. Gardner¹¹⁵⁾ über die selteneren trocknenden Öle ist zu entnehmen, daß Maisöl und Baumwollsamenöl sehr langsam trocknen und auch beim Blasen und mit Sikkativon keine brauchbaren Firnisse geben. M. Vuaflart¹¹⁶⁾ findet, daß das Nigeröl große Ähnlichkeit mit dem Mohnöl hat. Das Hedrichöl, dessen Samen auch in der Leinsaat vorkommen, hat nach C. L. Grimme¹¹⁷⁾ nur die Jodzahl 105.

M. Toc'h¹¹⁸⁾ gibt an, daß Wal-, Delphin- und Robbentran für Firniszwecke nicht geeignet seien, daß dagegen Menhadenträne mit 25% Leinöl und mit Kobaltsilikat dauerhafte Anstriche liefern. Dagegen findet Andés¹¹⁹⁾, daß die Trane für sich ganz unbrauchbar sind, daß das Leinöl auch von den besten Sorten nur Zusätze von 20—30% verträgt, und daß auch derartige Gemische noch mangelhafte Films liefern.

Nach E. Diedrichs¹²⁰⁾ sind die Samenöle der Heidel- und Preiselbeere stark trocknend, Jodzahl 167 bzw. 169. Holde und Meyerheim¹²¹⁾ haben das Öl der *Plukenetia conophora* (1909), einer in Kamerun wachsenden Liane, näher untersucht. Die Jodzahl ist sogar höher als beim Leinöl, nach Hüb-Wallier 195—200, nach Wijs 204. Demnach ist auch das Trockenvermögen stärker, dagegen ist die Viscosität geringer als beim Leinöl. Herbig-Haarahaus¹²²⁾ berichtet über das Mankettinöl aus Deutsch-Südwestafrika. Es ähnelt in seinem Trockenvermögen dem Bohnenöl, doch ist die Haut klebfreier und fester, auch läßt sich das Öl dick kochen, ohne seine Trockenkraft zu verlieren oder in der Farbe zu leiden. Angesichts der gesunkenen Kautschukpreise soll auch die technische Herstellung des Samenöls des Parakautschukbaums wieder in Aussicht genommen sein¹²³⁾. Es steht dem Leinöl nahe, enthält aber ein fettpaltendes Ferment und wird daher rasch sauer.

Firnisse, Sikkative.

Mit Recht betont H. Wolff¹²⁴⁾, daß es eine einfache,

auch durch Laien ausführbare, praktische Methode, einen Firnis auf Reinheit zu prüfen, nicht gibt und auch nicht geben kann. Derselbe¹²⁵⁾ schlägt einen einheitlichen Gang der Firnisanalyse vor. Die Bestimmung der Jodzahl und der Oxysäuren ist nur in speziellen Fällen von Nutzen, am wichtigsten ist die Trockenprobe, welche außer mit dem reinen Firnis auch mit Gemischen von Firnis und Farbkörpern ausgeführt werden sollte. Die Trockenzeit läßt sich abkürzen, wenn zeitweise auf 30—40° erhitzt, und bei dieser Temperatur der Film auf Nachkleben geprüft wird. Wolff akzeptiert die vom Ref. (1911) vorgeschlagene Methode der Harzbestimmung, möchte aber die seinige, weil rascher ausführbar, nicht ganz aufgeben. Eine Kombination beider gibt nach seiner Ansicht die besten Resultate. Zur Bestimmung geringer Benzinn Mengen empfiehlt er die Wasserdampfdestillation bei 110° mit Hilfe eines Glycerinbades. Auch M. Ragg¹²⁶⁾ macht einige Bemerkungen über die Harzbestimmung in Firnissen. Er empfiehlt, die Resinate nicht durch Salzsäure, sondern durch Eisessig zu zersetzen, und konstatiert, daß die Dammar- und Kopalsäuren zum größten Teil als Abietinsäure mitbestimmt werden.

In Nordamerika wurden folgende Bedingungen für einen guten Leinölfirnis aufgestellt¹²⁷⁾. Absolut reines Leinöl muß mit Bleioxyd und Manganoxyd auf über 350° (176,6° C) erhitzt und durch Absitzenlassen oder eine andere geeignete Behandlung geklärt werden sein. Der Firnis darf nicht mehr als 1,5% Unverseifbares und muß mindestens 0,20% Bleioxyd und 0,04% Manganoxyd enthalten, die Jodzahl darf nicht unter 170 und das spez. Gew. (15,5°) nicht unter 0,938 liegen. Im Wasserstoffstrom auf 100° erhitzt, darf der Firnis keinen merklichen Verlust erleiden, und auf einer senkrecht stehenden Glasplatte muß er bei 21° in 12 Stunden trocknen. Diese Vorschrift, welche auf die modernen Sikkative und auf die geblasenen Firnisse keine Rücksicht nimmt, ist entschieden zu rigoros. Die Jodzahl kann schon beim bloßen Erhitzen unter 170 sinken, Niegemann und Kayserschlagen 160 als untere Grenze vor, während Wolff betont, daß sich hier eine untere Grenze überhaupt nicht festsetzen lasse.

C. v. Kreymbig¹²⁸⁾ behauptet, daß ein gewöhnlicher Firnis anstrich Eisen nicht vor dem Rosten schützt, und zwar deshalb, weil er freies Glycerin oder infolge Einwirkung des Glycerins auf die Sikkative Glycerinate enthalte. Infolgedessen sei er hygroskopisch, außerdem sei das Glycerin leicht oxydierbar, diese Oxydation liefere Kohlensäure, und diese begünstige das Rosten. Er empfiehlt Kalkseifeinfirnis, erhalten durch Erhitzen eines gewöhnlichen Firnisses mit ölsaurem Kalk. Dieses Salz soll dem Firnis eine Reihe hervorragender Eigenschaften verleihen. Er trocknet sehr rasch, gibt einen gleichzeitig sehr elastischen und sehr widerstandsfähigen, an Kopallack erinnernden Aufstrich und verhindert vor allen Dingen das Rosten des Eisens vollständig, weil die Kohlensäure der Luft durch den Kalk neutralisiert wird, und die freiwerdende Ölsäure Eisen nicht angreift. v. Kreymbig sucht seine Behauptungen durch praktische und auch durch wissenschaftliche Versuche zu stützen. Von den letzteren fallen die Trockenversuche dadurch auf, daß sie Sauerstoffzahlen bis zu 32,5 ergaben. Mit Recht bemängelt P. Mühl¹²⁹⁾ diese hohen Zahlen und betont, daß der Glyceringehalt der Firnisse minimal ist und unmöglich in einem solchen Grade schädlich sein kann. Außerdem werden kalkhaltige Aufstriche an feuchter Luft weiß.

L. Rosenthal¹³⁰⁾ hat eine Reihe von Versuchen mit Perillaöl firnissen angestellt. Die gebräuchlichen Sikkative lösen sich bei 150° leicht in dem Öl auf, die Firnisse sind hell und trocknen rascher und mit höherer Sauerstoffzahl als die analogen Leinölfirnisse. Aber sie trocknen ungleichmäßig, mit Flecken und Streifen. Dieser Übelstand zeigt sich bei den Bleifirnissen mehr als bei den Man-

¹⁰⁸⁾ Chem. Zentralbl. II, 1947.

¹⁰⁹⁾ Farben-Ztg. 17, 1712; Angew. Chem. 25, 1119.
¹¹⁰⁾ Chem. Zentralbl. II, 1947.
¹¹¹⁾ Farben-Ztg. 17, 2530.
¹¹²⁾ Chem. Zentralbl. I, 2039.
¹¹³⁾ Angew. Chem. 25, 2234.
¹¹⁴⁾ Farben-Ztg. 17, 2653.
¹¹⁵⁾ Chem.-Ztg. 36, 1220.
¹¹⁶⁾ Chem.-Ztg. Rep. 36, 18.
¹¹⁷⁾ Chem. Revue 19, 102.

¹¹⁸⁾ Chem. Zentralbl. I, 692; Angew. Chem. 25, 1080.
¹¹⁹⁾ Farben-Ztg. 18, 139.
¹²⁰⁾ Chem. Revue 19, 304; Angew. Chem. 26, II, 10 (1913).
¹²¹⁾ Chem.-Ztg. 36, 1075.
¹²²⁾ Chem. Revue 19, 58.
¹²³⁾ Seifensiederzg. 39, 300, 367.
¹²⁴⁾ Farben-Ztg. 17, 1112.

¹²⁵⁾ Farben-Ztg. 17, 847; Angew. Chem. 25, 1079.

¹²⁶⁾ Farben-Ztg. 18, 296.
¹²⁷⁾ Farben-Ztg. 17, 897.
¹²⁸⁾ Farben-Ztg. 17, 1766.
¹²⁹⁾ Farben-Ztg. 17, 1767.
¹³⁰⁾ Farben-Ztg. 17, 739, 898; Angew. Chem. 25, 1079.

ganfirnissen, bei gefällten Sikkativen mehr als bei geschmolzenen. Beim Stehen trüben sich die Firnisse, wahrscheinlich infolge Abscheidung von perillaölsauren Salzen. Hierfür spricht, daß tatsächlich perillaölsaurer Mangan wenig, und das Bleisalz noch weniger löslich im Perillaöl ist. Gute und gleichmäßig trocknende Firnisse erhält man aus nicht erhitzen Öl und Kobaltsikkativ oder aus einem Gemisch von 70 Teilen Perillaöl und 30 Teilen Leinöl. Auch für S o j a b o h n e n ö l sind nach M. T o c h¹³¹⁾ Kobaltsikkative am zweckmäßigsten. Die Firnisse geben einen sehr elastischen Film und eignen sich besonders für Druckfarben, Ölzeug, künstlichen Kautschuk, wasserdichte Gewebe.

H. W o l f f¹³²⁾ untersuchte eine Anzahl von F i r n i s t r ü b u n g e n, teilweise krystallinischer, teilweise amorpher Natur. Es handelte sich zumeist um harzsaure Salze von Pb, Mn, Zn, Mg, Al, Ca, auch Oxyabietinsäuren wurde gefunden.

Über die neuerdings beliebten K o b a l t s i k k a t i v e wurde ziemlich viel publiziert. W. F l a t t¹³³⁾ meint, sie wirken auf Leinöl bleichend, weiße Anstriche werden aber trotzdem mit der Zeit gelblich. Nur bei Anwendung von Maisöl bleiben die Anstriche rein weiß, doch ist in diesem Falle ziemlich viel Sikkativ erforderlich. Von anderer Seite wird die bleichende Wirkung bestritten, das ursprünglich rötliche Sikkativ werde unter dem Einfluß des Leinöls grün und verdecke dessen Farbe. Zuviel Kobaltsikkativ macht die Anstriche runzelig¹³⁴⁾. O. P. K r a u s s¹³⁵⁾ behauptet, daß ein Kobaltsikkativ, um wirksam zu sein, dreiwertiges Kobalt enthalten müsse. Zweiwertiges soll durch Oxydationsmittel oder Durchleiten von Luft in dreiwertiges übergeführt werden. M. B o t t l e r¹³⁶⁾ bespricht die neueren Sikkative und ihre Anwendung. Den Kobaltsikkativen wird außer großer Trockenkraft und Klebfreiheit der Firnisse auch eine bleichende Wirkung zugeschrieben (s. o.). Die perillaölsauren Salze sollen besonders für rasch trocknende Buchdruckfirnisse geeignet sein. Den Tungaten wird als Vorzug nachgesagt, daß die betreffenden Firnisse auch bei feuchter Witterung rasch trocknen, doch ist dies nicht erwiesen. Es sollen heute auch vollkommen neutrale Sikkative im Handel sein, welche weder überschüssige Säure, noch überschüssige Base enthalten. Firnisse, welche Satz abscheiden, sollen durch Stehen in offenen Gefäßen geklärt werden. Zink- und Tonerdesalze sind zwar keine eigentlichen Sikkative, werden aber trotzdem vielfach verwendet, erstere für farblose flüssige Sikkative, letztere für matte Lacke. Unter 4 Stunden Trockenzeit wurde noch bei keinem Firnis beobachtet. C. v. K r e y b i g¹³⁷⁾ vermutet auch in den geschmolzenen Sikkativen schädliche Glycerinate und zieht daher die gefällten vor.

Ein lebhafter Streit entspann sich darüber, ob B l e i g l ä t t e, bei gewöhnlicher Temperatur einem Farbstoff beigemischt, als Sikkativ zu betrachten sei¹³⁸⁾. Da es zunächst in Lösung gehen muß, ehe es wirken kann, so wird man P. M ü h l e¹³⁹⁾ recht geben müssen, wenn er meint, daß die Bleiglättewar an sich kein Sikkativ sei, aber leicht zur Bildung eines solchen führen könne.

Von Frankreich aus wurde G i p s mit ganz wenig Zinkoxyd und Manganoxyd als Sikkativ in den Handel gebracht. Nach J. F. S a c h e r¹⁴⁰⁾ kann er tatsächlich das Trocknen von Farben beschleunigen, und zwar besonders der vorsichtig entwässerte mit 1 Molekül Wasser. Er wirkt aber nur in großer Menge und bringt auch Nachteile, z. B. mangelnde Deckkraft, so daß er nicht als ein richtiges Sikkativ angesprochen werden kann. M e i s t e r¹⁴¹⁾ meint, daß Gips die Wirkung richtiger Sikkative durch deren feine Verteilung erhöhen könne und außerdem Wasser binden, das immer in

geringer Menge vorhanden ist. M. R a g g¹⁴²⁾ spricht dem Gips jede Wirkung ab.

J. L a r g u i e r d e s B a n c e l s¹⁴³⁾ fand, daß Resinate, z. B. harzsaures Zink oder Magnesium, in Terpentinöl gelöst und in dünner Schicht dem Licht der Sonne oder einer Quecksilberlampe ausgesetzt, in Benzol, Toluol, Xylol unlöslich, dagegen in Methyl- und Äthylalkohol löslich werden. (Die Ursache dürfte eine Autoxydation sein, daß diese durch das Quecksilberlicht stark beschleunigt wird, hat G e n t h e schon 1906 gezeigt. D. Ref.)

Daß in demselben Maße, in dem die Leinölpreise steigen und fallen, Firnissurrogate erscheinen und wieder verschwinden, ist verständlich, ebenso daß ihre Verwendung unter Umständen große Mißstände nach sich zieht. Z. B. wurden folgende Mischungen gehandelt¹⁴⁴⁾: I. 35% Harz + harzsaures Mangan, 58% Schwerbenzin, 7% fettes Öl. II. 18% Harz + harzsaures Mangan, 52% Mineralöl, 30% fettes Öl. Mit I. wurde ein Neubau innen gestrichen, worauf sämtliche Mieter den Einzug verweigerten. Nach F. D a u m¹⁴⁵⁾ kann eine Lösung von 50 kg harzsaurem Bleimangan in 10 kg Vaseline und 100 kg Petroleum richtigen Firnissen zur Verbilligung zugesetzt und auch, wo es nicht auf rasches Trocknen ankommt, für sich allein als Anstrich verwendet werden. E. W. E n n e q u i s t¹⁴⁶⁾ löst den Destillationsrückstand des Rohpetroleums (bei 400°) in demselben Volumen eines Lösungsmittels, das zwischen 70 und 150° siedet (Benzol, Benzin usw.). Beim Abkühlen dieser Lösung scheidet sich ein grüner, als Farbstoff verwendbarer Niederschlag aus, die überstehende Flüssigkeit ist ein helles Öl, das durch Sikkative in 24 Stunden zum Trocknen gebracht werden kann. Die Anstriche sollen sogar luft-, wasser-, säure- und alkalibeständig sein.

Ö l f a r b e n. H. A. G a r d n e r¹⁴⁷⁾ studierte die E i n w i r k u n g v o n F a r b k ö r p e r n a u f L e i n ö l bei Luftabschluß. In allen Fällen stieg die Säurezahl und sank die Jodzahl, am stärksten bei Mennige, viel weniger bei Zinkweiß und Bleiweiß. G a r d n e r schließt auf eine physikalische Einwirkung, die sich später zu einer „chemischen entwickelt“, und kommt zu dem Resultat, daß man eigentlich dem Farbträger, dem Öl, mehr Beachtung schenken sollte als dem eigentlichen Farbkörper. Auch N. H e a t o n¹⁴⁸⁾ ist der Ansicht, daß das Bindemittel auf die Haltbarkeit der Anstriche von größtem Einfluß ist. Leinöl ist aus dem Grunde kein ideales Bindemittel, weil das Linoxyn noch weiter oxydierbar ist, und weil diese weitere Oxydation eine Abnahme der Härte und der Elastizität des Anstrichs mit sich bringt. Auch die Sikkative beeinträchtigen die Haltbarkeit der Anstriche, weil die letzteren um so dauerhafter sind, je langsamer sie trocknen. Die Feuchtigkeit der Luft wirkt insofern ungünstig, als sie eine Spaltung von Glyceriden herbeiführen kann und das Wachstum von Mikroorganismen begünstigt. Die Firnishaut ist durchlässig. Die zu bestreichenden Flächen müssen ganz trocken und chemisch indifferent sein. Kalk wirkt verseifend auf den Firnis, Zement weniger. Ein dünner Lacküberzug schützt die Anstriche beträchtlich, auch ein Gehalt von Kupferresinat wirkt günstig. Im übrigen ist die Haltbarkeitsfrage noch nicht genügend geklärt. M. R a g g¹⁴⁹⁾ hat interessante Versuche über die Haltbarkeit von Öl-farbenanstrichen: Zinkweiß, Bleiweiß, Lithopone angestellt, indem er dieselben längere Zeit der Luft aussetzte und dann analysierte. Dabei konstatierte er, daß sich das „Organische“ durch keinerlei Lösungsmittel dem Anstrich entziehen läßt. Er wählt daher folgenden Analysengang:

I. Extrahieren mit Xylol, unzersetztes Leinöl und normale Linolate gehen in Lösung, letztere werden aus dem Metallgehalt des Verdunstungsrückstandes berechnet.

II. Zersetzen des Rückstandes mit Eisessig, Zinkoxyd

¹³¹⁾ Chem. Zentralbl. II, 770.

¹³²⁾ Farben-Ztg. 17, 2740.

¹³³⁾ Farben-Ztg. 17, 1047; Angew. Chem. 25, 1079.

¹³⁴⁾ Farben-Ztg. 17, 1765.

¹³⁵⁾ Chem.-Ztg. 36, 1221.

¹³⁶⁾ Chem. Revue 19, 265.

¹³⁷⁾ Farben-Ztg. 17, 1767.

¹³⁸⁾ Farben-Ztg. 17, 1501, 1562, 1721.

¹³⁹⁾ Farben-Ztg. 17, 1602.

¹⁴⁰⁾ Farben-Ztg. 17, 1825; Angew. Chem. 25, 2507.

¹⁴¹⁾ Farben-Ztg. 17, 2273; Angew. Chem. 26, II, 78 (1913).

¹⁴²⁾ Farben-Ztg. 18, 234.

¹⁴³⁾ Chem. Zentralbl. II, 1317.

¹⁴⁴⁾ Seifensiederzg. 39, 958.

¹⁴⁵⁾ Seifensiederzg. 39, 9; Angew. Chem. 25, 1078.

¹⁴⁶⁾ Farben-Ztg. 18, 708.

¹⁴⁷⁾ Farben-Ztg. 18, 472, 708; Angew. Chem. 25, 1078; 26, II, 78 (1913).

¹⁴⁸⁾ Chem.-Ztg. 36, 922.

¹⁴⁹⁾ Farben-Ztg. 18, 578.

und Bleiweiß werden gelöst, basische Seifen aufgeschlossen, Schwefelzink und Baryumsulfat bleiben ungelöst.

III. Verdünnen mit Wasser und Waschen, die löslichen anorganischen Metallverbindungen werden entfernt, ebenso das Metall, das als basisch fettsaures Salz zugegen war, im Rückstand bleiben das Linoxyn und die freien Fettsäuren der basischen Salze.

IV. Lösen in Alkohol-Petroläther, Titrieren mit Normallauge, die Fettsäuren gehen als Seifen in Lösung, das Linoxyn bleibt ungelöst.

Ref. würde es für angezeigt halten, noch die folgende Operation anzufügen: Der gesamte Anstrich wird direkt mit alkoholischer Lauge behandelt, alles Organische geht in Seife über. Der Alkohol wird verdunstet und der Rückstand mit Salzsäure zersetzt. Das Ungelöste wird zuerst mit Petroleum, dann mit Äther, dann mit Alkohol behandelt. Aus dem quantitativen Verhältnis dieser drei Fraktionen und ihren Jodzahlen läßt sich ein Schluß auf den Grad der Oxydation des Leinöls ziehen. Auffallen muß schließlich noch, daß Ragg zu seinen Berechnungen die alte Schülersche Leinölsäureformel $C_{18}H_{32}O_2$ benutzt. Im übrigen kommt er auf Grund seiner Analysen zu dem Resultat, daß die Bleiweißanstriche einen größeren Gehalt an basischen Seifen aufweisen als die Zinkweißanstriche, während die Lithoponanstriche überhaupt keine Seifen, dagegen viel Öl und Linoxyn und außerdem lösliche Sulfate — wahrscheinlich $ZnSO_4$ aus ZnS — enthalten. W. D. Bancroft¹⁵⁰⁾ machte Studien über die Haltbarkeit von Ölgemälden. Er fand, daß die meisten Farben sich an der Luft ändern, zumeist durch Oxydation, gewisse Verunreinigungen des Öls sollen auch Farbstoffe reduzieren können. Ein Lacküberzug wirkt sehr günstig, indem er Luft, Feuchtigkeit und die ultravioletten Strahlen des Lichtes abhält. L. E. Andes¹⁵¹⁾ hat das Verhalten von Anstrichen gegen Wasser untersucht. Reiner Leinölfirnis, auf Glas oder Eisen gestrichen, getrocknet und unter Wasser gebracht, erweicht, zieht Blasen und läßt sich mit geringer Nachhilfe abziehen. Dagegen bleiben Ölfarbenanstriche nach dreitägigem Trocknen im Ofen bei 90°, unter Wasser ganz unverändert. Auch Anstriche, welche Harzlösung als Bindemittel enthalten, sind wasserbeständig. Die Frage, ob Anstriche rostfördernd wirken können, wird von E. Liebreich¹⁵²⁾ bejaht, als Grund nimmt er Lokalströme an, welche vom Eisen zur Farbe gehen, als Elektrolyt soll Wasser dienen, welches die Farben mechanisch gebunden enthalten, und welches außerdem auch beim Trockenprozeß des Leinöls entsteht. Er hält zwei Mittel zur Verhinderung des Rostens für aussichtsvoll, nämlich den Zusatz von Chromsalzen zum Anstrich, welche das Eisen passivieren sollen, und ferner den Zusatz von solchen Substanzen, welche bei Zutritt von Wasser Alkali abspalten. Liebreich und Spitzer¹⁵³⁾ suchten vorstehendes durch praktische Versuche zu erhärten. Sie bestreichen polierte Eisenplatten mit normalen Firnisanstrichen und außerdem mit einer Spezialfarbe mit alkalischen Zusätzen und ließen alsdann 4 Tage lang Wasserdampf auf die Anstriche einwirken. Nur die Spezialfarbe erwies sich als haltbar. Dies kommt aber, wie P. Hörmann¹⁵⁴⁾ betont, daher, daß sie überhaupt keinen Leinölfirnis enthält, sondern eine Lackfarbe ist. Brauchbare Rostschutzanstriche gibt es schon lange, und ein Anstrich, der mit Wasser Alkali abspaltet, muß schließlich unwirksam werden. P. Jäger¹⁵⁵⁾ hat alle theoretischen und praktischen Ansichten über den Rostschutz zusammengestellt. Alle kommen darin überein, daß der Anstrich wasserundurchlässig sein muß. Dies soll durch zwei verschiedene, sich gegenseitig ergänzende Anstrichmittel erreicht werden. Die dünnflüssige Grundierung hinterläßt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine dünne, unporöse Schicht, welche aber für sich allein als Rostschutz nicht genügt. Auf sie kommt vielmehr ein normaler Anstrich mit Rostschutzfarbe und auf diesen nochmals die Grundierung.

¹⁵⁰⁾ Chem. Zentralbl. II, 1763; Angew. Chem. 25, 2458.

¹⁵¹⁾ Chem. Revue 19, 245; Angew. Chem. 26, II, 80 (1913).

¹⁵²⁾ Chem.-Ztg. 36, 1077.

¹⁵³⁾ Farben-Ztg. 17, 2374; Angew. Chem. 25, 1710.

¹⁵⁴⁾ Farben-Ztg. 17, 2375.

¹⁵⁵⁾ Farben-Ztg. 17, 2692.

Letztere wird nach patentiertem Verfahren hergestellt und ist je nach den Umständen verschieden.

Friend und Davis¹⁵⁶⁾ behaupten, daß das Leinöl schon eine elastische Haut bilde, wenn es erst die Hälfte des gesamten Sauerstoffs aufgenommen habe. Bei mehrfachen Anstrichen sollen daher längere Zwischenpausen gemacht werden, weil sonst die untere Schicht weiteren Sauerstoff aufnehme, und die obere zerstört werden könne. (Diese Behauptung steht in einem unlösbaren Widerspruch mit den experimentellen Resultaten Wegers, laut welchen beim Leinöl Trockensein und Gewichtsmaximum im allgemeinen zusammenfallen. D. Ref.)

Nach E. Täuber¹⁵⁷⁾ ist die Unterlagerung für die Oberschichten um so ungefährlicher, je dünner und trockener sie ist. Leinöl ist weniger gefährlich als Mohnöl. Mischfarben von ähnlicher Zusammensetzung können unbedenklich übereinander gelegt werden, auch ehe sie vollkommen trocken sind. L. Rosenthal¹⁵⁸⁾ hat Bleiweiß und Lithopone anstatt mit Leinöl mit Perillaöl angerieben (vgl. a. unter Firnisse). Die Anstriche sind wasserbeständiger als Leinölanstriche und gilben weniger nach, doch zeigen sie Neigung zur Fleckenbildung.

J. F. Sacher¹⁵⁹⁾ will Ölfarben durch ein Gemisch von Chloroform und Alkohol entölen, wozu M. Ragg¹⁶⁰⁾ bemerkt, daß eingetrocknetes Leinöl auch in obigem Lösungsmittel unlöslich ist. Über die Bleibestimmung in Ölfarben haben sich Utz¹⁶¹⁾, E. Stock¹⁶²⁾ und J. F. Sacher¹⁶³⁾ geäußert.

Lacke. Die Umwälzungen in der Lackindustrie haben eine neue Definition von „Lack“ notwendig gemacht, welche folgendermaßen gefaßt wurde¹⁶⁴⁾: Auflösungen von mehr als 5% Harzen in Terpentinöl, Mineralöl, Harzöl, Ölfirnis, Aceton, Alkalien oder anderen Lösungsmitteln, auch Auflösungen von stark eingedickten, trocknenden Ölen, wie Standöl aus Leinöl oder chinesischem Holzöl, in flüchtigen Lösungsmitteln, auch mit Farbstoffen versetzt.

An Stelle von Äthylalkohol wird heute vielfach Amylalkohol verwendet¹⁶⁵⁾, sein höherer Siedepunkt (132°) bringt den Vorteil der langsamen Verdunstung, wodurch ein Beschlagen und mattes Auftrocknen der Lacke vermieden wird. Als Lösungsmittel für Acetylcellulose (Zaponlack) empfiehlt L. Clement¹⁶⁶⁾ die Chlorderivate des Äthans, W. F. Doerflinger¹⁶⁷⁾ Diacetonalcohol vom Siedep. 103°.

Bochard und Gillett¹⁶⁸⁾ analysierten einen Öllack nach der Vorschrift von Mc Ilhiney und kamen nur auf 90,5%.

H. Wolff¹⁶⁹⁾ suchte nach den Ursachen des Eindickens von Lacken und Farben. Manchmal handelt es sich um die Bildung von Salzen, z. B. Zinkresinat, das aber unter Umständen auch in Lösung oder feiner Suspension bleiben kann. In anderen Fällen tritt in der kolloidalen Lösung, welche ein Lack darstellt, ein Ausflocken oder Erstarren (Gelbildung) ein. Letzteres ist völlig unabhängig von der Temperatur.

Als neue Rohmaterialien für Lacke empfehlen K. Winkler¹⁷⁰⁾ Kondensationsprodukte von Fetten und Ölen mit Phenol und Phosphor, Chr. Knüppel¹⁷¹⁾ harzartige Derivate des Cumarons und Indens, J. Lif-

¹⁵⁶⁾ Chem.-Ztg. 36, 915.

¹⁵⁷⁾ Farben-Ztg. 17, 1888.

¹⁵⁸⁾ Farben-Ztg. 17, 740.

¹⁵⁹⁾ Farben-Ztg. 17, 1999.

¹⁶⁰⁾ Farben-Ztg. 17, 2055.

¹⁶¹⁾ Farben-Ztg. 18, 18.

¹⁶²⁾ Farben-Ztg. 18, 242.

¹⁶³⁾ Farben-Ztg. 18, 295.

¹⁶⁴⁾ Farben-Ztg. 18, 461.

¹⁶⁵⁾ Farben-Ztg. 18, 597.

¹⁶⁶⁾ Angew. Chem. 25, 44.

¹⁶⁷⁾ D. R. P. 246 967; Angew. Chem. 25, 1550.

¹⁶⁸⁾ Chem. Revue 19, 306.

¹⁶⁹⁾ Farben-Ztg. 18, 410.

¹⁷⁰⁾ D. R. P. 252 139; Angew. Chem. 25, 2508.

¹⁷¹⁾ D. R. P. 253 437; Angew. Chem. 25, 2506.

schütz¹⁷²⁾ Oxydationsprodukte der unverseifbaren Anteile des Wollfetts.

Dicköl, Standöl. Nach dem Vorschlag des Verbandes deutscher Lackfabrikanten¹⁷³⁾ ist Standöl zu definieren als ein durch Kochen bei hoher Temperatur oder durch Durchleiten eines Luftstroms verdicktes, sirupartiges Leinöl oder Holzöl. Zur Wertbestimmung soll die Viscosität bei 50° bestimmt werden. (Es wäre besser gewesen, die geblasenen und die lediglich gekochten, d. h. die oxydierten und die polymerisierten Öle auseinander zu halten. D. Ref.) C. P. van Hoeck¹⁷⁴⁾ meint, das Standöl sei um 1830 in Holland erfunden worden. Zu seiner Herstellung wird ein mageres Leinöl 8—10 Stunden auf 320° erhitzt, Blasen ist nicht zu empfehlen. Standöl gibt Anstrichen Glanz und Härte, es muß aber gut abgelagert sein, sonst können die Anstriche einen Hauch oder Runzeln zeigen. Nach Meister¹⁷⁵⁾ sollte man bei amerikanischen und indischen Ölen bis 310, bei baltischen nicht über 300° gehen, sehr zu empfehlen ist das indirekte Kochen mit überhitztem Wasserdampf. Wenn gleichzeitig Luft eingeleitet wird, sollte man 240° nicht überschreiten, weil sonst das Produkt dunkler und weniger zügig wird. Auch Schuck¹⁷⁶⁾ hält die nur gekochten Öle für besser, besonders für Lackzwecke, als die geblasenen. Die letzteren sind nicht so klar, verstreichen sich schwerer, trocknen langsamer und kleben nach. Im übrigen kennt man das Standöl in Rußland wenigstens seit 200 Jahren. Auch A. J. Schuck¹⁷⁷⁾ spricht sich gegen das Blasen der Dicköle aus. Ein Rührwerk ist beim Kochen unnötig, die Temperaturdifferenz unten und oben im Kessel beträgt nur 2—5°. Angezündet wird das Öl heute nicht mehr. Hat man kein abgelagertes Leinöl, so erhitzt man frisches rasch auf 240—260° und schöpft das entstandene Gerinnel oben ab. In verschiedenen Fabriken soll das Dickkochen im Vakuum eingeführt sein¹⁷⁸⁾, es liefert sehr helle Produkte, aber die Einrichtung ist zu kostspielig. Zur Herstellung des sog. „Emailleöls“¹⁷⁹⁾ wird das Leinöl zuerst mit Schwefelsäure gebleicht und dann in einer Kohlensäureatmosphäre eingedickt. Billiger ist das Kochen in einem Kessel mit Kupferböden und Aluminiumrumpf, mit einem Rührwerk, dessen einer Flügel 5—10 cm ins Öl taucht. Bei langsamem Rühren ziehen die flüchtigen Zersetzungprodukte unter starker Rauchentwicklung ab.

Daß beim Dickkochen des Leinöls dessen Säurezahl sinkt, wurde wiederholt festgestellt. Die Ansicht von C. v. Kreycberg¹⁸⁰⁾, daß die Ursache eine pyrogene Zersetzung von Fettsäuren sei, hat wenig für sich. P. Mühlle¹⁸¹⁾ hält die Bildung von Estern oder Lactonen für wahrscheinlich und bemerkt nebenbei, daß das Dicköl in Deutschland schon im Mittelalter bekannt war. Nach H. Wolff¹⁸²⁾ nimmt die Säurezahl des Leinöls bis 150° zu und erst dann wieder ab, Sikkative beschleunigen die Zunahme. Die freie Leinolsäure erhöht beim Erhitzen auf 225° ihre Esterzahl, Pb beschleunigt diesen Prozeß, Ca nicht.

Beim Dickkochen des Holzöls muß man bekanntlich sehr vorsichtig sein, um ein plötzliches Gerinnen zu vermeiden. Durch Zusatz von 15% Naphtensäure soll sich diese Gefahr beseitigen lassen¹⁸³⁾. Das Gerinnen ist ein Polymerisationsprozeß, der aber in der Literatur häufig mit demjenigen Prozeß verwechselt wurde, welcher bei der Belichtung des Holzöls eintritt und ebenfalls zu einem Festwerden führt. Das Produkt ist aber krystallinisch und in Fettlösungsmitteln noch löslich, und seine Bildung beruht auf einer molekularen Umlagerung. W. Fährion¹⁸⁴⁾ hat diese Verhältnisse klargelegt.

¹⁷²⁾ D. R. P. 253 965; Angew. Chem. 26, II, 79 (1913).

¹⁷³⁾ Farben-Ztg. 17, 1820.

¹⁷⁴⁾ Farben-Ztg. 17, 1880, 2010; Angew. Chem. 25, 2507.

¹⁷⁵⁾ Farben-Ztg. 17, 2056.

¹⁷⁶⁾ Farben-Ztg. 17, 2381.

¹⁷⁷⁾ Farben-Ztg. 17, 2332, 2380.

¹⁷⁸⁾ Farben-Ztg. 17, 2285.

¹⁷⁹⁾ Farben-Ztg. 17, 2489.

¹⁸⁰⁾ Farben-Ztg. 17, 1766.

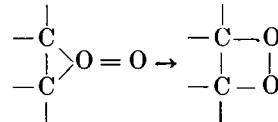
¹⁸¹⁾ Farben-Ztg. 17, 1768.

¹⁸²⁾ Farben-Ztg. 17, 1884.

¹⁸³⁾ D. R. P. 253 845; Angew. Chem. 26, II, 79 (1913).

¹⁸⁴⁾ Farben-Ztg. 17, 2691.

Trockenprozeß. Olsen und Rattner¹⁸⁵⁾ verteilten Leinöl auf Glaswolle und leiteten gereinigte Luft durch. Nach 74 Tagen hatte es 1,87% C und 14,73% H verloren und 37,80% O absorbiert. (? D. Ref.) A. H. Sabin¹⁸⁶⁾ fand in einem 8 Monate alten eingetrockneten Leinöl mit dem spez. Gew. 1,098 nur noch eine Gewichtszunahme von 2%, es muß also eine Volumverminderung und Schrumpfung stattgefunden haben. (Das ist schon lange bekannt. D. Ref.) E. Orlhoff¹⁸⁷⁾ hat seine Studien über den Trockenprozeß fortgesetzt. Er findet im Gegensatz zu Weger, daß das Trockensein mit der maximalen Sauerstoffzahl nicht zusammenfällt, sondern schon bei ca. 12% Gewichtszunahme eintritt, dann geht letztere noch weiter bis zu 15—16%. Die Ansichten Fokins (1907, 1908) sind nicht richtig. Die Sauerstoffzahl der Firnisse ist annähernd dieselbe wie beim Leinöl, die Dicke der Schicht spielt hier eine größere Rolle. Der Trockenprozeß setzt sich aus einem physikalischen und einem chemischen Vorgang zusammen, der erstere besteht in einer Diffusion des Luftsauerstoffs in das Öl hinein, der zweite in einer Anlagerung des Sauerstoffs an die Doppelbindungen. Für beide Prozesse werden mathematische Formeln aufgestellt. (Das dürfte etwas verfrüht sein. D. Ref.) Friend und Davison¹⁸⁸⁾ (s. a. unter Ölfarben) glauben sogar, daß das Trockensein schon bei der halben Gewichtszunahme (also bei 8—9%) eintritt. Beim Beginn des Trockenprozesses werde Wasser aufgenommen, somit sei das Trocknen eigentlich ein Feuchtwerden. (? D. Ref.) In sehr trockener Luft trockne das Leinöl langsam, in absolut trockener wahrscheinlich gar nicht, bei Firnisen scheine allerdings der Feuchtigkeitsgehalt der Luft ohne Einfluß zu sein. (Lippert hat ganz andere Resultate erhalten. D. Ref.) Auch Engler¹⁸⁹⁾ hat sich jetzt der Ansicht von Staudinger (1911) angeschlossen, daß bei der primären Autoxydation das Sauerstoffmolekül sich asymmetrisch an die Doppelbindung anlager. Die primären Peroxyde sind sehr labil, sie geben das aktive Sauerstoffatom leicht ab oder lagern sich zu symmetrischen Moloxiden um.



Man muß also drei Arten von Sauerstoffbindung unterscheiden, die gemäß der Ostwaldschen Stufenregel unter Energieverlust ineinander übergehen.



(Letzteres ist von hoher Wichtigkeit für die Theorie der Sikkativwirkung. D. Ref.)

W. Fährion¹⁹⁰⁾ hat Versuche über den Trockenprozeß des Holzöls angestellt. Die Behauptung, daß es „von innen heraus“ trockne, ist eine Fabel. Es trocknet an sich rascher als das Leinöl, diese Tatsache tritt aber nur bei höherer Temperatur in die Erscheinung, weil bei gewöhnlicher Temperatur seine hohe Viscosität der Sauerstoffaufnahme hindernd im Wege steht.

Nach C. P. Fox¹⁹¹⁾ trocknet das Perillaöl trotz seiner höheren Jodzahl langsamer als das Leinöl, liefert aber eine bessere Haut, glatt, glänzend und zäh. An Deckkraft steht es dem Leinöl nicht nach. Die Erscheinung des „Zusammenlaufens“ konnte Fox nicht beobachten, wohl aber erhielt L. Rosenthal¹⁹²⁾ in dieser Hinsicht ähnliche Resultate wie Meister (1910).

Geblaßene Öle, Linoxyd, Linoleum. F. Sommer¹⁹³⁾ fand in einem Marineöl 95,5% Mi-

¹⁸⁵⁾ Chem.-Ztg. 36, 1188.

¹⁸⁶⁾ Chem. Zentralbl. I, 55.

¹⁸⁷⁾ Chem. Zentralbl. I, 861.

¹⁸⁸⁾ Chem.-Ztg. 36, 915.

¹⁸⁹⁾ Chem.-Ztg. 36, 1269.

¹⁹⁰⁾ Farben-Ztg. 17, 2691.

¹⁹¹⁾ Chem. Zentralbl. I, 865.

¹⁹²⁾ Farben-Ztg. 17, 739, 898; Angew. Chem. 25, 1079.

¹⁹³⁾ Chem. Revue 19, 159; Angew. Chem. 26, II, 13 (1913).

neralöl und 4,5% geblasenes Rüböl. Die Säurezahl betrug 1,4, quantitativ konnten 0,5% freie, wasserunlösliche Säuren und 3,6% Neutralfett abgeschieden werden, woraus auf einen absichtlichen Zusatz von freier Fettsäure geschlossen wurde. (Dieser Schluß ist aus verschiedenen Gründen nicht notwendig. D. Ref.)

H. Nördlinger¹⁹⁴⁾ erhält durch Behandlung geblasener Öle mit anorganischen oder organischen Salzen elastische Massen, die als Kautschukersatz dienen können. Andere, in der Linoleumindustrie verwendbare Massen werden dadurch erhalten¹⁹⁵⁾, daß oxydiertes Ricinusöl in Gegenwart von Kondensationsmitteln und Phenolen mit Formaldehyd behandelt wird. F. Fritz¹⁹⁶⁾ brachte Mitteilungen über Linoleumzement und über Linoleum aus festem Holzöl. W. Fahrion¹⁹⁷⁾ schlägt für die Autoxydationsprodukte des Holzöls und der Holzfettsäuren die Namen Tungoxyn und Tungoxysäure vor.

Fettreduktion.

Auf zwei zusammenfassende Vorträge von A. Bömer¹⁹⁸⁾ Über gehärtete Öle, und von F. Goldschmidt¹⁹⁹⁾: Die Härtung der Fette unter besonderer Berücksichtigung der Hydrierung, sowie auf einen Artikel von Holdé²⁰⁰⁾ über dasselbe Thema sei verwiesen.

Nach C. Pál²⁰¹⁾ sind Substanzen mit 2 Doppelbindungen nur dann einer stufenweisen katalytischen Reduktion fähig, wenn jene durch mindestens 1 Kohlenstoffatom getrennt sind. Dies ist z. B. der Fall bei der Linolsäure. Bei den ungesättigten Aldehyden und Ketonen werden die Doppelbindungen nach A. Skita²⁰²⁾ um so rascher hydriert, je näher sie der Carbonylgruppe sind. Daß sauerstoffhaltige Gruppen nicht angegriffen werden, haben beim Ricinusöl schon Grün und Woldenberger gezeigt (1909), und auch neuerdings hat J. Gath²⁰³⁾ gefunden, daß die Acetylzahl des Ricinusöls bei der Hydrierung nicht abnimmt. A. Bömer²⁰⁴⁾ schließt aus den Jodzahlen, daß die Ölsäure langsamer reduziert wird als die Linol- und Linolinsäure, und weist darauf hin, daß bei der Hydrierung eine ganze Anzahl neuer gemischter Glyceride entstehen könne, z. B. aus Triolein α - und β -Dioleostearin, α - und β -Oleodistearin.

Was die technische Seite der Frage betrifft, so ist im Laufe des letzten Jahres in Frankreich, England und Amerika eine ganze Anzahl mehr oder weniger neuer Verfahren geschützt worden, in Deutschland nur eins: H. Schlinck & Co.²⁰⁵⁾ wollen flüssige Speisefette kontinuierlich in feste überführen, indem sie die ersten gemeinsam mit Wasserstoff durch eine Mischzentrifuge treiben, an deren durchlochter Wandung die Kontaktsubstanz angeordnet ist. Außer diesem scheinen, abgesehen von den elektrolytischen Verfahren, 5 ältere Patente zu existieren: D. R. P. 199 909 (Ph. Schwörer 1908), D. R. P. 211 669 und 221 890 (E. Erdmann 1909, 1910), D. R. P. 236 488 (Vereinigte Chemische Werke A. G. Charlottenburg 1911) und vor allen Dingen das älteste, D. R. P. 141 029, der Maschinenfett- und Ölfabrik Leprince & Sieveke, Herford, vom 14. Aug. 1902. Dieses älteste Patent ist sehr weit gefaßt: Verfahren zur Umwandlung ungesättigter Fettsäuren oder deren Glyceride in gesättigte Verbindungen, gekennzeichnet durch die Behandlung der genannten Fettkörper mit Wasserstoff bei Gegenwart eines als Kontaktsubstanz wirkenden fein verteilten Metall. Es wird daher auch von interessierter Seite²⁰⁶⁾ behauptet, wer in Deutschland außer den Ölwerken Germania in Emmerich — diese bringen hydrierte Trane unter dem Namen Talgol und Candelite in den

¹⁹⁴⁾ D. R. P. 251 371.

¹⁹⁵⁾ D. R. P. 252 705, 253 517, 253 518.

¹⁹⁶⁾ Chem. Revue 19, 5, 12; Angew. Chem. 25, 512.

¹⁹⁷⁾ Farben-Ztg. 17, 2691.

¹⁹⁸⁾ Chem. Revue 19, 218.

¹⁹⁹⁾ Sonderabdruck aus „Der Seifenfabrikant 1912, Nr. 28.“

²⁰⁰⁾ Seifensiederztg. 39, 918.

²⁰¹⁾ Ber. 45, 2221.

²⁰²⁾ Ber. 45, 3579.

²⁰³⁾ Seifensiederztg. 39, 1279.

²⁰⁴⁾ Chem. Zentralbl. II, 945.

²⁰⁵⁾ D. R. P. 252 320; Angew. Chem. 25, 2619.

²⁰⁶⁾ Seifensiederztg. 39, 900.

Handel — gehärtete Öle verkaufe, vertreibe oder verwende, verletze obiges Patent. Natürlich wird dies von der anderen Seite bestritten und mit Genugtuung darauf hingewiesen, daß das Patent Sieveke am 14. Aug. 1917 abläuft. Dagegen wird aber eingewendet, daß die Ölwerke Germania gar nicht nach diesem, sondern nach dem Palladiumpatent 236 488 arbeiten, und daß beide Patente ein und demselben Concern, der Crosfield-Gruppe, gehören.

Außerdem oben genannten 6 Patenten liegen noch 3 Patentanmeldungen vor: Erdmann, Bedford und Willia m s²⁰⁷⁾ wollen anstatt der Metalle die fein verteilten Metalloxyde NiO, CoO, CuO, FeO, W i m m e r und H i g g i n s²⁰⁸⁾ die in Ölen löslichen ameisensauren, essigsauren oder milchsauren Salze des Cu, Fe, Ni, Co als Katalysatoren verwenden, während M. W i l b u s c h e w i t s c h das Öl mit dem Katalysator mischt und dem zerstäubten Gemisch im Autoklaven bei 100—160° einen Strom von Wasserstoff entgegenführt. Gegen das letztere Verfahren wird eingewendet, daß es lediglich konstruktiver Natur sei, gegen die beiden anderen, daß sowohl die Oxyde als die Salze im Verlauf des Prozesses zu Metallen reduziert werden, und daß daher beide auch unter D. R. P. 141 029 fallen. Man darf auf die Entscheidungen des deutschen Patentamts gespannt sein.

Wie schon eingangs erwähnt, werden die gehärteten Öle bis jetzt nur in der Seifenfabrikation verwendet, und ihre Verwendung hat nicht ausschließlich Vorteile gebracht. Der Verseifungsprozeß dauert länger, der Geruch ist nicht einwandsfrei — er wird sogar als „muffig“ bezeichnet — und schadet den Parfüms, und vor allen Dingen ist die Schaumkraft der Seifen gering²¹⁰⁾. Letzteres findet J. G a r t h²¹¹⁾ im Einklang mit dem Befund von K r a f f t, daß palmitin- und stearinsaure Salze erst in der Nähe des Schmelzpunktes ihrer Fettsäuren eine Waschwirkung ausüben, während ölsaure Salze dies schon bei gewöhnlicher Temperatur tun. Nur zu billigen Marktseifen soll Talgol verwendbar sein und nicht mehr als $\frac{1}{3}$ des Fettansatzes. Vor allen Dingen sollte es aber im Hinblick auf die Notlage der Seifenindustrie billiger sein²¹²⁾.

Daß die gehärteten Öle für die Stearinfabrikation große Vorteile bringen, bestreitet E. L u k s c h²¹³⁾ durchaus. Das aus ihnen erhaltene Stearin ist amorph, von fettigem Griff, ohne Klang und Transparenz und daher zu Kerzen jedenfalls nicht geeignet. Sobald die Preisdifferenz zwischen Olein und Stearin nicht mehr als 10—15 M beträgt, ist die Hydrierung für die Stearinfabrikation unrentabel. Auch J. G a r t h²¹⁴⁾ betont, daß die Verarbeitung von Candelie auf Stearin die vorherige Destillation oder Pressung der Fettsäuren keineswegs überflüssig mache, weil eben ein bestimmtes Verhältnis zwischen Stearin- und Palmitinsäure notwendig sei, so daß das neue Material höchstens als Beimischung dienen könne.

Auch in der Speisefettindustrie werden die gehärteten Öle bis jetzt nicht verwendet, doch sind große Vorbereitungen dazu im Gange. Nach der Frankfurter Zeitung wurde in Christiania die De-No-Fa-Aktiengesellschaft mit 3 Millionen Kr. Kapital gegründet, welche — angeblich nach dem Verfahren W i l b u s c h e w i t s c h — täglich 50 Tonnen Walöl härtten will. Bedenken gegen die Walfisch-Margarine hat hauptsächlich E. B ö h m²¹⁵⁾ vorgebracht, und auch A. Bömer²¹⁶⁾ meint, daß schon die verwendeten Rohstoffe an sich zur menschlichen Nahrung geeignet sein müssen. Die Fertigfertigkeiten müssen frei von Nickel und anderen Fremdkörpern und auf Grund von Tierversuchen physiologisch einwandfrei sein, außerdem sind sie gemäß den gesetzlichen Bestimmungen für „Kunstspeisefette“ zu behandeln.

²⁰⁷⁾ Chem. Revue 19, 218.

²⁰⁸⁾ Seifensiederztg. 39, 1145.

²⁰⁹⁾ Seifensiederztg. 39, 574.

²¹⁰⁾ Seifensiederztg. 39, 660, 821.

²¹¹⁾ Seifensiederztg. 39, 1279.

²¹²⁾ Seifensiederztg. 39, 1333.

²¹³⁾ Seifensiederztg. 39, 717.

²¹⁴⁾ Seifensiederztg. 39, 1146.

²¹⁵⁾ Seifensiederztg. 39, 1087, 1284.

²¹⁶⁾ Chem. Revue 19, 247.

Auch die Versuche zur elektrolytischen Reduktion der Fettsäuren werden fortgesetzt. B. Wäser²¹⁷⁾ versieft die Fette mit konz. Schwefelsäure, wäscht mit eiskaltem Wasser, löst die sulfurierten Fettsäuren in Wasser und elektrolysiert diese Lösung unter Anwendung von Bleielektroden. Bei öfterer Wiederholung soll das Verfahren bis zu 95% Ausbeute liefern.

Türkischrotöl.

Zur Gewinnung von Türkischrotöl will A. Grün²¹⁸⁾ das Ricinusöl mit Chlorosulfonsäure, E. Schmitt²¹⁹⁾ will es mit Persulfaten behandeln.

Bei der Analyse des Türkischrotöls verwendet W. Herring²²⁰⁾ Aceton, der entstehende weiße Niederschlag soll auf Menge und Zusammensetzung geprüft werden. Monopolseife und Turkonöl spalten beim Kochen mit titrierter Schwefelsäure die gebundene SO_3 nur unvollständig ab.

Über die Wirkungsweise des Türkischrotöls bei der Färberei hat F. Kornfeld²²¹⁾ eine Theorie aufgestellt.

Fettspaltung.

V. Fortini²²²⁾ hat Triolein in Petrolätherlösung mit alkoholischer Lauge (nach Henriquez) verseift und von Zeit zu Zeit Säure- und Acetylzahl bestimmt. Die Resultate sprechen für eine stufenweise Verseifung. Auch Vandeveld und Vanderschmidt²²³⁾ haben Versuche über fraktionierte Verseifung angestellt. Butter-, Cocos- und Schweinefett wurden mit einer zur völligen Verseifung ungenügenden Menge Lauge (alkoholische ? D. Ref.) gekocht und einige Kennzahlen des verseiften und des unverseiften Anteils bestimmt. Die Verseifungszahl war beim Schweinefett in beiden Fällen annähernd gleich, beim Butter- und Cocosfett war sie im unverseiften Anteil beträchtlich gefallen, somit werden die niedrigmolekularen Fettsäuren zuerst angegriffen. W. Fahrion²²⁴⁾ kommt auf Grund von Versuchen mit einem stark sauren Japantran zu folgenden Resultaten. Auf den Verlauf der Fettspaltung kann das Spaltmittel von Einfluß sein. Aus der Säurezahl partiell gespalterer Fette läßt sich die Menge der freien Fettsäuren nicht berechnen, weil sie im Verlauf des Spaltprozesses sinkt. Es scheint, als ob bei der Spaltung der Trane gewisse, stark ungesättigte Fettsäuren vor den übrigen abgespalten würden.

Williams und Sudborough²²⁵⁾ haben verschiedene Ester — allerdings keine hochmolekularen — durch verdünnte Salzsäure bei 20° gespalten und gefunden, daß die gesättigten rascher hydrolysiert werden als die ungesättigten. Grün und Corelli²²⁶⁾ haben einwandsfrei nachgewiesen, daß die Fettspaltung durch Schwefelsäure eine stufenweise ist. Aus dem Triglycerid entsteht zunächst der Diglyceridschwefelsäureester, der aber schon durch Wasser in Schwefelsäure und $\alpha\beta$ -Diglycerid zerlegt wird. Letzteres wird dann sehr rasch weiter gespalten. Ein Monoglycerid war im Falle des Tripalmitins nicht nachweisbar. Dagegen erhielt B. W. van Eldik Thiem²²⁷⁾ bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Trilaurin β -Dilaurin, sehr wenig α -Dilaurin und auch β -Monolaurin.

Nach E. Grimmel und²²⁸⁾ ist das Twitchellreaktiv nicht als eine aromatische Sulfofettsäure aufzufassen, welche gleichzeitig emulgierend und spaltend wirkt. Wäscht man es mit Kochsalzlösung säurefrei, so wirkt es nicht mehr spaltend, aber stark emulgierend, setzt man nun eine kleine Menge irgendeiner starken Säure zu, so spaltet es wie früher. F. Goldschmidt²²⁹⁾ findet durch vor-

²¹⁷⁾ Dissertation, Berlin 1911; D. R. P. 247 454; Angew. Chem. 25, 1655.

²¹⁸⁾ Angew. Chem. 25, 1504.

²¹⁹⁾ D. R. P. 245 902; Angew. Chem. 25, 1504.

²²⁰⁾ Angew. Chem. 25, 1504.

²²¹⁾ Chem.-Ztg. 36, 42; Angew. Chem. 25, 1037.

²²²⁾ Chem.-Ztg. 36, 1117.

²²³⁾ Chem. Zentralbl. II, 1572.

²²⁴⁾ Seifensiederzg. 39, 135; Angew. Chem. 25, 1502.

²²⁵⁾ Chem. Zentralbl. I, 1658.

²²⁶⁾ Angew. Chem. 25, 665.

²²⁷⁾ Chem. Zentralbl. I, 1615.

²²⁸⁾ Angew. Chem. 25, 1326.

²²⁹⁾ Seifensiederzg. 39, 845.

stehendes die Anschauung bestätigt, daß die Wirkung des Twitchellreaktivs eine doppelte ist. Eine Konkurrenz für Twitchell soll der „Pfeilringspalte“ der Vereinigten Chemischen Werke A. G. Charlottenburg²³⁰⁾ werden. Er wird erhalten durch gemeinsames Sulfurieren von hydriertem Ricinusöl und eines aromatischen Körpers und soll den Vorteil heller Fettsäuren haben, was von der Gegenseite bestritten wird. Aus einem interessanten Artikel von B. Lach²⁴¹⁾ über amerikanische Kerzen-, Stearin- und Seifenfabriken mag erwähnt sein, daß das Twitchellverfahren allgemein eingeführt war, aber wegen des hohen Preises des Reaktivs zugunsten der Autoklavenspaltung wieder verlassen wurde. Sehr pessimistisch lautet auch das Urteil von E. Benz²³²⁾: Die Ära der Fettspaltung hat der Seifenindustrie nicht den Nutzen gebracht, den sie hätte bringen können. Am besten läßt der Seifensieder seine Fette im Lohn spalten.

Falk und Nelson²³³⁾ konnten der Ricinuslipase durch Wasser und Methylacetat geringe Mengen eines aktiven Prinzips entziehen. Bei der Elektrolyse liefert sie, wahrscheinlich infolge von Oxydation, in der Anodenflüssigkeit eine Substanz von stark hydrolytischen Eigenschaften. Y. Tanaka²³⁴⁾ findet, daß zur Fettspaltung mit Ricinuslipase freie Säure nicht unbedingt erforderlich ist. Behandelt man Lipasepulver mit verdünnter Schwefelsäure, filtriert und wäscht den Rückstand vollkommen säurefrei, so wirkt er trotzdem in Gegenwart von Wasser stark fettspaltend. Unterhalb 40° getrocknet, behält er seine hydrolytische Kraft 6 Monate bei, durch neutrale Alkalialalte und Kaliumpermanganat wird sie merklich erhöht, Magnesium-, Calcium- und besonders Kupfersalze wirken verzögernd. Auch Glycerin wirkt hindernd, man sollte daher immer das Maximum an Wasser zusetzen. Oxydierte und polymerisierte Öle werden durch Lipase schwerer angegriffen als unveränderte. (Dies ist interessant, weil oxydierte Öle durch Alkalien leichter verseift werden als unoxydierte. D. Ref.) Nach Raffo und Pandini²³⁵⁾ wirkt ein Alkohol-Glycerinauszug der Koloquintensamen nicht fettspaltend, wohl aber der gepulverte Samen, wenn man ihn mit Öl und wenig Wasser emulgiert. Alkali befördert die Spaltung.

Pennington und Hepburn²³⁶⁾ finden im Hühnerfett eine Lipase, welche nach dem Tode des Tieres, sogar unter 0°, die Fettspaltung einleitet. Nach Versuchen von G. Izarr²³⁷⁾ besitzen das Blut und die wässrigen Auszüge so ziemlich aller Organe die Fähigkeit, Triolein zu spalten. Die optimale Temperatur ist 40—42°, leicht alkalische Reaktion befördert die lipolytische Wirkung, durch halbstündiges Erhitzen auf 50° wird sie aufgehoben. Abderhalden und Lampe²³⁸⁾ finden, daß das Blut oder Plasma eines nüchternen, gutgenährten Hundes Tributyrin nicht zerlegt, dagegen tritt das Spaltvermögen auf, sobald das Tier hungrig. Ferner steigt das fettspaltende Vermögen des Blutes und besonders des Serums beträchtlich, wenn artfremdes Fett in die Blutbahn gelangt²³⁹⁾. Ein starkes Fettspaltungsvermögen hat nach E. Freudenberg²⁴⁰⁾ die Leber, wahrscheinlich reguliert sie den Fettgehalt des Blutes und der Gewebe.

Stearin, Olein.

S. Fokin²⁴¹⁾ hat die Schmelzpunktskurven für Gemische von Stearinsäure und Ölsäure ermittelt. Nach H. Dubovitz²⁴²⁾ läßt sich der technische Prozeß der Stearin gewinnung, d. h. die Kalt- und Warmpressung, auch analy-

²³⁰⁾ Vgl. W. Stein, Angew. Chem. 25, 792; F. Goldschmidt Seifensiederzg. 39, 664.

²³¹⁾ Seifensiederzg. 39, 1253.

²³²⁾ Chem.-Ztg. 36, 944.

²³³⁾ Chem. Zentralbl. II, 131.

²³⁴⁾ Chem.-Ztg. 36, 1272; Chem. Revue 19, 303.

²³⁵⁾ Chem. Zentralbl. II, 1877.

²³⁶⁾ Chem. Zentralbl. I, 1037; Angew. Chem. 25, 1653.

²³⁷⁾ Chem. Zentralbl. II, 199.

²³⁸⁾ Chem. Zentralbl. II, 526.

²³⁹⁾ Abderhalden und Ronan, Chem. Zentralbl. I, 154.

²⁴⁰⁾ Chem. Zentralbl. II, 1934.

²⁴¹⁾ Chem. Zentralbl. II, 21.

²⁴²⁾ Seifensiederzg. 39, 298.

tisch zur quantitativen Bestimmung des Stearins und Oleins benutzen, wenn man 100—200 g Fettsäure in Arbeit nimmt. C. S t i e p e l ²⁴³⁾ verfährt bei der Analyse des Oleins in folgender Weise. Es wird wie üblich die Säurezahl (B), die Verseifungszahl (A) und die Esterzahl (A—B) bestimmt. Dann wird das Olein verseift und von der abgeschiedenen Fettsäure wiederum die obigen Kennzahlen (B₁ und A₁) bestimmt. Die Differenz der beiden Esterzahlen gibt die wahre Esterzahl, aus der sich in bekannter Weise das Neutralfett berechnen läßt. Diejenigen Neutralkörper, welche keine Glyceride sind, spricht H. als Lactone bzw. Säureanhydride an. Auch F. F. K n o r r ²⁴⁴⁾ gibt einen Analysengang für die Handelsoleine, ohne wesentlich Neues zu bringen. Als Verfälschungsmittel sollen neuerdings Tranfettsäuren in Betracht kommen, welche die Jodzahl erhöhen. J. S u c k ²⁴⁵⁾ gibt Anleitung zur Analyse des Stearinpechs.

E. L a s b o r d e s ²⁴⁶⁾ behauptet, daß freie Stearinäsure in saurer Emulsion Wolle bleiche.

E. R i e t e r ²⁴⁷⁾ untersuchte Kerzen, welche ca. 90% Paraffin und 10% Stearin, außerdem aber Bleiweiß enthielten, zu dem Zweck, sie stearinähnlicher zu machen. Sie verursachten beim Brennen Kopfweh.

Ein lesenswerter Artikel von E. L u k s c h ²⁴⁸⁾ gibt Aufschluß über die prekäre Lage der Stearinindustrie. Die Preise der Fabrikate sind sehr gedrückt, aber die Produktion kann nicht eingeschränkt werden, weil sonst Geld verloren wird. Dabei fehlt häufig eine richtige Betriebsbuchführung, außerdem eine richtige Entfettung der Abwässer, wodurch viel Verlust vermieden werden kann. L u k s c h rät, Abfallfette zu kaufen, zu spalten und die Fettsäuren zu destillieren. Stearin aus Tran ist immer geruchlos, Olein zeigt zwar keinen spezifischen Tran-, aber doch einen animalischen Geruch, der sich nicht vollständig beseitigen läßt. Weiteres s. unter Fettreduktion und Fettspaltung.

Seifen.

R. R i e m e r s c h m i e d ²⁴⁹⁾ verbreitet sich über die ungünstige Lage der deutschen Seifenindustrie. Der Hauptfehler ist nach wie vor, daß eine Einigung der Produzenten nicht zustande zu bringen ist. Auf einen Artikel: Deutsche Toiletteseifen und Parfümerien im Welthandel ²⁵⁰⁾ sei verwiesen.

Z s i g m o n d y und B a c h m a n n ²⁵¹⁾ veröffentlichten Studien über Seifenlösungen und Seifengallerten, F. B o t t a z z i ²⁵²⁾ solche über die Oberflächenspannung von Seifenlösungen und -suspensionen.

G. H a u s e r ²⁵³⁾ wendet sich gegen die immer noch verbreitete Ansicht, daß die Neutralfettseifen den Fettsäureseifen überlegen seien. Es ist zwar zuzugeben, daß ein Gehalt von ca. 1% Glycerin, wie ihn die ersten Seifen in der Regel enthalten, von Vorteil ist, indem er einen innigeren Verband bewirkt und ein Ausschwitzen auf Lager verhindert. Aber die dunkle Farbe, welche den Fettsäureseifen nachgesagt wird, kann durch Waschen mit Salzwasser und schließlich durch etwas Blankit beseitigt werden. Wenn sich eine Fettsäureseife in der Kühlpresse abnorm verhält, so ist der Grund entweder ein Überschuß oder ein Mangel an Alkali. Wenn ferner die destillierten Fettsäuren oft zuviel Unverseifbares haben, so liegt der Fehler entweder an der mangelhaften Spaltung oder an einem Überhitzen der Destillierblase. G o l d s c h m i d t und W e i ß m a n n ²⁵⁴⁾ veröffentlichten interessante physikalisch-chemische Studien zur Leimseifenfabrikation. Angesichts der widerspruchsvollen Behauptungen über die Desinfektionskraft der Seifen hat P i l o d ²⁵⁵⁾ exakte Versuche in dieser Rich-

²⁴³⁾ Seifensiederzg. **39**, 365; Angew. Chem. **25**, 1499.

²⁴⁴⁾ Seifensiederzg. **39**, 692.

²⁴⁵⁾ Seifensiederzg. **39**, 851.

²⁴⁶⁾ D. R. P. 247 637; Angew. Chem. **25**, 1751.

²⁴⁷⁾ Chem.-Ztg. Rep. **36**, 254.

²⁴⁸⁾ Seifensiederzg. **39**, 717.

²⁴⁹⁾ Seifensiederzg. **39**, 157.

²⁵⁰⁾ Seifensiederzg. **39**, 690.

²⁵¹⁾ Z. f. Kolloide II, 145.

²⁵²⁾ Chem. Zentralbl. II, 1290, 2155.

²⁵³⁾ Seifensiederzg. **39**, 1062.

²⁵⁴⁾ Chem. Zentralbl. II, 293.

²⁵⁵⁾ Seifensiederzg. **39**, 1389.

tung mit folgenden Resultaten angestellt. Natronseife ist an sich steril, die sterile Beschaffenheit erhält sich auch im Innern, für die Oberfläche genügt eine reichliche Abwaschung. Bakterienkeime sterben auf der Seife rasch ab, dagegen können sich Sporen lange halten, ohne sich aber weiter zu entwickeln. Als Minimum genügen 0,75—1 g Seife auf 100 ccm Nährbouillon, um das Mikrobenwachstum zu hindern. Beim normalen Waschen benutzt man eine ca. 15proz. Seifenlösung, die baktericide Kraft einer derartigen Lösung genügt indessen nicht zur völligen Desinfektion der Hände des Chirurgen.

F. L e i m d ö r f e r ²⁵⁶⁾ will Kern-, Halbkern- und Leimseifen unter Mitverwendung oxydierter, polymerisierter und sulfuriert Fette darstellen. Die Kernseifen sind widerstandsfähiger gegen Elektrolyten als die normalen und lassen sich stärker füllen. C. P. K r o n i n g j r. ²⁵⁷⁾ erzielt eine Schwimmseife durch Einleiten von Sauerstoff in den noch flüssigen Seifenleim. Ein ausführlicher Artikel: Aus der Praxis der Schmierseifenfabrikation ²⁵⁸⁾ führt u. a. auch Klage darüber, daß auch in großen Betrieben die Betriebskontrolle mangelhaft ist. Nach P. B o d i n ²⁵⁹⁾ läßt sich aus geruchfreier Tranfettsäure, welche heute im Handel ist, eine einwandfreie Schmierseife herstellen. B e t o n soll durch Zusatz von neutraler Schmierseife bedeutend wasserdichter werden ²⁶⁰⁾. R. W o r m s ²⁶¹⁾ will eine haltbare feste Kaliseife gewinnen durch gleichzeitige Verseifung von Fetten oder Fettsäuren und hochschmelzenden Wachsen mit Ätzkali oder Pottasche.

E. L u k s c h ²⁶²⁾ hat durch praktische Zerreißversuche gefunden, daß baumwollene, leinene und wollene Gewebe bei wiederholtem Waschen mit perborathaltiger Seife in ihrer Festigkeit beträchtlich leiden. Bei der Baumwolle vermutet er die Bildung von Oxycellulose. H. L e i t h o f ²⁶³⁾ wendet ein, daß L u k s c h viel zu viel, bis zu 10% Perborat verwendete, gegen nur 1/3% in der Praxis. Am besten wäre es, die Bleichung für sich, nach der Wäsche vorzunehmen, dann würden auf 100 kg Trockenwäsche 100—150 g Perborat genügen, dafür haben aber die heutigen Wäschereien nicht genügend Raum. Auf einen Artikel von M. B a u e r ²⁶⁴⁾: Zur Kenntnis neuer, in der Seifenindustrie gebrauchter Sauerstoffverbindungen, sei verwiesen. Die C h e m i s c h e n W e r k e Dr. H. B y k ²⁶⁵⁾ machen das N a t r i u m - p e r b o r a t haltbarer, indem sie ihm das Krystallwasser entziehen und es dann in Tabletten pressen.

Aus einem Artikel: Wachsseifen und Wachsemulsionen ²⁶⁶⁾ ist zu entnehmen, wie sich die verschiedenen Wachse gegen Alkalien verhalten. Nach W. M ü l l e r ^{266a)} kommen immer noch G a l l s e i f e n im Handel vor, welche zur Fleckenentfernung besonders geeignet sein sollen. Der Zusatz von Galle hat aber wenig Zweck, denn deren wirksame Bestandteile sind die gallensauren Alkalien, welche ähnlich wie Seife, nämlich emulgierend wirken. Die Wirkung einer guten, neutralen Kernseife ist aber bedeutend stärker. Manche angeblichen Gallseifen enthalten überhaupt keine Galle, dafür aber schädliche grüne Farbstoffe. Alle seitherigen s c h w e f e l h a l t i g e n S e i f e n sind nach J. F. S a c h e r ²⁶⁷⁾ nicht haltbar, am besten hält sich noch ein Gemisch von Kernseife, Alkohol und Schwefelammonium. Außerdem sollen Seifen in Verwendung sein, welche nach D. P. R. 164 322, 223 119 Zuckerschwefelleber enthalten, hergestellt durch Eindampfen von Schwefel und Zucker, Soda und Wasser. Eine neue P e t r o l e u m s e i f e soll mit Hilfe von Montanwachs oder Montansäure hergestellt werden ²⁶⁸⁾.

²⁵⁶⁾ D. R. P. 250 164; Angew. Chem. **25**, 2236.

²⁵⁷⁾ D. R. P. 246 479; Angew. Chem. **25**, 1504.

²⁵⁸⁾ Seifensiederzg. **39**, 1231.

²⁵⁹⁾ Seifensiederzg. **39**, 1006.

²⁶⁰⁾ Seifensiederzg. **39**, 662, 694.

²⁶¹⁾ D. R. P. 248 657; Angew. Chem. **25**, 1653.

²⁶²⁾ Seifensiederzg. **39**, 3.

²⁶³⁾ Seifensiederzg. **39**, 1064.

²⁶⁴⁾ Seifensiederzg. **39**, 1133.

²⁶⁵⁾ D. R. P. 246 713.

²⁶⁶⁾ Seifensiederzg. **39**, 1147.

^{266a)} Seifensiederzg. **39**, 763.

²⁶⁷⁾ Seifensiederzg. **39**, 390, 894.

²⁶⁸⁾ D. R. P. 247 417; Angew. Chem. **25**, 1503.

In Italien hat eine Kommission Normen für die Beurteilung der Rohstoffe für Seifen festgelegt, vor allen Dingen für Knochenfett, Küchenfett, Oliventresteröl, Schweinefett, Palmöl. Dabei wurde erstmals auch eine obere Grenze für die „Oxysäuren“ festgesetzt. Ein unter dem Namen „Neutraline“ angebotenes Seifenöl erwies sich als Pferdefett²⁶⁹⁾. C. Stiepel²⁷⁰⁾ hat seinen früheren Analysengang für Soapstock und Soapstockprodukte (1909) vereinfacht. Er betont erneut, daß lediglich das verseifbare Gesamtfett für die Technik in Betracht kommt. H. Bouchard²⁷¹⁾ konstatierte, daß durch zehnjähriges Lagern der Fettgehalt einer gefüllten weißen Seife von 52,9 auf 84,5% gestiegen war. Der Wassergehalt betrug nur noch 6,4%. Zäcker und Eppendorf²⁷²⁾ bestimmten die neutralen Füllstoffe in Seifen dadurch, daß sie die letzteren mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Olein verschmelzen und dann mit Benzin behandeln. Die saure Seife geht in Lösung, Stärke, Kochsalz, Glaubersalz, Salmiak usw. bleiben zurück. J. J. Polak²⁷³⁾ will zur Bestimmung der Soda in Seifenpulver letzteres, sofern es ungefärbt ist, direkt in Wasser lösen und mit $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure und Methylorange titrieren. Auf die Dissoziation der Seife scheint hier keine Rücksicht genommen zu sein.

Fay und Hammilton²⁷⁴⁾ haben die Kalk-, Eisen-, Aluminium-, Zink-, Kupfer-, Blei- und Chromseifen des Oleins und Stearins dargestellt. In Leinöl, Terpentinöl, Petroleumdestillaten sind sie in der Kälte unlöslich, dagegen — mit Ausnahme von Zinkstearat — in der Hitze löslich. Beim Erkalten scheiden sie sich aus verdünnten Lösungen flockig aus, konzentrierte gelatinieren.

Weiteres s. u. Fettreduktion, Fettspaltung.

Einzelne Fette und Öle.

Nach van Baelte und Lichtenbelt²⁷⁵⁾ schwankt die Refraktion der nichtflüchtigen Butterfettsäuren in demselben Verhältnis wie diejenige des Butterfetts selbst, ihre Bestimmung bietet daher keinerlei Vorteil. Es war die Behauptung aufgestellt worden, daß Butter aus der Milch kranker und erschöpfter Kühe einen Margarinegehalt vortäuschen könne. A. Bonn²⁷⁶⁾ bestreitet dies, auch Butter von Kühen mit Maul- und Klauensuche war ganz normal. Dagegen fanden Pereira und Ferreira²⁷⁷⁾, daß tatsächlich altmilchende Kühe, welche in kalten Nächten den Unbilden des Wetters ausgesetzt sind, Butterfett mit abnorm niedriger Verseifungs- und Reichert-Meßzahl liefern können, so daß der Anschein einer Verfälschung mit Margarine erweckt wird. Imbert, Durand und German²⁷⁸⁾ kommen auf Grund der Untersuchung abnormaler, aber reiner Buttersorten zu dem Schluß, daß es oft tatsächlich unmöglich ist, eine Butter als mit Margarine verfälscht anzusprechen. Aus Anlaß der Margarinevergiftungen hat die preußische Regierung eine schärfere Überwachung der Margarinefabriken angeordnet. Nach heutiger Ansicht des Kaiserl. Gesundheitsamtes gibt es kein sicheres Mittel, die „Verdorbenheit“ eines Nahrungsfettes festzustellen, ein hoher Säuregehalt kann unschädlich sein.

A. J. J. van de Velde²⁷⁹⁾ fand in gefälschter Kindermilch einmal Cocos-, einmal Schweinefett. E. Merckel²⁸⁰⁾ fand die Kennzahlen eines Frauenmilchfetts ähnlich derjenigen der Margarine, die betreffende Amme hatte Margarine als Nährfett erhalten. Nach W. Arnold²⁸¹⁾ ist das Fett der Frauenmilch von demjenigen der Kuhmilch sehr verschieden, es enthält mehr Ölsäure und von wasserlöslichen Säuren an Stelle der Buttersäure hauptsächlich Caprylsäure.

²⁶⁹⁾ G. Knigge, Angew. Chem. 25, 790; F. F. Knorr, Seifensiederzg. 39, 766.

²⁷⁰⁾ Chem. Revue 19, 272.

²⁷¹⁾ Seifensiederzg. 19, 220.

²⁷²⁾ Seifensiederzg. 19, 573; Angew. Chem. 25, 2237.

²⁷³⁾ Chem. Zentralbl. II, 553, 758.

²⁷⁴⁾ Seifensiederzg. 39, 1144.

²⁷⁵⁾ Chem.-Ztg. Rep. 36, 240.

²⁷⁶⁾ Chem. Zentralbl. I, 1132.

²⁷⁷⁾ Chem.-Ztg. 36, 589.

²⁷⁸⁾ Chem. Zentralbl. II, 53.

²⁷⁹⁾ Angew. Chem. 25, 1540.

²⁸⁰⁾ Chem. Zentralbl. II, 45.

W. Vabbel²⁸²⁾ bestätigt die Angabe von Richardsson (1911) über das Cocosfett, auch er hatte solches mit abnorm hoher Jodzahl in Händen. Das Öl der Ulmensamen ähnelt nach M. A. Pahlen²⁸³⁾ dem Cocosfett, es enthält hauptsächlich Caprinsäure, neben Buttersäure und Ölsäure.

F. F. Knoerr²⁸⁴⁾ untersuchte das neuerdings im Handel vorkommende Marottyöl. Charakteristisch ist das hohe spez. Gew. 0,963. Beim Stehen scheidet das Öl feste Bestandteile ab, für den flüssigen Anteil wurde auffallenderweise eine niedrigere Jodzahl gefunden (89,3) als für das Gesamtfett (95,5—96,3). A. Eisenstein²⁸⁵⁾ erklärt das Marottyöl als identisch mit dem Cardamomfett (1911) und daher für Speisezwecke nicht verwendbar.

G. Sants²⁸⁶⁾ hat erneut gefunden, daß die Säurezahl des Olivenöls um so niedriger ist, je kürzere Zeit zwischen der Ernte und der Verarbeitung der Früchte liegt. Nach Rippete und Smith²⁸⁷⁾ sind die Grenzen 80—88 für die Jodzahl des Olivenöls nicht richtig, gerade gute Marken haben 77,4—80. O. Klein²⁸⁸⁾ findet, daß das portugiesische Olivenernöl vom Olivenöl so gut wie gar nicht verschieden ist und auch dessen Qualität nicht verschlechtert. Die gesättigten Fettsäuren (9,7%) bestehen aus Stearin- und Palmitinsäure, die ungesättigten aus Öl- und wenig Linolsäure. Auf einen Artikel: Das Olivenöl in zolltechnischer Beleuchtung von H. Harsen²⁸⁹⁾ sei verwiesen.

In Italien sollen zwei Fabriken die Gewinnung von Tomatenkerneöl aufgenommen haben, das als Ersatz für Baumwollsamenöl dienen soll²⁹⁰⁾. Wie im Preßkuchen von Cruciferensamen und im Senfmehl das Senföl zu bestimmen ist, zeigt Ch. Brioix²⁹¹⁾.

G. Buchner²⁹²⁾ teilt die Bienenwachse in drei Klassen ein: normales, afrikanisches, indisches. Sie zeigen große Unterschiede im Verhältnis der Säure- zur Esterzahl. H. Mastbaum²⁹³⁾ findet den bekannten Hübelschen Analysengang für Wachs, ergänzt durch die Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes, sowie des spez. Gew. bei 100°, für ausreichend, nur in besonderen Fällen soll noch die Buchnerzahl bestimmt werden. Nach Lipp und Kuhn²⁹⁴⁾ enthält das Gheddawachs (Indien) anstatt Myricyl-Cerylalkohol, dagegen dieselben Kohlenwasserstoffe $C_{28}H_{54}$ und $C_{30}H_{62}$ wie das gewöhnliche Bienenwachs. Eine ausführliche Arbeit über die Untersuchung von Bienen-, Japan-, Carnaubawachs hat H. Linke²⁹⁵⁾ geliefert. Nach St. Lubowasky²⁹⁶⁾ steht das Candellilawachs (1911) dem Carnaubawachs nahe und wird voraussichtlich hauptsächlich zum Verschneiden des letzteren verwendet werden. C. Lüdecke²⁹⁷⁾ hat 8 verschiedene Sorten Candellilawachs von gelber bis brauner Farbe analysiert.

Synthese und Resorption.

Kremann und Schantz²⁹⁸⁾ bringen eine Arbeit: Zur Synthese der natürlichen Fette vom Standpunkt der Phasenlehre. I. Das ternäre System Tristearin-Tripalmitin-Triolein. In den Schmelzpunktsangaben dieser Arbeit findet D. Holdre²⁹⁹⁾ eine Bestätigung seiner Ansicht, daß in allen flüssigen Ölen die festen Fettsäuren in Form genischter Glyceride vorhanden sind.

²⁸¹⁾ Chem. Zentralbl. I, 2043; Angew. Chem. 25, 1540.

²⁸²⁾ Angew. Chem. 25, 791, 1499.

²⁸³⁾ Angew. Chem. 25, 1499.

²⁸⁴⁾ Seifensiederzg. 39, 436; Angew. Chem. 25, 2234.

²⁸⁵⁾ Seifensiederzg. 39, 500.

²⁸⁶⁾ Chem. Zentralbl. I, 1393.

²⁸⁷⁾ Chem. Zentralbl. I, 1921.

²⁸⁸⁾ Chem. Zentralbl. I, 1644.

²⁸⁹⁾ Seifensiederzg. 39, 824.

²⁹⁰⁾ Seifensiederzg. 39, 791.

²⁹¹⁾ Angew. Chem. 25, 1131.

²⁹²⁾ Angew. Chem. 25, 1501.

²⁹³⁾ Chem. Revue 19, 260.

²⁹⁴⁾ Chem. Zentralbl. II, 722.

²⁹⁵⁾ Chem. Zentralbl. II, 1403.

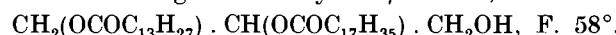
²⁹⁶⁾ Angew. Chem. 25, 2235.

²⁹⁷⁾ Seifensiederzg. 39, 793.

²⁹⁸⁾ Chem.-Ztg. 36, 1003.

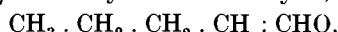
²⁹⁹⁾ Ber. 45, 3701.

Bömer und Limprich³⁰⁰⁾ haben die Heptadecylsäure, $C_{17}H_{34}O_2$, F. 60,5°, und ihr Triglycerid, F. 62,7°, synthetisch dargestellt. Das vermutliche Triheptadecylin von Kreis und Hafner (1904) im Schweinefett ist in Wirklichkeit Palmitodistearin. R. R. Rehnshaw³⁰¹⁾ erhielt die 1,2-Diglyceride der Laurin- und Stearinsäure durch Einwirkung der Salze auf 1,2-Dibrom- und 1,2-Dijodhydrin. Als Nebenprodukte entstehen die Triglyceride. Ad. Grün³⁰²⁾ weist erneut auf die enormen Schwierigkeiten hin, welche die doppelten Schmelzpunkte der Glyceride veranlassen können. Sie existieren tatsächlich in zwei verschiedenen Modifikationen, deren Unterschiede aber auf keine der bis jetzt bekannten Isomeren zurückzuführen sind, es muß sich um Polymerie, Polymorphie oder eine subtile strukturchemische Isomerie handeln. Z. B. entsteht das symmetrische α , α' -Dilaurin aus α , α' -Dichlorhydrin und laurinsaurem Kali in fester Form (F. 57°), dagegen aus Glycerindischwefelsäure und Laurinsäure als Flüssigkeit. Säet man in letztere Krystalle der erstenen Form, so geht sie zu einem geringen Teil in diese über. Weitere Versuche ergaben nunmehr, daß auch aus α , α' -Dichlorhydrin bei 150° ca. 2, bei 170—180° ca. 70% flüssiges Diglycerid entstehen. Letzteres ist nur die unterkühlte Schmelze eines festen Körpers, der sich nach langem Stehen in Krystallen von F. 40° abscheidet. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab für das feste Dilaurin vom F. 57° das richtige, für das flüssige Dilaurin auffallenderweise nur das halbe Molekulargewicht. Dieser Unterschied erhält sich auch in den Derivaten, z. B. gibt das feste Dilaurin mit Laurinsäurechlorid ein Trilaurin vom F. 45°, das flüssige gibt auch ein flüssiges Trilaurin mit dem halben Molekulargewicht. B. W. van Eldik Thiem³⁰³⁾ hält alle seither beschriebenen Mono- und Diglyceride für unrein, nur die Einwirkung von Silbernitrat auf die jodierten Glyceride führt bei der Laurinsäure zu reinen Produkten: α -Monolaurin, F. 58,9°, β -Monolaurin, F. 60,5°, α - β -Dilaurin, F. 56,3°. Zur Synthese der gemischten α - β -Diglyceride behandeln Grün und Schreyer³⁰⁴⁾ Monochlorhydrin sukzessive mit den beiden Säurechloriden und das Produkt mit Silbernitrit (s. o. Thiem). So wurde z. B. dargestellt α -Myristo- β -stearin,



Die Vereinigten Chemischen Werke A. G. Charlotenburg³⁰⁵⁾ haben ein Patent angemeldet auf die Beseitigung der Ranzigkeit durch Veresterung mit Hilfe von Glycerin und aromatischen Sulfosäuren. Dazu bemerkt J. Grosser³⁰⁶⁾, das Verfahren sei nicht neu (Twitcheff 1907) und außerdem von zweifelhaftem Werte, indem vor allen Dingen auch Geruch und Farbe beeinflußt werden.

Curtius und Franzen³⁰⁷⁾ haben in vielen grünen Pflanzen α , β -Hexylendehyd,



gefunden und vermuten in diesem die Muttersubstanz der Fette. Scurti und Tommasi³⁰⁸⁾ finden in den unreifen Früchten des Hartriegels Ligustron, das die Muttersubstanz der Eruca-säure ist (vgl. Oleanol, 1911). In den Früchten bilden sich also die freien Fettsäuren und die Glyceride auf anderem Wege als in den Samen, wo das Fett aus Kohlenhydraten entsteht.

Iwanow³⁰⁹⁾ hat erneut gezeigt, daß die Lipase auch synthetisch wirken kann. Werden unreife Ölsamen mit Glycerin ausgezogen und der Auszug mit Ölsäure gemischt, so nimmt die Säurezahl ab. Setzt man aber dem Auszug Wasser und Öl zu, so wird letzteres gespalten, und die Säurezahl nimmt zu.

³⁰⁰⁾ Chem. Zentralbl. II, 703.; Angew. Chem. 25, 2235.

³⁰¹⁾ Chem.-Ztg. 36, 872.

³⁰²⁾ Ber. 45, 3691.

³⁰³⁾ Chem. Zentralbl. I, 1615.

³⁰⁴⁾ Ber. 45, 3420.

³⁰⁵⁾ Seifensiederztg. 39, 1339.

³⁰⁶⁾ Seifensiederztg. 39, 1396.

³⁰⁷⁾ Chem. Zentralbl. II, 720.

³⁰⁸⁾ Chem.-Ztg. 36, 393.

³⁰⁹⁾ Chem. Zentralbl. I, 587.

W. R. Blooor³¹⁰⁾, sowie Argyris und Frank³¹¹⁾ sprechen sich übereinstimmend dahin aus, daß alles Fett gespalten werden muß, ehe es vom Darm resorbiert werden kann. Dasselbe gilt nach A. Speckermann³¹²⁾ für die Fettresorption durch höhere Pilze.

N. Shiba³¹³⁾ findet, entgegen anderen, daß auch bei der Phosphorvergiftung eine Fettbildung aus Eiweiß nicht stattfindet.

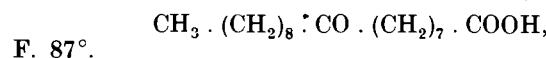
Das Fett der Neugeborenen ist nach L. Wacker³¹⁴⁾ nahezu farblos und dem Fett der Frauenmilch ähnlich. Mit dem Alter wird das Fett gelber, die Verseifungszahl, der Schmelzpunkt und die flüchtigen Fettsäuren nehmen ab, die Jodzahl steigt, und vor der Pubertät zeigt das Fett fast dieselbe Zusammensetzung wie beim Erwachsenen, vgl. Costantino 1911.

E. Schliemann³¹⁵⁾ erhält aus Montanwachs und Glycerin den Glycerindimontansäureester, sehr hart, fast weiß, als Ersatz für Carnaubawachs geeignet, F. 80—81°.

Theoretisches.

Meyer und Beer³¹⁶⁾ konnten aus dem Öl der Stechapfelsamen die Daturinsäure, $C_{17}H_{34}O_2$, F. 59,5°, isolieren und nachweisen, daß sie identisch ist mit der synthetisch dargestellten Säure (vgl. Bömer und Limprich unter Fettsynthese) und ebenso mit der von Meyer und Eckert (1911) aus dem Kaffeebohnenöl isolierten Fettsäure $C_{17}H_{34}O_2$. Die von Holdé untersuchte Säure war nicht rein.

Nach A. Kirschner³¹⁷⁾ ist die Ölsäure dimorph, es existiert außer der gewöhnlichen eine solche vom F. 16°. Ein Isomeres der Ölsäure, die Cheiranthussäure vom F. 30°, fanden Matthes und Boltze³¹⁸⁾ in einer Menge von über 60% im fetten Öl den Goldlacksamen. Die Dihydroxyölsäure bzw. Dioxystearinsäure, $C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$, gibt nach Armani und Malagnini³¹⁹⁾ bei der Destillation die schon von Saytzeff und Baruch beschriebene 10-Ketostearinsäure,



R. G. Pelly³²⁰⁾ fand in den Bassiafetten eine Linolsäure, welche zwar bei der Bromierung ein Tetrabromid vom F. 114—115°, dagegen bei der Hazuraoxydation eine Tetraoxystearinsäure vom F. 156°—Hazura gibt für die Sativinsäure 173° an — lieferte. Meyer und Beer³²¹⁾ isolierten aus dem Daturaöl (s. o.) eine Linolsäure, welche eine Tetraabromstearinsäure vom F. 117°, dagegen bei der Hazuraoxydation zwei verschiedene Tetraoxystearinsäuren lieferte, nämlich die α -Sativinsäure vom F. 162—163° und die β -Sativinsäure vom F. 173°. Wahrscheinlich sind sie stereoisomer, und ist die α -Säure als cis-Form anzusprechen. Meyer und Beer glauben, daß diesen beiden Säuren auch eine α - und eine β -Linolsäure entsprechen müssen, vgl. dagegen Keimatsu, 1911. Es wurde schließlich konstatiert, daß die α -Sativinsäure oft einen noch niedrigeren Schmelzpunkt zeigt, wenn sie noch Spuren von Dioxystearinsäure enthält. Letztere ist nur zu entfernen durch Mischen der Säure mit ausgeglühtem Sand und wiederholte Ätherextraktion. Die der Linolsäure isomere Taririnsäure,



F. 50,5°, hat C. L. Grimm³²²⁾ erneut aus dem Fett von Piramniasamen isoliert. Beim Bromieren derselben erhielt

³¹⁰⁾ Chem. Zentralbl. II, 134.

³¹¹⁾ Chem. Zentralbl. II, 1933.

³¹²⁾ Angew. Chem. 25, 1586.

³¹³⁾ Chem. Zentralbl. I, 593.

³¹⁴⁾ Chem. Zentralbl. II, 543.

³¹⁵⁾ D. R. P. 244 786; Angew. Chem. 25, 792.

³¹⁶⁾ Chem. Zentralbl. II, 362.

³¹⁷⁾ Chem. Zentralbl. II, 243.

³¹⁸⁾ Chem. Zentralbl. II, 39.

³¹⁹⁾ Chem.-Ztg. 36, 172.

³²⁰⁾ Chem. Zentralbl. I, 1731.

³²¹⁾ Chem. Zentralbl. II, 362.

³²²⁾ Chem. Revue 19 51; Angew. Chem. 25, 1499.

er nur ein Dibroinid vom F. 32°, während Arnau (1892) ein Tetrabromid vom F. 125° beschrieben hatte.

Nach Rassow und Rubinsky³²³⁾ bildet die Ricinusölsäure beim Erhitzen, sowohl für sich als mit wenig konz. Schwefelsäure, Estersäuren, deren Trennung nicht möglich ist. Die Acidität kann bis auf 25° der ursprünglichen sinken.

Pennington und Hepburn³²⁴⁾ haben Stearin-säure und Ölsäure mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt und eine Erhöhung der Säurezahl konstatiert. Die Ammoniak-salze spalten Kohlensäure ab und liefern niedrigere Fett-säuren und Ketone. Die Glyceride zeigen eine Erhöhung der Säure-, Verseifungs- und Hehnerzahl, dagegen eine Erniedrigung der Jodzahl.

S. Fokin³²⁵⁾ findet, daß die hochmolekularen ungesättigten Fettsäuren sich zu den entsprechenden gesättigten Fettsäuren reduzieren lassen durch Erhitzen ihrer Halogensubstitutionsprodukte mit Zink und Wasser im Rohr. Dagegen reagieren die Halogenadditionsprodukte, z. B. Dibromstearinsäure, im obigen Falle gar nicht.

Bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Fette und Fettsäuren tritt nach Hirnd und Lloyd³²⁶⁾ eine Dunkelfärbung und Verdickung ein, die Jodzahl sinkt, die Verseifungszahl steigt, dagegen bleibt die Acetylzahl konstant. Die schweflige Säure wird teilweise zu Schwefelsäure oxydiert, wobei nach Ansicht der Verf. das Öl als Katalysator wirkt. Sehr unbeständige Phosphorsäureester der Stearinäure erhielten Grün und Kade³²⁷⁾ bei der Einwirkung von P_2O_5 auf α , β -Distearin + H_2O . Easterfield und Taylor³²⁸⁾ haben die Ketone der hochmolekularen Fettsäuren, z. B. Stearinsäure, $C_{35}H_{70}O$, F. 88°, Oleinsäure, $C_{35}H_{66}O$, F. 59,5°, dargestellt durch Erhitzen der Fettsäuren mit Eisenfeile auf 360—370°.

Im Hinblick auf die Arbeiten von Künckler (1910) bzw. Künckler und Schwebelheim (1908) haben Engler und Seeverin³²⁹⁾ Olein und Stearin für sich und unter Mitwirkung von Kieselgur, Seesand, Fullererde, Quarzpulver destilliert. Alle vier Körper wirkten beschleunigend bzw. sie setzten die Zersetzungstemperatur herab. An eine Zwischenbildung von fettsauren Salzen ist aber dabei nicht zu denken, und auch eine intermediaire Bildung von Ketonen halten Engler und Seeverin bei der Erdölbildung für unwahrscheinlich.

Technisches.

Über den heutigen Stand der technischen Fett-extraktion äußert sich E. Gips³³⁰⁾ folgendermaßen. Bei richtig geleiteter Extraktion weisen die Öle keine Spur des Lösungsmittels auf, sind im Geruch und Geschmack einwandsfrei und daher nach vorausgegangener Raffinierung auch für Speisezwecke verwendbar. Die Raffinierung ist einfacher als bei warm gepressten Ölen, weil Cellulose, Eiweiß und Schleim vollständig zurückbleiben. Die Extraktionsmehle haben einen guten Geruch und Geschmack und halten sich am Lager, während ölhaltige Preßkuchen ranzig werden und weniger bekömmlich für die Tiere sind. Der Betrieb einer Extraktionsanlage ist einfach und übersichtlich, verlangt wenig Raum und wenig Reparaturen und bietet volle Betriebssicherheit. Benzin kostet heute ungefähr 20 M., Tetra 60 M., Tri 80 M., die Verluste betragen auf 100 kg Rohmaterial 0,3—0,5 bzw. 2 bzw. 0,5%. Die verbleite Apparatur für Tetra kostet ungefähr das Doppelte als die eiserne für Benzin, für Tri genügt eine schmiede-eiserne. Dagegen betragen die Feuerversicherungsprämien für Benzinanlagen 20—25, für Tri nur 6—8%. Die Kosten der Ölgewinnung betragen auf 100 kg Ölsaft beim Pressen 2,20 M., bei der Extraktion mit Benzin oder Tri 1,50 M. Gegenüber dieser wohl etwas zu optimistischen Schilderung setzt ein Ungenannter³³¹⁾ in einem sehr sachlich gehaltenen

Artikel: Pressung oder Extraktion? die Vor- und Nachteile beider Verfahren auseinander. Er gibt die Fortschritte, welche die Extraktions-technik in den letzten Jahren, hauptsächlich infolge Einführung neuer Lösungsmittel, gemacht hat, zu, betont aber andererseits das Vorurteil, das noch gegen die Extraktionsmehle besteht, und kommt zu folgendem Schlußresultat: In Fällen, wo die Vorschlagöle ohne weiteres als Speiseöle verwendbar sind, z. B. bei Sesamsaat, bei feineren Sorten von Erdnüssen, bei Mohnsaat usw. ist eine Kombination beider Systeme am Platze, die reine Extraktion dagegen dort, wo es sich um die Gewinnung technischer Öle oder solcher Pflanzenöle handelt, welche ohne Raffination überhaupt nicht speisefähig sind.

G. Nohl³³²⁾ will durch Einwirkung starker Lauge auf Proteinkörper eine Substanz herstellen, mit deren Hilfe alle Arten von Ölen dauernd emulgiert werden können. Andererseits soll nach A. Rost³³³⁾ zum raschen Trennen von Öl- und Fettemulsionen ein Zusatz von 0,3% Formaldehyd genügen. E. Baroni³³⁴⁾ beschreibt einen Apparat zum Sterilisieren von Fetten, den Oleostorilisator. Über die Vergällung der fetten Öle und die Begutachtung der Vergällungsmittel sind neue Vorschriften erschienen³³⁵⁾. Zulässig sind: 0,01% Nerolin, 0,2% Terpineol, Safrol, künstliches Wintergrünöl, 0,25% Bergamott-, Lavendel-, Nelken-, Pomeranzen-, Citronenöl, 1% Terpentinöl oder stark riechendes Petroleum, 5% Mineralschmieröl (Zylinderöl). Zur Entsauerung von Fetten und Ölen will F. M. Barberich³³⁶⁾ höchstens 0,1 proz. Lösungen von Alkalien oder Erdalkalien so lange durch das Öl oder umgekehrt das Öl so lange durch die Lauge hindurchführen, bis die Entsauerung erreicht ist. E. Jäeschke³³⁷⁾ will die Abscheidung der freien Fettsäuren aus Neutralfetten durch konzentrierte alkalische Zuckerlösungen erreichen. Zum Geruchlos machen von Ölen leitet A. Diedrichs³³⁸⁾ bei höherer Temperatur und unter gleichzeitiger Evakuierung Dampf ein, F. Schmidt³³⁹⁾ behandelt Trane oder Tranfettsäuren mit Benzolsulfosäure, G. Hauser³⁴⁰⁾ mit Schwefelsäure unter nachheriger Destillation. Zum rationellen Bleichen der Öle mit Fullererde ist nach E. Böhm³⁴¹⁾ vor allen Dingen ein richtiges Rührwerk notwendig. Nach dem Absitzenlassen schickt man das überstehende Öl, das noch ungefähr 1% Erde enthält, durch eine Filterpresse, den Bodensatz mit ca. 20% Erde extrahiert man mit Tri. Die Erde wird durch Rösten regeneriert. E. Pyhälä³⁴²⁾ hat eine Methode zur Bestimmung der Entfärbungskraft der Fullererde angegeben.

Der Zusatz von Fett zum Heißdampfzylinderöl hat nach F. C. Otto³⁴³⁾ den Vorteil, daß der Dampf besser mit Öl gesättigt ist. Talg drückt den Flammpunkt des Mineralöls herab, am besten eignet sich ein Zusatz von Rüböl, nicht über 8%.

Auf die folgenden Artikel kann nur verwiesen werden. Die Fett- und Ölindustrie in der Patentstatistik³⁴⁴⁾. R. T. v. Buttlar³⁴⁵⁾: Die Verwendung des elektrischen Stroms in der Industrie der Fette und Öle. C. Hake³⁴⁶⁾: Kesselsysteme für die Fettindustrie. Derselbe³⁴⁷⁾: Knochenfett und seine Verwendung. G. J. Ernst³⁴⁸⁾: Die Cocos-palmenkultur in den Kolonien. Die Ölpalmenkultur Togos und ihre Aussichten³⁴⁹⁾. E. Gips³⁵⁰⁾: Einiges über Öl-

³²³⁾ Angew. Chem. **25**, 2106.

³²⁴⁾ Chem. Zentralbl. I, 1037.

³²⁵⁾ Chem. Zentralbl. II, 21.

³²⁶⁾ Angew. Chem. **25**, 2235.

³²⁷⁾ Ber. **45**, 3358.

³²⁸⁾ Chem. Zentralbl. I, 567.

³²⁹⁾ Angew. Chem. **25**, 153.

³³⁰⁾ Seifensiederztg. **39**, 473.

³³¹⁾ Seifensiederztg. **39**, 1139.

³³²⁾ D. R. P. 239 828.

³³³⁾ D. R. P. 251 848; Angew. Chem. **25**, 2619.

³³⁴⁾ Chem. Zentralbl. II, 310.

³³⁵⁾ Chem. Revue **19**, 202.

³³⁶⁾ D. R. P. 246 957; Angew. Chem. **25**, 1501.

³³⁷⁾ D. R. P. 254 024.

³³⁸⁾ Chem. Zentralbl. I, 1490; Angew. Chem. **25**, 1500.

³³⁹⁾ D. R. P. 250 305; Angew. Chem. **25**, 1500, 2233.

³⁴⁰⁾ Seifensiederztg. **39**, 363; Angew. Chem. **25**, 1500.

³⁴¹⁾ Seifensiederztg. **39**, 1109.

³⁴²⁾ Z. f. Kolloide **10**, 80; Angew. Chem. **25**, 1501.

³⁴³⁾ Seifensiederztg. **39**, 745; Angew. Chem. **25**, 700.

³⁴⁴⁾ Seifensiederztg. **39**, 1042.

³⁴⁵⁾ Chem. Revue **19**, 97; Angew. Chem. **25**, 2233.

³⁴⁶⁾ Seifensiederztg. **39**, 75.

³⁴⁷⁾ Seifensiederztg. **39**, 955.

³⁴⁸⁾ Seifensiederztg. **39**, 571; Angew. Chem. **25**, 2234.

³⁴⁹⁾ Seifensiederztg. **39**, 922.

³⁵⁰⁾ Seifensiederztg. **39**, 411.

und Fettgewinnung nach dem Preß- und Extraktionsverfahren, unter besonderer Berücksichtigung der kolonialen Verhältnisse. J. Frederiksen³⁵¹⁾: Die amerikanische Menhadenölindustrie. K. Robaz³⁵²⁾: Einiges über die Ölkitterzeugung.

Einige Beiträge zur Geschichte der Tinte.

(Eingeg. 5./8. 1918.)

Entstehung und Gebrauch der Tinte lassen sich in ihren ersten Anfängen geschichtlich nicht mit Sicherheit feststellen; darüber aber besteht Gewißheit, daß der Gebrauch von Tinte oder tintenähnlichen Stoffen bereits im frühen Altertum weit verbreitet war. Es war unleugbar ein gewaltiger Kulturfortschritt, als man von dem mühseligen Eingraben der Bild- und Schriftzeichen in Stein, Metall und Ton zu dem leichteren Malen oder Schreiben derselben mit Tinte überging. Es sei von vornherein bemerkt, daß die Tinten des Altertums und auch des Mittelalters in ihren chemischen Zusammensetzungen naturgemäß nicht unseren heutigen modernen Tintenerzeugnissen entsprechen, sondern durchaus anders geartete Produkte waren. Dennoch wollen wir die alte Bezeichnung Tinte auch in diesen Fällen beibehalten.

In den alten Kulturländern China und Ägypten war der Gebrauch der Tinte weit verbreitet. Als Erfinder der chinesischen Tinte oder Tusche wird *Tien-Tschen* genannt, der unter der Regierung des Kaisers *Hoouangti* (2673–2597 v. Chr.) lebte. Diese alte chinesische Tinte war eine Art Lack, den man mittels eines Bambusstabes zum Schreiben benutzte, was damals auf Seide geschah. An Stelle des Lackes trat später ein schwarzer Stein, den man in Wasser auflöste. Im dritten Jahrhundert v. Chr. benutzten die Chinesen dann zur Tintenherstellung Ruß, den man aus verbranntem Lack oder aus Tannenholzkohle gewann. Für den Verkauf brachte man die Tusche in Stangenform. In der Folgezeit gewann man den Ruß aus der Verkohlung aller möglichen tierischen oder pflanzlichen Stoffe. In Ägypten hat man Papyrusrollen mit Tintenschrift aufgefunden, die trotz mehrerer tausend Jahre noch heute volle Schwärze und schönen Glanz aufweist. Bei den Griechen und Römern diente ebenfalls Ruß als Grundstoff für die Tintenherstellung. Nach einer Angabe *Vitruvius* besaßen die Römer besondere Öfen, wo sie das Harz zu Ruß verbrannten. Nach einer anderen römischen Quelle wurde die Schreibtinte aus Fichtenruß hergestellt, und zwar wurden drei Teile Ruß mit einem Teil Gummi gemengt. Die Verwendung von *Sepia* scheint im alten Griechenland und Rom nicht allgemein gewesen zu sein. Da die Alten die Sepiatinte und Rußtinte nur auf Papyrus gebrauchten, ließ sich die Tinte leicht abwaschen, und fand man daher in den Schreibstuben überall Schwämme hierfür. Um die Mäuse von den Papyrus abzuhalten, empfahl *Plinius* als Mittel, der Tinte einen Zusatz von Absinth zu geben. In dem vom Vesuv verschütteten Herculaneum hat *Winckelmann* Schriftstücke gefunden, deren Tinte sich nach eingehender Untersuchung als rußhaltig und frei von Eisen erwies. Auch hier konnte man die tiefe Schwärze dieser altrömischen Tinte bewundern.

Das Altertum kannte keineswegs nur schwarze Tinten, sondern auch farbige und Goldtinten waren vielfach im Gebrauch. Rote Tinte scheint im alten Ägypten zuerst im Gebrauch gewesen zu sein, die man mit Vorliebe zu Anfangsbuchstaben, Absätzen usw. benutzte. Als Farbstoffe für die rote Tinte verwendeten die Alten hauptsächlich Zinnober und Mennige. Aber auch Alizarin, den roten Farbstoff des Krapps, kannten die Alten. Für die Purpurtinte wurde der Saft der Purpurschnecke dienstbar gemacht, welche Tinte die Vorliebe der byzantinischen Kaiser fand. Interessant ist ein Gesetz des Kaisers *Leo* aus dem Jahre 470, aus welchem zu entnehmen ist, daß die Purpurtinte durch Kochen der großen Purpurschnecke und Zerreissen der kleinen Trompetenschnecke gewonnen

wurde. Purpurtinte durfte nur der Kaiser bei seinen Unterschriften benutzen; bei Unmündigkeit des Kaisers war für den Vormund grüne Tinte vorgeschrieben. Der spätere hohe Preis der Purpurtinte verdrängte diese dann; billigere Ersatztinten traten an deren Stelle. Eine Zeitlang war im Altertum die Goldschreibekunst stark im Gebrauch, besonders im alten Byzanz. Die Herstellung der alten Goldtinten war verschieden; ein Rezept lautete: Mischung von fein zerriebenem und mit Wein geschlämmt Gold in Verbindung mit Ochsengalle oder Gummi, auch Eiweiß. Silbertinten waren dem Altertum ebenfalls bekannt; doch hat sich das Silber der Schriftwerke bis zur Gegenwart nicht erhalten; ist vielmehr verflüchtet und unansehnlich grau geworden.

Das Mittelalter übernahm die aus dem Altertum bekannten Tinten; daneben gewannen die Gallustinten immer größere Ausdehnung. Aus dem Jahre 1412 ist ein Tintenrezept bekannt, nach welchem fein gepulverte Galläpfel mit Regenwasser oder Bier zu übergießen waren. Dann mischte man Vitriol bei und filtrerte die Masse nach einigen Tagen. Das Filtrat galt als gute Tinte. Eine große Anzahl von Tintenrezepten des Mittelalters ist in der *Liber illuministarum* enthalten, die um 1500 in Tegernsee angelegt wurde. In der Hauptsache ruhte die Tintenfabrikation im Mittelalter in den Händen der Mönche, die ja auch die eigentlichen Träger des Schrifttums waren.

Mit dem Beginn der neueren Zeit vollzog sich im Schriftwesen ein mannigfacher Wechsel. Die Mönche geben jetzt nicht mehr den Ausschlag allein, die wissenschaftliche Welt ging ihre eigenen Wege. Aufzeichnungen über Tinte aus dem 16. Jahrhundert finden wir mehrfach in den Werken italienischer Ärzte, die neben der Medizin auch der Naturwissenschaft ihre Aufmerksamkeit schenkten. Interessante Bemerkungen über Tinte und Schreibgeräte machte der Mailänder Professor der Medizin und Mathematik *Hieronymus Cardamonus* in seinem Werke „*De rerum varietate, libri XVII.*“ aus dem Jahre 1557. *Cardamonus* erörtert als einer der ersten vier unerlässliche Eigenschaften der Tinte, sofern sie allen Ansprüchen genügen soll. So muß die Tinte leichtflüssig sein, was vom Wasser herrührt, sie muß Konsistenz besitzen, was durch Gummi und Galläpfel zu erzielen ist; die Schwärze der Tinte soll gut sein, was das Vitriol bewirkt, und endlich wird von einer guten Tinte Glanz gefordert, was durch die Schalen der Granatäpfel zu erreichen ist. *Cardamonus* spricht auch von Tintenpulver, das man in grüner, blauer, roter und schwarzer Farbe auf Reisen mitführen könne, um stets frische Tinte schnell bereiten zu können. Recht interessante Angaben enthält das Werk des Italieners *Alexius Pedemontanus* vom Jahre 1557, betitelt „*De secretio libri septem*“, das auch ins Deutsche übersetzt worden ist. Neben verschiedenen Vorschriften über farbige, schwarze und Goldtinten befindet sich auch eine solche, alte und verblichene Schrift wieder lesbar zu machen. Das Rezept hierfür lautet: Galläpfel sind grob zu stoßen und einen Tag in Wein zu legen. Hiernach ist das Wasser abzudestillieren. Die verblaßte Schrift ist alsdann mit einem Baumwolläppchen zu betupfen, worauf die Schrift lesbarer wird. Rote Tinten werden nach diesem Werke aus Brasilienholz, Purpurfarbe und Zinnober hergestellt; echte Gold- und Silbertinten aus einer Mischung von Blattmetallen mit Honig und Gummiwasser oder aus Blattgold mit Quecksilber, Essig, Lemonenwasser und Gummi. Unechte Goldtinten stellte man aus gelben Pomeranzenrinden und gelbem Schwefel her; unechte Silbertinte wurde aus Zinn, Quecksilber und Gummiwasser fabriziert. Geschichtlich eines der berühmtesten Werke über Tinten ist das des venetianischen Professors Dr. med. *Petrus Maria Caneparius*, welche Schrift betitelt ist „*De atramentis cujuscunque generis*“, und die 1619 und 1629 zu Venedig erschien. Neue Auflagen dieses Werkes wurden zu London 1660 und zu Amsterdam 1718 aufgelegt. Das Werk galt lange als ein klassisches seiner Art; *Caneparius* beschränkt sich nicht auf Rezepte allein, sondern gibt auch gründliche Untersuchungen über Tinte. *Caneparius* bringt auch Rezepte über Eisengallustinten, und zwar lautete eines der gebräuchlichsten: 1 Teil Gummi, 2 Teile Vitriol, 3 Teile

³⁵¹⁾ Seifensiederzg. 39, 1359.

³⁵²⁾ Farben-Ztg. 11, 2219; Angew. Chem. 23, 2511.