

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 273—296

Aufsatzteil

19. Mai 1914

## Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1913<sup>1)</sup>.

VON DR. W. FAHRION.

(Eingeg. 30./3. 1914.)

Die „Ölfrage“ scheint in Fluß zu kommen. Innerhalb des Deutschen Kolonialwirtschaftlichen Komitees hat sich eine Ölrohstoffkommission gebildet, welche am 3. November in Berlin tagte und eine vermehrte Versorgung Deutschlands mit Ölrohstoffen aus seinen Kolonien in die Wege leiten will. Unter anderen sollen neue Eisenbahnen gefordert, die Eingeborenen in der rationellen Kultur der Öl- und Cocospalme unterrichtet und der Anbau von Lein-, Raps- und Senfsaat in den Kolonien angestrebt werden. Die Propaganda soll in Verbindung mit den drei bestehenden Verbänden: Verband Deutscher Ölmühlen, Hamburg, Verein Deutscher Stearin- und Kerzenfabrikanten, Hamburg und Verband Deutscher Seifenfabrikanten, Aschersleben, durchgeführt werden.

Den deutschen Ölfabrikanten wurde von verschiedenen Seiten nahegelegt, den Plantagenbau selbst in die Hand zu nehmen. Es wurde auf die deutsche Schwerindustrie hingewiesen, welche schon lange auf dem Standpunkt angekommen sei, daß der Fabrikant auch selbst für seine Rohstoffe sorgen müsse, ferner auf die Baumwollspinner, welche eigene Baumwollplantagen betreiben, und vor allen Dingen auf die englische Firma Lever brothers (Port Sunlight), welche mit einem Kapital von 180 Millionen Mark arbeitet und sich auf den Südseeinseln, am Kongo und in Liberia umfangreiche Ländereien zum Anbau der Cocospalme gesichert hat. Aber die deutschen Ölfabrikanten wenden ein, daß sie ihr derzeitiges Kapital verzehnfachen müßten, und daß die eigentliche Ölfabrikation alsdann zum Nebenbetrieb würde.

Ferner hat sich ein internationales Komitee zur Wahrung der Interessen der europäischen Ölmüller gebildet. Es tagte vom 27.—29./3. in Paris, die nächstjährige Versammlung soll in Düsseldorf stattfinden. Es wurde eine Reihe von Beschlüssen in bezug auf den Handel mit Ölsaaten gefaßt und Vorträge über die Entwicklung der englischen, französischen und deutschen Ölindustrie, sowie über den argentinischen Leinbau gehalten. Auch wurde über mangelndes Entgegenkommen der Incorporated Oil Seed Association in London — der Schiedsstelle für Handelsdifferenzen — geklagt. Bei dieser Gelegenheit mag erwähnt sein, daß Marseille als Empore der Ölfabrikation längst durch Harburg überholt ist. Die Harburger Ölfabriken produzieren jährlich etwa 900 000 t Öl, und ihr gesamter Jahresumsatz beträgt etwa 250 Millionen Mark.

Die Entwürfe zu Festsetzungen über Lebensmittel, Kapitel Speisefette und Speiseöle (1912), haben nicht durchweg Beifall gefunden. Der Bund Deutscher Nahrungsmittelfabrikanten und -händler hat eine Anzahl von Abänderungsvorschlägen gemacht und wünscht eine Zentralstelle beim Kais. Gesundheitsamt lediglich als „Nahrungsmittelbeirat“. Der Verein deutscher Margarinefabrikanten wünscht, daß die Benzoessäure als Konservierungsmittel gestattet bleibt. Auch der Verband der deutschen Ölmühlen zur Wahrung ihrer gemeinschaftlichen Interessen, sowie eine Anzahl von Handelskammern wünschen Abänderungen.

Interessant ist eine Beschreibung der Versuchsstation für Öl- und Fettindustrie in Mai-

land durch G. Heftner<sup>2)</sup>. Ein derartiges Institut existiert in Deutschland nur für die Seifenindustrie, es soll aber wegen mangelnder Rentabilität eingehen. Aus diesem Anlaß wird die Errichtung eines dem Mailänder ähnlichen Instituts, angegliedert an eine deutsche technische Hochschule, empfohlen<sup>3)</sup>.

Andauernden Interesses erfreute sich auch im letzten Jahre die Frage der Fetthärtung. Immer noch steht in Deutschland das Patent Normann — die Inhaber nennen es ein Pionier-, die Gegner ein Papierpatent — neueren Verfahren hindernd im Wege, und eine endgültige gerichtliche Entscheidung über die Tragweite obigen Patents wird sehr herbeigewünscht.

Sehr der Beachtung wert ist ein Artikel von H. Wolff<sup>4)</sup> über Normalzahlen von Ölen. Es wird betont, daß die durchschnittliche Kennzahl nicht einfach das Mittel aus allen bekannten Werten ist, sondern daß es auch darauf ankommt, wieviel Prozent der untersuchten Öle den betreffenden Wert zeigen. Wolff schlägt eine graphische Darstellung in der Art vor, daß die Kennzahlen auf der Abszissenachse, die Prozentgehalte auf der Ordinatenachse aufgetragen werden. Bei der Bewertung eines Öls soll man zuerst fragen: Ist es rein? Dann: Ist es normal? und schließlich: Ist es brauchbar?

### Literatur.

D. Holde. Untersuchungen der Kohlenwasserstofföle und Fette, sowie der ihnen verwandten Stoffe. 4. Auflage. Verlag von Julius Springer, Berlin 1913<sup>5)</sup>. — J. Schaal. Die moderne Toiletteseifenfabrikation. Verlag für chemische Industrie (H. Ziolkowsky) Augsburg 1913.

### Fettextraktion, Fettbestimmung.

Hahn<sup>6)</sup> empfiehlt einen Universal-Extraktionsapparat für feste Körper und Flüssigkeiten. Bei dem zur Extraktion größerer Mengen von wässrigen Lösungen bestimmten Apparat von Tolmacz-Zolmanowitz<sup>7)</sup> ist als neues Prinzip eine Rührvorrichtung beachtenswert, durch welche die zu extrahierende Flüssigkeit ständig mit dem Extraktionsmittel gemischt wird. Allen und Auerbach<sup>8)</sup> empfehlen einen Apparat, den sie speziell für die Gerbstoffbestimmung ausgearbeitet haben, auch für die Fettbestimmung. Zur Fettbestimmung in der Kopra halten sie Äther-Petroläther (vgl. Baumeister und Höpfner 1912) nicht für geeignet, weil der Äther immer auch Nichtfette löst, eher sollte man mit der oberen Siedegrenze des Petroläthers auf 40° herabgehen. J. Möllinger<sup>9)</sup> empfiehlt, die Papierhülsen für den Soxhlet in ihrem unteren Teil durch eine Gelatinelösung fett dicht und haltbarer zu machen. In obigen Hülsen kommt es vor, daß das Extraktionsmittel in eine bestimmte Zone gar nicht eindringt. Um dies zu verhindern, stecken Kardos und Schiller<sup>10)</sup> in die Mitte des Materials eine durchlöcherichte Glasröhre, in welche durch die obere trichterförmige Erweiterung das kondensierte Lösungsmittel tropft. Zur Vermeidung von Verstopfungen ist die Röhre mit Koliertuch umgeben. Bei der Fettbestimmung in der bekannten Scotts Emulsion, welche außer Lebertran auch

<sup>2)</sup> Seifensiederztg. 40, 95.

<sup>3)</sup> Seifensiederztg. 40, 1301.

<sup>4)</sup> Farbenztg. 19, 204; Angew. Chem. 27, II, 181 (1914).

<sup>5)</sup> Angew. Chem. 26, III, 717.

<sup>6)</sup> Chem.-Ztg. 37, 880.

<sup>7)</sup> Chem.-Ztg. 37, 1381.

<sup>8)</sup> Chem.-Ztg. 37, 250; Angew. Chem. 26, II, 369.

<sup>9)</sup> Chem.-Ztg. 37, 443.

<sup>10)</sup> Chem.-Ztg. 37, 920.

<sup>1)</sup> Eine eingeklammerte Jahreszahl im Text bedeutet den betreffenden Jahresbericht, wenn in den Fußnoten keine Jahreszahl genannt ist, ist 1913 gemeint.

Glycerin enthält, erhielten Feist und Prümer<sup>11)</sup> bei Anwendung von Äther und Chloroform viel zu hohe Resultate, Petroläther erwies sich als das einzige Extraktionsmittel. In einem Artikel: Über Kohlenwasserstoff- und Kohlenstoffchloride, bespricht B. M. Margosches<sup>12)</sup> ausführlich die neueren Fettextraktionsmittel. Van Lennep und Ruys<sup>13)</sup> schütteln aus der mit Salzsäure gekochten Milch das Fett durch Trichloräthylen aus. R. Naumann<sup>14)</sup> empfiehlt das Trichloräthylen wiederholt (1912) an Stelle von Äther zur Fettbestimmung in Futtermitteln. Es ist billiger, nicht brennbar, und die Fettbestimmung kann durch Ausschütteln in der Kälte in wenigen Stunden bewirkt werden. Allerdings zersetzt sich das Trichloräthylen am Licht und muß daher ständig im Dunkeln gehalten werden. Bei sehr eiweißreichen Futtermitteln, wie z. B. Fleischmehl, und bei sehr fettreichen, wie z. B. Hirsepoliermehl, ist eine vorherige Aufschließung nötig.

Denjenigen Fettanteil, welchen die normalen Fettlösungsmittel in tierischen und pflanzlichen Substanzen zurücklassen, hat Ref. wiederholt als „oxydiertes Fett“ angesprochen. In Übereinstimmung hiermit nennt C. Kippenberger<sup>15)</sup> obigen Rückstand bei Fischmehlen „firnisartige Eintrocknungsrückstände“. Er findet, daß diese Rückstände in Benzol und Aceton größtenteils löslich sind, er gibt weiter an, daß zu ihrer Entfernung in der Praxis schon Alkali verwendet wurde, aber ohne dauernden Erfolg. Analytisch läßt sich jedenfalls alkoholische Lauge zu ihrer Auflösung benutzen. So verfahren z. B. Kumagawa und Suto, über deren Methode M. Tamura<sup>16)</sup> folgendes angibt. Beim Verdunsten des Petroläthers tritt keine Autoxydation der ungesättigten Fettsäuren ein, wohl aber geht beim Trocknen des Verdunstungsrückstandes die Jodzahl zurück. Sehr empfindlich sind besonders auch die unverseifbaren Substanzen, so daß sich das Trocknen im Vakuum empfiehlt.

Daß sich eiweißhaltigen Mischungen das Lecithin durch Äther nur unvollständig entziehen läßt, dagegen vollständig durch Ätheralkohol, erklärt R. Cohn<sup>17)</sup> durch Adsorption, der Alkohol koaguliert das Eiweiß und hebt dadurch die Adsorption auf.

Die technische Fettextraktion soll heute so weit sein, daß sie ohne Anstand auch Speisefette und -öle liefern kann. Die Extraktionsrückstände zeigen keinen unangenehmen Geruch mehr und sind reich an Protein (weil fettarm. D. Ref.). D. P. Ross van Lennep<sup>18)</sup> tritt warm für den „Tri“ als Extraktionsmittel ein, auch für Wäschereizwecke. Er ist zwar teuer, aber nicht feuergefährlich, infolge niedriger Verdampfungswärme ist die Extraktionszeit kurz. Die letzten Reste werden durch Kohlensäure entfernt. Die Harburger Ölwerke Brinckmann und Mergell<sup>19)</sup> wollen dem Benzin Formaldehyd und andere Substanzen mit der Methylengruppe zufügen. Es soll dadurch eine rasche Trennung und eine große Haltbarkeit des Extraktionsgutes bewirkt werden.

Nach C. Thoma<sup>20)</sup> lassen sich durch Erhitzen der Pflanzenteile im Vakuum die Fette in reinerer Form gewinnen als durch Extraktion. Aus Apfel-, Trauben-, Pfirsich-, Kartoffel-, Citronen-, Gurkenschalen, Hefe usw. wurden fettartige Stoffe, zum Teil in Begleitung ätherischer Öle erhalten. (Hierzu ist zu bemerken, daß nach Krafft die Triglyceride der Stearin-, Palmitin- und Ölsäure auch im hohen Vakuum nicht unzersetzt flüchtig sind. D. Ref.).

#### Physikalische Kennzahlen.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes schichtet R. Meldrum<sup>21)</sup> das Material in den Schenkeln eines

U-Rohres ungleich hoch, z. B. 6 und 4 cm, und erwärmt dann, im Moment des Schmelzens stellt sich das Niveau in beiden Schenkeln gleich hoch. Kreis und Roth<sup>22)</sup> empfehlen den sogenannten Thieleschen Block<sup>23)</sup> zur Bestimmung des Schmelzpunktes der Fettsäuren. Die Werte fallen etwas niedriger aus als im Röhrchen, doch sind die Differenzen immer gleich. L. Janke<sup>24)</sup> bemängelt bei dem Ubbelohdeschen Tropfpunktapparat, daß der Tropfen zum Teil schon durch sein eigenes Ausdehnungsvermögen aus der Öffnung herausgedrückt wird, weil er sich nach oben nicht genügend ausdehnen kann. Er empfiehlt eine sehr einfache Vorrichtung, mit deren Hilfe sogar 2 Tropfpunkte gleichzeitig bestimmt werden können, sie fallen stets 2—3° höher aus als beim Ubbelohdeschen Apparat. Ubbelohde<sup>25)</sup> hält die Abänderung nicht für genügend begründet, die Differenz rührt nur daher, daß bei der neuen Anordnung die Temperatur des Fettes 2—3° hinter derjenigen des Thermometers zurückbleibt.

Der Nachweis von Talg im Schweinefett mittels der Polenskeschen Differenzzahl (1912) beruht nach Bömer und Limpricht<sup>26)</sup> auf der Verschiedenheit des Palmitodistearins. Das  $\alpha$ -Palmitodistearin des Schweinefettes hat die Differenzzahl 18,4°, die  $\beta$ -Verbindung des Talges die Differenzzahl 11,8°. Durch die Isolierung der betreffenden Glyceride wird die Methode nicht genauer.

Ein neues Prinzip zur Unterscheidung der Fette hat A. Bömer<sup>27)</sup> aufgestellt, es ist die Differenz zwischen dem Schmelzpunkt der Glyceride und demjenigen der daraus durch Verseifung abgeschiedenen Fettsäuren. Diese Differenz beträgt z. B. beim:

Tristearin . . . . .	73,0—70,5 = 2,5°
$\alpha$ -Palmitodistearin . . . . .	68,5—63,4 = 5,1°
$\beta$ -Palmitodistearin . . . . .	63,3—63,2 = 0,1°
Stearodipalmitin . . . . .	57,5—55,7 = 1,8°

Mit Hilfe dieser neuen Methode lassen sich im Schweinefett noch 2,5—5% Preßtalg, 5% Hammeltalg und 7,5% Rindertalg nachweisen. Man löst 25—50 g Fett in 25—50 cm Äther, krystallisiert die Auscheidung nochmals aus Äther um, verseift einen Teil und prüft die Glyceride und die Fettsäuren am gleichen Thermometer auf ihren Schmelzpunkt. Liegt z. B. der erstere zwischen 63,0 und 63,4°, so ergibt eine Tabelle, daß in diesem Falle die untere Grenze der Schmelzpunktsdifferenz für reines Schweinefett 4,0° beträgt. Wahrscheinlich ist auf demselben Wege auch der Nachweis von Schweinefett in Butter und Gänsefett möglich.

Wenn in Fetten, deren Refraktion durch das Alter verändert ist, die freien Fettsäuren neutralisiert und als Seifen entfernt werden, so zeigt nach O. Richter<sup>28)</sup> das Neutralfett dieselbe Refraktion wie das ursprüngliche. Daß bei der Fetthärtung die Refraktion proportional der Jodzahl sinkt, haben Normann und Hugel<sup>29)</sup> gezeigt.

J. F. Sacher<sup>30)</sup> bestimmt die Viskosität von Flüssigkeiten in sehr einfacher Weise mittels einer Burette, deren Quetschhahn mit einem Druck völlig zu öffnen ist. Es sollen sehr gut vergleichbare Auslaufzeiten gefunden werden. Wie White (1912) für die Trane, so haben White und Thoma<sup>31)</sup> auch für Sojabohnenöl, Leinöl und Holzöl gefunden, daß die Viskosität von Gemischen eine additive und fast lineare Funktion der Temperatur ist. Dasselbe gilt für das spez. Gewicht.

#### Glycerin.

Nach Dafert und Kornauth<sup>32)</sup> ist die direkte Bestimmung des Glycerins gemäß der Methode Shukoff-

<sup>11)</sup> Chem. Zentralbl. 1913, II, 805; Angew. Chem. 26, II, 590.

<sup>12)</sup> Chem.-Ztg. 37, 509; Angew. Chem. 26, II, 407.

<sup>13)</sup> Chem.-Ztg. Rep. 37, 409.

<sup>14)</sup> Angew. Chem. 26, II, 243.

<sup>15)</sup> Angew. Chem. 26, I, 154.

<sup>16)</sup> Chem. Zentralbl. 1913, II, 459.

<sup>17)</sup> Chem.-Ztg. 37, 581; Angew. Chem. 26, II, 339.

<sup>18)</sup> Seifensiederztg. 40, 369.

<sup>19)</sup> Angew. Chem. 26, II, 368.

<sup>20)</sup> Angew. Chem. 26, II, 342, 454.

<sup>21)</sup> Chem. Zentralbl. 1913, II, 2108.

<sup>22)</sup> Angew. Chem. 26, II, 228, 530.

<sup>23)</sup> Angew. Chem. 15, 780 (1902).

<sup>24)</sup> Seifensiederztg. 40, 53; Angew. Chem. 26, II, 308.

<sup>25)</sup> Seifensiederztg. 40, 1416.

<sup>26)</sup> Angew. Chem. 26, II, 278.

<sup>27)</sup> Chem.-Ztg. 37, 890; Angew. Chem. 26, II, 278.

<sup>28)</sup> Chem. Zentralbl. 1913, I, 746.

<sup>29)</sup> Chem.-Ztg. 37, 815; Angew. Chem. 26, II, 666.

<sup>30)</sup> Farbenztg. 18, 2475; Angew. Chem. 26, II, 724.

<sup>31)</sup> Angew. Chem. 26, II, 540.

<sup>32)</sup> Chem. Revue 21, 305.

Scheestakoff nicht nur umständlicher, sondern auch ungenauer als die Acetin- und Bichromatmethode. Aber auch die beiden letzteren sind nach Tortelli und Cechelli<sup>33)</sup> keineswegs einwandfrei. Das Acetinverfahren gibt in jedem Falle unrichtige Resultate, weil schon beim Zurücktitrieren der überschüssigen Essigsäure eine partielle Hydrolyse des Triacetins stattfindet. Das Hehnersche Bichromatverfahren beruht auf einem richtigen Grundprinzip, ist aber in der praktischen Ausführung zu umständlich. Die Verff. stellen ein modifiziertes Bichromatverfahren in Aussicht, das wenig Zeit erfordert, sichere Resultate gibt und auf alle glycerinhaltigen Substanzen anwendbar ist.

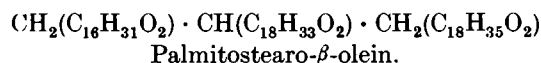
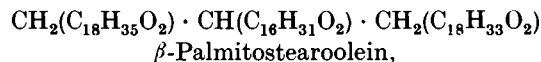
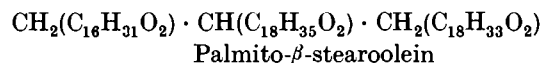
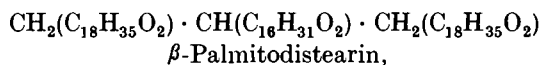
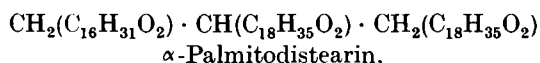
Auf einen Artikel von B. Lach<sup>34)</sup>: Über die Verarbeitung von Seifenunterlaugen auf Glycerin sei verwiesen, ebenso auf eine interessante Beschreibung einer amerikanischen Glycerinfabrik, welche Unterlaugen und von der Twitchellspaltung herrührende Glycerinwässer mittels der sogenannten Multipieleffektdestillation verarbeitet, durch D. Hold<sup>35)</sup>. Über die Reinigung der Glycerinwässer und deren Einfluß auf das Rohglycerin berichtet H. Dubowitz<sup>36)</sup>. Die Reinigung muß immer der Spaltmethode angepaßt werden. Für die Rückstände der Glycerindestillation, das sogenannte Blasenpech, wurde neuerdings, wie P. M. Grempe<sup>37)</sup> mitteilt, die Bahnfracht ermäßigt. Der Artikel findet Verwendung zur Fabrikation von Wichse, von Kabelwachs, als Appreturmittel für billige Textilwaren, in der Filzfabrikation usw.

A. Heinemann<sup>38)</sup> will Glycerin auf folgendem Wege synthetisch gewinnen. Aus Acetylen und Methan wird Propylen,  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , dargestellt und dieses durch Chlor in Dichlorpropan,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$ , umgewandelt. Diesem wird durch erhitztes Magnesium, Aluminium, Ätzkali oder Ätznatron Salzsäure entzogen, das so erhaltene Propenylchlorür,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ , gibt mit Chlor Trichlorpropan,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ , und letzteres beim Erwärmen mit Wasser Glycerin.

Nach C. Wehmer<sup>39)</sup> ist das Glycerin eine gute Kohlenstoffquelle für Citromycesarten. Eine mit Kalk versetzte wässrige Glycerinlösung liefert mit obigen Pilzen reichliche Mengen von Calciumcitrat.

#### Glyceride.

A. Bömer<sup>40)</sup> fand im Hammel- und Rindertalg einerseits und im Schweinefett andererseits zwei verschiedene Palmitodistearine (s. a. unter Physikalische Kennzahlen). Das  $\alpha$ -Palmitodistearin des Schweinefetts hat den F. 68,5° und den Umwandlungspunkt 51,3°, außerdem enthält das Schweinefett ein Stearodipalmitin vom F. 58,2° und Umwandlungspunkt 47,1°. Der Gehalt an dem ersteren Glycerid wurde zu etwa 2, der an letzterem zu etwa 3% gefunden. Tristearin wurde nicht gefunden, das Vorkommen der Heptadecylsäure ist nicht erwiesen. Das im Talg vorkommende  $\beta$ -Palmitodistearin, F. 63°, haben Bömer und Limprich synthetisch dargestellt. Aus  $\alpha$ -Dichlorhydrin und Kaliumstearat wurde  $\alpha$ -Distearin erhalten, F. 77,8°, korr. 78,5°, kein doppelter F., und aus diesem und Palmitinsäure  $\beta$ -Palmitodistearin vom F. 63°. Bömer und Limprich haben auch beachtenswerte Vorschläge für die einheitliche Nomenklatur der Glyceride gemacht. Bei den gemischten Glyceriden mit 3 verschiedenen Radikalen sollen zuerst die gesättigten, dann die ungesättigten genannt werden, ferner die niedrigmolekularen vor den hochmolekularen. Die  $\alpha$ - und die  $\gamma$ -Stellung sind gleichwertig, brauchen also nicht besonders genannt zu werden. Also:



Daß das Butterfett gemischte Glyceride enthält, ist schon lange bekannt. Nach C. Amberger<sup>42)</sup> ist das in Äther am schwersten lösliche nicht immer dasselbe, es kann vielmehr Tristearin oder Palmitodistearin sein. Auch ein Stearodipalmitin wurde gefunden.

#### Gesamtfettsäuren, freie Fettsäuren.

P. Medinger<sup>43)</sup> empfiehlt eine Meßpipette für die Bestimmung der Verseifungs- und Jodzahl.

S. v. Schapinger<sup>44)</sup> fand die Beobachtung Holdes bestätigt, daß auch bei höheren Alkoholkonzentrationen als 40% in Gegenwart von Benzin eine geringe Dissoziation neutraler Seifen stattfindet, ebenso bei längerem Kochen auch ohne Benzin. Die Dissoziation ist um so beträchtlicher, je höher das Molekulargewicht der Fettsäure, um sie ganz zu vermeiden, ist bei der Laurinsäure eine Alkoholkonzentration von 67%, bei der Myristinsäure von 75%, bei der Palmitinsäure von 84% und bei der Stearinsäure von 95% notwendig. Bei der üblichen Bestimmung der Verseifungszahl sollte das Zurücktitrieren nicht in der Wärme, sondern erst nach dem Abkühlen vorgenommen, und bei der kalten Verseifung nach Henriques sollte zur Rücktitration nur so stark erwärmt werden, daß eben alles in Lösung bleibt.

Thomas und Boiry<sup>45)</sup> haben das Baobaböl untersucht, und zwar einerseits dasjenige aus den ganzen, andererseits dasjenige aus den geschälten Samen. Für die Säure- und Verseifungszahl der Fettsäuren fanden sie im ersten Fall die Werte 179,0 und 202,5, im zweiten 204,5 und 207,6. Aus der höheren Differenz berechnen sie einen Gehalt von 11,4 Lactonen, aber so einfach liegt die Sache doch nicht, denn derartige Lactone müßten sich ja der einfachen neutralisierten Fettsäurelösung durch Fettsäuremittel entziehen lassen, was nicht zutrifft. Vermutlich enthielten die Schalen oxydiertes Fett, ferner ist schon lange bekannt, daß beim Erhitzen der freien Fettsäuren zum Zweck ihrer Isolierung die Säurezahl sinkt. So hat O. T. Williams neuerdings konstatiert, daß die Tranfettsäuren bei der fraktionierten Vakuumdestillation ihr Molekulargewicht erhöhen, daß es aber bei der Verseifung wieder auf den normalen Wert (ca. 290) sinkt.

Eine von O. Schütte<sup>47)</sup> angegebene Schnellmethode zur Bestimmung des Fettsäuregehaltes von Seifen ist dem Gerberschen acidbutyrometrischen Verfahren nachgebildet, die Abscheidung der Fettsäuren wird durch Zentrifugieren beschleunigt, dann wird ihr Volumen abgelesen. Die Methode mag sich auch zur Bestimmung der Hehnerzahl eignen, wobei allerdings ein Teil der flüchtigen Fettsäuren bei den nichtflüchtigen zurückbleiben wird.

#### Flüchtige Fettsäuren.

M. Siegfeld<sup>48)</sup> hat sich nochmals ausführlich darüber geäußert, wie die fortschreitende Lactation, die Fütterungs- und Temperaturverhältnisse die Reichert-Meißlzahl beeinflussen. Als Maximum fand er bei ostfriesischer Butter im Juni 32,8, als Minimum im Herbst 19,9. Ähnlich spricht sich auch C. W. Beerbohm<sup>49)</sup> aus, welcher außerdem noch betont, daß keinerlei Parallelis-

<sup>33)</sup> Chem.-Ztg. **37**, 1505.

<sup>34)</sup> Seifensiederztg. **40**, 193; Angew. Chem. **26**, II, 453.

<sup>35)</sup> Chem.-Ztg. **37**, 131.

<sup>36)</sup> Seifensiederztg. **40**, 1222.

<sup>37)</sup> Seifensiederztg. **40**, 1294.

<sup>38)</sup> Belg. Pat. 256 975.

<sup>39)</sup> Chem.-Ztg. **37**, 37; Angew. **26**, II, 292.

<sup>40)</sup> Angew. Chem. **26**, II, 278.

<sup>41)</sup> Angew. Chem. **26**, II, 278.

<sup>42)</sup> Angew. Chem. **26**, II, 622.

<sup>43)</sup> Chem.-Ztg. **37**, 1107.

<sup>44)</sup> Dissertation, Karlsruhe 1912.

<sup>45)</sup> Chem. Revue **20**, 302.

<sup>46)</sup> Chem. Zentralbl. 1913, I, 646.

<sup>47)</sup> Seifensiederztg. **40**, 551.

<sup>48)</sup> Chem. Zentralbl. 1913, II, 608; Angew. Chem. **26**, II, 529.

<sup>49)</sup> Angew. Chem. **26**, II, 745.

mus zwischen Reichert-Meißl- und Polenskezahl existiert, und daß bei beiden Methoden die Dauer und Stärke des Erhitzens von wesentlichem Einfluß auf die Menge der übergelassenen Fettsäuren ist. Aus diesem Grunde will A. Ley<sup>50)</sup> die Methode in der Weise abändern, daß er nach der üblichen Destillation noch mit Wasserdampf destilliert. Die gesamten unlöslichen Fettsäuren werden direkt abfiltriert, gewogen und auf ihre Säurezahl geprüft. Cocosfett 302, Kuhbutter 256, Oleomargarine 200. Zur Unterscheidung der Polenske-Fettsäuren von Cocos- und Palmkernfett lösen Burnett und Revis<sup>51)</sup> deren Barytsalze in warmem, 93%igem Alkohol. Die Lösung soll sich beim Palmkernfett bei 68,5°, beim Cocosfett erst bei 52,5° trüben. Nach Buchholz und Hals<sup>52)</sup> lassen sich Ziegenmilch- und Kuhmilchfett unterscheiden durch das Verhältnis Vers. Z. minus 200 zu Pol. Z. Dieses Verhältnis ist im ersteren Falle 2,87—3,7, im letzteren 5—7,7. C. Grimaldi<sup>53)</sup> konstatierte, daß ein Zusatz von Benzoesäure die R. M. Z. der Butter erhöht, daß aber angesichts der geringen Menge die Erhöhung kaum ins Gewicht fällt. Salicylsäure erniedrigt die R. M. Z., aber erst wenn mehr als 0,5% vorhanden sind.

M. Tsujimoto<sup>54)</sup> fand für den Tran aus dem Kopf des Delphins eine R. M. Z. von 112,3, für den Körpertran von 30,4 bzw. 44,4. Er führt die Zahlen auf Valeriansäure,  $C_8H_{10}O_2$ , zurück, schade, daß er diese unpaare Säure nicht isoliert hat.

#### Andere Trennungsmethoden.

Kreis und Roth<sup>55)</sup> benutzen zur Isolierung und Trennung hochschmelzender Fettsäuren die fraktionierte Fällung mit essigsäurem Blei. Die Fettsäuren werden in Alkohol gelöst und mit 10% der theoretisch notwendigen Menge Bleiessig gefällt. Der Niederschlag wird durch Salzsäure zersetzt, die abgeschiedenen Fettsäuren wiederholt aus Alkohol kristallisiert und alsdann auf den „Fraktionsschmelzpunkt“ geprüft. Die Methode ist z. B. brauchbar zum Nachweis von Arachinsäure in gewöhnlichen und gehärteten Ölen. Die Fettsäuren aus 20 g Öl werden in 100 ccm, bei gehärteten Ölen in 200 ccm Alkohol gelöst und in der Siedehitze mit 1,5 g Bleiacetat, gelöst in 50 g bzw. 100 ccm Alkohol, gefällt. Man läßt über Nacht stehen — bei gehärteten Ölen genügen 3 Stunden —, filtriert die ausgeschiedenen Bleisalze ab und zersetzt sie durch Kochen mit 5%iger Salzsäure. Man erhält etwa 2 g Fettsäuren, die man in 50 ccm 90%igen Alkohols durch gelindes Erwärmen löst. Die Lösung stellt man 30 Minuten in Wasser von 15°, saugt die Krystalle ab und kristallisiert sie noch zweimal aus 25, bzw. 12,5 ccm Alkohol um. Wenn Arachinsäure, bzw. mehr als 5% Erdnußöl vorhanden ist, liegt der F. über 70°. Noch einfacher ist es, 20 g Fett mit 40 ccm alkoholischer Kalilauge zu verseifen, 60 ccm Alkohol zuzufügen, mit 50%iger Essigsäure anzusäuern und dann die Bleilösung zuzugeben. Die Methode ist ferner zum Nachweis von Rüßöl im Olivenöl geeignet. Der Fraktionsschmelzpunkt des Olivenöls ist durchschnittlich 51°, der des Rüßöls 29—30°. Liegt er nur wenig unter 50°, ist also der Befund zweifelhaft, so läßt sich der Nachweis in der Art verschärfen, daß man die aus 20 g Öl gefällten Fettsäuren nochmals in 100 ccm Alkohol löst und erneut mit 1 g Bleiacetat in 50 ccm Alkohol fällt, den Niederschlag abfiltriert, aus dem Filtrat den Alkohol verjagt und den Verdunstungsrückstand mit Salzsäure zersetzt. Man findet alsdann beim Olivenöl einen F. von ca. 47°, beim Rüßöl von 24—25°, bei Gemischen liegt er dazwischen, doch sind die Fettsäuren schon bei gewöhnlicher Temperatur weich und daher auch kleine Mengen Rüßöl sicher nachzuweisen.

Dazu bemerken Norman und Hugel<sup>29)</sup>, daß gehärtete Trane 20% und noch mehr Arachinsäure und Behensäure, und daß ferner auch gehärtete Rüßöle Behensäure enthalten können, so daß ein F. über 70° die Gegenwart

von Erdnußöl nicht beweist. Ein dreistündiges Stehen nach dem Zusatz des Bleiacetats ist unnötig, Abkühlen auf Zimmertemperatur genügt. Beim Umkristallisieren der Fettsäuren sollte nicht zu lange erwärmt werden, sonst tritt Veresterung der Arachinsäure ein. Ferner entstehen beim Umkristallisieren manchmal molekulare Gemische, und der F. steigt scheinbar nicht mehr, dann muß man das Lösungsmittel wechseln. Bei einem gehärteten Waltran z. B. schmolzen die Fettsäuren auch nach sechsmaliger Krystallisation konstant bei 63°, durch einmalige Krystallisation aus Aceton stieg der F. auf 76°.

Heiduschka und Burger<sup>56)</sup> erhielten mit der Methode Hohner-Mitchell zur Bestimmung der Stearinsäure gute Resultate, solange ihre Menge nicht unter 0,1 g pro 100 ccm Alkohol sank. Die Methode läßt sich auch auf die Palmitinsäure anwenden, wenn deren Menge nicht über 0,5 g beträgt, und Stearinsäure nicht zugegen ist. Dagegen ist bei der Myristinsäure die absolute Menge ohne Einfluß, nur dürfen auch hier höhermolekulare Fettsäuren nicht zugegen sein. Serger und Hempel<sup>57)</sup> haben die obige Methode eingehend beschrieben und empfehlen die Verwendung eines Eistrichters. Dagegen erklären Meyer und Beer<sup>58)</sup> die Methode Hohner-Mitchell wiederum für durchaus unsicher, entweder kann infolge Löslichkeitsvermehrung Stearinsäure unentdeckt bleiben, oder eine Löslichkeitsverminderung kann Stearinsäure vortäuschen. Letzteres ist z. B. der Fall bei den Erdnußölfettsäuren.

M. Tsujimoto<sup>59)</sup> findet, daß die Clupanodonsäure,  $C_{18}H_{34}O_2$ , und ihre Homologen mit überhitztem Wasserdampf viel schwerer zu destillieren sind als die gesättigten Fettsäuren. Ebenso sind die Methylester im Vakuum schwerer destillierbar. Durch Fraktionieren lassen sich die Tranfettsäuren bis zu einem gewissen Grad geruchlos machen, besonders nach einer vorherigen Behandlung mit Schwefelsäure. Dazu bemerkt C. H. Keutgen<sup>60)</sup>, daß die Destillation der Tranfettsäuren seit 6—7 Jahren in den Stearinfabriken praktisch ausgeübt wird. Sie liefert 5—12% Pech und 85—93% schöne helle Fettsäuren, die Clupanodonsäure und ihre Homologen werden vor der Destillation in andere geruchlose Körper übergeführt.

G. D. Elsdon<sup>61)</sup> fand in der Hallerschen Alkohololyse mit nachfolgender Vakuumdestillation der Methylester eine vorzügliche Methode zur qualitativen Trennung der Fettsäuren, quantitativ gibt sie aber nur Näherungswerte. In den Fettsäuren des Cocosfetts wurden gefunden: Capronsäure 2%, Caprylsäure 9%, Caprinsäure 10%, Laurinsäure 45%, Myristinsäure 20%, Palmitinsäure 7%, Stearinsäure 5%, Ölsäure 2%. (Die mittlere Jodzahl des Cocosfetts ist etwa 8, demnach müßten die Fettsäuren etwa 9% Ölsäure enthalten. D. Ref.)

W. Fahrion<sup>62)</sup> fand bei der Trennung der Abietinsäure von den Fettsäuren nach Twitchell eine bis jetzt nicht beachtete Fehlerquelle in der Gegenwart von Oxyssäuren, welche sich durch alkoholische Salzsäure nur zum Teil verestern lassen, so daß die Resultate zu hoch ausfallen. Er empfiehlt, nur den petroleumlöslichen Anteil der freien Fettsäuren in Arbeit zu nehmen. H. Wolff<sup>63)</sup> meint dagegen, daß durch eine zweimalige Behandlung mit alkoholischer Schwefelsäure, einmal heiß, einmal kalt, auch die Oxyssäuren vollkommen verestert werden. A. A. Besson<sup>64)</sup> findet in Seifen auch bei Gegenwart von „Harzstoffen“ (1912) durch zweimalige Veresterung den richtigen Kolophoniumgehalt. In Wirklichkeit sind seine Zahlen zu hoch, weil die Neutralkörper des zugesetzten Kolophoniums verloren gehen. Eine von Leiste und Stiepel<sup>65)</sup> vorgeschlagene Methode zur

<sup>50)</sup> Chem. Zentralbl. 1913, I. 2183.

<sup>51)</sup> Chem. Zentralbl. 1913, II. 386.

<sup>52)</sup> Chem.-Ztg. Rep. 37, 155.

<sup>53)</sup> Chem. Revue 20, 89.

<sup>54)</sup> Chem. Revue 20, 70.

<sup>55)</sup> Chem.-Ztg. 37, 58, 877; Angew. Chem. 26, II, 227, 228, 530.

<sup>56)</sup> Angew. Chem. 26, II, 710.

<sup>57)</sup> Angew. Chem. 26, II, 710.

<sup>58)</sup> Chem. Zentralbl. 1913, II, 1594; Angew. Chem. 26, II, 750.

<sup>59)</sup> Chem. Revue 20, 8; Angew. Chem. 26, II, 308.

<sup>60)</sup> Chem.-Ztg. 37, 668.

<sup>61)</sup> Chem.-Ztg. 37, 480.

<sup>62)</sup> Chem. Revue 20, 177; Angew. Chem. 26, II, 749.

<sup>63)</sup> Farbenztg. 18, 2580.

<sup>64)</sup> Chem.-Ztg. 37, 453; Angew. Chem. 26, II, 502.

<sup>65)</sup> Seifensiederztg. 40, 1233.

Bestimmung des Kolophoniums in Fetten und Seifen beruht darauf, daß die Natronseifen der Fettsäuren in Aceton mit 2% Wasser so gut wie unlöslich, abietinsäures Natrium dagegen löslich ist. Die Methode würde den Vorteil bieten, daß die Neutralkörper des Kolophoniums nicht verloren gehen, andererseits würde allerdings das Unverseifbare der Fette als Harz mitbestimmt.

#### Ungesättigte Fettsäuren.

Da die Hüblösung auch Wasser enthält, so sind für ihre Beurteilung die Studien von A. Skrabala<sup>66)</sup> über die Hydrolyse des Jods von einer gewissen Bedeutung. Demnach entstehen nebeneinander bis zum Eintritt eines Gleichgewichtszustandes unterjodige Säure und Jodsäure. Paal und Oehme<sup>67)</sup> fanden für die Lecithine höhere Wasserstoffzahlen, als aus der Jodzahl berechnet. Sie vermuten daher, daß die Hüblösung die Doppelbindung nicht quantitativ absättigt. Hoepfner und Burmeister<sup>68)</sup> halten die Hüblmethode für zuverlässiger als die Methoden Wijs und Hanus. Gegen die erstere wird eingewendet, daß die Werte mit steigendem Jodüberschuß, gegen letztere, daß sie mit steigender Temperatur stark steigen.

J. Bolle<sup>69)</sup> fand auch in einer Wijslösung nach 1 1/2-jährigem Stehen eine Abnahme des Titors um 23%. H. W. Gill<sup>70)</sup> empfiehlt, bei der Jodzahlbestimmung anstatt Jodkalium Jodnatrium zu verwenden, weil sich letzteres durch Ausziehen der eingedampften Rückstände mit Alkohol leicht wieder gewinnen läßt.

Krumphaar<sup>71)</sup> hat interessante Versuche über die Geschwindigkeit der Jodierung von Leinöl, Holzöl und Kolophonium gemacht. Jod allein wirkt, wie schon Hübl feststellt, nur sehr träge ein, in der ersten Stunde zeigt die Reaktion noch eine gewisse Geschwindigkeit, um dann ganz abzuflauen. Wie Quecksilberchlorid wirkt auch Kupferchlorid beschleunigend, aber in geringerem Maße, während Eisenchlorid und Chlorkalzium ganz indifferent sind. Im Kupferchlorid hat man somit ein Mittel, die Jodierung mit gut meßbarer Geschwindigkeit vor sich gehen zu lassen. Leinöl, Holzöl und Kolophonium zeigen gewisse Unterschiede in der Jodierungsgeschwindigkeit. Zu erwähnen wäre noch, daß für zwei Sorten französischen Kolophoniums Jodzahlen von 206 bzw. 216 gefunden wurden, während der theoretische Wert für die Abietinsäure,  $C_{20}H_{30}O_2$ , mit zwei Doppelbindungen nur 168 ist.

H. Gutkowski<sup>72)</sup> bestätigte die Angabe von Stiepel (1912), daß die Methode Marcusson-v. Huber (1911) zum Nachweis von Tran in anderen Ölen mit Hilfe der Octobromclupanodonsäure nicht immer zuverlässig ist. M. Tsujimoto<sup>73)</sup> bestimmte den Bromgehalt in einer größeren Anzahl von Octobromderivaten. Er schließt daraus bei manchen Tranen auf das Vorkommen eines Homologen  $C_{16}H_{24}O_2$  der Clupanodonsäure, im Fett des Aals und der Schildkröte fand er außer Octobromiden auch Hexabromlinolensäure.

A. Zlataroff<sup>74)</sup> will anstatt der Jodzahl die Chlorzahl der Fette bestimmen. Als Reagens dient eine Lösung von Phenyljodchlorid in Tetrachlorkohlenstoff, in welcher das Fett aufgelöst und 4 Stunden stehen gelassen wird. Hierauf wird eine titrierte Silbernitratlösung zugefügt, geschüttelt und der Silberüberschuß mit Rhodan-ammonium zurückgemessen. Triolein gab Werte von 273 bis 300. (Daß diese Methode Eingang findet, ist sehr wenig wahrscheinlich. Die obigen Werte scheinen um das Zehnfache zu hoch zu sein, denn das Tirolein,  $C_3H_2(C_{18}H_{34}O_2)_3$ , addiert 3 Moleküle = 23,9% Cl. D. Ref.)

#### Unverseifbares.

Zur Unterscheidung tierischer und pflanzlicher Fette scheiden Marcusson und Schil-

ling<sup>75)</sup> das Cholesterin und Physosterin direkt aus den Fetten ab. 50 g Fett werden im Scheidetrichter heiß mit 20 ccm einer 1%igen Lösung von Digitonin in 96%igem Alkohol 15 Minuten lang kräftig geschüttelt. Nach mehrstündigem Stehen zieht man das Öl oder das vorsichtig geschmolzene Fett so weit als möglich unten ab und schüttelt den Rest mit Äther durch, in welchem das Digitonid unlöslich ist. Es wird mit Äther gründlich gewaschen und mit 1 1/2 ccm Essigsäureanhydrid 1/2 Stunde lang erhitzt, beim Erkalten scheidet sich das Acetat aus, es wird 1- bis 2mal aus Alkohol krystallisiert und dann auf seinen F. geprüft. Das Cholesterinacetat muß zuweilen zuerst durch Alkohol von braunen Verunreinigungen befreit werden. 5% Pflanzenfett sind in tierischen Fetten noch mit Sicherheit nachzuweisen.

M. Klosternann<sup>76)</sup> hält es nicht für ausgeschlossen, daß ein Teil des Cholesterins und Phytosterins in den Fetten als Ester enthalten ist, welche durch Digitonin nicht gefällt werden. Er verseift daher das Fett zunächst und löst die Fettsäuren aus 100 g Fett in 250 ccm Äther + 250 ccm Petroläther. Die filtrierte Lösung wird mit 1 g Digitonin, gelöst in 20 ccm 90%igem Alkohol, vermischt, die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt, acetyliert und aus Alkohol umkrystallisiert.

Gegen die Angabe Bömers (1912), daß bei der Fetthärtung Cholesterin und Phytosterin nicht verändert werden, wenden Normann und Hugel<sup>77)</sup> ein, daß nach Windaus und Adaml<sup>78)</sup> das Cholesterin katalytisch leicht reduzierbar ist. Der Gehalt an Unverseifbarem wird allerdings durch die Hydrogenisation praktisch kaum geändert.

Heiduschka und Denneler<sup>79)</sup> isolierten aus Sesamöl normales Phytosterin und 0,10% Sesamin der wahrscheinlichen Formel  $C_{20}H_{30}O_6$ .

Auf einen Artikel von F. M. Perkin<sup>80)</sup> über amerikanisches, russisches, französisches Terpentingöl und über Terpentingölersatzmittel sei verwiesen. Grimaldi und Prussia<sup>81)</sup> empfehlen zur Unterscheidung von Terpentingöl und seinen Surrogaten die Thermozahl. Anstatt Schwefelsäure wird ein Gemisch von Schwefelsäure und Amylalkohol verwendet, reine Terpentingöle geben Werte von 77 bis 85,7, Kienöle maximal 47,2, Harzessenz 30,1 und Benzine 0. A. Hammelmann<sup>82)</sup> wendet ein, daß Amylalkohol gegen Schwefelsäure nicht indifferent sei, was Grimaldi und Prussia<sup>81)</sup> bestreiten. Nach J. Marcusson<sup>83)</sup> läßt sich die Salpetersäuremethode auch zum Nachweis von Benzolkohlenwasserstoffen verwenden. Die Lackbenzine müssen, besonders in zolltechnischer Hinsicht, heute auch von den Leuchterölen unterschieden werden. Nach D. Holdes<sup>84)</sup> gelingt dies durch die verschiedene Löslichkeit in Alkohol und durch das verschiedene Verhalten bei der Destillation. M. Klassert<sup>85)</sup> findet auch die Kautschukharze gut destillierbar und hält die Destillate als Ersatz für Harzöl, Terpentingöl usw. brauchbar.

Zum Nachweis von Vaseline im Lanolin löst G. Tellera<sup>86)</sup> 1 g in 15 ccm Äther, filtriert nach dem Erkalten und setzt zum Filtrat 5 ccm absoluten Alkohol. Bei 3–4% Vaseline bildet sich sofort, bei 1–2% in 1/2 Stunde eine flockige Ausscheidung. Wollfettstearin enthält nach E. Coen<sup>87)</sup> 9–30% Unverseifbares vom F. 41,5 bis 59°. L. Settimj<sup>88)</sup> löst zum Nachweis von Mineral im Wollfettstearin (1912) 10 ccm der Probe in 40 ccm eines Gemisches von 1 Teil Amylalkohol und 2 Teilen 96%igen Äthylalkohols. Bei nur 5% Mineralöl ist die Lösung trüb.

<sup>75)</sup> Chem.-Ztg. **37**, 1001.

<sup>76)</sup> Chem. Revue **20**, 303; Angew. Chem. **27**, II, 1 (1914).

<sup>77)</sup> Ber. **45**, 205 (1912).

<sup>78)</sup> Chem. Zentralbl. 1913, II, 531.

<sup>79)</sup> Chem.-Ztg. **37**, 642.

<sup>80)</sup> Chem.-Ztg. **37**, 657; Angew. Chem. **26**, II, 678.

<sup>81)</sup> Chem.-Ztg. **37**, 1123.

<sup>82)</sup> Chem. Revue **20**, 197; Angew. Chem. **26**, II, 678.

<sup>83)</sup> Chem.-Ztg. **37**, 610; Angew. Chem. **26**, II, 666.

<sup>84)</sup> Angew. Chem. **26**, I, 471.

<sup>85)</sup> Chem. Zentralbl. 1913, II, 818.

<sup>86)</sup> Seifensiederztg. **40**, 794.

<sup>66)</sup> Angew. Chem. **26**, II, 267.

<sup>67)</sup> Ber. **46**, 1297.

<sup>68)</sup> Chem.-Ztg. **37**, 18.

<sup>69)</sup> Chem. Revue **20**, 171.

<sup>70)</sup> Chem.-Ztg. **37**, 794.

<sup>71)</sup> Chem. Revue **20**, 260; Angew. Chem. **27**, II, 180 (1914).

<sup>72)</sup> Chem.-Ztg. **37**, 470.

<sup>73)</sup> Chem. Revue **20**, 70; Angew. Chem. **26**, II, 451.

<sup>74)</sup> Chem. Zentralbl. 1913, II, 1775; Angew. Chem. **26**, II, 745.



## Farbreaktionen.

Kreis und Roth<sup>22)</sup> bestätigen (1912), daß gehärtetes Baumwollsaamenöl die Halphenreaktion, gehärtetes Sesamöl die Baudouin- und Soltsien-Reaktion noch geben. Auch geben gehärtetes Baumwollsaamen-, Sesam- und Erdnußöl noch die Bellier-Reaktion auf Samenöle. Die Bishop-Reaktion wurde mit gehärtetem Sesamöl nicht mehr erhalten, wohl aber die Kreis-Reaktion. Nach Normann und Hugel<sup>29)</sup> wird die Baudouin-Reaktion durch die Härtung sogar noch schöner, dagegen verschwindet die Halphen-Reaktion schon zu Beginn der Härtung, und die Becchi-Probe wird sehr undeutlich. Cl. Grimme<sup>87)</sup> hat nach spezifischen Farbreaktionen für gehärtete Trane gesucht und glaubt auch, solche gefunden zu haben. Er verwendet 5%ige Lösungen des gehärteten Fettes in einem Gemisch von gleichen Teilen Benzin und Xylol. Neu ist ein Reagens: 1 ccm konz.  $H_2SO_4$  + 1 Tropfen Jodtinktur, es gibt eine violettrote Färbung.

E. Gastaldi<sup>88)</sup> will die Halphen-Reaktion dadurch empfindlicher machen, daß er anstatt Amylalkohol Pyridin verwendet. Utz<sup>89)</sup> läßt den Amylalkohol ganz weg, ersetzt den Schwefelkohlenstoff durch Pentachloräthan und erhitzt das Gemisch direkt. Die Rotfärbung fällt intensiver aus als bei der Originalmethode, 1% Baumwollsaamenöl läßt sich noch nachweisen. Nach Sprinkmeyer und Diedrichs<sup>90)</sup> geben außer dem Baumwollsaamenöl alle Samenöle der Malvaceen und Bombaceen die Halphen-Reaktion, daher auch das Kapoköl. Durch Bleichmittel, z. B. Blankit, wird die wirksame Substanz zerstört, zum Nachweis von Kapoköl neben Baumwollsaamenöl kann die Reaktion von Milliau dienen, die Kapokölsäuren geben sie schon in ganz verdünnter Lösung.

Nach M. Malacarne<sup>91)</sup> ist die Bellier-Reaktion zum Nachweis von Samenölen im Olivenöl geeignet, das Chromogen läßt sich den Ölen durch 80%igen Alkohol nur teilweise entziehen. Tunesische Olivenöle geben zuweilen eine schwache Violettfröbung. Auch J. Kallier<sup>92)</sup> hat mit obiger Reaktion beim Nachweis von Erdnußöl im Olivenöl stets gute Resultate erhalten. Kreis und Roth<sup>93)</sup> weisen mit Hilfe der Bellier-Reaktion Tran im Rüßöl nach. Reines Rüßöl gibt eine rasch verblasende Violettfröbung, bei Gegenwart von Tran tritt bald darauf eine bleibende Rotfärbung auf.

R. Kunze<sup>94)</sup> hat die Reaktion Storch-Morawski und die Lipochrom-Reaktion auf eine Reihe von Tranen angewendet und alle möglichen Fröbungen erhalten.

G. F. A. ten Bosch<sup>95)</sup> gibt eine neue Farbreaktion auf Sesamöl an. 1 Tropfen wird in 1 ccm Petroläther gelöst, dazu kommt 1 ccm eines Gemisches von 50 ccm 75%iger Schwefelsäure und 3 ccm Wasserstoffsuperoxyd, beim Schütteln tritt eine grüne Fröbung auf.

Höpfner und Burmeister<sup>96)</sup> unterscheiden Mandelöl von Erdnuß- und Anacardienußöl durch Schütteln, mit gleichen Teilen Salpetersäure (1,4) und mit Resorcin gesättigtem Benzol. Mandelöl gibt erst nach längerem Schütteln eine schwache Violettfröbung, die alsbald braun wird, Erdnußöl wird sofort dunkelviolet, später braun, Anacardienußöl wird tiefblau, später braun.

Auch für das Sojabohnenöl will L. Letting<sup>97)</sup> eine charakteristische Reaktion gefunden haben. 5 ccm Öl, mit 2 ccm Chloroform und 3 ccm 2%iger wässeriger Urannitratlösung geschüttelt, geben eine intensiv citronen-

gelbe Emulsion, bei Olivenöl ist dieselbe grünlich, bei Erdnuß-, Mais-, Sesam-, Baumwollsaamenöl weiß.

Utz<sup>98)</sup> hat eine von Turner angegebene Farbreaktion zum Nachweis von Gurjunbalsam im Holzöl für brauchbar erfunden. 3—4 Tropfen Öl werden in 3 ccm Eisessig gelöst, dazu kommt ein Tropfen einer frisch bereiteten 10%igen Natriumnitritlösung, das Ganze wird vorsichtig über 2 ccm konz. Schwefelsäure geschichtet. Ist das Holzöl rein, so bleibt die Eisessigschicht farblos oder färbt sich nur schwach gelb, bis herab zu 5% Gurjunbalsam tritt eine dunkelviolette Fröbung ein. Auch eine Modifikation der Soltsien-Reaktion ist zum Nachweis des Balsams geeignet. 5 Tropfen Öl in 5 ccm Eisessig gelöst und mit 2 ccm Zinnchlorürlösung tüchtig geschüttelt, geben bei Gegenwart von Gurjunbalsam in kurzer Zeit eine lachs- bis himbeerrote Fröbung.

Utz<sup>99)</sup> hat auch die sämtlichen Farbreaktionen zur Unterscheidung von Terpent inöl und Ki enöl durchgeprobt und empfiehlt speziell diejenigen von Leuchter mit Phloroglucin und Nitrobenzaldehyd.

## Nichtfette.

Zur Wasserbestimmung in der Butter destilliert F. Michel<sup>100)</sup> letztere anstatt mit Xylol mit einem Gemisch von 1 Teil Toluol und 2 Teilen Xylol. Die Wasserbestimmung im Käse durch Destillation mit Petroleum gibt nach Versuchen von Utz<sup>101)</sup> gute Resultate. Eine österreichische Kommission hat die obere Grenze für den Wassergehalt der Margarine auf 18%, des Margarineschmalzes auf 1%, des Schweinefettes und der Kunstseifefette auf 0,3% normiert. Margarine soll nicht mehr als 3, Margarineschmalz nicht mehr als 3,7% Kochsalz enthalten. E. Vollhase<sup>102)</sup> hat ein einfaches Verfahren zum Nachweis von Konservierungsmitteln in Butter, Schmalz, Margarine ausgearbeitet. 50 g Fett genügen zur Prüfung auf Formaldehyd, schweflige Säure, Salicylsäure, Benzoesäure, Fluor, Borsäure, Chlorate.

Nach Normann und Hugel<sup>103)</sup> enthalten Speisen, die in Nickelgeschirren gekocht wurden, viel mehr Nickel als die gehärteten Öle und sind nicht gesundheitsschädlich. P. Schindler<sup>104)</sup> fand in einem Speiseöl, das in Fässern aus Eisenblech, innen mit einer Bleiantimonlegierung überzogen, verschickt worden war, einen weißen Niederschlag mit 0,72% Bleioxyd. In der Tat ergaben Kontrollversuche, daß ein gutes Sesamöl aus granuliertem Blei Blei aufnimmt, wogegen Antimon nicht angegriffen wurde.

Nach H. J. Lucas<sup>105)</sup> soll Speiseerdnußöl mit Nitrobenzol parfümiert werden. Zur Bestimmung des letzteren ist die Dampfdestillation nicht geeignet, es soll vielmehr zu salzsaurem Anilin reduziert werden.

Utz<sup>106)</sup> bespricht die Methoden zum Nachweis von Schwefelkohlenstoff in extrahierten Ölen und empfiehlt an erster Stelle ein von Kurowski angegebenes Reagens: Acetylacetonhallium, an zweiter Überführung des Schwefelkohlenstoffes in xanthogensaures Kupferoxydul.

In Benguelawachsen fanden russische Laboratorien einen gelben Farbstoff. H. Mastbaum<sup>107)</sup> glaubt, daß es sich um einen natürlichen Farbstoff handelt, der in seltenen Fällen aus Blüten der afrikanischen Flora von den Bienen eingetragen wird.

R. Schwarz<sup>108)</sup> fand, wie schon früher Grosser (1906) im Sulfurölivenöl Harz. Die Liebermann-Stororsche Reaktion trat zwar nicht in allen Fällen ein, aber die quantitative Bestimmung nach Twitchell ergab 3—15% Harz. Schwarz nimmt an, daß es bei dem langen Lagern der Oliventrester durch Zersetzung der Fett-

<sup>87)</sup> Chem. Revue **20**, 129, 155; Angew. Chem. **26**, II, 666, 667.

<sup>88)</sup> Chem. Revue **20**, 89.

<sup>89)</sup> Chem. Revue **20**, 291; Angew. Chem. **27**, II, 275 (1914).

<sup>90)</sup> Chem. Zentralbl. 1913, II, 892; Angew. Chem. **26**, II, 622; **27**, II, 1 (1914).

<sup>91)</sup> Chem. Zentralbl. 1913, I, 2183.

<sup>92)</sup> Angew. Chem. **26**, II, 342.

<sup>93)</sup> Angew. Chem. **26**, II, 530.

<sup>94)</sup> Seifensiederztg. **40**, 474; Angew. Chem. **26**, II, 501.

<sup>95)</sup> Chem. Zentralbl. 1913, I, 2184.

<sup>96)</sup> Angew. Chem. **26**, II, 622.

<sup>97)</sup> Chem. Revue **20**, 61.

<sup>98)</sup> Farbenztg. **18**, 2531.

<sup>99)</sup> Chem. Revue **20**, 77; Angew. Chem. **26**, II, 469.

<sup>100)</sup> Chem.-Ztg. **37**, 353; Angew. Chem. **26**, II, 341.

<sup>101)</sup> Angew. Chem. **26**, I, 271.

<sup>102)</sup> Chem.-Ztg. **37**, 312; Angew. Chem. **26**, II, 341.

<sup>103)</sup> Chem. Revue **20**, 250.

<sup>104)</sup> Chem. Zentralbl. 1913, I, 1890; Angew. Chem. **26**, II, 622.

<sup>105)</sup> Angew. Chem. **26**, II, 570.

<sup>106)</sup> Farbenztg. **19**, 698.

<sup>107)</sup> Chem.-Ztg. **37**, 269; Angew. Chem. **26**, II, 341.

<sup>108)</sup> Chem.-Ztg. **37**, 752; Angew. Chem. **26**, II, 667.

säuren entstanden ist, in Wirklichkeit dürfte es sich um Oxylinolsäure handeln.

E. Luksch<sup>109</sup>) hat Versuche darüber angestellt, wie sich die in den Tranen enthaltenden stickstoffhaltigen und stickstofffreien, kolloidalen Verunreinigungen, die sogenannten Emulsionsbildner, welche vor Verarbeitung der Trane in der Stearinindustrie durch Schwefelsäurebehandlung entfernt werden müssen, quantitativ bestimmen lassen. Er schlägt vor, 100 g Tran mit 20 g 33%iger Schwefelsäure 1 Stunde lang auf dem Wasserbad zu behandeln und nach dem Abkühlen das Gemisch in einem Scheidetrichter über Nacht stehen zu lassen. Der klare Tran scheidet sich oben ab, die gefällten Kolloide bleiben als braunschwarze Masse zurück, sie werden im Soxhlet entfettet und gewogen. Ob der Tran genügend gereinigt ist, zeigt eine partielle Verseifung. 50 g Tran werden mit 50 ccm einer 3%igen Kalilauge 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht, nach dem Abkühlen und einstündigen Stehen sollen sich Fett und Unterlauge klar trennen.

### Ranzigkeit, Fettoxydation.

J. Sebelien<sup>110</sup>) konnte in 22 Jahre alten Butterproben keine Ameisensäure nachweisen, welche als Oxydationsprodukt der flüchtigen Fettsäuren entstehen soll. Verseifungszahl, R. M. G. und Pol. Z. waren nur wenig geändert. Wagner, Walker und Östermann<sup>111</sup>) haben Butter, Schweinefett, premier jus, Oleomargarine, Sesamöl, Margarine in zugesiegelten Flaschen, deren Luft durch Stickstoff verdrängt worden war, 2 Jahre lang belichtet. Alle 2 Monate wurden die Fette vorsichtig geschmolzen und durchgeschüttelt. Es wurde eine geringe Zunahme der Säurezahl und eine geringe Abnahme der Jodzahl konstatiert, alle anderen Kennzahlen waren gleich geblieben. Dagegen war die Farbe gebleicht, der Geschmack kratzend und unangenehm, der Geruch typisch ranzig. Somit hat Lewkowsch nicht recht, wenn er als primäre Ursache des Ranzigwerdens die Einwirkung von Feuchtigkeit und von Enzymen annimmt, dagegen Ballantyne, welcher gefunden hatte, daß ein Fett auch ohne Neubildung freier Fettsäuren ranzig werden kann. Andererseits hat die Kommission zur Vorbereitung des Codex alimentarius austriacus als obere Grenze für nichtranzige Fette die Säurezahl 4 angenommen.

Zu den Vorschlägen von W. Normann (1912) bezüglich der Acetylzahl ist nachzutragen, daß er die Anzahl von mg KOH, welche den in 1 g Fett enthaltenen OH-Gruppen entsprechen, Hydroxylzahl nennt. Müller<sup>112</sup>) hat seine Methode nachgeprüft und für gut befunden. J. Marcusson<sup>113</sup>) betont, daß bei seiner Methode zur Bestimmung der Acetylzahl keinerlei Acetolyse (1912) stattfindet. Th. Zerewitinow<sup>114</sup>) löst zur Bestimmung der Oxyfettsäuren die Fettsäuren in Pyridin und fügt eine Lösung von Magnesiummethyljodid in Amyl-äther hinzu. Es wird eine äquivalente Menge Methan frei, das gemessen und in OH umgerechnet wird. Die Carboxylhydroxyle werden durch Bestimmung der Säurezahl ermittelt und von dem Gesamtbefund abgezogen, die Differenz ist die Alkoholhydroxylzahl.

Wilson und Heaven<sup>115</sup>) mischen zur Bestimmung der Sauerstoffzahl 0,2 g Öl mit 1 g Kieselgur, erhitzen das Gemisch in einer Sauerstoffatmosphäre und messen den aufgenommenen Sauerstoff. Sie erhielten aber nicht die erwarteten Werte, vermutlich weil sie die sekundären flüchtigen Zersetzungsprodukte nicht berücksichtigten. N. J. A. Tavernier<sup>116</sup>) hat die von Fahrion vorgeschlagene „Baumwollgarnmethode“ (1911) brauchbar gefunden, das Bohnenöl ergab in 17 Tagen die Werte 8,9 und 9,1.

C. Stiepel<sup>117</sup>) fand in einer in der Kälte dickgewordenen Unterlauge nur 0,21% Fettsäuren, dagegen 3,36% ätherlösliche „Harzsubstanzen“. Zur Isolierung der letzteren empfiehlt er wiederholt die Veresterung, bei welcher sie unverändert bleiben. (Ich zweifle nach wie vor nicht daran, daß die obigen Harzsubstanzen Oxyssäuren und zwar vorwiegend Autoxydationsprodukte der Linolsäure sind. Die Abscheidung durch Petroläther allein macht allerdings manchmal Schwierigkeiten, weil sie in fettsäurehaltigem Petroläther nicht unlöslich sind. Außerdem muß es auch petrolätherlösliche Oxyssäuren geben, denn wenn man z. B. in linolsäurefreie Ölsäure unter Erwärmen lange Zeit Luft einleitet, so verdickt sie sich sehr stark, bleibt aber in Petroläther vollkommen löslich. D. Ref.) W. Fahrion<sup>118</sup>) hat gefunden, daß die Glyceride der Oxyssäuren wesentlich unbeständiger sind als diejenigen der Fettsäuren, schon beim Schütteln ihrer Petrolätherlösung mit Alkohol werden sie allmählich gespalten. Auch die Äthylester sind unbeständig, so daß eine völlige Veresterung nicht möglich ist, und die Twitschellsche Methode bei geblasenen Resinatfirnissen zu hohe Resultate gibt.

### Firnischemie: Leinöl und Surrogate.

Nach J. V. Eyre<sup>119</sup>) enthalten die blau, weiß oder rot blühenden Linumarten stets Cyan, die gelb blühenden dagegen weder ein Glucosid noch ein Enzym. Die American Society for testing materials hat für nordamerikanisches Leinöl folgende Normalzahlen aufgestellt. D<sup>15,5</sup> 0,936 — 0,932, D<sup>25</sup> 0,931 — 0,927, Säurezahl bis 6, Vers. Z. 192 bis 189, Unv. bis 1,5%, Br. Ind. (25°) 1,4805 — 1,4790, Jodzahl (Hanus) nicht unter 178. E. W. Boughton<sup>120</sup>) fand aber öfters in reinen Ölen nur Jodzahlen von 170 bis 172.

Viel gearbeitet wurde über das Holzöl. E. A. Wilson<sup>121</sup>) beschreibt die verschiedenen Bäume, deren Früchte das Holzöl liefern. Das chinesische Öl stammt von Aleurites montana und Fordii, das japanische von Aleurites cordata. Die Früchte werden oft zusammen mit denjenigen des Lackfirnisbaumes (Rhus vernificera) abgepreßt und das Öl öfters mit Sesamöl oder Sojabohnenöl verschnitten. Andererseits gibt A. Ch. Chapman als Stammpflanze des chinesischen Holzöls Aleurites cordata und als diejenige des japanischen Holzöls, das aber fast gar nicht exportiert wird, Paulownia imperialis an. Die durchschnittlichen Kennzahlen des chinesischen Öls sind: Jodzahl (Wijs) 170,6, D<sup>15</sup> 0,9425, Vers. Z. 194,2, Brechungsindex (20°) 1,5179. Das japanische Öl hat: Jodzahl 149—158, D<sup>15</sup> 0,9349—0,9400, Vers. Z. 193,4—196,3, Br. J. (20°) 1,5034 bis 1,5083. Hoepfner und Burmeister<sup>122</sup>) fanden in 24 Proben chinesischen Holzöls Jodzahlen von 156 bis 171, im Mittel 164,6 Br. Index (20°) 1,5155—1,5202, im Mittel 1,5175. Die Vers. Z. von 5 Proben schwankte zwischen 188 und 199, D<sup>15</sup> zwischen 0,9365 und 0,9422. Reines Öl, 12 Minuten auf 310° erhitzt, wird fest und läßt sich in der Reibschale zu einem groben Pulver zerkleinern. S. v. Schappringer<sup>123</sup>) hat die von Majima aufgestellte Formel der Holzölfettsäure, CH<sub>3</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·CH:CH·(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·CH:CH·(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>·COOH, endgültig bestätigt, indem er das noch fehlende Spaltstück der Ozonisierung, die Bernstein-säure, nachweisen konnte. Erhitzen der Holzölfettsäure in einer Stickstoffatmosphäre auf 200—250° ergab zwar eine ölige Fettsäure, deren Jodzahl aber nur mehr 87 betrug. Sie kann also nicht mit der Holzölfettsäure isomer sein, und die Cloezsche Elaeölsäure ist wahrscheinlich aus der Literatur zu streichen. Ölsäure wurde nach der Methode Farnsteiner nicht gefunden, dagegen ergab die Hazura-Oxydation Dioxystearinsäure, die doch nur von der Ölsäure herkommen kann. Gesättigte Fettsäuren wurden nicht gefunden (vgl. Fahrion 1912). Über den Nach-

<sup>109</sup>) Seifensiederztg. 40, 1412.

<sup>110</sup>) Chem. Zentralbl. 1913, I, 1890; Angew. Chem. 26, II, 381.

<sup>111</sup>) Chem. Zentralbl. 1913, II, 608; Angew. Chem. 26, II, 530.

<sup>112</sup>) Chem. Revue 20, 305.

<sup>113</sup>) Angew. Chem. 26, I, 174.

<sup>114</sup>) Chem. Zentralbl. 1913, II, 2171.

<sup>115</sup>) Angew. Chem. 26, II, 309.

<sup>116</sup>) Dissertation, Leiden 1913.

<sup>117</sup>) Seifensiederztg. 40, 1081; Angew. Chem. 26, II, 309.

<sup>118</sup>) Farbenztg. 18, 1225; Angew. Chem. 26, II, 477.

<sup>119</sup>) Chem.-Ztg. 37, 281.

<sup>120</sup>) Farbenztg. 18, 2324.

<sup>121</sup>) Farbenztg. 19, 422.

<sup>122</sup>) Chem. Zentralbl. 1913, I, 468.

<sup>123</sup>) Chem.-Ztg. 37, 18; Angew. Chem. 26, II, 289.

<sup>124</sup>) Dissertation, Karlsruhe 1912.

weis von Gurjunbalsam im Holzöl vgl. U t z unter Farbenreaktionen. In Sachsen war beantragt worden, das Holzöl zur Herstellung von Lackextrakt im Veredelungsverkehr zollfrei einzulassen, der Antrag wurde aber abgelehnt.

Die Perillaölkuchen haben nach F. H o n c a m p <sup>125)</sup> einen geringeren Nährwert als die Leinkuchen.

Trotz der Rückkehr normaler Leinölpreise scheint sich das Sojabohnenöl andauernd großer Beliebtheit zu erfreuen, es wird eben nicht nur in der Firnisindustrie verwendet. Nun ging aber seit 1909 die Ausfuhr von Sojabohnen aus der Mandschurei ständig zurück, besonders im Jahre 1912. Da andererseits durch feldmäßige Anbauversuche festgestellt sein soll, daß die Pflanze auch in Deutschland gedeiht, so soll mit einem Kapital von 1 Million Mark eine deutsche Sojapflanzungsgesellschaft gegründet werden. Auch in Südrußland sind Anbauversuche im Gange. C. N i e g e m a n n hatte (1911) festgestellt, daß zwei ganz verschiedene Typen von Bohnenöl im Handel sind, die durchschnittliche Vers. Z. ist 191,7 bzw. 208,9. H. W o l f <sup>126)</sup> fand dies vollkommen bestätigt, die durchschnittliche Vers. Z. gibt er mit 192,3 bzw. 208,5 an. Eingehend hat sich N. J. A. T a v e r n e <sup>127)</sup> mit dem Bohnenöl beschäftigt, er fand u. a. 14,8% gesättigte Fettsäuren (Jodzahl 8,4), die Hexabromidzahl 2,57 und 0,8% Unverseifbares.

M ü h l e und H ä m m e l m a n n <sup>127)</sup> erhielten bei der Untersuchung des Öles der Plukenetia conopsea ähnliche Resultate wie H o l d e und M e y e r h e i m (1912), nur war ihr selbsthergestelltes Öl stark sauer: Säurezahl 35,7, bzw. 34,3. Die Trockenresultate waren sehr gute, nur läuft das Öl wie das Perillaöl zu Tropfen zusammen, der Übelstand läßt sich beseitigen durch Erhitzen des Öls auf 150° oder durch Entfernung der freien Fettsäuren. Ferner gelatiniert das Öl ähnlich wie das Holzöl. Es könnte bei angemessenem Preise für die Lack- und Firnisindustrie von hoher Bedeutung werden, nur spricht der hohe Säuregehalt für eine leichte Zersetzlichkeit des Öls in den Kernen, so daß es vermutlich im Ursprungslande gewonnen werden müßte.

Auch bei der Untersuchung des M a n k e t t i n u ß ö l s erhielt Cl. G r i m m e <sup>128)</sup> ähnliche Resultate wie H e r b i g - H a a r h a u s (1912). Er stellt es bezüglich des Trockenvermögens auf dieselbe Stufe wie das Mohnöl, die Jodzahl 137,6 (W i j s) läßt aber den früheren Vergleich mit dem Bohnenölgerechtfertigter erscheinen. Die Fettsäuren schmelzen bei 41°, müssen also von den Leinölfettsäuren stark verschieden sein.

Nach F. F r i t z <sup>129)</sup> läßt sich das P a r a k a u t s c h u k b a u m s a m e n ö l (1912) als Leinölsurrogat in der Linoleumindustrie verwenden. Es hat zwar nur die Jodzahl 140—141, aber trotzdem ein beträchtliches Trockenvermögen.

Im T r a u b e n k e r n ö l (1912) findet F. R a b a k <sup>130)</sup> 54,0% Linolein, 34,5% Olein, 7,9% Palmitin, 0,9% Stearin und 0,6% freie Fettsäuren. 8 Teile Traubenkernöl, 1 Teil Leinöl und 1 Teil Terpentinöl sollen mit Bleimangansikkativ einen vorzüglichen, nicht nachdunkelnden Firnis geben <sup>131)</sup>.

A. L i d o w <sup>132)</sup> findet für das Öl aus den Samen der Ranunkel zwar nur die Jodzahl 80, aber eine Sauerstoffzahl von 14,8 bei einer Trockenzeit von 10 Tagen. Der Gehalt an ätherischem Öl scheint das Trocknen zu beschleunigen.

M o h n ö l i s t zuweilen mit B i l s e n k r a u t s a m e n ö l verunreinigt. U t z <sup>133)</sup> hat letzteres durch Extraktion der Samen mit Äther selbst hergestellt, er findet die Jodzahl 131,3 die Vers. Z. 233,3 und keinerlei Alkaloide.

### Geblasene Öle, Linoxyn, Linoleum.

Beim Bleichen des Palmöls durch bloßes Einblasen von Luft fand L. K. <sup>134)</sup> eine Zunahme der Säurezahl von 20,6 auf 32,7 und eine Abnahme des Schmelzpunktes von 39 auf 35,5°, außerdem war das Produkt in Petroläther nicht mehr vollständig löslich. Nach H. D u b o v i t z <sup>135)</sup> ist der unlösliche Anteil wahrscheinlich Schmutz, die Spaltung wird verhindert, wenn man das Palmöl vorher durch Erhitzen auf 105° entwässert, und der Titer sinkt dann höchstens um 0,1°.

Über die Herstellung, Verwendung und Analyse der geblasenen Öle schrieb ausführlich R. W e n n <sup>136)</sup>. Manchmal lassen sich die Produkte nicht restlos mit Mineralöl mischen, durch Zusatz von einigen Prozenten Ölsäure läßt sich der Übelstand beheben, aber das Schmiermittel wird natürlich durch die Erhöhung der Säurezahl nicht verbessert. W. F a h r i o n <sup>137)</sup> untersuchte geblasenes Leinöl. Flüchtige Fettsäuren wurden nicht gefunden, die Vers.-Zahl war gestiegen, das Unverseifbare konstant geblieben. Die Säurezahl war nicht konstant, als Ursache ergab sich die leichte Zersetzlichkeit der Glyceride der Oxyssäuren.

F. F r i t z <sup>137)</sup> veröffentlicht Analysen von Linoxyn, sogenanntem A l t w a l t o n ö l. Er arbeitete nach der vom Ref. angegebenen Methode und konstatierte, daß die in die salzsaure wässrige Lösung übergegangenen Oxyssäuren manchmal in Äther schwer löslich sind. (Bei oxydierten Tranen ist regelmäßig schon ein Teil der primär abgeschiedenen Oxyssäuren in Äther unlöslich. D. Ref.) Mit Recht macht F r i t z darauf aufmerksam, daß das Linoxyn keineswegs in allen Lösungsmitteln unlöslich ist, schon in Petroläther löst es sich teilweise, in heißem Eisessig fast vollständig. Ein bei 100° unter Sikkativzusatz geblasenes und an der Luft steinhart gewordenen Linoxyn enthielt nur noch 18,8% petrolätherlösliche Fettsäuren, woraus F r i t z schließt, daß in diesem Falle auch ein Teil der Ölsäure oxydiert wurde. Nach F. F r i e d e m a n n <sup>138)</sup> ist das Linoxyn zwar in Eisessig löslich, aber derartige Lösungen sind für praktische Zwecke nicht verwendbar. Kocht man dagegen das Linoxyn mit 94%iger Essigsäure und destilliert letztere zum größten Teil wieder ab, so ist das Produkt in Alkohol teilweise, in Benzol vollständig löslich. F r i e d e m a n n vermutet als Ursache eine Umlagerung des Sauerstoffs (? D. Ref.). Die Benzollösungen sollen zum Imprägnieren von Leder, Textilwaren usw. verwendet werden <sup>139)</sup>. M i t s c h e r l i c h und S p r e n g e r <sup>140)</sup> setzen die Essigsäure schon dem Leinöl vor seiner Oxydation zu Linoxyn zu. Das Produkt ist kautschukartig und nicht weiter oxydierbar, daher bleibend elastisch.

Ein Vortrag von R. S c h w a r z <sup>141)</sup> über das Linoleum, seine Herstellung, Eigenschaften und Verwendung, bringt nichts Neues. Nach F. F r i t z <sup>142)</sup> werden heute zur Linoleumfabrikation außer Leinöl auch Bohnenöl, Maisöl und Nigeröl verarbeitet, letzteres ist besonders geeignet, Holzöl weniger, weil die Resultate nicht gleichmäßig ausfallen. Auch R o b b e n t r a n und P a r a k a u t s c h u k b a u m s a m e n ö l werden noch als Leinölsurrogate erwähnt. Versuche, das Kolophonium durch Kautschukharz zu ersetzen, wurden wieder aufgegeben, dagegen hat sich sogenannter Mineralrubber, ein elastischer, aschefreier und schwefelarmer Asphalt, bewährt. W. E s c h <sup>143)</sup> will dem Linoleumzement Kautschukabfälle, bzw. -regenerat beimischen.

### Firnisse, Sikkative.

Der deutsche Schutzverein der Lack- und Farbenindustrie definiert Leinölfirnis (reiner Leinölfirnis, garan-

<sup>125)</sup> Angew. Chem. 26, II, 197.

<sup>126)</sup> Farbenztg. 19, 205.

<sup>127)</sup> Farbenztg. 18, 2175; Angew. Chem. 26, II, 724.

<sup>128)</sup> Chem. Revue 20, 1; Angew. Chem. 26, II, 227.

<sup>129)</sup> Chem. Revue 20, 295; Angew. Chem. 27, II, 240 (1914).

<sup>130)</sup> Farbenztg. 19, 30.

<sup>131)</sup> Farbenztg. 18, 2486.

<sup>132)</sup> Seifensiederztg. 40, 720.

<sup>133)</sup> Chem. Revue 20, 5; Angew. Chem. 26, II, 309.

<sup>134)</sup> Seifensiederztg. 40, 687.

<sup>135)</sup> Seifensiederztg. 40, 749.

<sup>136)</sup> Seifensiederztg. 40, 238, 510; Angew. Chem. 26, II, 368.

<sup>137)</sup> Chem. Revue 20, 48; Angew. Chem. 26, II, 478.

<sup>138)</sup> Chem. Revue 20, 213; Angew. Chem. 27, II, 191 (1914).

<sup>139)</sup> D. R. P. 258 853; Angew. Chem. 26, II, 639.

<sup>140)</sup> D. R. P. 263 656; Angew. Chem. 26, II, 288.

<sup>141)</sup> Chem.-Ztg. 37, 30.

<sup>142)</sup> Chem. Revue 20, 62.

<sup>143)</sup> D. R. P. 258 650; Angew. Chem. 26, II, 288.



tiert reiner Leinölfirnis) als Leinöl, dem durch Zusatz von Trockenstoff die dem Leinölfirnis eigene, schnelle Trockenkraft gegeben ist. Leinölfirnis darf nicht mehr als 2% Trockenstoff, bei Verwendung von harzsauren Verbindungen nicht mehr als 5% Trockenstoff enthalten. Gegen diese Definition bringt F. S.<sup>144)</sup> einen Einwand, dem man eine gewisse Berechtigung nicht abstreiten kann. Er meint: Wenn ich einem Leinöl 3% Metalloxyde in Form von Linolat zusetze, so ist der Firnis nicht rein, wenn ich ihm nunmehr noch 2% Kolophonium zusetze, ist er rein. Zur Harzbestimmung in geblasenen Resinatfirnissen hat Fahrion<sup>62)</sup> seine frühere (1911) angegebene Methode etwas abgeändert.

C. Niegemann<sup>145)</sup> hat den Einfluß der Kälte auf Leinölfirnisse studiert. Er findet, daß nur Resinatfirnisse, besonders solche, welche mehr als 5% Resinat enthalten, Trübungen nahezu krystallinischer Art zeigen. Beim Auftauen werden sie aber wieder klar, und eine Qualitätsverminderung findet nicht statt. H. Wolff<sup>146)</sup> hat seine Studien über Firnistrübungen fortgesetzt. In erster Linie kommen die Resinatfirnisse in Betracht, aber ein Firnis kann 10% Resinat enthalten und doch blank bleiben. Je mehr Luft und Feuchtigkeit Zutritt haben, desto größer ist die Gefahr der Trübung, weil die letztere zumeist Oxy-säuren aus Leinöl oder Kolophonium enthält. Sie scheiden sich, zumeist in Verbindung mit Blei, in kolloidaler Form aus und adsorbieren beträchtliche Mengen Öl. Infolgedessen sind die Niederschläge sehr voluminös, sie machen bis zu 60 und 70% des Gesamtvolumens, aber nur 2–4½% des Gewichtes aus. Es scheint, als ob gewisse Benzine, namentlich solche, die frei von cyclischen Kohlenwasserstoffen sind, die Salzbildung begünstigen, während Benzol und Terpentinöl sie verzögern. Manchmal gelingt die Klärung durch einfaches Erhitzen der Firnisse, häufig tritt aber nachher erneut Trübung ein. Am besten läßt man den Firnis längere Zeit stehen, zieht das Klare ab und erwärmt den Rückstand mit Terpentinöl.

Aus der Zeit der Leinölknappheit sind die sogenannten Harttrockenöle als Ersatzmittel für Leinölfirnis zurückgeblieben und scheinen sich dauernd auf dem Markte zu behaupten<sup>147)</sup>. Es sind Auflösungen von Harzkalk und Sikkativ in Holzöl, das Gemisch wird zumeist längere Zeit gekocht und dann eventuell mit Benzin verdünnt. Die Maler setzen gewöhnlich noch richtigen Leinölfirnis zu. O. Sprenger<sup>148)</sup> will durch Sulfurieren und Oxydieren von Teeröl ein Firnisurrogat gewinnen, nach R. Winkler<sup>149)</sup> werden die fetten Öle durch Erhitzen mit Phosphor auf 222° dick und schnelltrocknend.

Eine Diskussion entspann sich über den Glaserkitt<sup>150)</sup>, der bekanntlich ein Gemisch von Kreide mit Leinöl (bzw. Leinölfirnis) darstellt. Letzterem wird aber bei den billigeren Sorten ⅓ und mehr Mineralöl („Kittöl“) beigemischt. Man kam überein, daß „reiner Leinölfirnis-kitt“ nur Leinöl, „Ölkitt“ oder „Glaserkitt“ dagegen auch Mineralöl enthalten dürfe.

Über die Brandgefahr in Harz- und Ölsiedereien schrieb R. Rübencamp<sup>151)</sup> einen lesenswerten Aufsatz.

M. Ragg<sup>152)</sup> hat interessante Versuche über die Prozesse angestellt, welche bei der Herstellung der geschmolzenen und gefällten Resinate vor sich gehen. Er konstatierte ganz allgemein die Bildung basischer Salze, von denen als Beispiel nur das basische Bleiresinat,  $(C_{20}H_{20}O_2)_2Pb \cdot PbO$ , angeführt sei. Es ist ein graugelbes, leichtes Pulver, nicht unzersetzt schmelzbar, aber in geschmolzenem Kolophonium leicht löslich und neben freier Abietinsäure beständig, in den meisten Lösungsmitteln nicht oder schwer löslich, dagegen löslich in Gegenwart freier Abietinsäure. Im übrigen muß es zweifelhaft erscheinen, ob die zahlreichen,

von Ragg untersuchten Resinate alle einheitlich waren, denn die Löslichkeit in Äther oder Petroläther ist noch kein Beweis dafür. V. P. Krauß<sup>153)</sup> machte Angaben über die Herstellung der verschiedenen Kobaltsikkative, die aber von anderer Seite<sup>154)</sup> bestritten bzw. ergänzt wurden. Aus der Diskussion ist zu erwähnen, daß die Kobaltsikkative für Ofenlacke nicht geeignet sind, weil sie dieselben runzelig machen. L. E. Andés<sup>155)</sup> berichtet über die Herstellung flüssiger Sikkative. Es werden heute fast ausschließlich Harzsikkative verwendet, außer Kolophonium sollen auch Palm- und Kautschukharz brauchbar sein. Als Basen dienen vorwiegend Kalk, Bleiglätte und Manganoxhydhydrat, als Umsetzungstemperatur wird 220–250, bzw. 220–240, bzw. 240–250° angegeben. Als Verdünnungsmittel benutzt man heute neben Terpentinöl Kienöl, Benzin, Benzol usw. Ein gutes flüssiges Sikkativ soll keine Ausscheidungen zeigen, wogegen solche bei Herstellung der Firnisse meist nicht zu vermeiden sind. 5 bis höchstens 10% des Sikkativs, rohem Leinöl zugesetzt, sollen letzteres binnen 10–15 Stunden trocknend machen.

W. Ipatiew<sup>156)</sup> hat gefunden, daß ganz allgemein katalytische Reaktionen bei gleichzeitiger Anwesenheit mehrerer Katalysatoren (z. B.  $Al_2O_3$  und  $NiO$ ) rascher und bei niedrigerer Temperatur eintreten, als wenn nur ein Katalysator zugegen ist. Das weiß man in der Firnisindustrie schon lange, daher die ausgedehnte Verwendung der Bleimangansikkative. McIntosh<sup>157)</sup> sucht deren Wirkung so zu erklären, daß sich saure Bleilinate bilden, welche in Gegenwart von Mangan rascher trocknen. Das ist aber nur eine Umschreibung, und wenn McIntosh weiter meint, daß die Mangansikkative besser wirken als die Bleisikkative, weil die Manganatome leichter seien als die „schwerfälligen“ Bleiatome, so kann man dem entgegenhalten, daß die Aluminiumatome noch viel leichter sind, aber gar keine Sikkativwirkung zeigen.

### Ölfarben.

Auf die Ausführungen eines Ungenannten<sup>158)</sup> über die chemischen Ursachen der „Öllöslichkeit“ der Farbstoffe sei verwiesen. Die „Ölunechtheit“ von Malerfarbstoffen untersuchte A. Eibner<sup>159)</sup> vom kolloidchemischen Standpunkt aus. Er unterscheidet eine physikalische und eine chemische Ölunechtheit, die letztere kommt zustande durch indirekte Einwirkung des Bindemittels auf die Farbstoffe, indem beim Trockenprozeß der Öle unter Mitwirkung des Lichts Peroxyde entstehen, welche den photochemischen Zerstörungsprozeß der Farbstoffe beschleunigen. Als Vorstufe muß man mit Täuber das Entstehen einer kolloiden Farbstofflösung annehmen. P. Kraiss<sup>160)</sup> findet, daß eine Anzahl von Teerfarblacken an Lichtechtheit den echtesten Mineralfarben ebenbürtig sind. Nach O. Meißl<sup>161)</sup> ist bei Außenanstrichen eine Farbe um so haltbarer, je langsamer sie trocknet, unter Wasser umgekehrt. Im ersteren Falle sollte daher der Zusatz von Sikkativ, Terpentinöl, Petroleum, Benzin usw. vermieden werden. Direktes Sonnenlicht und Feuchtigkeit beschleunigen die Zersetzung. Zinkseife wird rascher oxydiert als Linoxyn, dieses rascher als Bleiseife. An sonnigen Stellen halten Zinkfarben 2, Eisenfarben 4–5, Bleifarben 8 Jahre und noch länger. Feinkörnige Farben auf glatten Flächen halten länger als grobkörnige auf rauhen. Helle Farbtöne sind weniger haltbar als dunkle, weil letztere das Licht mehr zurückhalten und die Wärme schlechter leiten. Bei Luftanstrichen wächst die Haltbarkeit mit der Elastizität, bei Anstrichen unter Wasser mit der Härte der Farbhaut. Ferner ist ein Anstrich um so haltbarer, je dünner bzw. mit je mehr Strichen er aufgetragen wurde. Für Innenanstriche sollten bleihaltige Farben ganz verboten werden,

<sup>144)</sup> Farbenztg. 19, 485.

<sup>145)</sup> Farbenztg. 19, 596; Angew. Chem. 27, II, 240 (1914).

<sup>146)</sup> Farbenztg. 18, 2587; Angew. Chem. 26, II, 171.

<sup>147)</sup> Farbenztg. 19, 26; Angew. Chem. 27, II, 190 (1914).

<sup>148)</sup> D. R. P. 254 767; Angew. Chem. 26, II, 79.

<sup>149)</sup> D. R. P. 252 139; Angew. Chem. 26, II, 2508 (1912).

<sup>150)</sup> Farbenztg. 18, 1635.

<sup>151)</sup> Farbenztg. 19, 246.

<sup>152)</sup> Farbenztg. 19, 309; Angew. Chem. 27, II, 240 (1914).

<sup>153)</sup> Farbenztg. 18, 1782; Angew. Chem. 26, II, 556.

<sup>154)</sup> Farbenztg. 18, 2060, 2061.

<sup>155)</sup> Chem. Revue 20, 264; Angew. Chem. 27, II, 190 (1914).

<sup>156)</sup> Ber. 45, 3205 (1912).

<sup>157)</sup> Farbenztg. 18, 2756.

<sup>158)</sup> Farbenztg. 19, 648.

<sup>159)</sup> Farbenztg. 18, 1113.

<sup>160)</sup> Angew. Chem. 26, I, 74.

<sup>161)</sup> Farbenztg. 19, 210; Angew. Chem. 26, II, 639.

dagegen ist das Bleiweiß für Außenanstriche unersetzlich, ebenso die Mennige als Grundlage für Eisenanstriche. E. C. C. Bally<sup>162)</sup> erhitzte Leinöl mit Bleiweiß auf 65° und konstatierte die Bildung flüchtiger, ungesättigter Aldehyde. Er meint, daß dieselben auch schon bei gewöhnlicher Temperatur entstehen, und daß sie und nicht das Blei die Ursache der Vergiftungsfälle in frisch gestrichenen Räumen seien. Zinkweiß und basisches Bleisulfat geben mit Leinöl keine derartigen Stoffe. M.<sup>163)</sup> führt aus, daß verschiedene Farbstoffe ganz verschiedene Mengen Öl brauchen, um streichfertig zu werden. Abhängig sind diese Mengen einerseits vom spez. Gewicht, andererseits vom Molekulargewicht der Farbkörper. Zinkweiß z. B. braucht 3 mal soviel Öl als Bleiweiß. Es wird dann die Trockenkraft der bekanntesten Mineralfarben in Verbindung mit Leinöl besprochen. R. C. Russell<sup>164)</sup> kommt auf Grund praktischer Anstrichversuche zu dem Resultat, daß die Deckkraft von Ölzinkweiß diejenige von Ölbleiweiß um 22½, diejenige von Öllithopone sogar um 31% übertreffe. Raffiniertes Leinöl ist dem rohen vorzuziehen, weil die Farben heller ausfallen und rascher trocknen. Auch M. Toeh<sup>165)</sup> ist der Ansicht (vgl. Heaton 1912), daß das Leinöl auch in südlichen Ländern das beste Bindemittel für Farbenanstriche ist. Menhadentran hat sich als Leinölsurrogat gut bewährt bei Anstrichen der Dampfapparate in Zuckerfabriken und der Schornsteine der amerikanischen Kriegsschiffe. Für noch höhere Temperaturen empfiehlt sich ein Gemisch von präpariertem Holzöl und Menhadentran. Gegen Seewasser besonders beständig und dabei billig ist ein Anstrich aus 45% Zinkweiß, 45% Blanc fixe, 5% Ruß und 5% Graphit und Leinölfirnis. Die große Beständigkeit der Mennigeanstriche erklären Olsen und Callaghan<sup>166)</sup> dadurch, daß dieselben rascher Sauerstoff aufnehmen und trotzdem langsamer Wasser und Kohlensäure abgeben als Leinölbleiweiß. E. W. Boughton<sup>167)</sup> erhielt bei der Einwirkung von Pigmenten auf Leinöl unter Luftabschluß andere Resultate als Gardner (1912). Die Gemische wurden nach zweijährigem Stehen mit Äther extrahiert. Das spez. Gewicht des Öls war im Maximum von 0,934 auf 0,941 gestiegen, die Jodzahl im äußersten Falle von 179,6 auf 171,6 gefallen. Die Asche war im allgemeinen konstant geblieben, nur beim Bleiweiß stieg der Gehalt von 0,13 auf 0,40%, während er beim Chromgrün auf 0,05% sank. Nach A. Gardner<sup>168)</sup> kann das Leinöl von der Saat her Schimmelsporen enthalten, so daß die Farbenanstriche Schimmelbildung zeigen. G. konstatierte bei einer derartigen roten Ölfarbe einen tranigen Geruch, ohne daß Tran nachzuweisen war. Durch Zusatz von 5% Benzin läßt sich die Schimmelbildung verhindern.

La bordère und Anstett<sup>169)</sup> tragen zur Prüfung von Anstrichen letztere auf Papier auf, das mit Zuckerlösung bestrichen ist. Nach dem Trocknen wird das Ganze mit Wasser behandelt, worauf sich der Film glatt abziehen und auf Zähigkeit, Elastizität, Durchlässigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit und Wärme prüfen läßt.

Andrés<sup>170)</sup> bringt eine Zusammenstellung der Farben- und Lackentfernungsmittel.

#### Lacke.

Verwiesen sei auf zwei zusammenfassende Artikel von P. Pooth: Die Chemie der Harze und Kopale<sup>171)</sup> und: Die Harze, ihre Verwendung und Untersuchung im Wandel der Zeiten<sup>172)</sup>, ferner auf einige Arbeiten von H. Wolff<sup>173)</sup> über die Analyse des Schellacks, und schließlich auf

einen, aus der Praxis stammenden Aufsatz von O. Prager<sup>174)</sup>: Die Spirituslacke, ihre Fabrikation und Verwendung.

Mühle<sup>175)</sup> hält die Kopalschmelze nicht für einen rein destruktiven Prozeß, sondern für eine Summe von nebeneinander verlaufenden chemischen Vorgängen. Der Kopal wird zuerst dünnflüssig, dann gummiartig zähflüssig und schließlich wieder tropfbar flüssig. Es dürfte zunächst eine Vergrößerung des Moleküls infolge Polymerisation und Kondensation eintreten, gleichzeitig bilden sich aber saure Spaltungsprodukte, welche als Lösungsmittel für die koagulierten Substanzen dienen. Eine Verdickung, z. B. durch Zinkweiß, ist also wahrscheinlich so zu erklären, daß dieses die sauren Produkte neutralisiert, so daß sie die Koagulationsprodukte nicht mehr in Lösung halten können und letztere sich ausscheiden. Bei vollkommen ausgereiften Kopalen kommt die Verdickung weniger vor, weil bei ihrer Schmelzung keine Polymerisationsprozesse mehr eintreten. Andererseits hält Rosicky<sup>176)</sup> für die Hauptsache beim Schmelzprozeß die Verminderung der Acidität, die Säurezahl sinkt auf etwa ¼. Dementsprechend nimmt auch das Eindickungsvermögen ab, welches lediglich auf einer Salzbildung beruht. Letzteres bestreitet Mühle<sup>177)</sup> entschieden, auch wenn die Carboxylgruppen der Kopale durch Veresterung, Acetylierung, Anhydrierung fast vollständig beseitigt wird, verschwindet die Erscheinung des Eindickens nicht. Nach neueren Untersuchungen im Ultramikroskop sind Kauri-, Kongo- und Harzesterlack vollkommene Lösungen, das Molekulargewicht kann also nicht allzu hoch sein. Holzöl hat deshalb ein höheres Lösungsvermögen für Bleiverbindungen, weil es weniger gesättigte Fettsäuren enthält als das Leinöl. Nach Fr. Megerle<sup>178)</sup> sind beide Arten des Eindickens bei einem Lack möglich. Über Erfahrungen bei der Verarbeitung des Holzöls zu Lacken berichtet ein Ungenannter. Im Gegensatz zu früheren Anschauungen behauptet E. Stock<sup>180)</sup>, daß der Leinölschleim auch den Lacken nicht schade. Leinölsäure den Lacken zur Erhöhung der Kopallöslichkeit zuzusetzen, hat sich nicht bewährt, die Anstriche trocknen sehr schwer und zeigen keinen Glanz. Wenn eine Holzfläche mit Ammoniak abgebeizt und dann nicht gründlich nachgebürstet und vollkommen getrocknet wurde, so kann die Lackierung Flecken zeigen<sup>181)</sup>.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik<sup>182)</sup> schlägt cyclische Ketone, wie Cyclopentanon, Cyclohexanon usw. als Lösungsmittel für Lacke vor. Das Cumaronharz (1912) hält ein Ungenannter<sup>183)</sup> für ein Abfallprodukt bei der Raffination des Steinkohlenteeröls, es ist eine braune bis schwarze, plastische bis spröde Masse ohne Säure-, Verseifungs- und Jodzahl. In Terpentinöl, Benzin usw. ist es leicht löslich, und dünne Schichten trocknen auch, kleben aber stark nach. Ob dies durch die patentierte Oxydation (1912) verhindert wird, steht dahin. H. Lebach<sup>184)</sup> schlägt alkoholische Lösungen von Bakelit zur Verwendung für Firnisse und Lacke vor. Sie sollen desinfizierend wirken und daher besonders für Krankenhäuser, Schlachthäuser usw. geeignet sein. Wie Bernsteinersatzmittel erkannt werden können, haben Marcusson und Winterfeld<sup>185)</sup> gezeigt.

Die französischen Firnis- und Lackfabrikanten haben einen Preis von 500 Frs. für die beste Arbeit über Öl- und Lackanalyse ausgesetzt. H. Wolff<sup>186)</sup> berichtet über die Analyse von Spritlacken und zwar zunächst über die Untersuchung der Lösungsmittel. Dieselben werden durch Wasserdampf übergetrieben, durch

162) Angew. Chem. 26, II, 639.

163) Farbenztg. 18, 2702.

164) Chem.-Ztg. 37, 937.

165) Chem.-Ztg. 37, 1077; Angew. Chem. 26, II, 469.

166) Chem.-Ztg. 37, 1303.

167) Farbenztg. 18, 2324.

168) Farbenztg. 18, 1731.

169) Chem.-Ztg. 37, 160.

170) Farbenztg. 19, 88.

171) Farbenztg. 18, 2280.

172) Farbenztg. 19, 701.

173) Farbenztg. 18, 26, 28, 1389, 1500; Angew. Chem. 26, II, 469.

174) Seifensiederztg. 40, 590.

175) Farbenztg. 18, 1119.

176) Farbenztg. 18, 1944.

177) Farbenztg. 18, 1945, 2058.

178) Farbenztg. 18, 2230.

179) Farbenztg. 18, 1117.

180) Chem.-Ztg. Rep. 37, 286.

181) Farbenztg. 18, 860.

182) D. R. P. 263 404; Angew. Chem. 26, II, 540.

183) Farbenztg. 18, 1232.

184) Chem.-Ztg. 37, 751; Angew. Chem. 26, II, 616.

185) Angew. Chem. 26, II, 352.

186) Farbenztg. 18, 856; Angew. Chem. 26, II, 469.

Aussalzen in zwei Anteile zerlegt und von den ausgesalzenen ein aliquoter Teil durch Bestimmung der Verseifungszahl auf Essigsäther und Amylacetat geprüft, ein anderer mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Hierzu bemerkt A. H ä m m e l m a n n<sup>187)</sup>, daß Amylalkohol und Amylacetat bei obiger Behandlung sehr widerstandsfähige Kohlenwasserstoffe liefern. Wolff und Risumoff<sup>188)</sup> geben dies zu, doch entstehen die betreffenden Kohlenwasserstoffe erst nach einigen Stunden, während vorhandenes Benzin sich sofort abscheidet. Es darf aber nicht geschüttelt und muß während des Umschwenkens gekühlt werden. Ferner hat H. Wolff<sup>189)</sup> durch eine interessante Arbeit bewiesen, daß die Schokoladen- und Marzipanlacke, welche im wesentlichen alkoholische Lösungen von Benzoharz darstellen, unschädlich sind, indem sie den Verdauungstraktus größtenteils unverändert verlassen. Besonderes Interesse verdient die Methode, nach welcher in den Faeces der Lack bestimmt, bzw. vom Fett getrennt wurde. Es wurde schon im vorigen Jahresbericht erwähnt, daß B o c h a r d und G i l l e t bei der Analyse eines Lackes nach M c I l h i n e y ein beträchtliches Manko erhalten hatten. Es ist nachzutragen<sup>190)</sup>, daß der betreffende Lack 12,5% rohes Leinöl, 12,5% polymerisiertes Holzöl, 12,5% Kopal und 12,5% Kolophonium enthielt. Gefunden wurden 1,8% Glycerin, 10,8% Fettsäuren, 7,06% Oxyssäuren und ferner — nicht nach der Methode T w i t c h e l l, sondern nach H ü b l und S t a d l e r — 10,13% Hartharze und 11,56% Kolophonium. Das Manko dürfte hauptsächlich bei den Oxyssäuren liegen, deren in die wässrige Lösung gegangener Anteil nicht berücksichtigt wurde. R a g g<sup>191)</sup> wendet gegen die Methode M c I l h i n e y ein, daß die Resinate als freies Harz bestimmt werden, und daß Dammar teilweise flüchtig und teilweise in Petroläther löslich sei.

#### Dicköl, Standöl.

F a h r i o n<sup>192)</sup> erhitzte freie Leinölsäure im Rohr auf 200°. Er konstatierte die Bildung von P h y t o s t e a r i n f e t t s ä u r e e s t e r n, die nicht veresterte Säure hatte ihre Säurezahl und auffallender Weise auch ihre Verseifungszahl erniedrigt, durch Kochen mit Salzsäure wurde letztere wieder normal. Es scheint außer Anhydrid- und Lactonbildung noch eine dritte Ursache für das Verschwinden von Carboxylgruppen zu existieren. S. v. S c h a p r i n g e r<sup>193)</sup> suchte nachzuweisen, daß die Verdickung des Holzöls beim Erhitzen eine m e s o m o r p h e P o l y m e r i s a t i o n wie diejenige des Styrols sei, und daß sie durch gleichzeitige Oxydation beschleunigt werde. In Wirklichkeit hat er aber, wie F a h r i o n<sup>193)</sup> zeigte, keinerlei Beweis dafür erbracht, daß die Polymerisation des Holzöls anders verläuft als diejenige des Leinöls, der einzige Unterschied ist der, daß der Brechungsindex beim Leinöl steigt, beim Holzöl sinkt. H. Wolff<sup>194)</sup> wies nach, daß festgewordenes Holzöl keineswegs in Fettlösungsmitteln unlöslich ist, als er es unter Zusatz von Sand pulverisierte, gingen 67—84% in die ätherische Lösung, und die Kennzahlen des löslichen Anteils waren nur wenig verändert. Aus dem unlöslichen Anteil konnten durch fraktionierte Verseifung Säuren mit der Jodzahl 19,8 bzw. 11,5 und der Säurezahl 351,6 bzw. 398 andererseits hochmolekulare Säuren mit der Jodzahl 81,8 bzw. 105,6 und der Säurezahl 147,2 bzw. 128,0 isoliert werden, außerdem stets Glycerin. Wolff hält Polymerisation als Ursache der Umwandlung noch nicht für erwiesen. Jedenfalls löst sich das Umwandlungsprodukt in überschüssigem Holzöl und noch leichter in Leinöl, und diese Lösungen werden bei einer gewissen Anreicherung, jedesmal bei einer bestimmten Temperatur, fest, bzw. gelatineförmig. Sehr zu begrüßen sind die Versuche von K r u m b h a a r<sup>195)</sup>, die üblichen

Analysenmethoden zu verfeinern. Er verseifte rohes und polymerisiertes Lein- und Holzöl partiell nach H e n r i q u e s und fand erst bei längerer Einwirkung in der Kälte und in stark verdünnter Lösung geringe Unterschiede in der Verseifungsgeschwindigkeit. Ebenso ergab die Jodierung rohen und polymerisierten Leinöls gewisse Unterschiede. Ob die obigen Differenzen analytisch verwertbar sind, müssen weitere Versuche lehren.

F. Fritz<sup>196)</sup> findet, daß das Gerinnen des Holzöls durch Zusatz von 20% Naphthensäuren (1912) nicht verhindert, sondern nur verzögert wird. Dagegen kann nach A. B e r i n g e r<sup>197)</sup> das Holzöl nach Zusatz von Schwefel, Sulfiden, Selen oder Seleniden — z. B. auf 100 kg Öl 20 bis 50 g Selen — bei 250—300° ohne Gefahr des Gerinnens zu einem Produkt von Honigkonsistenz verdickt werden. Andererseits behauptet Fr. M e g e r l e<sup>198)</sup>, es sei ihm gelungen, ein festes Holzöl herzustellen, das in Fettlösungsmittel noch vollkommen löslich ist. (Durch Belichtung? D. Ref.)

#### Trockenprozeß.

Zu der Arbeit von O l s e n und R a t n e r (1912) ist berichtend nachzutragen<sup>199)</sup>, daß sie die Zusammensetzung des Leinöls mit 76% C, 11% H und 13% O annehmen, und daß bei der Oxydation 0,87% des vorhandenen C und 14,73% des vorhandenen H in Form sekundärer flüchtiger Produkte verloren gingen. Außer den schon bekannten bildete sich aber auch eine flüchtige Substanz, welche sich in öligen Tropfen im Flaschenhals absetzte, so daß die Resultate ungenau sind.

H. Ingle<sup>199)</sup> tränkte Streifen von Filtrierpapier mit einer Benzollösung von Manganresinat und behandelte dieselben bis zum konstanten Gewicht mit trockener Luft. Dann wurden sie mit Leinöl usw. getränkt und wiederum unter Ausschluß jeder Feuchtigkeit mit trockener Luft behandelt. Es wurde konstatiert, daß pro Doppelbindung 2 Atome Jod aufgenommen und Peroxyde gebildet wurden. Bei der Einwirkung feuchter Luft zersetzten sich diese Peroxyde unter Bildung flüchtiger Aldehyde und Säuren. Die freien Fettsäuren des Leinöls und anderer Öle, sowie deren Äthylester, absorbieren nur halb soviel Sauerstoff als die Glyceride. (Letzteres steht im Widerspruch mit den Resultaten W e g e r s, welcher für die Leinölsäure höhere Sauerstoffzahlen fand als für das Leinöl, und mit denjenigen des Ref., welcher auch bei der freien Leinölsäure eine Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff pro Doppelbindung und die Entstehung von Peroxyden konstatierte.) K r u m b h a a r<sup>200)</sup> hat auch über die Sauerstoffaufnahme beim Trockenprozeß des Leinöls Geschwindigkeitsmessungen angestellt und zwar auf volumetrischem Wege mit einer Apparatur analog derjenigen G e n t h e s (1906). Seine Kurven waren nicht S-förmig, wodurch er allerdings die Annahme eines Autokatalysators noch nicht für widerlegt hält<sup>201)</sup>. Dagegen zeigten die Kurven einen Knick, der dem Trockensein und dem Ende der eigentlichen Sauerstoffaufnahme entspricht. Aus dem weiteren Verlauf der Kurve will R. Schlüsse auf die Lebensdauer des betreffenden Öls bzw. Lacks ziehen. Ferner hat R. den Trockenprozeß auch gewichtsanalytisch verfolgt. Das Leinöl — mit 0,03% Kobaltoxydul — wurde durch Filtrierpapier fein verteilt und dann trockene, kohlensäurefreie Luft darüber geleitet. Von den flüchtigen Oxydationsprodukten werden die Ameisen- und Essigsäure vollends zu Kohlensäure oxydiert, letztere in ihrer Gesamtheit durch Natronkalk, das Wasser durch Chlorcalcium absorbiert. Aus den Resultaten berechnet R. eine Sauerstoffzahl von 20,6, aber er hätte die flüchtigen Substanzen ausschalten und die Gewichtszunahme nicht auf das ursprüngliche Öl, sondern auf den am Schluß noch vorhandenen Ölrückstand beziehen müssen, jeden-

187) Farbenztg. 18, 2594.

188) Farbenztg. 18, 264.

189) Chem.-Ztg. 37, 705; Angew. Chem. 26, II, 622.

190) Farbenztg. 18, 1558.

191) Farbenztg. 19, 29.

192) Farbenztg. 18, 2111; Angew. Chem. 26, II, 724.

193) Farbenztg. 18, 2418; Angew. Chem. 26, II, 724.

194) Farbenztg. 18, 1171; Angew. Chem. 26, II, 468.

195) Chem. Revue 20, 232, 260; Angew. Chem. 27, II, 180 (1914).

196) Chem. Revue 20, 182.

197) D. R. P. 261 403; Angew. Chem. 26, II, 469.

198) Farbenztg. 18, 1894.

199) Chem. Zentralbl. 1913, II, 548; Angew. Chem. 27, II, 99 (1914).

200) Chem. Revue 20, 287; Angew. Chem. 27, II, 275 (1914).

201) Umgekehrt hält T a v e r n e (Dissertation, Leiden 1913) die S-Form der Kurven nicht für einen sicheren Beweis einer Autokatalyse.

falls hat W e g e r so gerechnet. Dann wäre die (scheinbare) Sauerstoffzahl auf 21,6 erhöht worden. Wenn man unter der wahren Sauerstoffzahl die Menge des gesamten, in Reaktion getretenen Luftsauerstoffs in Prozenten des Leinöls versteht, so ergeben die Zahlen K r u m b h a a r s den Wert 36,7, der, wie auch der obige, höher liegt als diejenigen G e n t h e s. Beim polymerisierten Leinöl (wiederrum mit 0,03%  $\text{C}_2\text{O}$ ) verläuft die Sauerstoffaufnahme anders, aber unter Umständen sogar rascher als beim rohen. Der zweite Teil der Kurve bildet mit der Horizontalen einen um so geringeren Winkel, je weiter die Polymerisation fortgeschritten ist. K. gibt aber selbst zu, daß gegen den Schluß, ein Anstrich sei um so haltbarer, je dicker das Leinöl gekocht ist, Einwände erhoben werden können.

S. H. C o h n<sup>202)</sup> will Holzöl mit altem, ranzigem Terpentinöl oder Terpeneol mischen und dadurch einen glatten und glänzenden, nicht netzartigen Film erzielen. (Durch den Zusatz werden eben dünnere Schichten möglich. D. Ref.)

K r u m b h a a r<sup>203)</sup> findet, daß ein P e r o x y d g e h a l t des Terpentinöls das Trocknen der Lacke beschleunigt, aber nur bei Gegenwart von Sikkativ. Gleiche Teile Hartharz und Standöl wurden mit etwas Sikkativ in einem Gemisch von gleichen Teilen Benzin und Terpentinöl gelöst, und zwar das einmal bei gewöhnlicher Temperatur, das anderemal bei 150°. Durch das Erhitzen war der Gehalt des Terpentinöls an aktivem O von 2,0 ccm auf 0,5 ccm pro g gesunken. Der kalt bereitete Lack trocknete in 3, der heiß bereitete in 18 Stunden. Beim Rühren des Terpentinöls mit Luft beschleunigt ein Zusatz von Sikkativ die Bildung des Peroxyds nicht. Benzoylperoxyd (Lucidol) wirkt ebenfalls beschleunigend auf den Trockenprozeß der Lacke, aber auch nur in Gegenwart von Sikkativ.

#### Fettreduktion.

Auf einen zusammenfassenden, vielfach illustrierten Artikel: Die Hydrierung von Ölen von C. E l l i s<sup>204)</sup> sei verwiesen, er bringt eine sehr vollständige, vor allen Dingen auch die Auslandspatente berücksichtigende historische Übersicht über die Entwicklung der Fetthärtung. Auch die heutigen technischen Methoden zur Erzeugung des Wasserstoffs und die Verwendung der hydrierten Öle werden besprochen. Auch M. A u e r b a c h<sup>205)</sup> schrieb einen allgemeiner gehaltenen Aufsatz über gehärtete Fette, und O. S a c h s<sup>206)</sup> hielt über dasselbe Thema einen ausführlichen und lehrreichen Vortrag. Nach letzterem wurden (bis Ende Oktober 1913) insgesamt 183 Patente erteilt, davon 33 in Deutschland. An anderer Stelle<sup>207)</sup> werden 20 Firmen, darunter 7 deutsche aufgeführt, welche die Fetthärtung schon eingeführt haben oder sie einzuführen beabsichtigen. In Wirklichkeit produziert bis jetzt nur eine deutsche Firma, die Ölwerke Germania in E m m e r i c h als Inhaberin des Normannschen Patenten, gehärtete Öle in größerer Menge, die Produktion soll von 250 Tonnen pro Woche auf das Doppelte gesteigert worden sein. Ihr hauptsächlichstes Rohmaterial bilden Trane, die Produkte kommen in folgenden Marken in den Handel.

	Schmelzpunkt	Preis (August 1913)
Talgol <sup>208)</sup> . . . . .	35–40°	70 — 71 M
Talgol Extra . . . . .	43–47°	71,5–72,5 „
Candelite <sup>208)</sup> . . . . .	48–50°	73 — 74 „
Candelite Extra . . . . .	50–52°	74,5–75,5 „
Krutolin . . . . .		66,5–67,5 „

Die zuletzt genannte Marke ist schmalzartig und soll Schweinefett und Baumwollsaamenöl ersetzen. Ende 1913 brachte die oben genannte Firma dann noch gehärtetes Leinöl auf den Markt als Linolith vom F. 45° und Linolith Extra vom F. 55°.

In Österreich brachte Ende 1913 die Firma Schicht-

Aussig gehärteten Tran als Talgit in den Handel. R. M ü l l e r<sup>209)</sup> fand die Säurezahl 12,8, die Jodzahl 49,0 und den Titer 39,4°. Ferner haben sich 5 österreichische Kerzen- und Seifenfabriken zu einer Aktiengesellschaft Centra zusammengeschlossen, welche in Kroschwitz (Nörd-böhmen) eine große Fetthärtungsanlage bauen will.

In Mira bei Venedig will die Società per la idrogenazione degli olei mit einem Kapital von 1,3 Millionen Lire eine Anlage errichten. Beteiligt sind die größeren Stearin- und Glycerinfabriken, die italienische Regierung hat die Einfuhrzölle auf Tran wesentlich herabgesetzt.

Die Fabrik De-No-Fa (1912) in Frederikstad soll ihr Aktienkapital von 3 auf 4 Millionen Kr. erhöht haben, nach einer anderen Mitteilung soll sie aber nicht befriedigend arbeiten und zeitweise stillstehen, weil die verwendeten Trane nicht rein genug sind, und der Nickelkatalysator leicht vergiftet wird. Eine weitere Anlage zur Härtung von jährlich 12–15 000 t Walöl soll in Sandjeford (Norwegen) gebaut werden, Kapital 2 $\frac{1}{2}$  Millionen Kronen.

Die gehärteten Trane sind nicht für alle Zwecke verwendbar, z. B. sollen sie im Gemisch mit Mineralschmierölen den Talg nicht ersetzen können. Über ihre Verwendbarkeit in der Stearinindustrie lauten die Urteile heute günstiger. A. S c h r a m<sup>210)</sup> erhielt aus einem deutschen Produkt mit dem F. 52°, der Jodzahl 10,4 und der Säurezahl 199–200 nach erfolgter Destillation der Fettsäuren ohne Pressen ein tadelloses weißes Stearin, andererseits R. M ü l l e r<sup>209)</sup> aus den Fettsäuren des Talgits durch bloßes Abpressen in der Wärme etwa 50% schön krystallinisches Stearin. Allerdings lag der Titer bei 48,7°, während Gemische von Stearin- und Palmitinsäure stets über 53,5° erstarren, es muß also noch eine dritte feste Fettsäure vorhanden sein. Dagegen schätzt M ü l l e r den Wert der Fetthärtung für die Seifenindustrie nur gering ein, eine aus reinem Talgit ersottene Kernseife war zwar schön weiß, schäumte aber gar nicht und zeigte nur eine geringe Waschkraft (vgl. 1912).

Was die Verwendung der hydrierten Fette für S p e i s e z w e c k e betrifft, so mahnt auch die österreichische Kommission zur Vorbereitung des Codex alimentarius zur Vorsicht. Ihre Unschädlichkeit für den menschlichen Organismus muß erst erwiesen werden. Sie unterliegen den Vorschriften für „Kunstspeisefette“, und ihre Vermischung mit Butter oder Butterschmalz ist gesetzlich verboten. Auch J. L e i m d ö r f e r<sup>211)</sup> warnt, er hält die hydrierten Fette auch bezüglich der Resorption für aktionsfähiger, weil sie leichter verseifbar sind. Ferner ändern sie bei längerem Aufbewahren im Vakuum ihren Geruch und ihren Farbton. L e i m d ö r f e r führt die physikalischen und chemischen Unterschiede auf Allotropie zurück, nach Ansicht des Ref. genügen rein chemische Gründe. Welche Hoffnungen man übrigens in der Margarineindustrie auf die gehärteten Fette setzt, geht aus einer Angabe von W. F r e u d e n b e r g<sup>212)</sup> hervor, laut welcher die obige Industrie seither 75–80% tierische und 20 bis 25% pflanzliche Fette verwendete, welches Verhältnis sich durch Einführung der gehärteten Öle umkehren soll. Über 250 000 t Cocosfett sollen jährlich in Form von Pflanzenmargarine verzehrt werden.

Außer Tran und Leinöl wird besonders Ricinusöl gehärtet. Nach A u e r b a c h<sup>205)</sup> wird das Produkt in der Elektrizitätsindustrie als Isoliermaterial verwendet, es hat den F. 80° und die Jodzahl 9. In Petroläther ist es unlöslich, in Alkohol weniger löslich als das Ricinusöl selbst. N o r m a n n und H u g e l<sup>213)</sup> finden im Gegensatz zu anderen, daß bei der Hydrierung des Ricinusöls auch dessen Acetylzahl zurückgeht, z. B. von 156 auf 131, bzw. 102, als Grund geben sie eine Abspaltung der Hydroxylgruppen an.

Für kleinere und mittlere Betriebe wird, wie H. W a l t e r<sup>213)</sup> ausführt, die Ölhärtung niemals rentabel sein. Wassergas und Koksofengase werden als Wasserstoffquelle kaum verwendbar sein, weil sie Kontaktgifte ent-

<sup>202)</sup> D. R. P. 257 601; Angew. Chem. **26**, II, 226.

<sup>203)</sup> Farbenztg. **18**, 1208; Angew. Chem. **26**, II, 478.

<sup>204)</sup> Seifenztg. **40**, 144; Angew. Chem. **26**, II, 596, 666.

<sup>205)</sup> Chem.-Ztg. **37**, 297.

<sup>206)</sup> Angew. Chem. **26**, III, 783.

<sup>207)</sup> Chem.-Ztg. **37**, 998.

<sup>208)</sup> Analysen von Talgol und Candelite hat O. H e l l e r ausgeführt, vgl. Angew. Chem. **26**, II, 135.

<sup>209)</sup> Seifensiederztg. **40**, 1376.

<sup>210)</sup> Seifensiederztg. **40**, 99.

<sup>211)</sup> Seifensiederztg. **40**, 1317; Angew. Chem. **26**, II, 501.

<sup>212)</sup> Seifensiederztg. **40**, 282.

<sup>213)</sup> Seifensiederztg. **40**, 4; Angew. Chem. **26**, II, 310.

halten, und weil verdünnter Wasserstoff mehr Zeit zur Reduktion braucht als konzentrierter.

Auf die verschiedenen Patentanmeldungen des letzten Jahres soll hier nicht eingegangen werden, auch die drei erteilten Patente dürften keine hervorragende Bedeutung besitzen. J. Walter<sup>214)</sup> kombiniert die Wirkung der Katalysatoren mit derjenigen von Gasen und von chemisch wirksamen Strahlen, C. Utescher<sup>215)</sup> mit derjenigen elektrischer Glühmentladungen. Zu dem Palladiumpatent 236 488 (1912) wurde ein Zusatzpatent<sup>216)</sup> genommen, in welchem an die Stelle von Palladium und Palladiumhydroxydul Platin oder dessen Hydroxydul gesetzt werden. Bezüglich der Verwendung der beiden letzteren nimmt aber F. Fokin<sup>217)</sup> die Priorität für sich in Anspruch.

Gegenüber allen Einwänden betonen die Ölfabriken Germania<sup>218)</sup>, daß alle anderen seitherigen Patente den Erfindungsgedanken des D. R. P. 141 029 mitbenutzen, und daß besonders auch bei dem Nickeloxydverfahren (1912) als Zwischenprodukt metallisches Nickel entstehe. Letzteres bestreitet E. Erdmann<sup>219)</sup> entschieden. In einer bloßen Wasserstoffatmosphäre werden allerdings Nickeloxyd und -oxydul bei 260 bis herab zu 190° zu Nickel reduziert, in Gegenwart von Öl geht aber die Reduktion nie weiter als bis zum Suboxyd, Ni<sub>2</sub>O. Letzterem kommt eine besonders starke katalytische Wirkung zu, so daß ein gebrauchter Katalysator wirksamer ist als ein frischer. Auch gegen Vergiftung durch sauerstoff- und schwefelhaltige Gase sind die Nickeloxyside viel weniger empfindlich als metallisches Nickel. Erhitzt man Leinöl mit ½ bis 1% Nickeloxyd, z. B. hergestellt durch Glühen des Nitrats, auf 255°, und leitet einen kräftigen Wasserstoffstrom hindurch, so geht das Oxyd in den Zustand feinsten kolloidaler Verteilung über, die Flüssigkeit wird tintenartig. Wenn die Katalyse unterbrochen wird, so ist der Katalysator durch Fettlösungsmittel nur sehr schwer zu reinigen, dagegen flockt er sich nach Beendigung der Katalyse von selber aus und enthält mehrere Prozent Kohlenstoff in carbidartiger Form. Durch Benzol vom Öl getrennt, stellt er dann ein schwarzes Pulver dar, das sich von metallischem Nickel dadurch unterscheidet, daß es magnetisch ist, den elektrischen Strom nicht leitet und mit Kohlenoxyd kein Nickelcarbonyl liefert. Organische Nickelsalze wirken erst nach Abspaltung der Säure, d. h. in Form des Oxyds. In teilweiser Übereinstimmung mit Erdmann teilen Senderens und Aboulenc<sup>220)</sup> mit, daß unter 300° eine vollständige Reduktion der verschiedenen Nickeloxyside nicht möglich ist, man erhält stets außer metallischem Nickel Oxyd, wahrscheinlich ein schwer reduzierbares Suboxyd. Das Gemisch ist jedoch aktiver als das reine Metall.

Was die Vorgänge bei der Fetthydrierung betrifft, so fand R. Müller<sup>209)</sup> für das Olein aus Talg die Jodzahl 100 und schloß daraus, daß die Ölsäure gleichzeitig mit den stärker ungesättigten Fettsäuren angegriffen wird. Auch H. Dubovitz<sup>221)</sup> fand in gehärteten Tranen trotz niedriger Jodzahl noch Fettsäuren mit mehr als einer Doppelbindung, ferner Fettsäuren, deren Molekulargewicht nur etwa 100 beträgt. Trotzdem konnte er aus den betreffenden Fettsäuren bei der ersten Pressung ein Stearin mit dem Titer 53–55° erhalten, ganz ähnlich dem aus Talg gewonnenen Saponifikatstearin (vgl. oben Müller).

Nach Paal und Karl<sup>222)</sup> vermag Palladium, auf pulverförmiges Mg, Ni, Co niedergeschlagen, Wasserstoff zu aktivieren und auf ungesättigte organische Verbindungen zu übertragen, es verliert aber diese Eigenschaft, wenn es auf Al, Fe, Cu, Zn, Ag, Sn, Pb niedergeschlagen wird. Analoge Versuche führten Paal und Windisch<sup>223)</sup>

mit Platin aus. Nur Mg und Ni beeinflussen die wasserstoffaktivierende Wirkung des Platins nicht, Al, Co, Bi, schwächen sie sehr stark, und Fe, Cu, Ag, Sn, Pb heben sie ganz auf. Oxyd und Carbonat des Mg sind ebenfalls ohne Einfluß, Bleicarbonat verhält sich wie Blei, und auch basisches Wismutnitrat passiviert das Platin fast vollständig. Nach Paal und Oehme<sup>224)</sup> ist die Hydrierung ein gutes Mittel zur Reindarstellung von Lecithin.

### Türkischrotöl.

W. Herbig<sup>225)</sup> tritt dafür ein, daß unter dem Prozentgehalt des Türkischrotöls der Gehalt an Gesamtfett zu verstehen sei, erhalten durch Kochen des Öls mit verdünnter Salzsäure und Ausäthern. Die Wirkungsweise eines Türkischrotöls hängt nicht nur von dem Gehalt an gebundener Schwefelsäure ab, sondern auch von der Mitarbeit der freien Fettsäuren, des Neutralfetts und der durch Polymerisation entstandenen Körper. Die Abscheidung der chemisch gebundenen Schwefelsäure erfolgt fast vollständig schon in der Kälte und ist nach kurzem Kochen mit verdünnter Salzsäure beendet. Ein Vorschlag von F. Erban<sup>226)</sup>, die gefundene Fettsäure auf das verwendete Ricinusöl umzurechnen, erscheint nicht sehr glücklich. W. Fahrion<sup>227)</sup> fand in hochprozentigen Türkischrotölen nur ganz wenig gebundene Schwefelsäure. F. C. Krist<sup>228)</sup> beschreibt eine rationelle Apparatur zum Sulfurieren des Ricinusöls. A. O. Grün<sup>229)</sup> hat auf die Herstellung von Türkischrotölen mit Hilfe von Chlorsulfonsäure (1912) ein Patent erhalten.

### Fettspaltung.

J. Meyer<sup>230)</sup> wendet sich gegen Fortini (1912), dessen Schluß auf eine stufenweise Verseifung des Trioleins deshalb unberechtigt sind, weil bei der Spaltung der Triglyceride die Di- und Monoglyceride nicht nach-, sondern nebeneinander entstehen, und weil die Acetylzahlen bei einer derartigen Umesterung keine zuverlässigen Anhaltspunkte geben. Auch die Beweisführung von Kellner (1909) ist, wie J. Marcusson<sup>231)</sup> mit Recht ausführt, nicht ganz einwandfrei, indem die Säurezahlen partiell gespaltenen Fette zu niedrig gefunden werden können (vgl. Fahrion 1912). Trotzdem konnte M. selbst durch Versuche mit Tribenzoin, Tripalmitin, Tristearin und Palmkernfett nachweisen, daß die Spaltung im homogenen Medium — im vorliegenden Falle durch Wasser unter Druck — tatsächlich bimolekular verläuft. Daß bei der Spaltung im inhomogenen Medium, z. B. durch wässrige Lauge, die Di- und Monoglyceride nicht nachweisbar sind, erklärt M. durch deren geringe Diffusions- und große Verseifungsgeschwindigkeit. Im Autoklaven wird die erstere durch die höhere Temperatur erhöht, letztere durch die geringe Konzentration der Hydroxylionen vermindert. Auch Lipp und Miller<sup>232)</sup> fanden bei der partiellen Spaltung von Tribenzoin und Trimyristin durch Alkali in alkoholischer, acetonischer und wässriger Lösung, sowie durch Wasser unter Druck stets einen stufenweisen Verlauf der Reaktion.

W. Esch<sup>233)</sup> protestiert gegen die Patentierung des „Pfeilringspalters“ (1912). Steffan<sup>234)</sup> und J. Davidsohn<sup>235)</sup> bekunden übereinstimmend, daß er hellere Fettsäuren liefere als das Twitchellverfahren, die Gegen-  
seite<sup>236)</sup> führt dies auf mangelnde Entwässerung der Fettsäuren zurück. Nach H. Steiner<sup>237)</sup> erfordert das

214) D. R. P. 227 825.

215) D. R. P. 266 662; Angew. Chem. 26, II, 710.

216) D. R. P. 256 500; Angew. Chem. 26, II, 228.

217) Chem.-Ztg. 37, 61.

218) Seifensiederztg. 40, 1380.

219) Seifensiederztg. 40, 605, 1325; Angew. Chem. 26, II, 606; vgl. a. Bedford und Erdmann, Angew. Chem. 26, II, 751.

220) Angew. Chem. 26, II, 209.

221) Seifensiederztg. 40, 1445.

222) Ber. 46, 3069.

223) Ber. 46, 4010.

224) Ber. 46, 1297.

225) Seifensiederztg. 40, 906.

226) Seifensiederztg. 40, 509.

227) Chem.-Ztg. 37, 1372.

228) Seifensiederztg. 40, 591.

229) D. R. P. 260 748; Angew. Chem. 26, II, 452.

230) Chem.-Ztg. 37, 541; Angew. Chem. 26, II, 452.

231) Angew. Chem. 26, I, 173.

232) Chem. Zentralbl. 1913, II, 1560; vgl. a. die Dissertation von P. Miller, München 1912.

233) Angew. Chem. 26, I, 815.

234) Seifensiederztg. 40, 550.

235) Seifensiederztg. 40, 1167.

236) Seifensiederztg. 40, 613.

237) Seifensiederztg. 40, 953.



**Twitchellverfahren** 40 Stunden Zeit,  $\frac{1}{2}\%$  des Fettsatzes an Reaktiv und 75–80%, nie über 100% Dampf, der nicht über 0,2 Atm. Druck haben sollte. Ein amerikanisches Patent<sup>233)</sup> will das Dunkelwerden der Fettsäuren dadurch verhüten, daß die Spaltung in einem luftdicht verschlossenen Behälter unter Rühren und in verschiedenen Etappen vorgenommen wird. E. Twitchell<sup>239)</sup> hat ein Deutsches Patent angemeldet, laut welchem ein Reaktiv in reinerer Form in der Weise gewonnen werden soll, daß das sulfurierte Gemisch alkalisch gemacht und alsdann das Alkalisalz der fettaromatischen Sulfosäure ausgesalzen wird. Dieses Salz wird mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure dem erwärmten Fett zugesetzt. Nach einer weiteren Patentanmeldung von G. Petrov<sup>240)</sup> sollen die bei der Raffination des Erdöls abfallenden Sulfosäuren zur Fettspaltung geeignet sein.

Eine moderne **Krebitzanlage** wird in der Seifens.-Ztg.<sup>241)</sup> beschrieben und durch 6 Illustrationen erläutert. G. Bottaro<sup>242)</sup> will die Kalksalze durch schweflige Säure zersetzen, die Fettsäuren sollen besonders hell, und das Verfahren besonders für gehärtete Fette geeignet sein.

Die Vereinigten Chemischen Werke A.-G. in Charlottenburg<sup>243)</sup> protestieren gegen eine Bemerkung von B. Lach<sup>244)</sup>, als ob die fermentative Spaltung schon der Vergangenheit angehöre. Sie wird vielmehr noch in zahlreichen in- und ausländischen Fabriken ausgeübt, für helle Öle, welche gegen längeres Erwärmen sehr empfindlich sind, gibt es keine bessere Methode. Nach Armstrong und Gosney<sup>245)</sup> ist das Cymogen des Ricinussamens wahrscheinlich ein esterartiges Salz, durch die Behandlung mit Säure wird es aktiv, ein Säureüberschuß wirkt aber hemmend, ebenso die Reaktionsprodukte, besonders das Glycerin. Das Maß der Hydrolyse ist abhängig von den Bedingungen an der kolloidalen Oberfläche, und da diese Bedingungen zur Konzentration der Lösung nicht in Beziehung gebracht werden können, so läßt sich auch das Massenwirkungsgesetz auf den Spaltungsvorgang nicht anwenden. Wahrscheinlich wandelt eine gegebene Menge Enzym gleiche Mengen Fett nacheinander in gleichen Zeiträumen um. Nach F. Ribot<sup>246)</sup> bleibt die Autoklavenspaltung immer das Beste für den Seifensieder. Die Fette bedürfen keiner Vor-, die Fettsäuren und das Glycerinwasser keiner Nachbehandlung, und wenn man mit dem Druck nicht über 6 Atm. geht, fallen die Fettsäuren nicht dunkler aus als die Neutralfette.

#### Olein, Stearin, Kerzen.

C. Hajek<sup>247)</sup> beschreibt die verschiedenen Destillationstypen in der Fettindustrie. C. H. Keutgen<sup>248)</sup> empfiehlt den bekannten Frederick-Heizapparat auch für die Fettsäuredestillation. Die Temperatur läßt sich sehr genau einhalten, so daß die Bildung von Kohlenwasserstoffen eine minimale ist. In der Zollbehandlung des Oleins soll eine Erleichterung eintreten<sup>249)</sup>. Olein, bei 17° flüssig und frei von Mineralöl und Harzöl, wird als „technische Ölsäure“ mit 4 M verzollt, Olein, das bei 17° feste Bestandteile abscheidet, als „andersartige Ölsäure“ mit 10 M, aber einem Taraabzug von 13%. Auch das Tallöl (1912) wird als andersartige Ölsäure behandelt, wahrscheinlich auch das Twitchell-Reaktiv.

Marcusson und v. Skopnik<sup>250)</sup> berichten über die Destillate, welche das Wollfett bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf liefert. Durch fraktioniertes

Abpressen lassen sich dieselben trennen in das flüssige Wollfettölein, ein salbenartiges Produkt, Titer unter 45° und Wollfettstearin, F. über 45°.

Wie Erdölpech in Fettdestillationsrückständen nachzuweisen ist, hat J. Marcusson<sup>251)</sup> gezeigt.

C. Graefe<sup>252)</sup> berichtet über lufthaltige Paraffinkerzen, welche trotz ihres sehr geringen Stearinhalt opak wie Kompositionskerzen erscheinen, ferner brennen sie besser und verbiegen sich nicht so leicht wie reine Paraffinkerzen. Nach St. K.<sup>253)</sup> werden sie in Amerika schon seit Jahren hergestellt, haben aber den Nachteil, leicht fleckig zu werden.

#### Seifen.

B. Lach<sup>254)</sup> schrieb einen lesenswerten Rückblick auf den Werdegang der Seifenindustrie in den letzten 40 Jahren. Aus einem Artikel von A. Schram<sup>255)</sup>: Österreichs Fett- und Ölindustrie im Jahre 1912, mag folgendes angeführt sein. Der Seifenkonsum pro Jahr und pro Kopf der Bevölkerung beträgt in Deutschland 10, in Österreich 4,2 kg. In nicht zu ferner Zeit wird die Seifen-, Stearin- und Kerzenindustrie Österreichs in wenigen Großbetrieben vereinigt sein. Die Fabrikation von Waschpulver ist in Deutschland viel weiter als in Österreich. D. Holdel<sup>256)</sup> beschreibt eine amerikanische Seifenfabrik, welche nur Neutralfette verarbeitet. Auf zwei Artikel von B. ergo: Einrichtung und Betrieb einer modernen Seifenfabrik<sup>257)</sup>, sowie: Der Siedemeister oder Betriebsleiter in der Seifenfabrik<sup>258)</sup> sei verwiesen. In letzterem Artikel kommt der Chemiker nicht allzu günstig weg, wenn auch anerkannt wird, daß die Chemie der Seifenindustrie große Dienste geleistet hat. Für den eigentlichen Betrieb sei aber ein Praktiker vorzuziehen.

Durch eine Kommission<sup>259)</sup> wurden folgende Begriffsbestimmungen aufgestellt. Kernseifen sind technisch reine Seifen, lediglich hergestellt aus festen oder flüssigen Fetten oder Fettsäuren, die im frischen Zustand einen Gehalt von wenigstens 60% seifebildenden Fettsäuren, einschließlich Harzsäuren, aufweisen. Zusätze von Salzen, Wasserglas, Mehl oder ähnlichen Füllmitteln sind nicht gestattet. Seifen, welche der obigen Definition nicht entsprechen, dürfen in ihrer Handelsbezeichnung das Wort „Kernseife“ nicht enthalten. Alle als „rein“ bezeichneten harten Seifen müssen mindestens der obigen Definition genügen. Unter „reinen Schmierseifen“ werden nur solche verstanden, welche mindestens 38% Fettsäuren, einschließlich Harzsäuren, enthalten und technisch rein sind, insbesondere sind Zusätze von Wasserglas und Mehl unzulässig. Als „gemahlene Kernseife“ dürfen nur solche Seifen in den Handel gebracht werden, die durch Zerkleinern von Kernseifen oder diesen gleich zu achtenden Seifen ohne weiteren Zusatz erhalten worden sind. So weit nicht Harzfreiheit einer Seife garantiert worden ist, wird bei Festsetzung des Fettsäuregehaltes Harzsäure als Fettsäure gerechnet. Eine Umrechnung in Fettsäureanhydride findet nicht statt.

J. Schaal berichtet über das Blasig-, Rissig- und Schuppigwerden der pilierten Toiletteseifen<sup>260)</sup>, sowie über die Herstellung flüssiger Toiletteseifen<sup>261)</sup>. Das Nachdunkeln und Fleckigwerden der Seifen braucht nach A. u.<sup>262)</sup> nicht immer die Folge einer mangelhaften Verseifung zu sein, es kann auch durch gewisse Verunreinigungen trocknender und halbtrocknender Öle, z. B. Baumwollsaamenöl, oder alter und verlegener Fettsäuren veranlaßt werden, jedenfalls kommt es bei frischen, kalt gepreßten Ölen niemals vor. W. Schrauth<sup>262)</sup> wendet sich gegen

233) V. St. A. Pat. 1 068 079 vom 22./7. 1913.

239) Seifensiederztg. 40, 1270.

240) Seifensiederztg. 40, 639.

241) Seifensiederztg. 40, 1217.

242) Franz. Pat. 449 392.

243) Seifensiederztg. 40, 101.

244) Seifensiederztg. 40, 1, 236.

245) Chem. Zentralbl. 1913. II, 1560.

246) Seifensiederztg. 40, 142.

247) Seifensiederztg. 40, 335.

248) Seifensiederztg. 40, 5.

249) H. H. arm sen, Seifensiederztg. 40, 977.

250) Angew. Chem. 26, II, 750.

251) Angew. Chem. 26, II, 367.

252) Seifensiederztg. 40, 1089.

253) Seifensiederztg. 40, 1.

254) Seifensiederztg. 40, 97.

255) Chem.-Ztg. 37, 131.

256) Seifensiederztg. 40, 365.

257) Seifensiederztg. 40, 3.

258) Seifensiederztg. 40, 741, 790.

259) Seifensiederztg. 40, 93; Angew. Chem. 26, II, 311.

260) Seifensiederztg. 40, 259.

261) Angew. Chem. 26, II, 137.

262) Seifensiederztg. 40, 172.

Pilod (1912), dessen Resultate nur für die eine von ihm untersuchte Marseiller Seife gelten. Die baktericide Kraft einer Seife hängt vom Fettansatz ab und läßt sich durch Zusatz haltbarer Desinfizienten so steigern, daß auch der Chirurg völlige Keimfreiheit seiner Hände erreichen kann. Zu der Arbeit von Goldschmidt und Weißmann: Physikalisch-chemische Studien zur Leimseifenfabrikation (1912) ist nachzutragen<sup>263</sup>), daß sie auch eine Nutzenwendung für die Technik ergab: Bei Herstellung von Seifen mit sehr niedrigem Fettsäuregehalt ist die zur Gelatinierung nötige Elektrolytfüllung erst nach beendeter Verseifung zuzusetzen. Dieselben Autoren<sup>264</sup>) veröffentlichten auch Studien über die Viskosität und das Leitvermögen der wässerigen Lösungen von Ammoniakseifen.

J. Leimdörfer<sup>265</sup>) wendet sich gegen die Ansicht, daß die Leimseifen den Kernseifen nachstehen, weil man bei ihnen nicht die Garantie für Reinheit habe, welche durch das Aussalzen bedingt ist. Eine aus reinen Fetten ohne Aussalzen erzeugte Leimseife kann vielmehr eine aus unreinen Fetten oder schlecht gesottene Kernseife erheblich übertreffen. Ganz unberechtigt ist die Angst vor einem geringen Alkaliüberschuß, eine normale Waschlauge enthält nur etwa 0,5% Seife, und wenn diese ihrerseits 0,05 bis 0,1% freies Alkali enthält, so spielt letzteres eine viel geringere Rolle als das durch die Hydrolyse der Seife freierwerdende Alkali. In bezug auf diese Hydrolyse ist aber die Leimseife der Kernseife überlegen, sie enthält niedrigmolekulare Fettsäuren, freies Glycerin und in der Regel noch Elektrolyte, welche sämtlich die Hydrolyse einschränken. Der einzige Vorteil der Kernseifen ist die sparsamere Verwaschung, aber auch diese Eigenschaft kann man den Leimseifen verleihen. Über die Textilschleifen und deren Verwendung berichtet A. Kramer<sup>266</sup>).

Unter den Rohmaterialien für die Seifenfabrikation spielen heute die Abfallfette der Margarineindustrie eine große Rolle. Sie werden als „Cocosölfettsäure“ und „Palmkernölfettsäure“ gehandelt, trotzdem sie regelmäßig auch Neutralfett enthalten. H. Gehring<sup>267</sup>) empfiehlt eine genaue Untersuchung und unterscheidet 3 Gruppen: Solche, welche nicht mit Säure behandelt werden und daher auch Seife enthalten, ferner seifenfreie und schließlich solche, welche nachträglich noch mit anderen Abfallölen — von der Sesam-, Erdnuß- und Baumwollsameneraffination herstammend — verschnitten wurden. Die Verwendung der Naphthensäuren scheint zuzunehmen. P. M. E. Schmitz<sup>268</sup>) bestreitet, daß der Geruch der Naphthensäuren mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Auch die Produktion an Naphthensäureseifen, welche von Baku aus neben den freien Naphthensäuren in den Handel kommen, soll auf über 100 000 kg pro Jahr gestiegen sein<sup>269</sup>). Für Spezialseifen sollen wiederum alle möglichen Sonderbestandteile verwendet werden: Fluoride<sup>270</sup>), Schwefel aus Natriumthiosulfat<sup>271</sup>), mit Säure behandeltes Terpentinöl als Desinfizient<sup>272</sup>), fettlösende Mittel wie Toluol, Xylol oder Pseudocumol<sup>273</sup>), oder Westrol<sup>274</sup>), ferner Holzstoff bzw. Cellulose<sup>275</sup>), Bierhefe<sup>276</sup>), Serum<sup>277</sup>).

Die Verwendung gehärteter Öle zu Seifen hat zweifellos zugenommen, trotzdem andauernd darüber geklagt wird, daß die betreffenden Seifen einen scharfen Geruch und eine ungenügende Schaumkraft zeigen, sowie in der Struktur

und in der Haltbarkeit den anderen Seifen nachstehen. Nach F. Ribot<sup>278</sup>) ist Talgöl nur als Zusatzfett verwendbar, für feine Toilettegrundseifen nimmt man es am besten gar nicht, für billigere Grundseifen 20–25%, für Haushaltseifen 30, höchstens 40%. J. Leimdörfer<sup>279</sup>) bestreitet nicht, daß die Fetthärtung einen bedeutenden Fortschritt darstellt, betont aber, daß man auch aus weichen Fetten harte Seifen gewinnen kann. Die Salze der Stearin- und Ölsäure zeigen nicht mehr die großen Härteunterschiede wie die freien Säuren, vielmehr hängt die Härte der Natronseifen lediglich von der Konzentration der fettsauren Salze ab. Man kann auch verdünnte Seifenlösungen härten, indem man die Gallerte diskontinuierlich macht, entweder durch Zusatz von Salzen oder durch rein fabrikatorische Vorgänge. Die Hindernisse, welche bei den Kernfetten einer derartigen Härtung im Wege standen, sind durch das patentierte Verfahren Leimdörfers (1912) beseitigt. Man kann alle Fette ohne Rücksicht auf die Konsistenz für alle Seifen verwenden und dadurch die Seifenindustrie wieder in die Lage versetzen, den Fettmarkt zu beherrschen.

Für den Waschprozeß ist von hohem Interesse eine Arbeit: Kolloidchemische Beiträge zur Kenntnis der Seifen von A. Reychler<sup>280</sup>), weil sie eine Fortsetzung der Arbeiten Kraffts darstellt. Die Kristallisationstemperatur der Seifen ist nicht konstant, man hat zu unterscheiden zwischen der Anfangstemperatur und der Schnellkristallisationsperiode. Erstere liegt beim Abkühlen verdünnter Natriumpalmitatlösungen bei ca 50°, letztere einige Grade tiefer, und zwar um so tiefer, je verdünnter die Lösung ist. Bis 25° ist das Salz vollkommen ausgeschieden, die Mutterlauge hält nur ganz geringe Mengen Fettsäure zurück, Ätznatron um so mehr, je konzentrierter die Lösung ist, z. B. ist die Lauge bei 75 g Wasser auf 1 g Natriumpalmitat 0,004-normal. Bei dem bekannten Ausschüttlungsversuch von Krafft kann das Toluol auch durch Neutralfett ersetzt werden, z. B. läßt sich eine Natriumoleatlösung durch Schütteln mit Neutralfett teilweise entfetten. Chevreul und Krafft waren somit im Recht mit ihrer Annahme, daß beim Waschprozeß die Fette emulgiert werden. Durch Versuche mit Cetylsulfosäure,  $C_{16}H_{33}SO_3H$ , deren Natriumsalz sich wie Seife verhält, wurden die obigen Befunde noch eingehender begründet. W. Kind<sup>281</sup>) weist auf den großen Nachteil hin, den ein hartes Wasser den Wäschereien bringt. Es lagern sich Kalksalze, hauptsächlich kohlenaurer Kalk an die Gewebe und machen sie hart und rauh, auch beschleunigt der Kalk das Vergilben. Beseitigen läßt er sich durch ganz verdünnte Salzsäure. Wasserglashaltige Waschmittel, z. B. Persil, geben mit hartem Wasser Niederschläge von Kieselsäure, welche durch Salzsäure nicht zu beseitigen ist. Die Verwendung des Wasserglases zu Waschmitteln sollte daher ganz aufhören. Derselbe<sup>282</sup>) empfiehlt den Wäschereien, anstatt Waschpulver von unbekannter Zusammensetzung zu kaufen, sich selbst Seife, Soda und eventuell Wasserglas in geeigneten Verhältnissen aufzulösen. Er tadelt die aufdringliche Reklame der Waschpulverfabrikanten und teilt 9 Analysen von Waschpulvern mit: Seife 0,9–16,9%, Soda 43,5–66%, Wasserglas 0–5,9%. Preis 21–34 M die 100 kg. Für die Waschpulverfabrikanten ist eine Entscheidung des Patentamts von Wichtigkeit, laut welcher zwar die Nichtigkeitsklage gegen das Patent Gießler-Bauer (1904) abgewiesen, aber gleichzeitig betont wurde, daß ein Mischen von Seifenpulver mit Perboraten oder Percarbonaten in der Patentschrift gar nicht erwähnt und daher zulässig sei. Über die Fabrikation und Verwendung der Seifenpulver berichtet ausführlich J. Ortnér<sup>283</sup>). Das Wasserglas lagert allerdings Kieselsäure auf der Faser ab, es bietet aber auch Vor-

<sup>263</sup>) Angew. Chem. **26**, II, 138.

<sup>264</sup>) Seifensiederztg. **40**, 263; Angew. Chem. **26**, II, 369.

<sup>265</sup>) Seifensiederztg. **40**, 845.

<sup>266</sup>) Angew. Chem. **26**, II, 311.

<sup>267</sup>) Seifensiederztg. **40**, 470; Angew. Chem. **26**, II, 501.

<sup>268</sup>) Seifensiederztg. **40**, 610.

<sup>269</sup>) Seifensiederztg. **40**, 530.

<sup>270</sup>) M. Ullmann, D. R. P. 256 886; Angew. Chem. **26**, II, 228.

<sup>271</sup>) S. Diesser, D. R. P. 258 655; Angew. Chem. **26**, II, 298.

<sup>272</sup>) K. Rülke, D. R. P. 254 129; Angew. Chem. **26**, II, 36.

<sup>273</sup>) Simon und Dürkheim, D. R. P. 267 439.

<sup>274</sup>) G. Hauser, Seifensiederztg. **40**, 501.

<sup>275</sup>) Seifensiederztg. **40**, 396.

<sup>276</sup>) Th. Anym, Seifensiederztg. **40**, 875.

<sup>277</sup>) H. Grauert, D. R. P. 265 538; Angew. Chem. **26**, II, 667.

<sup>278</sup>) Seifensiederztg. **40**, 142; Angew. Chem. **26**, II, 310.

<sup>279</sup>) Seifensiederztg. **40**, 284; Angew. Chem. **26**, II, 135, 501.

<sup>280</sup>) Kolloid-Z. **12**, 277; Angew. Chem. **26**, II, 228; **27**, II, 63, 277 (1914).

<sup>281</sup>) Seifensiederztg. **40**, 69.

<sup>282</sup>) Seifensiederztg. **40**, 1347.

<sup>283</sup>) Seifensiederztg. **40**, 336; Angew. Chem. **26**, II, 502.

teile. Es macht das Pulver trocken, so daß es sich besser mahlen läßt, es verhindert Sauerstoffverluste des Bleichmittels und die Ausscheidung von Kalkseife bei Verwendung harten Wassers. Zur Erhöhung der Schaumkraft setzt man neuerdings den Waschpulvern öfters saponinhaltige Auszüge, z. B. von Quillajarinde, Panamarinde, Seifenwurzeln zu. Doch sind diese Auszüge zumeist dunkel und müssen vorher gebleicht werden. Auch ein Ungenannter<sup>284)</sup> schrieb über Herstellung und Kalkulation der Seifenpulver. Nach W. Vaubel<sup>285)</sup> enthalten die Seifenpulver zuweilen Farbstoffe, um reiner weiß zu erscheinen. Wenn man, was öfters geschieht, derartige Pulver direkt auf die Wäsche streut, so können schwer entfernbare Farbflecke entstehen. N. Weltwart<sup>286)</sup> hat eine ähnliche Beobachtung gemacht, führt aber die Flecken auf das Natriumperborat zurück. Dies ist indessen nach Landhoff und Meyer A.-G.<sup>287)</sup> unberechtigt, es kann sich höchstens freies Alkali auf der Faser angereichert haben. Die Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf<sup>288)</sup> wollen das Natriumperborat haltbarer machen durch Zusatz von Salzen der Essig-, Wein-, Citronen-, Milchsäure. Wahrscheinlich bilden sich Komplexverbindungen.

Gelegentlich seiner Begründung der früher angegebenen Begriffsbestimmungen bringt F. Goldschmidt<sup>289)</sup> auch die Analysen von 32 Kernseifen des Handels: Freies NaOH 0,004–0,1%, Alkoholunlösliches 0,12–1,28%, Unverseifbares + Neutralfett 0,13–3,87%. Die Zentrifugiermethode von O. Schütte zur schnellen Bestimmung des Fettsäuregehaltes von Seifen wurde schon früher erwähnt. Nach C. Stiepel<sup>290)</sup> können Abfallfette bis zu 10% Seife aushalten und trotzdem in Äther und Petroläther klar löslich sein. Behandelt man dagegen 2–3 g Fett mit 15–20 ccm Aceton, so zeigt sich die Seife bis herab zu 1% durch einen Niederschlag an, der aber außer Seife auch freie Fettsäure enthält. Litterscheid und Guggliari<sup>291)</sup> besprechen ausführlich die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in Perboraten und perborathaltigen Waschmitteln. P. Poetschke<sup>292)</sup> weist darauf hin, daß die Natriumborate in Alkohol nicht unlöslich sind, was bei der Seifenanalyse Verluste bedingen kann. Da die chemische Analyse allein über den Wert einer Seife keinen völligen Aufschluß geben kann, so will E. Luksch<sup>293)</sup> den „Wassgrad“ bestimmen, der eine Funktion der „Capillaritätskonstante“ ist. Durch vergleichende Waschversuche wird die relative Größe des Waschgrads festgestellt (vgl. Shukoff und Schestakoff, 1911), durch Zerreißversuche der Schädigungsgrad des Gewebes. Als Normalseife dient eine Kernseife aus Jungferöl, als Normalgewebe eine bestimmte Sorte Chiffon, der mit Kohlepapier in bestimmter Weise beschmutzt wird, als Waschgefäß ein kleiner, durch ein Wasserbad zu beheizendes Rührwerk.

Zur Härtebestimmung des Wassers empfehlen Blacher, Grünberg und Kissa<sup>294)</sup> palmitinsäures, Master und Smith<sup>295)</sup> myristinsäures Kalium.

Eine besondere Klasse von Seifen sind die Starrschmierer oder konsistenten Maschinenfette. L. Jank<sup>296)</sup> berichtet ausführlich über die Eignung und Bewertung der Rohstoffe für ihre Herstellung. Die gehärteten Öle sind für sich allein nicht zu empfehlen, wohl aber in Verbindung mit flüssigen Ölen. An Stelle der Glyceride lassen sich auch die freien Fettsäuren verwenden, doch sind bestimmte Bedingungen einzuhalten, und die Pro-

dukte aus Neutralfetten zeigen mehr Farbe und Glanz. Der häufig vorgeschriebene Zusatz von Lauge ist überflüssig, er macht die Fette weich. Ätzkalk ist besser als Kalkhydrat. Der Gehalt der Maschinenfette an verseifbarem Fett schwankt zwischen 10 und 20% und liegt selten unter 15%. Nach R. König<sup>297)</sup> verbessert ein Zusatz von Lauge, bzw. ein Gehalt an wasserlöslicher Seife das Schmierfett ganz wesentlich. Besonders beim Heißlaufen der Lager neigt ein reines Kalkfett zum Festbrennen. Die Konsistenz ist nicht so ausschlaggebend, ein weiches Fett kann wegen seiner geringeren inneren Reibung besser sein als ein konsistenteres. L. Jank<sup>298)</sup> erwidert, daß die Ursache des Festbrennens ein zu leichtes Mineralöl ist, die Natronseife kann es nicht verhüten. Nur bei Fetten mit sehr hohem Gehalt an Kalkseife ist ein Zusatz von Lauge zu empfehlen. Dagegen gibt M. Krajenski<sup>299)</sup> für hochschmelzende Maschinenfette — nach Art der Calypsolfette, welche zuerst von Amerika aus in den Handel gebracht wurden — eine Reihe von Vorschriften, bei welchen stets Kalk und Natronlauge zum Verseifen verwendet werden, ersterer immer zuerst. F. C. Krist<sup>300)</sup> läßt den Kalk ganz weg und verwendet Natronkaliseifen, welche den Vorteil bieten, im Mineralöl löslich zu sein, während die Kalkseifen nur mit Hilfe des Wassers darin quellen. Ferner zeigen derartige Produkte einen richtigen Schmelzpunkt bis zu 180°, während die Kalkseifenpräparate nur einen Tropfpunkt von selten über 100° zeigen und sich dabei entmischen. Krist macht ausführliche Mitteilungen über die Herstellung der neuen „Dauerfette“, auch gehärtete Öle sind verwendbar. Bei der Analyse der konsistenten Fette entfernt J. Marcusson<sup>301)</sup> zunächst die Öle durch Aceton, dann werden die Seifen durch ihre Löslichkeit in Benzolalkohol vom Anorganischen getrennt. Alkali- und Kalkseifen lassen sich durch 50%igen Alkohol trennen. Dazu bemerkt H. Loebl<sup>302)</sup>, daß russische Mineralöle schon an sich und noch mehr in Gegenwart von Seife in Aceton schwer löslich sind. Ferner wird zu billigen Sorten heute Wollfett verwendet, das in Aceton unlöslich ist und bei der Seife bleibt. Schließlich können billige Sorten viel Wasser enthalten, welche das Aceton verdünnt und dadurch die Seife leichter löslich macht. Nach J. Marcusson<sup>303)</sup> lassen sich obige Schwierigkeiten umgehen, wenn man die Extraktion mit Aceton in der Hitze und in Gegenwart von Chlorcalcium vornimmt, oder das Aceton durch Butanon ersetzt.

#### Einzelne Fette und Öle.

Nach J. Vamvakas<sup>304)</sup> ist die Butter aus Tripolis und der Cyrenaika zumeist ein Gemisch von Ziegen- und Schafbutter, R. M. Z. 18–43. H. Pabisch<sup>305)</sup> bestätigt (1912), daß das durch die Margarinevergiftungen bekannt gewordene Kardamomfett identisch ist mit dem Marottfett. In seiner Zusammensetzung ähnelt es dem echten Chaulmugrafett von Taraktogenus Kurzii und dem falschen Chaulmugrafett von Gynokardia odorata und von Hydnocarpusarten.

Revis und Bolton<sup>306)</sup> untersuchten eine „grüne Butter“, welche im Handel als Ersatz für Kakobutter vorkommt und als eine Art Pflanzentalg von schwankender Zusammensetzung anzusehen ist. Durch Bromieren in Chloroformpetrolätherlösung lassen sich beide unterscheiden.

In den „Entwürfen zu Festsetzungen über Lebensmittel“ (1912) wird das Olivenöl definiert als das aus den Früchten des Ölbaums durch Pressung gewonnene Öl. Der Bund Deutscher Nahrungsmittelfabrikanten und -händler<sup>307)</sup> wünscht, daß auch extrahierte Öle zulässig sind, und

<sup>284)</sup> Seifensiederztg. 40, 1190.

<sup>285)</sup> Chem.-Ztg. Rep. 37, 698; Angew. Chem. 27, II, 230 (1914).

<sup>286)</sup> Seifensiederztg. 40, 898.

<sup>287)</sup> Seifensiederztg. 40, 985.

<sup>288)</sup> D. R. P. 261 633; Angew. Chem. 26, II, 476.

<sup>289)</sup> Seifensiederztg. 40, 741.

<sup>290)</sup> Seifensiederztg. 40, 551.

<sup>291)</sup> Seifensiederztg. 40, 199; Angew. Chem. 26, II, 309.

<sup>292)</sup> Chem.-Ztg. 37, 756.

<sup>293)</sup> Seifensiederztg. 40, 413; Angew. Chem. 26, II, 453.

<sup>294)</sup> Chem.-Ztg. 37, 56.

<sup>295)</sup> Chem.-Ztg. 37, 525.

<sup>296)</sup> Seifensiederztg. 40, 1238.

<sup>297)</sup> Seifensiederztg. 40, 1326.

<sup>298)</sup> Seifensiederztg. 40, 1381.

<sup>299)</sup> Seifensiederztg. 40, 266; Angew. Chem. 26, II, 520.

<sup>300)</sup> Seifensiederztg. 40, 750.

<sup>301)</sup> Chem. Revue 20, 43; Angew. Chem. 26, II, 452.

<sup>302)</sup> Seifensiederztg. 40, 589.

<sup>303)</sup> Seifensiederztg. 40, 1417.

<sup>304)</sup> Angew. Chem. 26, II, 203.

<sup>305)</sup> Chem. Revue 20, 267.

<sup>306)</sup> Chem. Zentralbl. 1913, II, 178.

<sup>307)</sup> Chem.-Ztg. 37, 27.

H. M a s t b a u m<sup>308</sup>) macht darauf aufmerksam, daß heute tadellose Speiseöle durch Absaugen — Verfahren Acapulco-Mingioli — gewonnen werden. E. B e r t a i n c h a u d<sup>309</sup>) bemängelt übrigens dieses Verfahren. Wenn die Qualität der betreffenden Öle feiner ist, so liegt dies lediglich an der Entfernung der Olivenkerne, aber die Ausbeute ist geringer als beim Pressen, und das Fruchtwasser geht, entgegen der Behauptung des Erfinders, teilweise ins Öl.

Im E r d n u ß ö l finden M e y e r und B e e r<sup>310</sup>) außer Lignocerin-, Arachin-, Öl und Leinölsäure noch Palmitinsäure, dagegen weder Stearin-, noch Hypogaeasäure. Das Arachisstearin enthält nicht mehr feste Fettsäuren als das Gesamtöl, vermutlich besteht letzteres aus gemischten Glyceriden.

B. L a c h<sup>311</sup>) berichtet über die Gewinnung von M a i s ö l aus Schlempe. Da die Keimlinge 40–50% Fett enthalten, so ist eine Entkeimung vor dem Vermaischen vorteilhaft. Die Schlempe wird am besten zunächst getrocknet und dann mit „Tri“ extrahiert. Das rohe Extraktionsöl ist rot und hat 30–70% freie Fettsäuren, doch ist die Raffination und Destillation der Fettsäuren sehr rentabel.

R e i s ö l wird neuerdings auch in England hergestellt. Die englischen Fabrikate sollen reiner sein als die amerikanischen und sich zu Seifen sehr gut eignen<sup>312</sup>).

G. S e i f e r t<sup>313</sup>) veröffentlichte einen ausführlichen Artikel mit zahlreichen Analysen über die Gewinnung und Zusammensetzung der verschiedenen Arten von K n o c h e n f e t t vom Standpunkt des Stearinfabrikanten.

R. K u n z e<sup>314</sup>) hat eine große Anzahl von Tranen auf ihre Kennzahlen geprüft. Eine instruktive Übersicht über die amerikanische Menhadenindustrie gab J. W. T u r r e n t i n e<sup>315</sup>).

Das Öl aus den Samen von *Ximenia americana* L. ist nach der Untersuchung von F. S c h r ö d e r<sup>316</sup>) dadurch bemerkenswert, daß es, ob gepreßt oder extrahiert, eine gewisse Menge eines k a u t s c h u k a r t i g e n K ö r p e r s enthält, welcher aus der ätherischen Lösung durch Aceton fällbar ist. Das Öl ist daher zähe und fadenziehend, bei 8° wird es salbenartig, aber erst bei –4° ganz fest.

Im T a l l ö l findet ein Ungenannter 10–16% Unverseifbares, 35–50% Harzsäuren, 40–59% Fettsäuren. Das Vorkommen von Ölsäure hält er für wahrscheinlich, dasjenige von Linolensäure nicht für erwiesen. Dazu bemerkt H. B e r g s t r ö m<sup>318</sup>), daß er Palmitinsäure und Harzsäuren sicher nachgewiesen habe, Ölsäure und Linolensäure seien wahrscheinlich vorhanden, die betreffende Fraktion gibt bei der Überhitzung Sebacinsäure. Im übrigen schwankt die Zusammensetzung des Tallöls.

W. N o r m a n n<sup>319</sup>) fand in einem M ü c k e n f e t t 10,2% Unverseifbares und glaubt daher, daß es den Wachsen nahestehe. (Es wird sich eben um ein Gemisch von Fett und Wachs handeln. D. Ref.)

K. H e i n z<sup>320</sup>) berichtet über die Lage des Bienenwachsmarktes, sowie über das Bleichen des B i e n e n w a c h s e s. Von chemischen Verfahren kommt nur die Bichromatbleiche in Betracht, und auch sie erfordert eine Nachbehandlung mit Sonnenlicht. Ozon hat ganz versagt, Fullererde wirkt ungenügend. Dagegen erklärt F. F r e s e<sup>321</sup>) als die „Wachsbleiche der Zukunft“ diejenige mit T o n s i l, einer von Moosburg stammenden Tonerde. Das Wachs wird mit ca. 10% Tonsil erhitzt und dann in einer heizbaren Filterpresse abgepreßt, die Kosten betragen nur 4 bis 5 M per 100 kg gegen 10–13 M bei der chemischen

Bleiche. J. S e b e l i e n<sup>322</sup>) fand für ein 100 Jahre altes, auf einem Wikingerschiff gefundenes Bienenwachs durchaus normale Kennzahlen. Das ostindische Bienenwachs (G h e d d a w a c h s) ist nach B u c h n e r und F i s c h e r<sup>323</sup>) ein echtes Bienenwachs, es enthält aber nur Cerylalkohol, während das europäische Wachs neben wenig Ceryl-, hauptsächlich Myricylalkohol enthält. Die Kohlenwasserstoffe,  $C_{26}H_{54}$  und  $C_{30}H_{62}$ , sind in beiden Wachsen dieselben. Bei der Analyse gibt das Gheddawachs ähnliche Zahlen wie das normale Wachs, nur die Säurezahlen liegen niedriger. Von C h i n a w a c h s sind 3 Sorten im Handel, das chinesische Insektenwachs (Cerotinsäurecerylester), ferner ein dem europäischen und ein dem Gheddawachs ähnliches Wachs. Letzteres zeigt aber höhere Verseifungszahlen. Die Arbeit enthält viel analytisches Material.

Einen dankenswerten, ausführlichen Aufsatz über das C a r n a u b a w a c h s brachte C. L u e d e c k e<sup>324</sup>). Die Ausfuhr aus Brasilien betrug 1912 über 3½ Millionen kg, wovon mehr als die Hälfte nach Hamburg verschifft wurde. Der Schmelzpunkt liegt stets über 83°, mit dem Alter steigt er noch um einige Grade. Als Bestandteile des Carnaubawachses werden angegeben: Cerotinsäuremyricylester,  $C_{26}H_{51} \cdot COO \cdot C_{30}H_{61}$ , Cerylalkohol,  $C_{26}H_{54}O$ , F. 59°, Myricylalkohol,  $C_{30}H_{62}O$ , F. 88°, Carnaubasäure,  $C_{24}H_{48}O_2$ , F. 73°, freie Cerotinsäure,  $C_{26}H_{52}O_2$ , F. 78°, Oxysäuren und ein Kohlenwasserstoff vom F. 59°.

Das C a n d e l l i l a w a c h s (1912) ist nach Untersuchungen von M e y e r und S o y k a<sup>325</sup>) kein eigentliches Wachs, sondern besteht zu ¾ aus einem Kohlenwasserstoff Dotriacontan,  $C_{32}H_{66}$ , F. 71°, Kp.<sub>15</sub> 310°, aus 5–6% Lanocerinsäurelacton,  $C_{30}H_{58}O_3$ , F. 88°, und aus 18–20% Harz, das wahrscheinlich als Verunreinigung aufzufassen ist. Trotzdem zeigt das Candellilawachs alle Eigenschaften der Wachse.

Über die Gewinnung und Verwendung des S c h e l l a c k w a c h s e s hat St. L u b o w s k i<sup>326</sup>) Angaben gemacht.

#### Synthese, Resorption.

Als Fortsetzung der Arbeit: Zur Synthese der natürlichen Fette vom Standpunkt der Phasenlehre (1912) bringen K r e m a n und K l e i n<sup>327</sup>) einen Artikel: Das tertiäre System Tripalmitin — Stearinsäure — Palmitinsäure. Bei der direkten Synthese von Glyceriden durch Erhitzen von Fettsäure und Glycerin auf 215° bis 220° unter 30–40 mm Druck (1911) wird nach J. B e l l u c c i<sup>328</sup>) die Palmitinsäure rascher verestert als die Stearinsäure und diese rascher als die Ölsäure. Ferner werden immer zuerst Mono- und Diglyceride gebildet. B. W. v a n E l d i k T h i e m e<sup>329</sup>) polemisiert erneut gegen A. d. G r ü n (1912) und bleibt darauf bestehen, daß die einzig zuverlässige Methode zur Synthese von Mono- und Diglyceriden diejenige von G r ü n und T h e i m e r, modifiziert durch van Eldik Thiem e, sei. Seine gesamten Einwände werden indessen von A. d. G r ü n<sup>330</sup>) zurückgewiesen. G. M ü h l e<sup>331</sup>) hat das Mono- und Triglycerid der Ricinstearlsäure dargestellt, es sind zähflüssige Öle.

Nach einer Hypothese von J. S m e d l e y<sup>332</sup>) ist die B r e n z t r a u b e n s ä u r e,  $CH_2 \cdot CO \cdot COOH$ , das Ausgangsmaterial für die Synthese der Fette im Organismus, sie entsteht ihrerseits als Abbauprodukt der Kohlenhydrate und Eiweißkörper.

C. O p p e n h e i m e r<sup>333</sup>) hält es für das „allergrößte Rätsel“, daß beim Ableben des tierischen Organismus, wenn die Fermente ihre schrankenlose Tätigkeit beginnen,

308) Chem.-Ztg. 37, 347.

309) Seifensiederztg. 40, 417.

310) Chem. Zentralbl. 1913, II, 1594.

311) Seifensiederztg. 40, 472; Angew. Chem. 27, II, 276 (1914).

312) Seifensiederztg. 40, 1318.

313) Seifensiederztg. 40, 6; Angew. Chem. 26, II, 308.

314) Seifensiederztg. 40, 474; Angew. Chem. 26, II, 501.

315) Chem.-Ztg. 37, 1487; Angew. Chem. 26, III, 155.

316) Chem. Revue 40, 59.

317) Seifensiederztg. 40, 13.

318) Seifensiederztg. 40, 533; Angew. Chem. 26, II, 668.

319) Chem. Revue 20, 187.

320) Seifensiederztg. 40, 545, 1140.

321) Seifensiederztg. 40, 197; Angew. Chem. 26, II, 370.

322) Angew. Chem. 26, I, 689.

323) Chem. Zentralbl. 1913, II, 292; Angew. Chem. 27, II, 230 (1914).

324) Seifensiederztg. 40, 1237.

325) Angew. Chem. 26, II, 710.

326) Seifensiederztg. 40, 127; Angew. Chem. 26, II, 370.

327) Chem.-Ztg. 37, 848.

328) Seifensiederztg. 40, 13.

329) Ber. 46, 1653.

330) Ber. 46, 2193.

331) Ber. 46, 2097.

332) Chem. Zentralbl. 1913, I, 946.

333) Angew. Chem. 26, I, 657.

das Eiweiß bis in seine kleinsten Bausteine gespalten wird, während die langen Kohlenstoffketten der Fettsäuren intakt bleiben.

F. Bergius<sup>334</sup>) gelang es, Cellulose und Torf bei Gegenwart von Wasser künstlich in Braunkohle, Steinkohle und Anthrazit überzuführen. Dabei fanden sich im „Verkohlungswasser“ hochmolekulare Fettsäuren kolloidal gelöst, durch Kochsalz ließen sie sich koagulieren.

#### Theoretisches.

R. F. Ruttan<sup>335</sup>) findet, daß bei der synthetisch dargestellten Margarinsäure,  $C_{17}H_{34}O_2$ , der Schmelzpunkt, der Brechungsindex, die Löslichkeit in absolutem Alkohol und die Siedepunkte unter vermindertem Druck nicht wie die übrigen Kennzahlen in der Mitte zwischen den betreffenden Werten der Stearin- und Palmitinsäure liegen.

Ryan und Dillon<sup>336</sup>) haben aus Palmitin- und Stearinsäureester mittels der Methode Grignard höhere tertiäre Alkohole dargestellt, z. B. Dimethylpentadecylcarbinol,  $COH(CH_3)_2(C_{15}H_{31})$ , F. 35°. Der Körper läßt sich nicht acetylieren, und da das Unverseifbare des Montanwachses sich ebenso verhält, so halten R. und D. auch dieses für einen tertiären Alkohol. Ryan und Nolan<sup>337</sup>) haben aus den Amiden der Stearin- und Palmitinsäure höhere Ketone und sekundäre Alkohole dargestellt, z. B. Äthylheptadecylketon,  $C_2H_5 \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$ , F. 57°, Phenylpentadecylcarbinol,  $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C_{17}H_{35}$ , F. 59°.

A. Künkler<sup>338</sup>) hat die Ölsäure unter Druck zersetzt. Bei 245° werden etwa 6% Wasser und 8% kohlen-säurehaltiges Gas abgespalten, der Rückstand ist hochviscos, noch sauerstoffhaltig, aber nur noch schwach sauer. Erhitzt man sein Kalksalz bei gewöhnlicher Temperatur, so entweichen Kohlensäure und brennbare Gase. Ein derartiger Prozeß geht nach Künklers Ansicht der Erdöl-bildung voraus.

E. C. Grey<sup>339</sup>) hat im Gehirn ein Isomeres der Ölsäure vom F. 51–52° gefunden, ferner eine 6fach ungesättigte Fettsäure, die Clupanodensäure,  $C_{18}H_{24}O_2$ , welche 12 Bromatome addiert. Das Derivat, vermutlich Dodekabromstearinsäure,  $C_{18}H_{24}Br_{12}O_2$ , schwärzt sich bei 200° und zersetzt sich beim Weitererhitzen.

Rassow und Rubinsky<sup>340</sup>) haben ihre Arbeiten (1912) über die Produkte, welche beim Erhitzen der Ricinolsäure entstehen, fortgesetzt. Die Doppelbindung bleibt immer erhalten, es entstehen keinerlei gesättigte Verbindungen. Ferner entstehen keine flüchtigen Substanzen, keine Lactone, Lactide und Säureanhydride, sondern ausschließlich Polyricinolsäuren,  $OH \cdot (C_{17}H_{32}COO)_n \cdot C_{17}H_{32} \cdot COOH$ . Eine genaue Trennung derselben ist nicht möglich. Als Katalysator wirkt am stärksten konzentrierte Schwefelsäure, organische Basen wirken als negative Katalysatoren, Neutralsalze wirken überhaupt nicht. Die Ricinelaidsäure verhält sich ähnlich, nur wird sie leichter zersetzt. Die hochschmelzende, im Ricinusöl enthaltene Säure, welche Juillard als Oxystearinsäure, Haller als Dioxystearinsäure ansprach, halten R. und R. für Trioxystearinsäure. Nach G. Mühle<sup>331</sup>) sieden, entgegen früheren Angaben, die Ricinolsäure und Ricinelaidsäure unter 10 mm Druck unzersetzt bei 226–228, bzw. bei 240–242°. Im ersten Fall ist das Destillat bei gewöhnlicher Temperatur ölig, im zweiten schmilzt es, bei 51–52°. Läßt man die Ricinusöl-säure jahrelang stehen, so scheiden sich 2–3% Bodensatz ab, bestehend aus Dioxystearinsäure,  $C_{18}H_{30}O_4$ , F. 140–141°. Die Ricinstearolsäure,  $C_{18}H_{32}O_3$ , erhalten aus der Dibromricinolsäure durch Einwirkung von alkoholischem Kali, schmilzt bei 51°.

<sup>334</sup>) Chem.-Ztg. 37, 393; Angew. Chem. 26, II, 627.

<sup>335</sup>) Chem. Zentralbl. 1913, I, 2108.

<sup>336</sup>) Chem. Zentralbl. 1913, II, 2048, 2049.

<sup>337</sup>) Chem. Zentralbl. 1913, II, 2050.

<sup>338</sup>) Seifensiederztg. 40, 17.

<sup>339</sup>) Chem. Zentralbl. 1913, II, 1811.

<sup>340</sup>) Angew. Chem. 26, I, 316.

Scurti und Tommasi<sup>341</sup>) fanden im Kork  $\alpha$ -Oxybehensäure,  $C_{22}H_{44}O_3$ .

Meyer, Brod und Soyka<sup>342</sup>) fanden dieselbe Lignocerin-säure,  $C_{24}H_{48}O_2$ , im Braunkohlenteerparaffin und im Erdnußöl. Aber sie enthält keine normale Kette, beim Abbau liefert sie nicht die normale Behensäure, sondern eine Isobehensäure,  $C_{22}H_{44}O_2$ , vom F. 75°. Ebenso gibt die normale Behensäure beim Weiteraufbau keine Lignocerin-säure, sondern eine andere Säure  $C_{24}H_{48}O_2$  vom F. 86°.

Ryan und Algar<sup>343</sup>) haben eine Reihe von Derivaten der Montansäure,  $C_{28}H_{56}O_2$ , dargestellt. Auch diese ist nach Meyer und Brod<sup>343</sup>) nicht normal, ihr F. von 86° paßt nicht in die Reihe, und ihr  $\alpha$ -Bromderivat zeigt eine zu große Beweglichkeit des Halogenatoms.

J. Jegorow<sup>344</sup>) hat eine neue Methode zur Feststellung des Ortes der Doppelbindung gefunden. Die ungesättigte Fettsäure wird mit Stickstofftetroxyd ( $N_2O_4$ ) behandelt, welches sich unter Bildung von Dinitroverbindungen und Salpetrigsäureestern an die Doppelbindung anlegt. Erhitzt man aber die Produkte mit Salzsäure im Rohr, so werden sie an Stelle der früheren Doppelbindung gespalten unter Entstehung ein- und zweibasischer Säuren. Die Untersuchung der bekannten ungesättigten Fettsäuren ergab nichts Neues, für die Linol- und Linolensäure wurden die Formeln  $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$  und  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$  bestätigt gefunden.

Nach F. Schulz<sup>345</sup>) sind alle bis heute dargestellten Abietinsäuren nicht einheitlich, durch fraktionierte Vakuumdestillation der freien Säuren und der Methylester und durch fraktionierte Krystallisation lassen sie sich in verschiedene Anteile zerlegen. Das amerikanische Kolophonium enthält nur Säuren der Formel  $C_{20}H_{30}O_2$ . Alle krystallisierten Säuren lassen sich durch Methylalkohol und Schwefelsäure leicht verestern, die Methylester sind sehr schwer verseifbar (1912). (Dies beweist erneut, daß die krystallisierten Abietinsäuren von dem amorphen Kolophonium chemisch verschieden sind, denn das letztere läßt sich nicht verestern. D. Ref.)

#### Technisches.

B. Lach<sup>346</sup>) verbreitet sich über die Ursachen dafür, daß manche Öle sich gut, andere nur schlecht bleichen lassen. Er empfiehlt eine Probebleichung schon beim Ankauf der Saaten und Öle. A. Wagner<sup>347</sup>) rühmt das Ton-sil, eine neue Bleicherde von Moosburg. Sie ist sehr reich an Kieselsäure und braucht nicht geglüht zu werden, muß aber trocken sein. Ihr spez. Gewicht ist verhältnismäßig niedrig, so daß zum Mischen mit Öl keine Intensivührwerke nötig sind. Dabei ist nur 1% des Öls nötig, so daß die Filterpressen sehr leistungsfähig sind und an Filtertuch gespart wird. Die gebleichten Öle sind gut im Geschmack.

Auf folgende Artikel sei verwiesen. Adlung: Über Ölpflanzen und Ölfrüchte in den deutschen Kolonien. Henke<sup>348</sup>): Rationelle Fettgewinnung aus den Abwässern der Margarinefabrikation. L. Thernal<sup>349</sup>): Zur Fabrikation der Schuhcreme- und Vaselineprodukte. F. C. Krist<sup>350</sup>): Die Herstellung wasserlöslicher Bohrröle.

[A. 55.]

<sup>341</sup>) Chem.-Ztg. 37, 907.

<sup>342</sup>) Chem. Zentralbl. 1913, II, 1459.

<sup>343</sup>) Chem. Zentralbl. 1913, II, 2050.

<sup>344</sup>) Chem. Zentralbl. 1913, II, 1461.

<sup>345</sup>) Chem. Zentralbl. 1913, I, 383.

<sup>346</sup>) Chem.-Ztg. 37, 612; Angew. Chem. 26, II, 308.

<sup>347</sup>) Seifensiederztg. 40, 1442.

<sup>348</sup>) Seifensiederztg. 40, 1225.

<sup>349</sup>) Seifensiederztg. 40, 73.

<sup>350</sup>) Angew. Chem. 26, II, 369.

<sup>351</sup>) Seifensiederztg. 40, 374; Angew. Chem. 26, II, 454