

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 201—208

Aufsatzeil

7. April 1914

## Die unverseifbaren Bestandteile natürlicher und gehärteter Fette.

Von Professor J. MARCUSSON und Dr. G. MEYERHEIM.

(Mitteilung aus dem Königlichen Materialprüfungsamt zu Berlin-Lichterfelde W.)

(Eingeg. 5./8. 1914.)

Den Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung bildete die Prüfung einer unter der Bezeichnung „Rindertalg“ eingereichten Probe, welche ungewöhnlich hohe Jodzahl (64,8) zeigte. Als bald trat der Verdacht auf, daß nicht Rindertalg, sondern ein dem Talgol ähnliches gehärtetes Fett vorläge. Derartige Produkte sollen sich nach A. W. Knap<sup>1)</sup> durch einen geringen Gehalt an Nickel (Reste des zum Hydrieren verwendeten Katalysators) kennzeichnen lassen. Im vorliegenden Falle war Nickel durch Ausziehen des Fettes mit heißer Salzsäure und Prüfung des Verdampfungsrückstandes mit alkoholischem Dimethylglyoxim nicht scharf nachweisbar. Es ist aber darauf hinzuweisen, daß nach Angaben von Bömer<sup>2)</sup> mit Nickel gehärtete Fette nur dann nachweisbare Mengen des Metalls enthalten, wenn die zur Hydrierung verwendeten Öle merkliche Mengen freier Fettsäuren zeigten. Ferner ist zu berücksichtigen, daß außer Nickel auch Platin, Palladium usw. als Katalysatoren Verwendung finden.

Zur Kennzeichnung von Talgol und anderen aus Tran erzeugten Fetten ist zwar in der Literatur noch eine Reihe von Farbenreaktionen angegeben<sup>3)</sup>. Da aber Farbenreaktionen unsicher sind und leicht zu Täuschung Anlaß geben können, schien es geboten, die Beurteilung des eingesandten Fettes auf zuverlässigere Grundlagen zu stellen. Durch Behandlung des Fettes mit alkoholischer Digitoninlösung und Spaltung des gebildeten Digitonids nach dem unlängst von J. Marcusson und H. Schilling veröffentlichten Verfahren<sup>4)</sup> konnte reines Cholesterin abgeschieden werden. Nach diesem Befunde konnte die hohe Jodzahl der Probe nicht durch Gegenwart von Pflanzenfetten bedingt sein, sie mußte vielmehr auf tierische, dem Rindertalg fremde Fette zurückgeführt werden. Letztere konnten sowohl von Landtieren wie von Seetieren herrühren. Um hierüber Klarheit zu gewinnen, wurde die innere Jodzahl des Fettes bestimmt; sie ergab sich zu 111. Hiernach war auf Gegenwart von Seetierzett zu schließen, da die innere Jodzahl der Fette und Öle von Landtieren 100 nicht übersteigt, bei einem Rindstalg z. B. zu 89 bestimmt wurde. Die Bestimmung der inneren Jodzahl einer zum Vergleich herangezogenen Probe von Talgol ergab den Wert 107, welcher mit dem des untersuchten Fettes nahe übereinstimmt. Auch die übrigen Konstanten des Fettes lagen in derselben Höhe wie die des Talgols. Insbesondere war charakteristisch, daß aus den unverseifbaren Anteilen beider Materialien ein fester, gesättigter Alkohol der Fettreihe (Octodecylalkohol) vom F. 59—60° abgeschieden werden konnte, der auch in dem Waltran Nr. 2 der Tabelle 1 aufgefunden wurde.

Aus der Höhe der für Talgol gefundenen inneren Jodzahl (107) ist bezüglich des Hydrierungsverlaufes noch zu schließen, daß die Härtung nicht ausgesprochen stufenweise derart verläuft, daß die am stärksten ungesättigten Säuren zunächst vollständig reduziert werden; vielmehr dürfte ein Teil der stark ungesättigten Säuren auch dann noch unhydriert bleiben, wenn bereits die am wenigsten ungesättigte Ölsäure zum großen Teil in Stearinäure übergeführt ist.

<sup>1)</sup> Analyst 38, 102 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1471.<sup>2)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 24, 109 (1912).<sup>3)</sup> Grimmel, Chem. Revue 20, 129 (1913).<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. 37, 1001 (1913).

Tabelle 1.

Lfd. Nr.	Material	Gesamt- unverseifbares		Aus- beute an Digitonid %	Aus dem Digitonid berechn. Sterin gehalt %	Sterinfreie unverseif- bare Anteile			
		%	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub>			%	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub>	Jod- zahl	
N a t ü r l i c h e F e t t e :									
1	Tierische Fette	Tran, braun, techn.	1,8	+ 1,9	0,62	0,15	1,6	± 0	64,6
2		Waltran, hellgelb	0,9	— 4,6	0,51	0,13	0,7	+ 1,6	58,0
3		Rindertalg	0,3	— 12	0,13	0,03	0,2	— 12	—
4	Tierische Fette	Erdnußöl	0,3	— 7,3	0,44	0,11	0,16	+ 8	77,5
5		Rüböl	0,4	— 17,8	0,86	0,22	0,15	+ 4,8	58,6
6		Sesamöl	1,2	+ 52	1,67	0,42	0,6	+ 102	54,5
7		Cottonöl	0,7	± 0	0,93	0,23	0,4	+ 28,3	—
8	Pflanzliche Fette	Sojabohnenöl	0,6	— 11,5	1,04	0,25	0,22	+ 9	71,8
9		Leinöl	1,0	+ 1,0	1,57	0,38	0,6	+ 14,1	56,5
10		Ricinusöl	0,3	— 15,8	0,53	0,13	0,13	+ 5,7	—
Gehärtete Fette:									
11	Tierisch. Fette	Talgol	0,9	— 1,9	0,40	0,10	0,7	+ 1,3	56,1
12		Talgol extra	0,9	— 3,3	0,28	0,07	0,7	—	—
13		Candelite	0,8	+ 4,7	0,22	0,05	0,7	+ 4,8	—
14		Candelite extra	0,7	+ 1,4	0,10	0,024	0,64	+ 2,8	—
15	Tierische Fette	Cottonöl ep 32°	0,7	— 5,8	0,91	0,22	0,4	+ 6,8	—
16		Cottonöl ep 38°	0,6	± 0	0,59	0,14	0,4	+ 8,1	—
17		gehärt. Leinöl	1,0	+ 19,5	0,87	0,21	0,7	+ 19	85,0
18	Pflanzliche Fette	gehärt. Ricinusöl	0,3	— 10,1	0,52	0,13	0,19	+ 5,2	—

Bei Ausführung der Digitoninprobe war beobachtet worden, daß die Menge des erhaltenen Cholesterinacetates (ebenso wie bei der Prüfung des Talgols) wesentlich geringer war als bei allen bis dahin untersuchten natürlichen Fetten. Hiernach lag die Annahme nahe, daß beim Härteln der Fette auch ein Teil des Cholesterins bzw. Phytosterins hydriert wird, was nach den Untersuchungen von Bömer<sup>5)</sup> nicht zu erwarten war. Zur Klärung der Sachlage erschien es geboten, an einer Reihe natürlicher und gehärteter Fette den Gehalt an Sterinen quantitativ zu ermitteln. Zwar liegt in der Literatur schon eine große Anzahl von Bestimmungen vor, diese beziehen sich aber zumeist nur auf Rohcholesterin, d. h. Gesamtunverseifbares. Quantitative Ermittlung der reinen Sterine ist zurzeit nur durch Fällen der unverseifbaren Anteile mit Digitonin möglich. Zur Ausführung entsprechender Untersuchungen wurden von natürlichen Fetten Talg, Tran, Rüböl, Erdnußöl, Cottonöl, Sesamöl, Sojabohnenöl, Leinöl und Ricinusöl, von gehärteten Fetten Talgol, Talgol extra, Candelite, Candelite extra, gehärtetes Cottonöl, Leinöl und Ricinusöl verwandt. Die Abscheidung des Gesamtunverseifbaren erfolgte teils nach Bömer<sup>6)</sup>, teils durch Herstellung von Kalisalzen der Fettsäuren, Verreiben der getrockneten Produkte mit Sand, Ausziehen mit Äther und nochmalige Verseifung des Extraktes. Bei letzterer Arbeitsweise ist der Verbrauch an Äther geringer, die Versuchsausführung dauert jedoch länger; die Ausbeuten sind bei beiden Verfahren nahezu die gleichen. Behufs Ausfällung der Sterine wurden die unver-

<sup>5)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 24, 108 (1912).<sup>6)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1898, 21; Marcusson, Laboratoriumsbuch für die Industrie der Öle und Fette 1911, 61.

seifbaren Anteile in warmem Alkohol gelöst und mit 50 ccm 1%iger alkoholischer Digitoninlösung versetzt. Der Niederschlag wurde nach zwölfständigem Stehen abgesaugt, das Filtrat etwas eingeeignet und von neuem mit Digitoninlösung versetzt; diese Operation wurde wiederholt, bis kein Niederschlag mehr auftrat. Die gesammelten Digitonide wurden bei 105° getrocknet und gewogen. Aus der Menge des Digitonids wurde der Gehalt an Sterinen nach Windaus<sup>7)</sup> durch Multiplikation mit 0,2431 berechnet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 S. 201 zusammengestellt.

#### Unverseifbare Bestandteile natürlicher Fette.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, schwankt der Steringehalt der untersuchten natürlichen Fette von 0,03 bis 0,38%; den höchsten Wert ergab Leinöl, den niedrigsten Rindertalg<sup>8)</sup>. Weiterhin ist ersichtlich, daß die Sterine nicht, wie bisher vielfach angenommen wurde, den Hauptbestandteil des Gesamtunverseifbaren ausmachen; der Prozentgehalt des Unverseifbaren an Sterinen schwankte bei den untersuchten pflanzlichen Ölen von 33–55%, bei den tierischen Ölen (Tran und Talg) von 8–14%. Mit dem Gehalt der unverseifbaren Anteile an Sterin steht in einem gewissen Zusammenhang ihr optisches Drehungsvermögen. Die Sterine sind stark linksdrehend, und zwar dreht nach Literaturangaben<sup>9)</sup> Cholesterin  $[\alpha]_D = -31,1^\circ$  in Ätherlösung, Phytosterin  $[\alpha]_D = -34,2^\circ$ . Dementsprechend sollte das Gesamtunverseifbare um so stärkere Linksdrehung aufweisen, je höher der Steringehalt ist. Tatsächlich kommen aber, wie weiter unten gezeigt werden wird, in dem Unverseifbaren neben den linksdrehenden Sterinen noch rechtsdrehende, zumeist unbekannte Alkohole vor, welche die Linksdrehung der Sterine zum Teil aufheben (wie beim Cottonöl), teilweise sogar Rechtsdrehung des Gesamtunverseifbaren bedingen (Leinöl, Tran und Sesamöl). Besonders auffallend ist die starke, durch Gegenwart von Sesamin bedingte Rechtsdrehung des Sesamölunverseifbaren ( $[\alpha]_D = +52^\circ$ ). Dieses Verhalten wird in Fällen, in denen Farbenreaktionen versagen, zum Nachweis des Sesamöles verwendet werden können.

Die von den Sterinen und überschüssigem Digitonin befreiten unverseifbaren Anteile zeigten meist dicklige bis salbenartige Beschaffenheit. Sie bestanden im wesentlichen aus ungesättigten, rechtsdrehenden, nur im Falle des Rindertalg linksdrehenden Alkoholen, daneben wurden zum Teil geringfügige Mengen von Kohlenwasserstoffen nachgewiesen. Nur im Unverseifbaren des dunklen Tranes waren beträchtliche Mengen von Kohlenwasserstoffen enthalten. Bemerkenswert ist die außerordentlich starke Rechtsdrehung der von Sterinen befreiten unverseifbaren Anteile des Sesamöles ( $[\alpha]_D = +102^\circ$ ). In letzteren findet offenbar eine starke Anreicherung des rechtsdrehenden Sesamins statt, das durch Digitonin nicht gefällt wird.

Die Jodzahl der sterinfreien Anteile schwankte bei den untersuchten Fetten von 56–78 (nach Hübl-Waller bestimmt). Nach diesem Verhalten ist das Verfahren von Thom und Fendler<sup>10)</sup> zum Nachweis geringer Mengen Mineralöl in Leinöl, das auf der Bestimmung der Jodzahl des Gesamtunverseifbaren beruht, in gleicher Weise für die übrigen fetten Öle verwendbar. Da nämlich die von Sterinen befreiten Anteile eine Jodzahl von 56–78 zeigen, muß auch das sterinhaltige Gesamtunverseifbare nahezu das gleiche Jodabsorptionsvermögen aufweisen (Jodzahl der reinen Sterine etwa 68).

#### Unverseifbare Anteile gehärteter Fette.

Gemäß Tabelle 1 ergaben die untersuchten gehärteten Fette in der Mehrzahl der Fälle geringeren Steringehalt als die natürlichen Fette der gleichen Art. Weiterhin ergab

sich, daß der Gehalt an Sterinen mit zunehmendem Grade der Härtung abnimmt, wie die Reihe des Talgol, Talgol extra, Candelite und Candelite extra erweist. Diese Produkte werden sämtlich aus Tran gewonnen und zeigen bei abnehmender Jodzahl steigenden Erstarrungspunkt (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2.

Material	Jodzahl	Erstarrungspunkt °C	Sterin gehalt %
Waltran (zum Hydrieren verwendet)	114	—	0,13
Talgol . . . . .	67	31	0,10
Talgol extra . . . . .	36	38	0,07
Candelite . . . . .	20	42	0,05
Candelite extra . . . . .	13	45	0,02

Die von den Sterinen befreiten Anteile der gehärteten Fette waren hellgelb gefärbt und zeigten dünn- bis dickschalige Beschaffenheit; ihr Drehungsvermögen war positiv. Aus dem sterinfreien Unverseifbaren von Talgol, Talgol extra, Candelite und Candelite extra war durch Behandeln mit leicht siedendem Benzin in der Kälte und mehrfaches Umkristallisieren aus Normalbenzin ein konstant bei 59,3 bis 59,8° schmelzender, mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure nicht reagierender, gesättigter Alkohol abscheidbar, welcher durch Erhitzen mit Natronkalk nach Buisine<sup>11)</sup> völlig in das Salz einer Säure überführbar war. Der Alkohol gehört somit der aliphatischen Reihe an. Die Lichtbrechungszahl des Alkohols betrug bei 100° 1,4268, offenbar handelt es sich um Octodecylalkohol, welcher auch im festen Walrat nachgewiesen ist.

Tabelle 3.

Lfd. Nr.	Material	Drehungsvermögen der aus den Digitoniden wiedergewonnenen Sterine $[\alpha]_D$
N a t ü r l i c h e F e t t e :		
1		— 29°
2	Tierische Fette	Heiligelber Waltran für Hydrierungszwecke — 24°
3		Rindertalg — 22°
4		Erdnußöl . . . . . — 27°
5		Rüböl . . . . . — 32°
6		Sesamöl . . . . . — 23°
7	Pflanzliche Fette	Cottonöl . . . . . — 20°
8		Sojabohnenöl . . . . . —
9		Leinöl . . . . . — 22°
10		Ricinusöl . . . . . — 28°
G e h ä r t e t e F e t t e :		
11		Talgol . . . . . } — 34°
12	Tierische Fette	Talgol extra . . . . . —
13		Candelite . . . . . —
14		Candelite extra . . . . . —
15		Cottonöl ep 32° . . . . . — 22°
16	Pflanzliche Fette	Cottonöl ep 38° . . . . . — 16°
17		Gehärtetes Leinöl . . . . . ± 0°
18		Gehärtetes Ricinusöl . . . . . — 23°

Daß beim Hydrieren der Fette teilweise eine Veränderung der Sterine erfolgt, geht nicht nur aus den vorstehend angegebenen Mengenverhältnissen hervor, konnte vielmehr noch auf anderem Wege nachgewiesen werden. Es ist gelungen, Hydrierungsprodukte der Sterine unmittelbar zu fassen. Zerlegt man die aus dem Unverseifbaren natürlicher Fette gewonnenen Digitonide nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther durch längeres Kochen mit Xylool<sup>12)</sup>, so erhält man in der Regel weiße oder wenig gefärbte, auf dem Wasserbade nicht schmelzende Sterine von starkem Linksdrehungsvermögen zurück ( $[\alpha]$  schwankte von —20 bis —32°; vgl. Tab. 3). Beigleichartiger Behandlung der Digitonid-

<sup>7)</sup> Z. physiol. Chem. 65, 110 (1910).

<sup>8)</sup> Quantitative Bestimmung des Steringehaltes natürlicher Fette mittels Digitonin hat auch Klostermann (Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. 26, 433 [1913]) in Aussicht genommen; beim Erscheinen seiner Notiz waren aber die vorstehenden Bestimmungen schon im wesentlichen abgeschlossen.

<sup>9)</sup> Beilstein Bd. II, 1071, 1075.

<sup>10)</sup> Chem.-Ztg. 28, 841 (1904).

<sup>11)</sup> Moniteur scient. 1890, 1127; Holde, Unters. d. Kohlenwasserstofföle und Fette 1913, 563.

<sup>12)</sup> Windaus, Z. physiol. Chem. 63, 110 (1910).

niederschläge von gehärtetem Cottonöl und gehärtetem Leinöl (Nr. 16 und 17 der Tabelle 3) wurden dagegen auf dem Wasserbade schmelzende, gelb gefärbte Massen von erheblich erniedrigtem Drehungsvermögen gewonnen. Bei erstrem betrug  $[\alpha]_D = -16^\circ$ , bei letzterem  $\pm 0^\circ$ . Aus diesen Beobachtungen ist zu schließen, daß beim Härteten der genannten Fette ein Teil des Sterins starke Veränderungen erlitten hat. Weiterhin wurde festgestellt, daß aus den unverseifbaren Anteilen des gehärteten Leinöles durch Umkrystallisieren überhaupt kein Phytosterin abscheidbar war. Durch mehrfaches Umlösen aus 96%igem Alkohol wurde dagegen ein konstant bei  $75^\circ$  schmelzender Alkohol gewonnen, welcher nicht die für Phytosterin charakteristische Cholesterolreaktion gab; er bildete ein bei  $62-62,5^\circ$  schmelzendes Acetat. Wahrscheinlich liegt hier ein Hydrophytosterin vor, was sich aber wegen Materialmangels nicht entscheiden ließ. Wurden die aus dem Unverseifbaren des gehärteten Leinöls erhaltenen Digitonide durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zersetzt, so krystallisierte nach dem Erkalten, neben geringfügigen Mengen höher schmelzender Stoffe, ein bei  $102-105^\circ$  schmelzender, schneeweisser Körper aus, der sich nicht als ein Acetat, sondern als ein Kohlenwasserstoff erwies und später auch bei der Hydrierung von reinem Phytosterin erhalten wurde (siehe unten).

Abweichend von dem gehärteten Cottonöl Nr. 16 verhielt sich das gleichartige Produkt Nr. 15. Die aus dem Digitonid desselben mit Xylol abgeschiedenen Sterine zeigten in diesem Falle die Eigenschaften der Sterine natürlicher Fette, sie schmolzen nicht auf dem Wasserbade und hatten das Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = -22^\circ$ . Der auffällige Unterschied in dem Verhalten der beiden Cottonöle dürfte auf die verschiedenartige Gewinnung zurückzuführen sein. Das Fett Nr. 15 war nach Wilbuschewitsch<sup>13)</sup>, das Fett Nr. 16 nach dem Normannischen Verfahren<sup>14)</sup> gewonnen. Bei ersterem findet die Härtung unter Druck bei etwa  $150-160^\circ$  statt, bei letzterem wird ohne Druck, anscheinend bei höherer Temperatur hydriert. Bei Temperaturen von  $150-160^\circ$  wird nun offenbar das schwierig zu reduzierende Sterin noch nicht angegriffen. Hiermit steht im Einklang, daß nach Untersuchungen von Adama<sup>15)</sup> Cholesterin erst bei Temperaturen oberhalb  $170^\circ$  mit Nickelkatalysator hydriert werden kann.

Aus gehärteten tierischen Fetten (Talgol und Talgol extra) konnten bislang Umwandlungsprodukte des Cholesterins nicht erhalten werden, obwohl nach den in Tabelle 2 angegebenen Mengenverhältnissen nicht daran zu zweifeln ist, daß weitgehende Veränderung des Sterins eintritt. Eine Erklärung für dieses Verhalten wurde in vergleichenden Hydrierungsversuchen gefunden, bei denen einerseits reines Cholesterin, andererseits Phytosterin verwendet wurde. Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt:

2 g Cholesterin wurden bei  $195^\circ$  nach der Adama-schen Vorschrift mehrere Stunden bei Gegenwart von frisch reduziertem Nickel mit Wasserstoff behandelt. Das Reaktionsprodukt, welches noch deutliche Cholesterolreaktion gab, war farblos, schmolz auf dem Wasserbade und zeigte das Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = +4,7^\circ$ . Durch Behandeln mit leicht siedendem Benzin konnte hochschmelzendes festes Dihydrocholesterin unlöslich abgeschieden werden; die Ausbeute (etwa 25%) entsprach fast genau der von Adama angegebenen. Die benzolöslichen Anteile zeigten harzige Beschaffenheit und waren nicht zum Krystallisieren zu bringen. Wurde die Hydrierung des Cholesterins statt bei  $195^\circ$  bei etwa  $250^\circ$  vorgenommen, so erhielt man eine harzartige, die Cholesterolreaktion nur schwach gebende Masse, aus welcher selbst bei  $-20^\circ$  weder mit Benzin, noch mit Alkohol feste Hydrierungsprodukte abscheidbar waren. Mit Digitoninlösung entstand eine nur sehr schwache Fällung.

Ein ganz anderes Bild ergab sich beim Hydrieren des Phytosterins. Bei längerer Einwirkung des Wasserstoffes bei  $200^\circ$  war noch keine nennenswerte Veränderung bemerkbar; bei  $250^\circ$  erhielt man ein gelbbraunes, nach einigem

<sup>13)</sup> Engl. Pat. 30 014/1910; 15 439/1911; 72/1912. Seifensiederzg. 39, 574, 638, 1067 (1912).

<sup>14)</sup> D. R. P. 141 029. Chem. Zentralbl. 1903, I, 1199.

<sup>15)</sup> Dissertat. Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins. Freiburg 1911, 12.

Stehen krystallinisches, auf dem Wasserbade schmelzendes Produkt vom Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = +24,6^\circ$ . Mit Digitoninlösung waren nur etwa 8% der Reaktionsmasse ausfällbar; das aus dem Digitonid durch Zerlegen mit Xylol wiedergewonnene Sterin schmolz leicht auf dem Wasserbade, verhielt sich also in dieser Beziehung wie die in entsprechender Weise aus dem Digitonid des gehärteten Leinöles (siehe oben) gewonnenen Produkte. Die mit Digitonin nicht fällbaren Anteile des hydrierten Phytosterins ergaben beim Umkrystallisieren aus 96%igem Alkohol unter Abkühlen auf  $-20^\circ$  beträchtliche Mengen schwachgelber, bei  $93$  bis  $94^\circ$  schmelzender, drusenförmiger Krystalle, welche nur noch schwache Cholesterolreaktion gaben. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren stieg der F. auf  $102-103^\circ$ . Der Körper war stark rechtsdrehend ( $[\alpha]_D = +48^\circ$ ), er reagierte nicht mit Essigsäureanhydrid. Durch die Wasserstoffbehandlung war nicht nur die Doppelbindung, sondern auch die alcoholsche Hydroxylgruppe des Phytosterins hydriert. Die Verbindung ist offenbar der dem Phytosterin zu Grunde liegende gesättigte Kohlenwasserstoff; sie war in allen ihren Eigenschaften identisch mit dem gemäß obigem aus gehärtetem Leinöl gewonnenen Kohlenwasserstoff.

Aus vorstehenden Versuchen geht hervor, daß sich Phytosterin bei der katalytischen Reduktion weit beständiger erweist als Cholesterin. Während letzteres bereits bei  $200^\circ$  zu etwa 75% verharzt, wird Phytosterin bei dieser Temperatur kaum angegriffen. Nach einer Hydrierung bei  $250^\circ$  waren aus dem Cholesterin überhaupt keine krystallinischen Hydrierungsprodukte mehr abscheidbar, während Phytosterin beträchtliche Mengen von Krystallen lieferte. Hier nach ist es erklärlich, daß aus Talgol und Talgol extra Umwandlungsprodukte der Sterine nicht isoliert werden konnten, offenbar geht das Cholesterin bei der Hydrierungstemperatur in harzige, mit Digitonin nicht fällbare Produkte über.

Die zu unseren Untersuchungen verwandten gehärteten Fette waren von den Ölwerken Germania in Emmerich, den Bremen-Besigheimer Ölfabriken und den Vereinigten Chemischen Werken Charlottenburg in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt. Die erhaltenen Ergebnisse stehen mit den Feststellungen Bömers<sup>16)</sup>, wonach beim Hydrieren der Fette die Sterine unangegriffen bleiben, insofern nicht im Widerspruch, als Bömer hauptsächlich nach Wilbuschewitsch in Bremen-Besigheim hergestellte Produkte untersucht hat, bei denen auch wir eine Veränderung nicht haben feststellen können. Dagegen vermochten wir in den nach Normann hergestellten Erzeugnissen Hydrierungsprodukte der Sterine mit Sicherheit nachzuweisen.

Herr Dr. R. Böhme hat uns bei den vorliegenden Untersuchungen aufs eifrigste unterstützt. [A. 34.]

## Über zwei neue Colorimeter.

Von Dr. Ing. PAUL VERBEEK.

(Eingeg. 24.2. 1914.)

### I. Beschreibung eines neuen „Präzisionscolorimeters“ bzw. „Spektralcolorimeters“.

D. R. G. M. Nr. 593 669.

Vergleiche hierzu die Zeichnungen Fig. 1, 2 und 3.

Für die Konstruktion dieses Colorimeters sind folgende Gesichtspunkte maßgebend:

#### 1. Prinzip des Instruments.

Dieses beruht auf dem bekannten „Eintauchrohrsystem“, wobei durch zwei unten geschlossene und meßbar auf- und abwärts bewegliche Rohre, die in zwei feststehende Zylinder tauchen, beliebige Schichthöhen der gefärbten Flüssigkeiten eingestellt und abgelesen werden können, und auf dem Ge setz, daß die Konzentrationen zweier Flüssigkeiten, die ihre Färbung einem und demselben Farbstoff verdanken, den Schichthöhen dieser Flüssigkeiten umgekehrt propor-

<sup>16)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 24, 108 (1912).