

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 161—176

Aufsatzteil

6. April 1915

Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1914¹⁾.

Von Dr. W. FAHRION.

(Eingeg. 5.2. 1915.)

Um mit dem heute Wichtigsten, dem Krieg, zu beginnen, so wirkt er naturgemäß auf alle Zweige der Fettindustrie gleichmäßig in der Weise ein, daß diejenigen Rohmaterialien, für welche wir auf die Einfuhr angewiesen sind, knapp und teuer werden. Es mag von Interesse sein, die betreffenden Einfuhrzahlen (für 1912) anzuführen:

Rohstoffe für Pflanzenöle . . .	429 Millionen M
Fertige Öle	48 "
Feste Fette	316 "

Besondere Wirkungen hat der Krieg dann noch für die Seifenindustrie gezeitigt; es wurde gesetzlich verboten, Neutralfett direkt, d. h. ohne vorherige Abspaltung des Glycerins, auf Seifen zu verarbeiten, und ferner, Kartoffelmehl als Füllmittel für Schmierseifen zu verwenden.

Im Hinblick auf die Kriegszeit wird auch die Frage der Fettgewinnung aus dem Klärschlamm der städtischen Abwässer wieder aktueller. Nach Mitteilungen von Holdere²⁾ wurde die Sache in Elberfeld-Barmen in großem Maßstab ausprobiert. Das dunkelbraune Produkt lieferte nach der Destillation und Pressung je etwa 50% Stearin und Olein, ersteres mit 6,1, letzteres mit 19,4% Unverseifbarem. Durch die allgemeine Einführung dieser Fettgewinnung soll Deutschland 50—60 Millionen M jährlich sparen können.

Von allgemeinerem Interesse ist schließlich noch der Bericht der Kautschuk-Zentrale für die Deutschen Kolonien mit seinen Erwägungen über den Anbau fettliefernder Pflanzen an Stelle des Kautschukbaums³⁾.

Literatur.

H. Klause, Die deutsche Ölmüllerei. Verlag von Dr. W. Klinkhardt, Leipzig 1913. W. Schrauth, Die medikamentösen Seifen, ihre Herstellung und Bedeutung, unter Berücksichtigung der zwischen Medikament und Seifengrundlage möglichen chemischen Wechselbeziehungen. Verlag von Jul. Springer, Berlin 1914.

Fettextraktion, Fettbestimmung.

Den von Kardos und Schiller (1913) angegebenen Extraktionsapparat hat E. Bornemann⁴⁾ noch weiter verbessert. Die durchlöcherte Glasröhre ist durch eine Hülse aus Filterpapier ersetzt, das Heberrohr fällt ganz weg. Der Apparat soll für feinpulverige Massen besonders geeignet sein. Der Extraktionsapparat von M. Freud⁵⁾ hat den Vorteil, daß die Einmündung in das Heberrohr unterhalb des Extraktionsgutes liegt, so daß letzteres sicher von dem Extraktionsmittel durchdrungen werden muß. Auch eine von R. Peters⁶⁾ vorgeschlagene Filter- und Extraktionsröhre kommt besonders für Fettbestimmungen in Betracht. E. Rietter⁷⁾ hat seinen Apparat zur Milchfettbestimmung nach Gottlieb-Röse (1906) in der Art abgeändert, daß er auch für die Fettbestimmung in Butter und Käse geeignet ist. Auch K. Kropat⁸⁾ benutzt zur

1) Eine eingeklammerte Jahreszahl im Text bedeutet den betreffenden Jahresbericht; wenn in den Fußnoten keine Jahreszahl genannt ist, ist 1914 gemeint.

2) Seifenfabrikant 34, 995; Angew. Chem. 27, II, 655 [1914].

3) Angew. Chem. 27, III, 477 [1914].

4) Chem.-Ztg. 38, 833.

5) Chem.-Ztg. 38, 802.

6) Angew. Chem. 27, I, 64 [1914].

7) Chem.-Ztg. 38, 898.

8) Ar. d. Pharmacie 252, 76; Angew. Chem. 27, II, 700 [1914].

schnellen Fettbestimmung in Butter und Käse die Methode Gottlieb-Röse. Zur besseren Trennung der Schichten fügt er etwas Tragant zu, ferner dampft er nicht nur einen aliquoten Teil der Fettlösung ein, sondern bestimmt das Fett quantitativ. Einen von Kreis angegebenen Apparat zur Bestimmung von Wasser und Fett in der Butter hat R. Jungkunz⁹⁾ abgeändert. A. Bolland¹⁰⁾ empfiehlt einen Scheiderichter, dessen Kugel mittels eines Schliftes aus zwei Teilen besteht. Er soll beim Ausschütteln fester Substanzen Vorteile bieten.

Die technische Herstellung von Fetten und Ölen durch Extraktion bespricht S. Zipser¹¹⁾. Der Verlust an Lösungsmittel beträgt oft 3% und mehr, er kann aber durch rationelles Arbeiten auf $\frac{1}{2}\%$ beschränkt werden. Über daselbe Thema äußerte sich in einem Artikel mit guten Illustrationen A. Kose¹²⁾. Man verwendet am besten ein Benzin vom Kp. 80—105°, nur in Ausnahmefällen empfiehlt sich ein niedriger siedendes. In Italien ist der Schwefelkohlenstoff billiger. Das Benzol hat den Nachteil, daß es sich schwer vom Wasser trennt. „Tri“ greift zwar das Eisen weniger an als „Tetra“, ist aber doppelt so schwer und doppelt so teuer als Benzin. In extrahierten Ölsaaten verbleiben $\frac{1}{2}$ bis 1% Fett, gegenüber 6—10% beim Pressen. Extrahierte Öle sind leichter zu raffinieren als gepreßte, weil sie weniger Schleim enthalten.

Mit zwei interessanten, mit der Fettextraktion zusammenhängenden Problemen beschäftigt man sich in der Zellstoff- und Papierindustrie. Das Fichtenholz enthält Harz und Fett (vgl. Tallöl, 1913), beim Kochprozeß gehen nach C. G. Schwabell¹³⁾ etwa 50% in die Lauge, der Rest bleibt im Zellstoff und kann Fleckenbildung im Papier veranlassen. Eine Entfettung des Holzes selbst ist unrentabel, es wurden daher verschiedene Fettlösungsmitte beim Zellstoff versucht. Ätznatron und Soda entfernen 70 bis 80% des Harzfettes, greifen aber auch den Zellstoff an. Borax und Tetrapol entfernen 50—70, das Twitchellreaktiv 50%. Beim zweiten Problem handelt es sich um die Wiedergewinnung des Zellstoffs aus bedrucktem Papier. H. Wagnner¹⁴⁾ benutzt zur Auflösung des oxydierten Farnisses eine bestimmte Bleichsoda mit 3% Natriumsperoxyd. Die Lauge wird seifenhaltig und dadurch noch wirksamer, der Zellstoff wird nicht gelb.

W. R. Bloor¹⁵⁾ bestimmt geringe Fettmengen in Geweben, im Blut usw. durch Ausziehen mit Alkoholäther und Mischen der Fettlösung mit destilliertem Wasser. Der Grad der Trübung wird mit Hilfe des Nephelometers und einer Normalfettlösung gemessen. L. Martinotti¹⁶⁾ bringt zum mikroskopischen Nachweis von Fett in Geweben usw. die letzteren zuerst in eine wässrige Chrysoidinlösung, dann in eine 10%ige Kaliumbichromatlösung. Durch diese Behandlung wird das Fett in Fettlösungsmitte unlöslich.

Physikalische Kennzahlen.

A. G. Stillwell¹⁷⁾ findet, daß der Erstarrungspunkt mit steigender Rührgeschwindigkeit steigt. Es soll bis zur beginnenden Trübung der Schmelze gerührt werden. Nach Ansicht von R. Meldrum¹⁸⁾ wird der Erstarrungspunkt nur deshalb niedriger als der Schmelzpunkt gefunden,

9) Chem.-Ztg. 38, 91; Angew. Chem. 27, II, 169 [1914].

10) Chem.-Ztg. 38, 416.

11) Seifensiederzg. 41, 479; Angew. Chem. 27, II, 518 [1914].

12) Seifensiederzg. 41, 1319.

13) Angew. Chem. 27, II, 663; III, 532 [1914].

14) Chem.-Ztg. 38, 927.

15) Chem.-Ztg. 38, 649; Angew. Chem. 28, II, 12 [1915].

16) Z. physiol. Chem. 91, 425; Chem. Zentralbl. 1914, II, 576.

17) Chem. Zentralbl. 1914, II, 357.

18) Chem. News 108, 199, 223; Chem.-Ztg. Rep. 38, 109, 132.

weil alle Methoden zur Bestimmung des Schmelzpunktes zu hohe Resultate liefern. Richtiges Resultat gibt die alte Pohlsche Methode, doch darf die Quecksilberkugel des Thermometers nicht zu groß und nicht zu klein, und die Fettschicht muß so bemessen sein, daß 2 Tropfen abschmelzen können. Der abschmelzende Tropfen muß durchsichtig sein. L. J. anke¹⁹⁾ polemisierte weiter gegen den Tropfapparat von Ubbelohde (1913), doch trat ihm R. König²⁰⁾ entgegen, indem er den Apparat für gut, und Jankes Abänderung für unnötig erklärte. Die Schmelzpunktdifferenz der Glyceride und Fettsäuren (1913) bleibt nach weiteren Versuchen von A. Bömer²¹⁾ im Schweinefett konstant bei jeder Fütterungsart der Schweine. Auch in Gemischen von Schweinefett mit Cocosfett, Erdnußöl, Sesamöl, Baumwollsmenöl lassen sich mit Hilfe der Differenzmethode noch 5% Talg nachweisen, ebenso ist sie geeignet zum Nachweis von Talg im Cocos- und wahrscheinlich auch im Butterfett. Beim Gänsefett ist die Differenz fast dieselbe wie beim Schweinefett. Gehärtete Fette drücken die Schmelzpunktdifferenz noch stärker herab als Talg, in solchen Fällen muß die Phytosterinacetatprobe herangezogen werden. K. Alpers²²⁾ findet die Bömersche Differenzmethode zuverlässiger als diejenige von Polenske, ebenso Fischer und Weverink²³⁾, welche 10% Talg im Schweinefett nach Bömer immer mit Sicherheit nachweisen konnten. Ähnliches fanden auch Sprinkmeyer und Diederichs²⁴⁾. Gehärtete Öle geben ähnliche Schmelzpunktdifferenzen wie Talg, zur Phytosterinacetatprobe ist die Mutterlauge der beiden ersten Glyceridkristallisationen geeignet.

Vergleichende Versuche mit den Viscosimetern von Engler und Redwood wurden in Deutschland von W. Meißner²⁵⁾ (Reichsanstalt) und in England von Higgs (National Physical Laboratory) angestellt. Es ergaben sich beträchtliche Differenzen, größer als die erreichbare Genauigkeit. Raffo und Adanti²⁶⁾ wollen die Viscosität der flüssigen Fettsäuren bestimmen, die Unterschiede sollen prägnanter sein als bei den Glyceriden und den Nachweis freiem Öl gestatten.

P. Pascal²⁷⁾ hat die Brechungsindeces von Palmitin, Stearin, Olein und ihren Gemischen, sowie von Palmitin-, Stearin-, Ölsäure und ihren Gemischen ermittelt. W. Arnold²⁸⁾ empfiehlt, die Brechung durchweg, auch bei den Ölen, bei 40° zu bestimmen. Bei gleicher Jodzahl sinkt im allgemeinen der Brechungsindeces mit steigender Verseifungszahl. Von den Speisefetten hat das Cocosfett die niedrigste Refraktionszahl, als Maximum kann man 35,5 annehmen, als Minimum für Pflanzenmargarine mit dem vorgeschriebenen Gehalt an Sesamöl 37. C. Ellis²⁹⁾ weist darauf hin, daß bei der Hydrierung der Fette der Brechungsindeces sinkt, während er bei der Oxydation steigt. Nach J. Lund³⁰⁾ bleibt die Differenz zwischen dem Brechungsindeces des Neutralfetts und demjenigen der Fettsäuren auch bei der Härtung erhalten:

	Fett	Fettsäuren	Differenz
Waltran	1,4678	1,4578	0,0100
Derselbe, gehärtet	1,4563	1,4468	0,0095
„ „	1,4590	1,4488	0,0102

¹⁹⁾ Seifensiederzg. 41, 9, 121.

²⁰⁾ Seifensiederzg. 41, 61, 145.

²¹⁾ Z. Unters. Nahr. - u. Genußm. 27, 153; Angew. Chem. 27, II, 275 [1914].

²²⁾ Z. Unters. Nahr. - u. Genußm. 27, 142; Angew. Chem. 27, II, 284 [1914].

²³⁾ Z. Unters. Nahr. - u. Genußm. 27, 361; Angew. Chem. 27, II, 284 [1914].

²⁴⁾ Z. Unters. Nahr. - u. Genußm. 27, 571; Angew. Chem. 27, II, 417 [1914].

²⁵⁾ Chem. Revue 21, 28; Angew. Chem. 27, II, 308 [1914].

²⁶⁾ Chem. Zentralbl. 1914, II, 171.

²⁷⁾ Bll. Soc. Chim. 4, 15; Angew. Chem. 27, II, 601 [1914].

²⁸⁾ Z. Unters. Nahr. - u. Genußm. 27, 311; Angew. Chem. 27, II, 286 [1914].

²⁹⁾ Seifensiederzg. 41, 262; Angew. Chem. 27, II, 519 [1914].

³⁰⁾ Seifensiederzg. 41, 414; Angew. Chem. 27, II, 518 [1914].

C. Grimme³¹⁾ fand bei Untersuchung einer verfälschten Kakaobutter, deren Kennzahlen annähernd normal waren, in der kritischen Lösungstemperatur ein gutes Hilfsmittel. Sie wurde im zugeschmolzenen Rohr mit dem doppelten Volumen Alkohol bzw. mit demselben Volumen Eisessig bestimmt. Bei reiner Kakaobutter wurde die kritische Temperatur zu 79,5—80 bzw. 76°, bei der verfälschten zu 76 bzw. 35° ermittelt.

Eibner und Willisch³²⁾ haben eine verdienstvolle Arbeit über die Thermozaulen fetter Öle und ihre Beziehungen zu den Jod- und Hexabromidzahlen geliefert. Die Angabe Tortellis, man könne aus der Thermozaule die Jodzahl berechnen, wurde nicht bestätigt gefunden. Für jedes Öl existiert ein Optimum des Mischungsverhältnisses mit Schwefelsäure. Das Material des Rührers ist von (wahrscheinlich katalytischem) Einfluß. Gesetzmäßige Beziehungen zwischen Thermo- und Jodzahlen, weniger ausgeprägt zwischen Thermo- und Hexabromidzahlen, sind nicht allgemein vorhanden, sondern nur für ein und dasselbe Individuum einer Gruppe derselben Klasse. Bei Mischungen der Öle mit Olivenöl oder Paraffinöl muß die spezifische Wärme berücksichtigt werden. Auf Grund aller Befunde wurde eine neue Methode ausgearbeitet, als Apparat dient das Tortellische Theronometer (1904, 1905). Die Angaben Richters (1907) über die Maumenézahl wurden im allgemeinen bestätigt gefunden.

A. Heidschaka³³⁾ empfiehlt die Bromerhitzungszahl zur Prüfung des Terpentinöls. Sie ergibt einen deutlichen Unterschied zwischen rechts- und linksdrehenden Terpentinölen.

Trennung der Glyceride.

Klimont und Meisl³⁴⁾ fanden im Hirschfett nach 12 maligem Umkristallisieren aus Aceton als Hauptbestandteil β -Palmitostearin, F. 62,5—63,5°, F. der Fettsäuren 63°. Die höchstschmelzenden Anteile des Rind- und Hirschfetts sind identisch. (In ersterem fand aber Bömer Tri-stearin. D. Ref.)

Das Oleomargin enthält nach Versuchen von Klimont und Mayr³⁵⁾ keinerlei Tri-, sondern ausschließlich gemischte Glyceride. Krystallisiert man es aus der dreifachen Menge Aceton unter fortschreitender Erniedrigung der Temperatur so lange, bis der Rückstand unterhalb 0° schmilzt, so hat dieser Rückstand noch lange nicht die Jodzahl des Trioleins, 86,2, sondern nur 51,6. Löst man 2—3 g Oleomargin in 50 ccm Aceton und läßt die Lösung 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, so scheidet es nur 12,5% Glyceride vom F. 45—47° ab. Obenstehender Zusammensetzung verdankt er seinen niedrigen Schmelzpunkt von etwa 40°.

C. Grimme³¹⁾ empfiehlt zur Prüfung der Kakaobutter auf Reinheit die Isolierung des höchstschmelzenden Glycerids durch Krystallisieren von 10 g Fett aus einer Mischung von 2 Teilen Äther und 1 Teil absoluten Alkohol. Aus reiner Kakaobutter erhält man ein Produkt vom F. 49,5—52°, nach nochmaligem Umkristallisieren schmilzt es bei 57—57,4°.

A. Bömer³⁶⁾ destillierte Cocosfett im Vakuum des Kathodenlichtes, 87% gingen bei 255—260° über. Das Destillat, F. 25°, wurde der fraktionierten Lösung in Aceton unterworfen. Es wurden gefunden: Capryloluromyristin, F. 13—15°, das $\frac{3}{4}$ des Cocosfettes ausmacht, ferner Myristodilaurin, F. 33°, und Laurodimyristin, F. 37—38°. Im Destillationsrückstand wurde außer den beiden zuletzt genannten Glyceriden als unlöslichstes Glycerid Stearodipalmitin vom F. 55° gefunden. Glyceride der Capron- und Caprinsäure wurden nicht gefunden.

³¹⁾ Chem. Revue 21, 47; Angew. Chem. 27, II, 417 [1914].

³²⁾ Farben-Ztg. 19, 861; Angew. Chem. 27, II, 386 [1914].

³³⁾ Farben-Ztg. 19, 1748; Angew. Chem. 27, II, 486 [1914].

³⁴⁾ Wiener Monatshefte 34, 1439 [1913]; Angew. Chem. 27, II, 180 [1914].

³⁵⁾ Angew. Chem. 27, I, 645 [1914].

³⁶⁾ Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Nahrungsmittelchemiker in Koblenz; Angew. Chem. 27, III, 572 [1914].

A d. G r ü n³⁷⁾ konnte aus dem L e i n ö l durch Abkühlen und Krystallisieren der Ausscheidungen aus Aceton, Äther, Alkohol ein den Linoleodistearinen ähnliches Glycerid (F. 33 bis 34°, Vers.-Zahl 196,5, Jodzahl 56,3) isolieren, ferner ein Glycerid vom F. 32° (Vers.-Zahl 189, Jodzahl 58), vermutlich ein Gemisch von 2 Teilen Linoleodistearin und 1 Teil Dioleostearin, und endlich ein Glycerid mit der Vers.-Zahl 199,0, Jodzahl 91,8, inneren Jodzahl 140,0, wahrscheinlich Oleolinoleopalmitin.

Gesamtfettsäuren, freie Fettsäuren.

B e h a l³⁸⁾ meint, eine allgemeine Fehlerquelle der Fettanalyse werde dadurch bedingt, daß die Glyceride wie alle Ester in Gegenwart von Alkali und Alkohol derart verändert werden, daß der Ester mit dem niedrigsten Molekulargewicht entsteht. (In Wirklichkeit spielt die Umesterung bei der Fettanalyse keine Rolle, weil bei der Verseifung ein Überschuß von Alkali angewendet wird, so daß auch die intermedial gebildeten Äthylester zersetzt werden. D. Ref.)

M. P o l a k³⁹⁾ hat die alte H e h n e r m e t h o d e in der Art verbessert, daß die saure wässrige Flüssigkeit nicht filtriert, sondern abgehebert wird, ebenso das Waschwasser, dann wird der Rückstand in Petroläther gelöst, die Lösung in den Scheidetrichter gespült, vom restlichen Waschwasser getrennt und schließlich der Petroläther verdunstet. (Diese umständliche Methode könnte höchstens für Butter-, Cocos- und Palmkernfett in Betracht kommen, denn, wenn flüchtige bzw. wasserlösliche Fettsäuren nicht oder nur in Spuren vorhanden sind, so ist es doch wesentlich einfacher, die angesäuerte Seifenlösung direkt im Scheidetrichter mit Petroläther auszuschütteln. D. Ref.) A. A. B e s s o n⁴⁰⁾ empfiehlt, zum Ausschütteln der Fettsäuren an Stelle des Petroläthers stets Äther zu verwenden. Anstatt die flüchtigen Fettsäuren in Form der Kali- oder Natronsalze zu wägen, stellt er den Fettkolben in eine Nickelschale und diese auf ein kochendes Wasserbad. Die Temperatur im Kolben soll konstant 65 bis 66° betragen. H. H a g e r⁴¹⁾ will durch eine zweite Bohrung im Hahn des Scheidetrichters vermeiden, daß das Ablaufröhr mit Flüssigkeit gefüllt bleibt, es wurde ihm aber von C. G e r h a r d t⁴²⁾ bedeutet, daß der Dreiweghahn am Scheidetrichter keineswegs eine Neuerung darstellt. (Bekanntlich vermeidet man den Mißstand am einfachsten dadurch, daß man das Ablaufröhr unten schräg abschneidet. D. Ref.)

H. D u b o v i t z⁴³⁾ teilt einen interessanten Fall mit, wie eine unbekannte Menge Fett durch Bestimmung der S ä u r e z a h l , Zugabe einer bekannten, aber zur Neutralisation nicht genügenden Menge Alkali und nochmalige Bestimmung der Säurezahl ermittelt werden konnte. A. A. B e s s o n⁴⁴⁾ weist auf eine Fehlerquelle hin, welche besonders beim K a p o k ö l in die Erscheinung tritt. Die Fettsäuren ergaben die Säurezahl 135, dagegen die Verseifungszahl 196. B e s s o n führt die Differenz auf die Bildung von A n h y d r i d e n zurück. Analog fanden T h o m a s und B o i r y (1913) für die Fettsäuren des B a o b a b ö l s die Säurezahl 179 und die Verseifungszahl 202,5. Sie berechnen aus der Differenz 11,4% „L a c t o n“ . Noch krasser ist ein dritter Fall. O. T. W i l l i a m s⁴⁵⁾ schied aus einem Lebertran die ungesättigten Fettsäuren ab und fand für einen Teil derselben das aus der Säurezahl berechnete Molekulargewicht 459,4. Als er aber die betreffende Säure in Eisessiglösung bromierte, erhielt er ein Bromid von der Zusammensetzung $\text{Cl}_{18}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{O}_2$, und aus dessen Verseifungszahl berechnete sich für die Fettsäure das Molekulargewicht 290,5. W i l l i a m s vermutet als Ursache für die Erhöhung des Molekulargewichts eine P o l y m e r i s a t i o n , er scheint aber mehr an eine K o n d e n s a t i o n zu denken, weil er gleichzeitig von einer Oxydation und Bildung von Hydroxyl-

³⁷⁾ Seifenfabrikant 34, Nr. 25 u. 26, Sonderabdruck.

³⁸⁾ Chem.-Ztg. 38, 714.

³⁹⁾ Seifensiederzg. 41, 1153.

⁴⁰⁾ Chem.-Ztg. 38, 645; Angew. Chem. 27, II, 544 [1914].

⁴¹⁾ Chem.-Ztg. 38, 712.

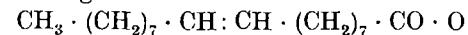
⁴²⁾ Chem.-Ztg. 38, 923.

⁴³⁾ Chem.-Ztg. 38, 222; Angew. Chem. 27, II, 461 [1914].

⁴⁴⁾ Chem.-Ztg. 38, 645.

⁴⁵⁾ Pharm. J. [4] 35, 806; Chem. Zentralbl. 1913, I, 646.

gruppen spricht. (Die genannte Erscheinung tritt bei den ungesättigten Fettsäuren ganz allgemein auf, wenn auch zu meist nur in geringem Grade. Um Säureanhhydride kann es sich nicht handeln, sie entstehen aus den Fettsäuren erst beim Erhitzen im Rohr mit wasserentziehenden Mitteln. Auch Lactone sind aus dem Grunde ausgeschlossen, weil sie sich, wie auch die Anhydride, der neutralisierten wässrig-alkoholischen Fettsäurelösung durch Ausschütteln mit Petroläther entziehen lassen müßten. Auch eine Autoxydation kann nicht die Ursache sein, denn die Erscheinung tritt auch bei Luftabschluß, lediglich infolge des Erwärmens, ein. Dagegen zweifle ich heute nicht mehr daran, daß eine P o l y m e r i s a t i o n stattfindet, bei welcher die Carboxylgruppe des einen Moleküls mit der Doppelbindung des anderen Moleküls in Reaktion tritt, so daß eine Verdopplung des Moleküls, aber eine Halbierung der Säurezahl eintritt. Ein derartiges Polymerisationsprodukt, die B i u n d e c y l e n s ä u r e , $(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2)_2$, haben K r a f f t und B r u n n e r⁴⁶⁾ im Destillationsrückstand des Ricinusöls gefunden und auch beim Erhitzen der Undecylensäure, $\text{CH}_2:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH}$, erhalten. Die Konstitution der Biundecylensäure als $\text{CH}_2:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{COOH}$ konnte P. H. B r u n n e r⁴⁷⁾ dadurch nachweisen, daß er sie auch durch Einwirkung von Monojödundecylsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{J} \cdot \text{COOH}$, auf undecylsaurer Silber, $\text{C}_{10}\text{H}_{19} \cdot \text{COOAg}$, darstellen konnte. Eine analoge „D i ö l s ä u r e“ würde somit etwa die folgende Formel haben:



und es ist leicht einzusehen, daß für jedes Prozent einer derartigen Säure, das sich beim Erhitzen der Ölsäure bildet, die Säurezahl um $\frac{1}{2}\%$ sinkt, während die Verseifungszahl konstant bleibt, da naturgemäß bei der Einwirkung überschüssiger Lauge die Diölsäure wieder in 2 Moleküle Ölsäure zerfällt. Auch Tri- und Polyölsäuren sind denkbar, und bei der Linol-, Linolen- und Clupanodonsäure wird die Zahl der möglichen Polymerisationsprodukte noch wesentlich größer. Natürlich bedarf obenstehende Annahme noch der experimentellen Bestätigung, aber sie hat große Wahrscheinlichkeit für sich. D. Ref.) Auch beim Erwärmen der R i c i n o l s ä u r e tritt ein Sinken der Säurezahl ein, weshalb F. E r b a n⁴⁸⁾ empfiehlt, bei Bestimmung der Ricinusölsäure in Türkischrotölen usw. die Verseifungszahl zu benutzen. (Hier ist die Ursache eine mit Gewichtsverlust verbundene K o n d e n s a t i o n , weil die Ricinolsäure außer der Carboxylgruppe auch noch eine Hydroxylgruppe enthält, vgl. z. B. R a s s o w und R u b i n s k y , 1913. Infolgedessen kann die Verseifungszahl ein paar Prozent zu hoch gefunden werden. D. Ref.) A. P r a g e r⁴⁹⁾ erhielt für das Wurstfett bei Anwendung von Phenolphthalein als Indicator viel höhere Säurezahlen als beim Tüpfeln auf Lackmuspapier. H. T h a y s e n⁵⁰⁾ fand die Angabe, daß die Säurezahl des Dorschlebertrans um so höher, je dunkler die Farbe ist, bestätigt. Innerhalb des Internationalen Vereins der Lederindustrie-Chemiker arbeitete eine Kommission mit W. F a h r i o n als Vorsitzenden über die Vereinheitlichung der Fettanalyse⁵¹⁾. Bei verschiedenen Tranen, Leinöl und Klauenöl war die Übereinstimmung der von verschiedenen Analytikern gefundenen S ä u r e - u n d V e r s e i f u n g s z a h l e n ungenügend. Bei der Säurezahl sind die Differenzen zum Teil darauf zurückzuführen, daß bei längerem Lagern der Tranen die Säurezahl steigen kann, bei der Verseifungszahl auf einen zu hohen Wassergehalt und eine zu lange Einwirkung der alkoholischen Lauge. F a h r i o n empfiehlt, bei Bestimmung der Säurezahl wenigstens 5 g Substanz und dafür anstatt $\frac{1}{10}\text{-n}$, $\frac{1}{5}\text{-n}$ oder $\frac{1}{2}\text{-n}$ wässrige Lauge zu verwenden. Alkoholische Lauge lieferte dieselben Resultate, auch die Anwendung von Alkohol-Äther oder Alkohol-Petroläther an Stelle von reinem Alkohol ergab nur geringe Differenzen.

⁴⁶⁾ Ber. 17, 2985 (1884).

⁴⁷⁾ Ber. 19, 2224 (1886).

⁴⁸⁾ Seifenfabrikant 34, Nr. 19—22; Angew. Chem. 27, II, 644 [1914].

⁴⁹⁾ Z. öff. Chem. 20, 244; Angew. Chem. 27, II, 593 [1914].

⁵⁰⁾ Chem.-Ztg. 38, 772.

⁵¹⁾ Collegium 1914, 599.

Bei Bestimmung der Verseifungszahl sollte die alkoholische Lauge höchstens 10% Wasser enthalten, ein halbstündiges oder gar noch längeres Kochen ist überflüssig, es genügt, das Fett in Lösung zu bringen und dann noch einige Minuten zu kochen. Sowohl bei der Säurezahl als bei der Verseifungszahl darf der Wassergehalt der Lösung am Schluß der Titration nicht über 50% betragen. Fahrion meint, daß bei der Säurezahl Differenzen bis 0,5, bei der Verseifungszahl solche von 2—3 Einheiten als zulässig erachtet werden müssen. Eibner und Willisch⁵²⁾ haben die Behauptung Richters (1907), daß die Säurezahl eines Ölgemisches mit dem aus den Säurezahlen der Komponenten berechneten Werte nicht übereinstimme, nicht bestätigt gefunden.

Flüchtige Fettsäuren.

In einem Artikel: Über die Destillation der flüchtigen Fettsäuren und den Wert der Reichert-Meißzahl wirft J. Prescher⁵²⁾ einen Rückblick auf die Entwicklung der Methoden und ihren Einfluß auf die Butteruntersuchung. Nach A. Gosske⁵³⁾ ist es bei Bestimmung der Reichert-Meißzahl notwendig, die Temperatur der Verseifung zu kontrollieren. Er empfiehlt die Anwendung eines Luftbades und von 6 ccm Glycerin-Kalilauge. Die Dauer der Verseifung soll 10—12 Minuten, die Endtemperatur 215° betragen. K. Alpers⁵²⁾ findet, daß bei Mischungen von Schweinefett und Cocosfett die Polenskezahl relativ stärker sinkt als die Reichert-Meißzahl. Barthel und Sonde⁵⁴⁾ fanden in 62 Proben schwedischer Butter Reichert-Meißzahlen von 25,7—31,2 und Polenskezahlen von 1,7—3,4. Dagegen können bei Fütterung mit Cocoskuchen abnorm hohe Werte für die Polenskezahl gefunden werden, und die Methode Polenske genügt daher nicht in allen Fällen zum Nachweis von Cocosfett im Butterfett. W. Arnold⁵⁵⁾ weist darauf hin, daß bei Untersuchung der Margarine eine Reichert-Meißzahl kein Beweis für die Gegenwart von Butterfett ist, seit Cocos- und Palmkernfett zur Margarinefabrikation verwendet werden. Dagegen eignen sich zum Nachweis des Butterfettes das Anreicherungsverfahren (1907) und die Bestimmung des Molekulargewichtes der wasserlöslichen Fettsäuren: bei butterfetthaltiger Margarine 97—107. Wenn die Polenskezahl über 0,6 liegt, so sind Palmfette vorhanden.

A. W. Knapp⁵⁶⁾ untersuchte das Gru-Gruöl aus Trinidad, das mit seiner Reichert-Meißzahl 7,2 dem Palmkernöl ähnlich ist. Polenskezahl 13,9, Verseifungszahl 243,5, Jodzahl 19,4. Elsdon und Hawley⁵⁷⁾ fanden für die Reichert-Meißzahl frischer Öle immer Werte unter 1, für die Polenskezahl solche bis 0,6. Dagegen gaben über 10 Jahre alte, stark saure Öle Reichert-Meißzahlen bis 11,1 (Baumwollsamennöl) und Polenskezahlen bis 0,9 (Menhadentran).

Andere Trennungsmethoden.

R. S. Morell⁵⁸⁾ führt die Methode Varrentrapp in der Weise aus, daß er die Bleisalze aus wässriger Lösung fällt und die wasserhaltigen Salze — er stellte 20% Wasser fest — mit Petroläther auszieht. Da eine Filtration unmöglich ist, so führt er die Trennung der löslichen und unlöslichen Bleisalze durch Zentrifugieren herbei. (Ungleich einfacher ist es natürlich, die Bleisalze aus alkoholischer oder wässrig-alkoholischer Lösung zu fällen und mit Äther auszuziehen. D. Ref.)

Faccinini und D'Orta⁵⁹⁾ geben nunmehr eine Vorschrift zur Ausführung ihrer Methode der Trennung gesättigter und ungesättigter Fettsäuren (1912). 10 g Fettsäuren werden in 90 ccm Aceton gelöst

und siedendheiß mit 10 ccm wässriger Kalilauge — die Stärke wird nicht angegeben — versetzt. Beim Abkühlen scheiden sich die Kalisalze der gesättigten Fettsäuren aus, sie werden abgesaugt und mit Aceton ausgewaschen. Durch fraktionierte Fällung läßt sich auch die Arachinsäure vor der Stearin- und Palmitinsäure ausfällen.

Wolff und Scholze⁶⁰⁾ haben weitere Studien über die Methode Twitchell zur Trennung von Fett- und Harzsäuren gemacht. Die Veresterung der ersten erfolgt am raschesten durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure, aber vollständiger durch kalte alkoholische Schwefelsäure, welche in 2 Stunden 99% verestert. Durch Petroläther (Methode Fahrion) wird die Veresterung verzögert. Die „Oxysäuren“ sind zwar schwer zu verestern, aber nicht so schwer, wie Fahrion fand. Der mittlere Gehalt des Kolophoniums an Unverseifbarem wird zu 6,5% angenommen und demnach der Befund an Harzsäuren mit 1,07 multipliziert. Es wird schließlich eine rasch ausführbare, titrimetrische Methode empfohlen, bei der nur eine Veresterung und zwar durch 2 Minuten langes Kochen mit methyl- oder äthylalkoholischer Schwefelsäure vorgenommen wird und außerdem eine genauere, gravimetrische, bei der einmal warm und ein zweites Mal kalt verestert wird. (Ich halte nach wie vor meine Methode für die einfachste und bequemste. Der Umstand, daß sie längere Zeit erfordert, dürfte nur selten schwer ins Gewicht fallen. Titrimetrische Methoden halte ich angesichts der großen Schwankungen in der Säurezahl des Kolophoniums überhaupt nicht für empfehlenswert. D. Ref.) Ein weiterer Artikel von H. Wolff: Über die Bestimmung von Harzen in Fetten⁶¹⁾ bringt nichts wesentlich Neues, dagegen eine kritische Übersicht über alle bekannten Harzbestimmungsmethoden. Der von Leiste und Stiepel (1913) vorgeschlagenen Acetonmethode wird kein gutes Prognostikon gestellt.

Ungesättigte Fettsäuren.

Nach R. Drost⁶²⁾ spielt bei der Zersetzung der Jodtinktur die Bildung von Jodwasserstoffsäure die Hauptrolle. Sie läßt sich durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd verhindern. P. Bohrisch⁶³⁾ empfiehlt, die $1/10$ -n. Thiosulfatlösung in braunen Flaschen aufzubewahren, dann hält sie sich auch bei öfterem Öffnen der Flasche ein halbes Jahr. Auch in weißen, vollkommen gefüllten Flaschen hält sich die Lösung sogar ein ganzes Jahr, dagegen zersetzt sie sich rasch unter Bildung von Schwefel, wenn die Flasche oft aufgemacht wird. (Das ist nach meiner Erfahrung nicht so schlimm. D. Ref.) H. Dubovitz⁶⁴⁾ macht auf einen Fehler aufmerksam, der in allen Lehrbüchern zu finden ist. Die Wijslösung soll $1/5$ -n. sein, also im Liter 7,8 g Jodtrichlorid und 8,5 g Jod enthalten. Statt dessen heißt es 9,4 bzw. 7,2 g.

Eine wertvolle Arbeit über die Vorgänge bei der Jodzahlbestimmung haben Meigen und Winogradoff⁶⁵⁾ geliefert. Die Hübl-Wallerlösung ist sogar beständiger als die Wijslösung (vgl. Bolle, 1913). Chlor wirkt energetischer addierend als Brom, dieses stärker als Jod. Auch bei der Einwirkung von Chlorjod wird mehr Chlor addiert als Jod. Außerdem wirkt das Chlor auch substituierend, diese Substitution wird durch Wasserstoffionen zurückgedrängt. Ein Zusatz von konz. Salzsäure, wie bei der Hübl-Wallerlösung, ist unzweckmäßig, weil unter Umständen auch jene addiert wird. Eine Neubildung von Halogenwasserstoffsäure in der Lösung erfolgt ausschließlich durch Substitution. Die schon früher erwähnte Kommission⁵¹⁾ hat sich auch mit der Jodzahl beschäftigt. Die Differenzen der Hüblzahlen waren teilweise sehr hoch, der Grund hierfür lag teilweise in einer zu kurzen Versuchsdauer, sie muß bei Jodzahlen über 100 mindestens 18, besser 24 Stunden betragen, teilweise in einem zu geringen Jodüberschüß, letzterer muß mindestens 50% der gesamten Jodmenge betragen. Dagegen stimmten die Wijszahlen ver-

⁵²⁾ Chem.-Ztg. 38, 1081.

⁵³⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 26, 651 [1913]; Angew. Chem. 27, II, 130 [1914].

⁵⁴⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 27, 439; Angew. Chem. 27, II, 417 [1914].

⁵⁵⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 27, 379; Angew. Chem. 27, II, 284 [1914].

⁵⁶⁾ J. Soc. Chem. Ind. 33, 9; Angew. Chem. 27, II, 518 [1914].

⁵⁷⁾ Pharm. J. 37, 145 [1913]; Chem.-Ztg. Rep. 38, 109.

⁵⁸⁾ J. Soc. Chem. Ind. 32, 1091 [1913]; Farben-Ztg. 19, 866.

⁵⁹⁾ Chem.-Ztg. 38, 18; Angew. Chem. 27, II, 275 [1914].

⁶⁰⁾ Chem.-Ztg. 38, 369.

⁶¹⁾ Seifenfabrikant 34, 745; Angew. Chem. 27, II, 801 [1914].

⁶²⁾ Pharm. Ztg. 58, 978; Angew. Chem. 27, II, 152 [1914].

⁶³⁾ Pharm. Ztg. 59, 380; Angew. Chem. 27, II, 460 [1914].

⁶⁴⁾ Chem.-Ztg. 38, 1111; Angew. Chem. 28, II, 8 [1915].

⁶⁵⁾ Angew. Chem. 27, I, 241 [1914].

schiedener Analytiker sehr gut überein, bei Jodzahlen unter 100 stimmen sie mit den Hüblzahlen, bei solchen über 100 liegen sie durchweg höher (vgl. Tolman und Munson, 1903). Ein Mitglied der Kommission hat auch nach der Methode Hanus gearbeitet, die gefundenen Werte liegen im allgemeinen zwischen den Hübl- und Wijszahlen (vgl. Hunkt, 1902). A. McGill (1907) hat für Terpentinöl nach Hübl die Jodzahl 370, nach Hanus dagegen nur etwa 200 gefunden und bevorzugt daher die erstere Methode. Besson und Jungkunz⁶⁶⁾ erhielten für terpentinölhaltige Substanzen (Bodenwichsen) ähnliche Resultate. Sie bevorzugen aber die Methode Hanus — mit nur $\frac{1}{4}$ stündiger Versuchsdauer —, weil die erhaltenen Werte konstanter waren. (Hierzu ist zu bemerken, daß die theoretische Jodzahl des Terpentinöls bzw. des Pinens, $C_{10}H_{18}$ mit 2 Doppelbindungen, 372 ist, daß somit jedenfalls die Hüblzahlen richtiger sind. Daß die nach Hübl-Waller gefundenen Zahlen in manchen Fällen zu niedrig sind, hat auch Marcusson (1907, 1908) gezeigt. D. Ref.) Weiser und Donath⁶⁷⁾ empfehlen die von Winkler (1910) angegebene Methode zur Bestimmung der Jodzahl mittels wässriger Kaliumbromatlösung. Der Bromüberschuß soll 50%, die Versuchsdauer $\frac{1}{2}$ —4 Stunden betragen, die gefundenen Werte sollen sowohl mit den Hübl- und Hübl-Waller- als auch mit den Wijszahlen übereinstimmen. (Das ist nicht gut möglich, da die Zahlen unter sich nicht übereinstimmen. D. Ref.)

J. A. L. Sutcliffe⁶⁸⁾ führt die trocknenden Öle direkt in die Hexabromderivate über, indem er 1 g Fett in 40 ccm Äther + 5 ccm Eisessig löst und diese Lösung bromiert. Die Ausbeute soll sich aus der Jodzahl nach folgender Formel berechnen lassen: $0,63 \times \text{Jodzahl} - 78,0$. (Das ist schon deshalb unwahrscheinlich, weil das Verhältnis Ölsäure + Linolsäure zu Linolensäure in den verschiedenen Ölen ein ganz verschiedenes ist. D. Ref.) Dagegen bromiert A. Gemmel⁶⁹⁾ wiederum die Fettsäuren in ätherischer Lösung. Er konstatierte, daß die Niederschläge bei den pflanzlichen Ölen keine reinen Hexabromide und bei den tierischen keine reinen Octobromide sind. Auch konnten keinerlei Beziehungen zwischen Jodzahl und Hexabromidzahl gefunden werden. Nach M. Tsujimoto⁷⁰⁾ fällt die Octobromclupanodonsäure aus Eisessig gelatinös, aus Äther krystallinisch aus. Der Bromgehalt stimmt für $C_{18}H_{28}Br_8O_2$. Marcusson und Böttger⁷¹⁾ erhielten aus verschiedenen Tranen nach der Methode Marcusson-v. Huber (1911) 10—34% Octobromclupanodonsäure. Die Octobromidzahl sinkt mit fallender Refraktionszahl, eine Ausnahme machte nur der Walfischtran. Die Octobromclupanodonsäure ist in siedendem Benzol nicht unlöslich, sondern nur schwerlöslich. Durch Eisessig und Zinkstaub läßt sie sich leicht in die freie Clupanodonsäure überführen, letztere verharzt an der Luft. Tranen, die durch Erhitzen geruchlos gemacht wurden, geben keine Octobromide mehr. Die in Äther löslichen Bromide sind teilweise in Petroläther unlöslich (Tetrabromlinolsäure?), beide Arten lassen sich durch Zinkstaub und Eisessig ebenfalls reduzieren. Aus einem Sardinentränk wurden auch die Octobromide der Glyceride dargestellt, durch Kochen mit Amylalkohol und Zinkstaub wurden sie in Amylester übergeführt, welche bei der Verseifung nur wenig feste Fettsäuren mit ätherunlöslichen Bleisalzen lieferten. Die Clupanodonsäure ist also im Sardinentränk fast ausschließlich mit flüssigen Fettsäuren zusammen an Glycerin gebunden. Von 8 untersuchten Knochenölen gaben 5 geringe Mengen, nämlich 0,008—0,03% Clupanodonsäure, 3 nicht. Auch ein Schmalzöl ergab einen Niederschlag, ein zweites nicht. Talgöl ergab keine Fällung. Die Gegenwart von Tran in einem Knochenöl ist also nur dann sicher erwiesen, wenn die Ausbeute an Octobromiden über 1% und die innere Jodzahl über 90 beträgt. (Die Ausbeute an Octobromiden wäre bei den Tranen höher aus-

⁶⁶⁾ Chem.-Ztg. 38, 1182.

⁶⁷⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 28, 65; Angew. Chem. 27, II, 543 [1914].

⁶⁸⁾ Analyst 39, 28; Chem. Zentralbl. 1914, I, 823.

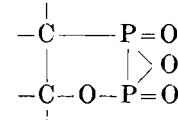
⁶⁹⁾ Analyst 39, 297; Chem. Zentralbl. 1914, II, 508.

⁷⁰⁾ Chem. Revue 21, 9.

⁷¹⁾ Chem. Revue 21, 180; Angew. Chem. 27, II, 601 [1914].

gefallen, wenn eine konzentriertere, z. B. 10%ige, ätherische Lösung der Fettsäuren direkt bromiert worden wäre. D. Ref.) Die J. D. Riedel A. G.⁷²⁾ erhielt ein Patent auf die Entbromung der Octobromclupanodonsäure durch Behandlung mit Zinkstaub in neutralen Lösungsmitteln. (Erdenmann und Bedford haben schon 1906 die Hexabromlinolsäure durch Kochen der alkoholischen Lösung mit geraspeltem Zink entbromt. D. Ref.)

Meunier und Wierzchowski⁷³⁾ haben in Dorschlebertran bei 90° Chlor eingeleitet, es wirkt nicht nur addierend, sondern auch substituierend. Es steigen das absolute und das spezifische Gewicht, die Viscosität, das Emulgierungsvermögen mit Wasser, der Gehalt an Chlor (in 9 Stunden auf 12,8%) und an Oxysäuren (in 9 Stunden auf 6,95%). Der gechlortre Tran ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, beim Erhitzen spaltet er Salzsäure ab. Leinöl verhält sich ähnlich wie Lebertran. Willstätter und Sonnenfeld⁷⁴⁾ fanden, daß die ungesättigten Fettsäuren bei der Behandlung mit Sauerstoff in Gegenwart von Phosphor die Gruppe P_2O_4 addieren und Phosphorat mit der Gruppe



liefern. Das Phosphorat der Ölsäure ist ein amorphes Pulver, das mit überschüssiger Ölsäure eine salbenartige Masse bildet. Das Phosphorat des Mohnöls ist eine Gallerte, die sich beim Eintragen in Petroläther in ein hellbraunes Pulver verwandelt, ziemlich hygroskopisch, löslich in siedendem Wasser, in Alkohol, unlöslich in Aceton ist. Das Phosphorat des Olivenöls ist ein bernsteingelbes Harz. Diese Verbindungen sind von Bedeutung für die Beurteilung der medizinisch verwendeten Phosphoröle.

Unverseifbares.

Die wiederholt erwähnte Kommission⁵¹⁾ hat sich auch mit der Bestimmung des Unverseifbaren befaßt. Die nach Höning-Spitz erhaltenen Resultate differierten sehr stark, sie fallen zu niedrig aus, wenn das Ausschütteln nicht mit größeren Mengen Petroläther 4—5mal vorgenommen wird. Umgekehrt ergibt wiederholtes Ausschütteln mit Äther zu hohe Resultate, wenn das Unverseifbare nicht noch weiter gereinigt wird. H. Thaysen⁵⁰⁾ hat in 18 Proben von Dorschlebertran das Unverseifbare nach Bömer-Fendler bestimmt. Farblose Öle gaben 0,70—1,02, gelbe und braune 0,64—5,87%. Als zulässiges Maximum schlägt Thaysen im ersten Falle 2, im zweiten 3% vor. Nach Barthel und Sonde⁵⁴⁾ lassen sich durch die Bömersche Phytosterinacetatprobe weniger als 10% Cocosfett im Butterfett nicht nachweisen. Die Grenzzahl für den Schmelzpunkt des Cholesterinacetats ist 116,5°.

J. Marcusson hat in Gemeinschaft mit G. Meyerheim⁷⁵⁾ seine Studien über das Unverseifbare der natürlichen Fette fortgesetzt. Der Steringehalt schwankt zwischen 0,03% (Talg) und 0,38% (Leinöl). Der Steringehalt des gesamten Unverseifbaren beträgt bei den pflanzlichen Fetten 33—55%, bei den tierischen (Tran und Talg) 8—14%. Die Sterine sind stark linksdrehend, aber die übrigen Bestandteile des Unverseifbaren sind teilweise rechtsdrehend, so daß das Gesamtunverseifbare auch rechtsdrehend werden kann. Besonders das Unverseifbare des Sesamöls zeigt infolge seines Gehalts an Sesamin $\alpha_D = +52^\circ$. Der sterinfreie Anteil des Unverseifbaren ist dickölig bis salbenartig, den Hauptbestandteil bilden ungesättigte Alkohole, zumeist rechtsdrehend, nur beim Talg linksdrehend. Kohlenwasserstoffe sind, mit Ausnahme der Tran, nur wenig vorhanden. Die Jodzahl des sterinfreien Anteils ist 56—78, also ungefähr ebenso hoch wie diejenige des Sterins, so daß zugesetztes Mineralöl allgemein auf diesem Wege nachweisbar ist (vgl. Thomé und Fendler, 1904, 1906).

⁷²⁾ D. R. P. 266 350; Angew. Chem. 26, II, 681 [1913].

⁷³⁾ Collegium 1914, 610; Angew. Chem. 28, II, 98 [1915].

⁷⁴⁾ Ber. 47, 2801.

⁷⁵⁾ Angew. Chem. 27, I, 201 [1914].

M. Fritzsche⁷⁶⁾ hat die von Marcusson und Schilling (1913) angegebene Methode zur Abscheidung und Weiterverarbeitung der Digitonide noch mehr vereinfacht, ebenso A. Olig⁷⁷⁾. Eine vorherige Verseifung des Fettes hält letzterer nur in Zweifelsfällen für notwendig. Im Cocolett fand er nur sehr wenig Phytosterin, so daß große Fettmengen in Arbeit genommen werden müssen. Klostermann und Opitz⁷⁸⁾ fanden in festen tierischen Fetten nur freies Cholesterin, dagegen im Oleomargarin auch geringe Estermengen und im Lebertran die Hälfte des Cholesterins als Ester. Die pflanzlichen Fette enthalten allgemein mehr Phytosterin als die tierischen Cholesterin und einen größeren Prozentsatz an Phytosterinestern. Daher ist eine vorherige Verseifung beim Nachweis von tierischen in pflanzlichen Fetten entbehrlich, dagegen beim Nachweis von pflanzlichen in tierischen Fetten nicht zu umgehen, doch genügen meist 10 g Fett für den Versuch. Auch Berg und Angerhausen⁷⁹⁾ haben die Methode Marcusson-Schilling in einigen Punkten abgeändert. Vor allen Dingen ersetzen sie den Äther teilweise durch Chloroform. Dieses hat den Vorteil, daß es bei 60—70° das überschüssige Digitonin in Lösung hält, ohne die Digitonide zu lösen, ferner hat es ein größeres Lösungsvermögen für die festen Glyceride, von denen andernfalls geringe Mengen bei den Sterinacetaten zurückbleiben und deren Schmelzpunkt erniedrigen können. Nur ein geringer Prozentsatz der Sterine ist verestert, aus 100 g Schweinefett werden nur 7 mg Cholesterinacetat, aus 100 g Baumwollsamöl 50 mg Phytosterinacetat, aus Sterinestern stammend, erhalten. Ganz allgemein scheint das sterinfreie Unverseifbare tierischer Fette optisch inaktiv, dasjenige der pflanzlichen Fette optisch aktiv zu sein. Eine Ausnahme machen die gehärteten Trane mit einer schwachen Rechtsdrehung. Dieselben⁸⁰⁾ fanden im Mowrahfett 2,02% Unverseifbares, darunter aber so wenig Phytosterin, daß die Acetatprobe versagt. Dagegen läßt sich das sterinfreie Unverseifbare zerlegen in einen optisch inaktiven, alkoholunlöslichen und in einen stark rechtsdrehenden alkoholöslichen Teil. Der letztere ist zum Nachweis des Mowrahfettes, z. B. im Schweinefett, geeignet. Das Schaffett enthält bis zu 5% Unverseifbares, davon bis 2,5% eines alkoholunlöslichen, optisch inaktiven Körpers. Letzterer läßt sich auch direkt aus der ätherischen Lösung des Fettes durch Fällen mit Alkohol gewinnen und ist daher zu seinem qualitativen Nachweis geeignet. Die stärkste Rechtsdrehung zeigt das sterinfreie Unverseifbare des Sesamöls, nämlich +98,6°. Dieser, sowie auch weitere Befunde von Berg und Angerhausen weichen von den Angaben von Marcusson und Meyerheim (s. o.) ab. Das Unverseifbare des Bienenwachses besteht aus Alkoholen und Kohlenwasserstoffen. Ley⁸¹⁾ trennt dieselben, indem er erstere in die Amylester überführt. Nach Buchner und Decker⁸¹⁾ läßt sich noch einfacher der Gehalt des Unverseifbaren an Alkoholen aus der Acetylzahl berechnen.

E. Beschke⁸²⁾ fand in der Mohrrübe dieselben Phytosterine, welche Windaus und Hauth (1906) aus der Calabarbohne isolierten, nämlich Sitosterin, $C_{27}H_{44}O$, F. 136—137°, und Stigmasterin, $C_{30}H_{50}O$, F. 170°. Windaus und Vibrig⁸³⁾ gelang es, das Cholesterin, $C_{27}H_{44}O$, zu reduzieren zum Koprosterin, $C_{27}H_{48}O$. Bekanntlich hat J. Marcusson die Hypothese aufgestellt, daß die optische Aktivität des Erdöls auf Zersetzungprodukte des Cholesterins zurückzuführen sei. Steinkopf und Winternitz⁸⁴⁾ haben

nun eine Anzahl von Erdölen mit Hilfe der Digitonimethode auf Cholesterin geprüft, aber keins gefunden. Dazu bemerkt Marcusson⁸⁵⁾, daß vermutlich die rechtsdrehenden Polynaphthene Derivate des Cholesterins sind. Auch den Einwand J. K. v. Traubenberg⁸⁶⁾, daß die Destillate des Cholesterins ungesättigte Körper seien, weist Marcusson⁸⁷⁾ zurück. Primär entstehen allerdings ungesättigte Körper, bei wiederholtem Erhitzen nehmen sie aber mehr und mehr gesättigten Charakter an.

Farbreaktionen.

Wenn eine Margarine einen Farbstoff enthält, der Salzsäure rötet, so kann man nach W. Arnold⁸⁸⁾ die Baudoquin-Reaktion trotzdem ausführen, wenn man der Salzsäure 0,1% Soltsien-Reagens beimischt.

A. A. Besson⁴⁴⁾ erhielt mit dem Kapoköl (vgl. Sprinkmeyer und Diedrichs, 1913) keine Bellier-Reaktion, dagegen die Halphen-Reaktion 15—20 mal intensiver als mit dem Baumwollsamöl. Er will noch 0,05% Kapoköl in Gemischen nachweisen. Bei der Milliau-Reaktion hält er die Abscheidung der Fettsäuren nicht für erforderlich, dagegen eine 2%ige alkoholische Silbernitratlösung für besser als eine 1%ige. 1% Kapoköl soll in Mischung mit Baumwollsamöl noch nachweisbar sein. S. Condelli⁸⁹⁾ empfiehlt einen besonderen Apparat zur Ausführung der Halphen-Reaktion. Beim Erhitzen des Öls im zugeschmolzenen Rohr auf 100—120° wird das Chromogen nicht zerstört. Die Fettsäuren geben die Reaktion nur ungenau.

Eine Nachricht für die Zollstellen⁹⁰⁾ besagt, daß die bekannte Reaktion Storch-Morawski bei der Prüfung von Mineralien auf Harzöle dadurch beeinträchtigt werden kann, daß die ersten zum Zwecke der Entstehung Anilinfarbstoffe enthalten. Zu ihrer Beseitigung muß das Öl so lange mit Salzsäure geschüttelt werden, bis sich letztere nicht mehr rötet.

Ranzigkeit, Fettoxydation.

Das Ranzigwerden des Olivenöls beruht nach Canzoneri und Bianchin⁹¹⁾ im wesentlichen auf einem Oxydationsprozeß, der auch im Dunkeln eintritt. Setzt man das Öl in dünner Schicht 15 Tage lang der Luft und dem Sonnenlicht aus, so wird es entfärbt und ranzig, aber die Säurezahl ändert sich kaum. Wird derselbe Versuch in Gegenwart von Wasser, Mangansperoxyd, Schwefelsäure oder Weißblech ausgeführt, so tritt außer der Ranzigkeit auch ein Steigen der Säurezahl ein. Ölsäure, in flacher Schale 5 Monate lang der Luft ausgesetzt, hatte sich stark verdickt, die Jodzahl war auf 36 gesunken. Weiße Krystalle vom F. 50—51°, wahrscheinlich Stearolacton, hatten sich ausgeschieden. Ferner hatten sich gebildet Ameisensäure, Nonylsäure, Nonylaldehyd, Azelainsäure, Dioxystearinsäure und die von Molinari (1908) aus Ölsäure und Ozon erhaltenen Säuren $C_{18}H_{36}O_3$ und $C_8H_{16}O_6$. Reiner Sauerstoff oxydiert die Ölsäure rascher und liefert mehr Peroxyde.

Masters und Smith⁹²⁾ studierten die Veränderungen der Fette beim Erhitzen mit Mehl, z. B. beim Backen von Pasteten. Es tritt Oxydation ein, das Fett wird dunkler und zäher, die Jodzahl sinkt, die Refraktions- und Acetylzahl steigen, ohne daß aber bestimmte Beziehungen zwischen diesen drei Veränderungen gefunden werden konnten. Die eintretende Fettspaltung ist nur gering. Beim Baumwollsamöl entstehen flüchtige und in allen Fällen „oxydierte“ Fettsäuren. Andererseits fanden König und Burberg⁹³⁾, daß sich zwar beim Backprozeß die Kennzahlen der Fette ändern, aber nicht in dem Maße,

⁷⁶⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **26**, 644 [1913]; Angew. Chem. **27**, II, 129 [1914].

⁷⁷⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **28**, 129; Angew. Chem. **27**, II, 594 [1914].

⁷⁸⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **27**, 713; **28**, 138; Angew. Chem. **27**, II, 417, 594 [1914].

⁷⁹⁾ Chem.-Ztg. **38**, 978; Angew. Chem. **27**, II, 644 [1914].

⁸⁰⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **27**, 723; **28**, 73, 145; Angew. Chem. **27**, II, 417, 543, 601 [1914].

⁸¹⁾ Z. öff. Chem. **23**, 447 [1913]; Angew. Chem. **27**, II, 276 [1914].

⁸²⁾ Ber. **47**, 1853.

⁸³⁾ Ber. **47**, 2384.

⁸⁴⁾ Chem.-Ztg. **38**, 613; Angew. Chem. **27**, II, 516 [1914].

⁸⁵⁾ Chem.-Ztg. **38**, 716.

⁸⁶⁾ Chem.-Ztg. **38**, 950.

⁸⁷⁾ Chem.-Ztg. **38**, 1243.

⁸⁸⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **26**, 654 [1913]; Angew. Chem. **27**, II, 130 [1914].

⁸⁹⁾ Chem. Zentralbl. 1914, II, 87.

⁹⁰⁾ Chem.-Ztg. Rep. **38**, 363.

⁹¹⁾ Ann. Chim. anal. appl. **1**, 24; Angew. Chem. **27**, II, 518 [1914].

⁹²⁾ Vortrag in der Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists, Ref. Angew. Chem. **27**, III, 598 [1914].

⁹³⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **27**, 775; Angew. Chem. **27**, II, 533 [1914].

daß man aus dem Gesamtbild der Analyse nicht mehr erkennen könnte, ob reine Butter oder Butterersatzstoffe verwendet wurden.

Noch immer nicht genügend bekannt sind die „Oxysäuren“ oder (nach Lewkowitsch) „oxydier-ten Fettsäuren“, d. h. die amorphen Autoxydationsprodukte der ungesättigten Fettsäuren mit zwei und mehr Doppelbindungen. Dabei ist es leicht, sie kennen zu lernen, man braucht nur in ein trocknendes Öl oder in einen Tran oder in die betreffenden Fettsäuren unter Erwärmung Luft einzuleiten und das Oxydationsprodukt, nach eventueller Verseifung, mit Petroläther zu behandeln. Mit fortschreitender Oxydation steigt auch die Menge der petrolätherunlöslichen Oxysäuren, deren Glyceride aber in Petroläther löslich sind. Solche Oxysäuren sind in geringer Menge in den meisten Fetten und Ölen enthalten, sie treten in die Erscheinung, wenn man die Seifeulösung im Scheidetrichter ansäuert und mit Petroläther ausschüttelt. Nimmt man anstatt Petroläther Äther, so gehen auch die Oxysäuren in Lösung — bei den Tranen allerdings nicht vollständig —, und man erhält naturgemäß etwas höhere Resultate für die Hehnerzahl eines Fettes oder den Fettsäuregehalt einer Seife. Letzteres hat vor einiger Zeit A. A. Besson⁴⁰) festgestellt. Fahrion⁹⁴⁾ wies dann darauf hin, daß unter Umständen trotzdem ein Ausschütteln mit Petroläther und eine gesonderte Bestimmung der Oxysäuren, welche ja in Alkohol leicht löslich sind, empfehlenswert ist. Wenn die Menge der Oxysäuren eine größere ist, wie z. B. in geblasenen Ölen, im Linoleum, im Degras usw., dann ist auch darauf Rücksicht zu nehmen, daß die Oxysäuren in Wasser bzw. in verdünnter Mineralsäure nicht unlöslich sind. Auch hierauf hat Fahrion⁹⁵⁾ erneut hingewiesen.

H. Dubovitz⁹⁶⁾ suchte die in den Fetten enthaltenen Färbstoffe zu isolieren und fand, daß sie den genannten Oxyfettsäuren sehr ähnlich sind. Sie entstehen aus den Fettsäuren und gleichen den letzteren darin, daß sie in denselben Lösungsmitteln löslich sind, daß sie sich durch Lauge verseifen und durch Mineralsäure aus der Seife wieder abscheiden lassen. Andererseits unterscheiden sie sich von den Fettsäuren dadurch, daß sie aus glycerinhaltigem, basischem Salzwasser nicht so leicht ausgeschieden werden, und daß ihr Siedepunkt höher liegt, so daß sie bei der Destillation erst ganz am Schlusse übergehen. Alle diese Eigenschaften passen auf die Oxysäuren, nur kann Dubovitz mit Recht einwenden, daß auch der petrolätherlösliche Anteil der Fettsäuren noch gefärbt ist. In der Tat müssen auch petrolätherlösliche Oxyfettsäuren existieren, und zwar scheinen besonders die einfach ungesättigten Fettsäuren solche zu liefern. Leitet man in reine, farblose, linolsäurefreie Ölsäure unter Erwärmung Luft ein, so verdickt sie sich und färbt sich dunkler, bleibt aber in Petroläther vollkommen löslich. In dem speziellen Fall des Palmöls stellte Dubovitz fest, daß, wenn der natürliche gelbe Farbstoff durch Erhitzen und Lufteinwirkung beseitigt ist, eine erneute Gelb- und Braunfärbung eintritt, wenn man das Fett bei erhöhter Temperatur mit Luft behandelt. Dubovitz findet, daß der neue Farbstoff dem ursprünglichen sehr ähnlich ist. (Nach meinen Erfahrungen ist der natürliche Palmölfarbstoff keine Säure, sondern ein neutraler Körper, wenigstens erhält man eine tiefgelbe Petrolätherlösung, wenn man aus dem Palmöl in üblicher Weise das Unverseifbare abscheidet. D. Ref.)

Bekanntlich kann bei feiner Verteilung von trocknenden Ölen und besonders von Firnissen deren Autoxydation derart intensiv vor sich gehen, daß Selbstentzündung eintritt. E. Ebelin⁹⁷⁾ beschreibt einige derartige Fälle.

Freudenberg und Kloeemann⁹⁸⁾ erhielten ein Patent auf ein Verfahren zur Darstellung hochmolekularer Fettsäureester durch Oxydation ungesättigter Glyceride mit Wasserstoffsuperoxid in Gegenwart von Katalysatoren, z. B. Osmiumsäure. Die Produkte sollen therapeutische Verwendung finden. Der „Oxylebertran“,

Jodzahl 0, ist eine dickflüssige, braune Masse, löslich in kaltem Alkohol, ohne Verseifung völlig löslich in $1/10$ -n. Natronlauge. (Daß die geblasenen Öle mit Wasser leicht emulgierbar sind, ist schon lange bekannt, durch Alkali wird natürlich diese Emulgierbarkeit erhöht, und auch im vorliegenden Falle dürfte es sich um eine kolloidale Lösung handeln. D. Ref.)

Firmischemie: Leinöl und Surrogate.

Nach einem Bericht der Kölner Handelskammer⁹⁹⁾ führte Deutschland im Jahre 1913 560 000 Tonnen Leinsaat ein gegen 330 000 in 1912. Der Artikel hat seine Herrschaft auf der ganzen Linie zurückerober, und die infolge der hohen Leinölpreise eingeführten Ersatzöle haben aufgehört, eine Rolle zu spielen. (Unterdessen hat natürlich der Krieg die Sachlage wieder wesentlich geändert, und in Harburg werden zurzeit — Mitte Januar 1915 — wieder M 100 für 100 kg Leinöl verlangt. D. Ref.) H. A. Gardner¹⁰⁰⁾ rät, das rohe Leinöl auf 100° zu erhitzen, um etwaige, aus der Saat in das Öl gelangte Mikroorganismen und Enzyme zu zerstören, welche eine Spaltung der Glyceride bewirken könnten. G. B. van Kampen¹⁰¹⁾ findet in der Leinsaat 2—2,5 und im Leinkuchen 3—4% Zuckerarten, vorwiegend Glucose. Collins und Blair¹⁰²⁾ finden bestätigt (vgl. Eyre, 1913), daß Leinsaat und Leinkuchen beim Anfeuchten Blausäure entwickeln, auf 1 g Saat 0,38 mg. Die Entwicklung wird aber schon durch ganz geringe Säuremengen, z. B. im Magen, verhindert, so daß noch kein Vergiftungsfall durch Leinsaat bekannt wurde.

Über im Leinöl enthaltene gemischte Glyceride vgl. Grün³⁷⁾. Den Gehalt an gesättigten Fettsäuren gibt Grün zu 9% an. Dagegen findet Morell¹⁰³⁾ nur 6% mit dem F. 52—54°. (Letzteres stimmt mit meinen Befunden, vgl. Chemie der trocknenden Öle, S. 99, dagegen ist 6% sicher zu wenig. D. Ref.) Die Jodzahl betrug 5—8, die Trennung nach Heintz, sowie nach Kreis und Haefner ergab 64,4% Stearinäure, 20% Palmitinsäure, 4% Ölsäure und 8% eines nicht trennbaren, eutektischen Gemisches. Arachinsäure und Myristinsäure wurden nicht gefunden. Klostermann und Opitz⁷⁸⁾ finden im Leinöl 0,416% Phytosterin, davon 0,197% frei, 0,219% als Ester.

Aus einem Artikel von S. Zipse¹⁰⁴⁾: Beurteilung der Qualität des rohen Leinöls mögen folgende Zahlen angeführt sein: Feuchtigkeit durchschnittlich 0,20%, Schmutz zumeist unter 0,10%, aber der Schleim ist in Äther und Petroläther löslich, freie Fettsäuren 0,4—4,0%. Die Grenzen D. 17,5, 0,925 bis 0,938 sind sicher zu weit. H. Stadling¹⁰⁴⁾ findet D. 15 0,9306—0,9330, Mittel 0,933; Refraktionszahl (25°) 78,8 bis 82,2, Mittel 80,4; Refraktionszahl der Fettsäuren (40°) 56,7—57,9. Fritz und Zymann¹⁰⁵⁾ haben für 8 verschiedene Leinöle Jodzahlen (Wij's) von 179,1—188,9 ermittelt. Die Reichert-Meißzahl des Leinöls ist nach Epsilon und Hawley¹⁰⁶⁾ 0, die Polenske-Zahl 0,1, sie empfehlen daher das Leinöl zur Prüfung der betreffenden Chemikalien auf Reinheit.

Beim Lubangöl¹⁰⁷⁾ und beim Kukuiöl¹⁰⁸⁾ (Kerzenöl) dürfte es sich um Varietäten des Holzöls handeln (vgl. 1913).

Im Jahre 1913 gingen aus der Mandschurei 219 438 Tonnen Sojabohnen über Wladiwostok nach Europa. Einen Überblick über die Sojabohnenindustrie gibt ein Bericht des amerikanischen Konsuls aus Dalny¹⁰⁹⁾. Bei Shanghai wollen Crossfield and Sons eine große Anlage zur Verwertung der Sojabohne errichten. Auch in Japan sollen ständig neue Mühlen entstehen, und hauptsächlich aus diesem Grunde soll die Sojabohnenindustrie in Deutsch-

⁹⁹⁾ Farben-Ztg. 19, 2195.

¹⁰⁰⁾ Chem. Revue 21, 145; Angew. Chem. 28, II, 8 [1915].

¹⁰¹⁾ Vers. Stat. 83, 471; Angew. Chem. 27, II, 299 [1914].

¹⁰²⁾ Chem. Zentralbl. 1914, I, 994.

¹⁰³⁾ Farben-Ztg. 19, 1300; Angew. Chem. 27, II, 371 [1914].

¹⁰⁴⁾ Seifenfabrikant 34, 680; Angew. Chem. 27, II, 656 [1914].

¹⁰⁵⁾ Chem. Revue 21, 43; Angew. Chem. 27, II, 486 [1914].

¹⁰⁶⁾ Pharm. J. 37, 145; Chem.-Ztg. Rep. 38, 109.

¹⁰⁷⁾ E. F. Ladd, Farben-Ztg. 19, 1575.

¹⁰⁸⁾ J. Ind. Eng. Chem. 5, 644 [1913]; Chem.-Ztg. Rep. 38, 110.

¹⁰⁹⁾ Angew. Chem. 27, III, 486 [1914].

⁹⁴⁾ Seifensiederzg. 41, 1149; Angew. Chem. 28, II, 99 [1915].

⁹⁵⁾ Collegium 1914, 610.

⁹⁶⁾ Seifenfabrikant 34, 747; Angew. Chem. 27, II, 601 [1914].

⁹⁷⁾ Organ für den Öl- und Fetthandel, S. 687.

⁹⁸⁾ D. R. P. 279 255; Angew. Chem. 27, II, 610 [1914].

land nicht den erwarteten Aufschwung genommen haben. Andererseits sollen aber die Versuche, die Sojabohne in Deutschland zu akklimatisieren, Aussicht auf Erfolg haben. Nach G. Knigge¹¹⁰) wird das Bohnenöl zuweilen mit Ricinusöl verschnitten; er gibt Grenzwerte für die Kennzahlen an.

Die Aussichten für das Kautschuköl (1913) sollen sich, besonders bei Hevea, verbessert haben, indem eine gute Entschälmachine konstruiert wurde¹¹¹).

Bezüglich des Traubenkernöls (1913) ist nachzutragen, daß es zwar langsamer trocknet, aber von Oxydrot weniger angegriffen wird, als das Leinöl. Californien produziert jährlich 30 000—40 000 Tonnen Trauben, dies entspricht 3000—4000 Tonnen Kernen und 348—464 Tonnen Öl.

Nach S. J. Michalewitsch¹¹²) haben einige russische Ölfabriken angefangen, das Öl der Samen des Wasserpfeffers, *Melampyrum arvense*, in technischem Umfang herzustellen. Es ähnelt dem Ricinusöl und soll öfters dem Leinöl zugemischt werden, doch hebt Michalewitsch hervor, daß ein solcher Zusatz schädlich ist, weil das genannte Öl (Jodzahl 105) keinerlei Trockenkraft besitzt.

Geblasene Öle, Linoxyn, Linoleum.

Gebr. Strobenz¹¹³) erhielten merkwürdigerweise ein Patent auf die Herstellung geblasener Öle unter Verwendung von Kobaltoxyd als Katalysator.

Fritz und Zyman¹¹⁴) haben weitere Analysen von Linoxyn (Waltonöl, Schnelloxydationsöl, Ablauföl) mitgeteilt. Die Summe von Fettsäuren, Oxysäuren, wasserlöslichen Säuren und Asche ergab 83,4—87,6%.

F. Fritz¹¹⁴) schreibt die bakterientötende Kraft des Linoleums den Oxygruppen des Linoxyns zu.

Derselbe¹¹⁵) schildert kurz die Vorgänge bei der Linkrustabrikation.

Firnisse, Sikkative.

G. Plessow¹¹⁶) führt das Wort „Firnis“ auf Varnice bzw. Pherenike (Ortsnamen) zurück. Im Mittelhochdeutschen bedeutete Firnis soviel wie Schminke. Dagegen kommt nach der Ansicht von J. F. Sacher¹¹⁷) Firnis vom griechischen Phernix = Ausstattung her.

H. Stadlinger¹⁰⁴) fand für „garantiert reine Leinölfirnis“ folgende Kennzahlen: Mittel der Säurezahl 8, meist unter 7. Verseifungszahl 188—193. Refraktionszahl (25°) 80—88, meist durch Harz erhöht. Asche 0,3—0,4%. Neutralisationszahl der Fettsäuren 198—202, bis herab zu 187. Jodzahl der Fettsäuren 165—185,3. Refraktionszahl der Fettsäuren (40°) von 60,4 an aufwärts. Sauerstoffzahl in 23 Stunden 15,4—17,8.

Interessant ist ein Gutachten des Verbandes Deutscher Lackfabrikanten¹¹⁸). Ein „Prima garantiert reiner Leinölfirnis“ war laut Behauptung eines Abnehmers nach 48 Stunden noch nicht trocken und klebte noch. Das Materialprüfungsamt fand den Firnis rein und nach 48 Stunden „kaum noch klebend“. Der Verband erklärte, daß es zwar wünschenswert sei, daß ein Aufstrich schon nach 24 Stunden trocken sei, aber 48 Stunden sei auch noch angemessen. „Prima garantiert rein“ sei lediglich Sprachgebrauch, und der betreffende Firnis daher nicht zu beanstanden.

Ein Subkomitee der K. K. Technischen Versuchsanstalt in Wien¹¹⁹) definiert Firnisse als durch Autoxydation oder Polymerisation, zumeist unter Zusatz von Trockenstoffen (Sikkativen) mehr oder weniger verdickte trocknende Öle. Die Firnisse sollen geprüft werden auf Konsistenz bzw. Viscositätsgrad, Farbe, Trockenfähigkeit, Art und Gehalt an Trockenmitteln und auf Verfälschungen, besonders

¹¹⁰) Seifenfabrikant 34, 1115; Angew. Chem. 27, II, 734 [1914].
¹¹¹) Bericht der Kautschukzentralstelle, Angew. Chem. 27, III, 477 [1914].

¹¹²) Seifensiederzg. 41, 86.

¹¹³) D. R. P. 274 973; Angew. Chem. 27, II, 487 [1914].

¹¹⁴) Kunststoffe 4, 11; Angew. Chem. 27, II, 486 [1914].

¹¹⁵) Chem. Revue 21, 195; Angew. Chem. 27, II, 641 [1914].

¹¹⁶) Farbenzg. 19, 2381.

¹¹⁷) Farbenzg. 20, 163.

¹¹⁸) Farbenzg. 19, 2070.

¹¹⁹) Farbenzg. 20, 74.

Mineralöle, Harzöle, wenig oder nicht trocknende Öle. Bei der eingetrockneten Firnisschicht (Film) sind festzustellen: Elastizität, Wasserbeständigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen die atmosphärische Luft. (Diese Definition umfaßt somit auch die lithographischen Firnisse. Leider werden keine näheren Angaben darüber gemacht, wie die obengenannten Eigenschaften der Films festgestellt werden sollen, denn genaue Methoden existieren bekanntlich nicht. D. Ref.)

Niegemann und Kaysen¹²⁰) plädieren dafür, daß die Resinatfirnis, durch Auflösen von Resinatsikkativen in Leinöl und mehrstündigem Blasen hergestellt, als „gekochtes Leinöl“ bezeichnet werden dürfen. R. Mühl¹²¹) ist damit nicht einverstanden. Die geblasenen Firnisse sind den gekochten nicht gleichwertig. Er schlägt vor, zu unterscheiden: Firnisse, d. h. bloße Auflösungen von Trockenstoffen in trocknendem Öl (Temperatur unter 150°), gekochte Firnisse (Temperatur mindestens 200°), geblasene Firnisse, geblasene und gekochte Firnisse und schließlich sikkativiertes trocknendes Öl, mit höchstens 5% fertigen Sikkativen in der Kälte hergestellt. W. Fahrion¹²²) hält diese Vorschläge für eine gute Grundlage, meint aber, es sollte zuerst die Frage, ob unverändertes, oxydiertes oder polymerisiertes Leinöl im Gemisch mit Farbkörpern die besten und haltbarsten Anstriche liefert, gelöst werden und zwar durch jahrelang fortgesetzte, durchweg der Praxis entsprechende Versuche. M. Ragg¹²³) scheint diese Frage für gelöst zu halten, er beantwortet sie folgendermaßen: Für erste Anstriche auf Holz eignet sich rohes Öl am besten. Als zweiter Anstrich, sowie auf Eisen ist rohes Öl ganz ungeeignet, weil es keinen genügenden Schutz gegen Feuchtigkeit bietet, weil es die Pinselstriche zu stark zeigt, und weil es zu langsam trocknet. Standöle geben innen auf richtig vorbereiteter Fläche einen tadellosen Anstrich, auf Holz wären sie vollkommen unverwendbar und würden in kurzer Zeit abblättern. Geblasene Öle sind zur Herstellung von Anstrichfarben zumeist überhaupt ungeeignet. Bei Außenanstrichen gibt jene Farbe das beste Resultat, die mit einem, die erforderliche Menge Trockenstoff enthalten, bei ungefähr 150—200° hergestellten Firnis bereitet ist.

Im Jahre 1913 kam es häufig vor, daß Firnisse aus tadellosen Leinölen nach klebten. Die Schuld wurde allgemein dem fehlenden „Ablagern“ des Leinöls beigegeben. (Über chemische Vorgänge beim Lagern des Leinöls ist bis jetzt nichts bekannt, angesichts der großen Reaktionsfähigkeit der Linolensäure sind sie indessen keineswegs ausgeschlossen. D. Ref.). Zur Herstellung rasch klärender Firnisse nach alter Methode empfiehlt Ragg¹²⁴), die Metallocyde zunächst für sich mit Leinöl zu verkochen und diesen Extrakt dem auf 240° erhitzten Leinöl beizufügen. Wenn ein Leinöl bei 210—240° mit 5% Bleiglätte direkt versetzt wird, so bilden sich 10 und mehr Prozent Satz. Gegenüber einem Einwand von Ragg hält H. Wolff¹²⁵) aufrecht, daß die Firnisstrübung meist viel Oxyäuren enthalten, und daß daher die Luft eine Ursache der Trübungen sein kann. Es existieren aber noch viele andere Ursachen. P. Mühl¹²⁶) teilt die Ansicht Wolffs. Wahrscheinlich sind die Bleisalze der Oxysäuren in Leinöl und Terpentinöl schwerer löslich als die Bleisalze der Leinolsäure. Leitet man durch eine Lösung von Bleisikkativ in Terpentinöl Luft, so entsteht ein Niederschlag.

Die „vulkanisierten Firnisse“ sollen aus dem Handel wieder vollständig verschwunden sein¹²⁷). Man stellte sie her durch Auflösen von Schwefelblumen in heißem Leinölfirnis und glaubte, daß die beim Trocknen entstehenden Schwefelverbindungen die Metalle vor Oxydation schützen.

Toch¹²⁸) behauptet, daß ein Gemisch von 3 Teilen Menhadren und 1 Teil Leinöl, ohne jedes Sikkativ, zum Anstreichen von Dampfkesseln, Schornsteinen, Eisen-

¹²⁰) Farbenzg. 19, 1680; Angew. Chem. 27, II, 583 [1914].

¹²¹) Farbenzg. 19, 1740; Angew. Chem. 27, II, 583 [1914].

¹²²) Farbenzg. 19, 2238; Angew. Chem. 27, II, 641 [1914].

¹²³) Farbenzg. 20, 11.

¹²⁴) Farbenzg. 19, 762.

¹²⁵) Farbenzg. 19, 1466.

¹²⁶) Farbenzg. 19, 1571.

¹²⁷) Farbenzg. 19, 2354.

¹²⁸) Farbenzg. 20, 16.

bauten sehr geeignet sei, indem es Hitze und Feuchtigkeit besser widerstehe als ein reiner Leinölanstrich. M. Wasmann¹²⁹ will durch Behandeln von sulfonierteem Tran mit Kupferoxyd und Bleiglätte einen Firnisersatz herstellen.

Ein Artikel von O. Prager¹³⁰): Die Metallresinate und Metalloleate als Trockenstoffe bringt nichts wesentlich Neues. Malatesta und di Nola¹³¹ weisen Kobalt in Firnissen nach, indem sie die Lösung in Äther oder Petroläther mit einer essigsauren Lösung von Nitroso- β -naphthol schütteln, es entsteht eine rote Färbung oder ein roter Niederschlag. Reine 1,2-Diaminoanthrachinon-3-sulfosäure gibt eine tiefgrüne Lösung, konz. Rhodanammoniumlösung eine charakteristische Blaufärbung. Neben dem Kobalt läßt sich Mangagnan nachweisen durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd, wobei sich braunes Manganoxyd ausscheidet.

Ölfarben.

Als Handelsbrauch wurde vom Deutschen Schutzverein der Lack- und Farbenindustrie im Einverständnis mit dem Bleiweißkartell festgesetzt: Unter Öbleiweiß wird ein Bleiweiß verstanden, welches mit reinem Leinöl oder mit reinem Mohnöl angerieben ist. Eine Verwendung anderer Öle ist nicht statthaft. Hiermit ist G. Zerr¹³²) nicht einverstanden, ein Öbleiweiß z. B., bei welchem 25% des Leinöls durch Sojabohnenöl ersetzt sind, bietet den Vorteil, daß es beim Aufbewahren keine Haut zieht und nicht dick und zäh wird, sowie daß die Anstriche nicht nachgilben.

Die Ursachen des Vergilbens der Emaillefarben sind zwar nach einem Ugenannten¹³³) noch nicht völlig aufgeklärt, immerhin soll Kolophonium schädlich wirken und von den Sikkativen die Bleisikkative am gefährlichsten sein. Bei Kobaltsikkativen soll ein Vergilben überhaupt nicht, bei Mangansikkativen zuweilen eine Rosafärbung auftreten.

Nach A. M. Muckenfuß¹³⁴) hängen bei Farb- anstrichen Elastizität, Dichte, Undurchlässigkeit, Leitfähigkeit, Härte, Widerstandsfähigkeit unter sich zusammen, maßgebend für alle ist aber der Grad der Durchlässigkeit. Zur Bestimmung der letzteren hat Muckenfuß einen besonderen Apparat konstruiert; ferner prüft er die Wetterbeständigkeit in der Weise, daß er den Regen durch Begießen, den Sonnenschein durch Quecksilberdampflampen ersetzt.

Zum Reinigen und Erneuern von Ölgemälden empfiehlt die A.-G. für Anilinfarbenfabrikation¹³⁵) Benzylalkohol, Benzylbenzoat usw., welche die Schmutzschicht lösen, ohne die Farben anzugreifen.

Auf einen Artikel von O. Ward¹³⁶): Neuere Fortschritte auf dem Gebiete der Rostschutzmittel sei verwiesen.

Anläßlich der Besprechung eines Buches: Die Malerfarben, Mal- und Bindemittel und ihre Verwendung in der Maltechnik von Lincke und Adam bringt A. Eibner¹³⁷) eine interessante Übersicht über die Art und Weise, wie in den einzelnen Ländern der naturwissenschaftlich-maltechnische Unterricht erteilt wird.

Standöl, Dicköl.

W. Fahrion¹³⁸) weist darauf hin, daß die mit Standöl und Dicköl identischen Produkte, welche als Vehikel für die Druckfarben dienen, auch „lithographische Firnisse“ oder kurzweg „Firnisse“ heißen, und daß dies zu Kollisionen führt. Es schlägt deshalb folgende Definitionen vor: Trockenstoffe oder Sikkative sind Körper, welche die Trockenzeit der trocknenden Öle abkürzen. Anstrichfirnisse sind sikkativhaltige Leinöle, die in weniger als 24 Stunden trocknen. Lithogra-

phische Firnisse, Standöle, Dicköle sind durch Erhitzen unter Luftabschluß verdickte (polymerisierte) Leinöle.

Ein Ugenannter¹³⁹) betont, daß in den lithographischen Firnissen der Leinölschleim besonders ungünstig wirkt. Er beeinträchtigt die Trockenfähigkeit und die Zugkraft des Firnisses, so daß der Stein die Farbe schwer annimmt, und der Druck verschmiert und unsauber wird und abfärbt. Für Anstrichfirnisse ist das alles ohne Belang, aber für lithographische Firnisse muß das Leinöl unter allen Umständen entschleimt werden. Die Entschleimung macht manchmal insofern Schwierigkeiten, als manche Provenienzen und Jahrgänge der Leinsaat stark mit fremden Saaten durchsetzt sind, so daß die Raffination nicht so wirksam ist wie bei reiner Saat.

Ein anderer Ugenannter¹⁴⁰) empfiehlt zur Gewinnung von neutralem Standöl einen Zusatz von $1/8$ — $1/10$ % borosaurem Kalk oder gebrannter Magnesia vor dem Kochen, oder es soll nach dem Kochen rasch die Säurezahl bestimmt und die berechnete Menge Kalk oder Magnesia bei 50° eingerührt werden.

F. Gruner¹⁴¹) will mit Hilfe elektrischer Funken, speziell stiller Entladungen, Öle bleichen und entdicken. Das Verfahren soll eine Verbesserung des Uviolverfahrens sein.

E. F. Wagent¹⁴²) will aus Tranen durch partielle Spaltung, Abscheidung der festen und flüchtigen Fettsäuren, Dampfdestillation usw. dickölartige Produkte herstellen.

Nach H. Reisert¹⁴³) läßt sich das Gerinnen des Holzöls beim Erhitzen durch Zusatz von Halogenen oder halogenabgebenden Stoffen verhindern.

Lacke.

Nach C. P. van Hoeck¹⁴⁴) kommt „Lack“ von dem Sanskritwort lakscha, welches ein rotes Harz, also Drachenblut oder Schellack bedeutet. Unter Firnissen soll man früher direkt die Harze verstanden und daher die Lacke als flüssige Firnisse bezeichnet haben. Dann sei das Adjektiv verloren gegangen. Man sollte daher heute anstatt Kopallack richtig sein. (Derartige Ansichten werden kaum allgemeine Zustimmung finden. D. Ref.) Das schon früher erwähnte österreichische Subkombite¹¹⁹) definiert fette Lacke als Mischungen von Firnissen und Harzen, die eventuell durch Zusatz eines Verdünnungsmittels strichfähig gemacht sind. Spritlacke sind Auflösungen von Harzen, Celluloid u. dgl. in mehr oder weniger flüchtigen Lösungsmitteln. Maßgebend sollen folgende Eigenschaften der Lacke sein: Konsistenz, Färbung, Glanz, Härte, Zusammensetzung. Das projektierte Farbenbuch¹⁴⁵) sagt, daß zwar die Lacke nach ihren Gebrauchseigenschaften zu bezeichnen, daß aber bei Bestellung von „Bernsteinlacken“ oder „Kopallacken“ reine Bernstein- und Kopallacke zu liefern sind. Auf einen Artikel: Die Lackfabrikation während der Kriegszeit¹⁴⁶) sei verwiesen.

Über die Harze wurde im vergangenen Jahre nur wenig gearbeitet. A. Paul¹⁴⁷) glaubte gefunden zu haben, daß der Hauptbestandteil des Kolophoniums der Stärke nahestehe und unter der Einwirkung des Wassers weitgehend verändert werde. Nachdem er aber anstatt kalkhaltigen Wassers zu seinen Versuchen destilliertes verwendete, trat diese merkwürdige Veränderung nicht mehr ein. Wertvolle Beiträge zur Untersuchung von gebleichtem Schellack brachte H. Wolff¹⁴⁸). Charakteristisch ist ein Gehalt an Chlor.

¹²⁹) Farbenzg. 19, 2199.

¹³⁰) Farbenzg. 19, 1699.

¹³¹) D. R. P. 268 647; Angew. Chem. 27, II, 99 [1914].

¹³²) D. R. P. 272 391, 273 347, 276 430; Angew. Chem. 27, II, 308, 339, 583 [1914].

¹³³) Farbenzg. 20, 971; Angew. Chem. 27, II, 486 [1914].

¹³⁴) Farbenzg. 20, 314.

¹³⁵) Angew. Chem. 27, III, 126 [1914].

¹³⁶) Farbenzg. 20, 178.

¹³⁷) Chem. Revue 21, 5, 167; Angew. Chem. 27, II, 486, 505, 640 [1914].

¹³⁸) Chem. Revue 21, 4, 159; Farbenzg. 19, 2441; Angew. Chem. 27, II, 241, 486, 640 [1914].

Beim Lagern wird er manchmal in Alkohol unlöslich, die Ursache ist noch nicht erkannt. Derselbe¹⁴⁹⁾ machte Mitteilungen über das so außerordentlich schwierige Kapitel: Untersuchung von Harzgemischen. Er stellte zunächst allgemeine Gesichtspunkte auf, um dann spezielle Angaben über den Nachweis von Kolophonium im Kopal zu machen.

H. Kühl¹⁵⁰⁾ empfiehlt die in Spiritus löslichen Kunsthars für die Lackfabrikation (vgl. Lebach, 1912), es wurde ihm aber bedeutet, daß sie bis heute den Schellack nicht ersetzen können. Nach einem Verfahren der Badischen Anilin- und Soda-fabrik¹⁵¹⁾ liefern Benzylhaloide, z. B. Benzylchlorid, bei der Behandlung mit Metallen oder Metallchloriden, z. B. Eisenchlorid, feste, harzartige Produkte, welche in den Lacklösungsmittern löslich sind und beim Trocknen der Lösungen in Form eines festhaftenden, elastischen, gegen Säuren und Alkalien beständigen Häutchens hinterbleiben. R. Lender¹⁵²⁾ will die Cumaronharze, welche rissige Anstriche liefern, dadurch verbessern, daß er das polymerisierte Cumarin mit Schwefel oder Chlorschwefel behandelt.

Nach L. Rosenthal¹⁵³⁾ ist der birmansche Lack „Thitsi“ in Herkunft und Zusammensetzung dem japanischen Rhuslack sehr ähnlich.

Von den Lacklösungsmittern bietet das Terpentinöl immer noch das größte Interesse. Ein Komitee der American Society for Testing Materials stellt an reines Terpentinöl folgende Anforderungen¹⁵⁴⁾: D.^{15,5} 0,860—0,875, Brechungsindex (15,5°) 1,468—1,478, Kp. 150—160°, bei der Destillation sollen mindestens 90% unter 170° übergehen. Bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure soll höchstens 1% Rückstand bleiben, dessen Brechungsindex (15,5°) nicht unter 1,500 liegen darf. Zur Ausführung der Bestimmungen werden noch genaue Vorschriften gegeben. A. Heiduschka¹⁵⁵⁾ empfiehlt, an Stelle der Thermozahl die Bromerhitzungszahl (vgl. Heiduschka und Rheinberger, 1912) des Terpentinöls zu bestimmen. M. Toch¹⁵⁶⁾ fand, daß von einem Terpentinöl in dünner Schicht bei Zimmertemperatur nach 32 Stunden 90,4—95,7, auf dem Wasserbad nach 9 Stunden 85,7—98,7% verdunsteten. Wasserhaltiges Terpentinöl gibt beim Schütteln mit Benzol oder Benzol eine Trübung. Nach O. Aschau¹⁵⁶⁾ geben Kiehole die Fichtenspanreaktion auf Pyrrol, Terpentinöle nicht. Grimaldi und Prussia¹⁵⁷⁾ fanden, daß Terpentinöl mit Quecksilberacetat einen wasserlöslichen Körper liefert, und benutzen diesen Umstand zum Nachweis von Petroldestillaten. Wird Terpentinöl mit Bleispänen geschüttelt oder in Bleigefäßen aufbewahrt, so färbt es sich rötlich und gibt einen Niederschlag. M.¹⁵⁸⁾ meint, der Grund hierfür müsse eine Umlagerung von Peroxyden sein, da harzsaures Blei in Terpentinöl löslich ist. Auf einen ausführlichen Artikel: „Über das Terpentinöl und seine Ersatzstoffe von St. Lubowski¹⁵⁹⁾ sei verwiesen.

W. Storandt¹⁶⁰⁾ berichtet über den Aufschwung der Holzterpentinöldustrie in Amerika. Nach einem Ungegenannten¹⁶¹⁾ ist die Harzessenz (Pinolin) eine bewegliche, bräunliche, leichtflüchtige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, dessen Ursache noch nicht bekannt ist, der aber ihre Verwendung stark einschränkt. Die Zusammensetzung ist nicht einheitlich, die Hauptbestandteile sind Terpene vom Kp. 154—157° und 171—173° und Cymole. Als Ersatz für Harzöl soll neuerdings „Kunstharzstocköl“ verwendet werden¹⁶²⁾. Zu seiner Gewinnung wird vom Kolophonium das Pinolin (8—10%) abdestilliert und der Rückstand in 6 Teilen Mineralöl gelöst.

¹⁴⁹⁾ Farbenzg. 19, 1018.

¹⁵⁰⁾ Farbenzg. 20, 285.

¹⁵¹⁾ D. R. P. 280 377; Angew. Chem. 28, II, 46 [1915].

¹⁵²⁾ D. R. P. 277 605; Angew. Chem. 27, II, 583 [1914].

¹⁵³⁾ Farbenzg. 19, 1573; Angew. Chem. 27, II, 487 [1914].

¹⁵⁴⁾ Farbenzg. 20, 160.

¹⁵⁵⁾ J. Soc. Chem. Ind. 33, 576; Chem. Zentralbl. 1914, II, 776.

¹⁵⁶⁾ Chem.-Ztg. 38, 392.

¹⁵⁷⁾ Chem.-Ztg. 38, 331, 1001; Angew. Chem. 27, II, 638 [1914].

¹⁵⁸⁾ Farbenzg. 19, 1200.

¹⁵⁹⁾ Seifensiederzg. 41, 934; Angew. Chem. 27, II, 641 [1914].

¹⁶⁰⁾ Farbenzg. 19, 1964; Angew. Chem. 27, II, 642 [1914].

¹⁶¹⁾ Farbenzg. 19, 2305.

¹⁶²⁾ Seifensiederzg. 41, 90.

Angesichts der steigenden Verwendung von Benz in und Benzo l in der Lackindustrie ist eine neue Polizeiverordnung über den Verkehr mit Mineralölen in Ausarbeitung. Mischungen leichtentzündlicher Flüssigkeiten mit festen, löslichen Stoffen (Harz, Kautschuk usw.) sollen unter die schon bestehenden Verordnungen fallen, wenn sie mehr als 5% leichtentzündliche Mineralöle enthalten. Da man aber in derartigen fertigen Mischungen den Flammpunkt des ursprünglichen Mineralöls nicht mehr feststellen kann und da außerdem der Flammpunkt eines Benzins durch Zutritt einer geringen Menge Brennspiritus stark erniedrigt wird, so verlangen die Ältesten der Kaufmannschaft¹⁶³⁾, daß derartige Mischungen zu der Gefahrenklasse gehören sollen, der sie nach ihrem eigenen Entflammungspunkt zuzuweisen sind. H. Wolff¹⁶⁴⁾ teilt mit, wie die Destillation auszuführen ist, um das Lösungsmittel möglichst vollständig und unverändert aus dem Lack zu isolieren. Aber trotz aller Vorsicht wird der Flammpunkt in der Regel höher liegen als bei der Anwendung. Schon früher hatte M. L.¹⁶⁵⁾ darauf hingewiesen, daß das spezifische Gewicht und der Flammpunkt der als Terpentinölersatz angebotenen Benzine dauernd steigen, indem auch schwerere Öle mit überdestilliert werden. Dies bringt aber den Nachteil, daß die Lacke nicht mehr normal und klebfrei trocknen, weniger hart werden und mit der Zeit blau anlaufen. Andererseits behauptet ein Fachmann¹⁶⁶⁾, daß sogar Mineralöle vom spez. Gew. 0,885—0,900 neben trocknendem Öl für billige Lacke verwendet werden. Diese Lacke trocknen rasch und bleiben nicht etwa weich, sondern die Schichten werden sogar abnorm hart und spröde. Derartige Lacke seien daher wenig haltbar und minderwertig.

Schreckenberg¹⁶⁷⁾ kommt auf Grund praktischer Versuche zu dem Schlusse, daß Sangajol das Terpentinöl vollständig ersetzen kann. Besson und Jungkunz¹⁶⁸⁾ machten anlässlich der Untersuchung von Bodenwischen auch Versuche über die Wasserdampfdestillation des Sangajols. 91,7 bzw. 92,9% gingen über, das spezifische Gewicht des Destillats betrug 0,887 bzw. 0,889 gegenüber 0,905 bzw. 0,889 in den ursprünglichen Proben. Auf einen ausführlichen Artikel: „Über Benzin und dessen Prüfung von Ut¹⁶⁹⁾ sei verwiesen.“

Nachdem bei Ausbruch des Kriegs die Vorräte an Benzin und Benzol beschlagnahmt wurden, verwiesen Frank und Marckwald¹⁷⁰⁾ die Lackindustrie auf Xylool, Kp. 130—140°, Entflammungspunkt 21°, und Solventinaphtha, ebenfalls aus dem Steinkohlenteer, Kp. 140 bis 180°, D.¹⁵ ca. 0,860, Entflammungspunkt wie beim Terpentinöl. Ferner sind freigegeben die über 21° entflammenden Benzine, Kp. 130—210°, D.¹⁵ 0,750—0,790. Diese Mittel sollen als „Terpentinölersatz“ und „Lacklöser“ vollständig genügen, was wohl ein Teil der Lackfabrikanten bestreiten wird.

(Schluß folgt.)

Theorie und Praxis der Hornfärbung.

Von Prof. Dr. ERNST BEUTEL.

Aus dem Laboratorium der Chemisch-Technischen Abteilung des K. K. Lehrmittelbureaus für gewerbliche Unterrichtsanstalten in Wien.

Um eine Übersicht über das Gebiet der Hornfärbung zu gewinnen, ist es zweckmäßig, eine Einteilung in drei Teilgebiete: A. Hornbleicherei, B. Hornbeizerei und C. Hornfärberei vorzunehmen. Diese drei Teilgebiete sind folgendermaßen zu kennzeichnen:

A. Die Hornbleicherei: Durch diese gewinnt man einerseits aus dem „grünen“ Naturhorn das glashelle, harte und daher sehr polierfähige „feinste Horn“, andererseits aus dem undurchsichtigen schwarzen Büffelhorn die irreführend als „Antilopenhorn“ bezeichnete Ware, die durch

¹⁶³⁾ Farbenzg. 19, 1519.

¹⁶⁴⁾ Farbenzg. 19, 1850; Angew. Chem. 27, II, 583 [1914].

¹⁶⁵⁾ Farbenzg. 19, 760.

¹⁶⁶⁾ Farbe und Lack 1914, 289.

¹⁶⁷⁾ Angew. Chem. 27, I, 430 [1914].

¹⁶⁸⁾ Chem.-Ztg. 38, 1175.

¹⁶⁹⁾ Farbe und Lack, S. 279.

¹⁷⁰⁾ Farbenzg. 19, 2651; Angew. Chem. 27, II, 732 [1914].

3. Da die Farbempfindungen sich als eine dreifache Mannigfaltigkeit erwiesen haben, indem an jeder objektiv vorgelegten Farbe drei Bestimmungsstücke, nämlich die Helligkeit, der Farbton und die Reinheit unterschieden werden können, so ist diese dreifache Mannigfaltigkeit auch der Ordnung und Bezeichnung der Farben des Atlas zugrunde zu legen. Umgekehrt wird durch Angabe dieser drei Elemente jede darstellbare Farbe eindeutig und erschöpfend definiert.

4. **H e l l i g k e i t.** Jede Farbe, ob grau oder bunt, hat eine bestimmte Helligkeit, welche sich eindimensional zwischen dem weißesten Weiß und dem dunkelsten Schwarz an der entsprechenden Stelle einreihen läßt. Als Norm der Helligkeitsreihe soll eine zwischen Weiß und Schwarz abgestufte Reihe grauer Farben dienen, deren Farbton mit dem eines beschatteten reinen Weiß übereinstimmt. Die Abstufung der Helligkeiten erfolgt gemäß dem Fechnerischen Gesetz durch eine geometrische Reihe dergestalt, daß jede dunklere Stufe in einem bestimmten unveränderlichen Verhältnis weniger Licht zurücksendet als die vorangegangene hellere. Da auch die dunkelsten schwarzen Pigmente stets noch meßbare Mengen Licht zurücksenden, so ist für die Herstellung der Reihe festzustellen, durch welchen Bruchteil des vom hellsten Weiß zurückgeworfenen Lichtes die letzte Stufe des Schwarz bestimmt werden soll.

B e m e r k u n g : Die hier umschriebene Aufgabe habe ich inzwischen durchgehend bearbeitet. Es hat sich herausgestellt, daß die dunkelsten schwarzen Pigmente in Gestalt eines matten Auftrages noch $\frac{1}{50}$ der Lichtmenge zurückwerfen, die das weißeste der herstellbaren Pigmente, Farytweiß, remittiert. Es erwies sich ferner, daß zwischen diesem Schwarz und Weiß 24 Stufen eine Reihe geben, deren einzelne Glieder noch leicht unmittelbar voneinander unterschieden werden können, während sie andererseits nahe genug stehen, um ohne Unterteilung für die weiteren, unten angegebenen Zwecke zu genügen. Unter diesen Voraussetzungen ist die Zusammensetzung und Herstellungsweise der fraglichen Stufen genau ermittelt worden, so daß unter Benutzung eines von mir konstruierten Apparates die Helligkeitsreihe überall hergestellt, geprüft und unabhängig von individuellen und lokalen Einflüssen konstant erhalten werden kann.

5. **D e r F a r b t o n.** Diese zweite Veränderliche des Gesamtgebietes der Farben bestimmt den Ort im Farbkreise. Die Farbtöne bilden eine in sich zurücklaufende stetige eindimensionale Mannigfaltigkeit ohne Anfang und Ende, in welcher es zu jedem Gliede ein polar angeordnetes oder komplementäres gibt; beide ergänzen sich in additiver Mischung zu Weiß bzw. neutralem Grau. Physikalisch wird der größte Teil dieses Gebietes durch die Farbfolge im Spektrum dargestellt, doch fehlen in diesem die purpurvioletten und violetroten Farbtöne. Erst durch diese geht die Mannigfaltigkeit der empfundenen Farbtöne in eine in sich geschlossene Reihe oder einen Kreis über.

Für die Zwecke des Farbatlas ist die gebräuchliche Einteilung des Farbkreises in sechs Stufen Rot, Orange, Gelb, Grün, Blau und Violett viel zu grob, da man tatsächlich in Beziehung auf den Farbton hundert bis zweihundert Stufen unterscheiden kann. Bei der ersten Herstellung des Farbatlas wird man sich voraussichtlich mit 24 Stufen begnügen können. Und es läßt sich abschließen, daß auch künftig für praktische Zwecke eine feinere Abstufung als die Verdopplung dieser Anzahl nicht erforderlich sein wird. Die Definition und Herstellung der einzelnen Stufen der Farbtonreihe ist grundsätzlich durch die Herstellung von Dreierkombinationen, welche miteinander farblose Gemische geben, möglich. Die wissenschaftlich-technische Herstellung einer solchen Reihe aus Pigmenten oder Aufstrichen stellt die nächste hier zu bearbeitende Aufgabe dar.

6. **D i e R e i n h e i t.** Unter einer reinen Farbe versteht man eine solche, welche nur ihren besonderen Farbton zum Ausdruck bringt und keinerlei farblose Beimischung, sei es von Schwarz, Grau oder Weiß hat. Den höchsten Grad der Farbreinheit weisen homogene Spektralfarben von mittlerer Helligkeit auf. Pigmentfarben und Farbanstriche aller Art ergeben dagegen nur unreine oder gebrochene Farbtöne von sehr verschiedenem Reinheitsgrad. Der Reinheitsgrad einer gegebenen Farbe ist durch den Anteil des reinen Farb-

tons darin bestimmt. Der andere Anteil kann sowohl durch Schwarz wie durch Weiß, wie endlich durch jedes beliebige Grau, das den gleichen Gesamtbetrag des farblosen Zusatzes ergibt, gebildet werden. Die so entstehenden verschiedenen Farben von gleichem Farbton und gleichem Reinheitsgrade sind alle durch ihre Helligkeit verschieden, so daß jede von ihnen durch diese eindeutig definiert ist. Die exakte Bestimmung der Reinheit ist eine Aufgabe, die noch fast vollständig der wissenschaftlichen Bearbeitung harrt. Soweit es sich bisher übersehen läßt, wird man hier etwa mit zehn oder zwölf Stufen auskommen können.

7. **G e s a m t z a h l d e r F a r b e n.** Aus 25 Helligkeitsstufen, 24 Farbtonstufen und 10 Reinheitsstufen würden sich, falls diese drei Veränderlichen unbeschränkt kombinierbar wären, insgesamt 6000 verschiedene Farben ergeben, welche für die Zwecke des Atlas hergestellt werden müßten. Durch den Umstand aber, daß Helligkeit, Farbton und Reinheit nicht unbeschränkt kombinierbar sind, sowie durch den weiteren Umstand, daß die Unterscheidbarkeit der Stufen bei abnehmender Reinheit gleichfalls abnimmt, reduziert sich die Anzahl der für den Atlas erforderlichen Farben auf ungefähr die Hälfte, also etwa 3000.

8. **B e z e i c h n u n g d e r e i n z e l n e n F a r b e n.** Es wird vorgeschlagen, sowohl Helligkeit, wie Farbton wie Reinheit je durch einen Buchstaben zu bezeichnen, da deren Anzahl 25 der Zahl der praktisch erforderlichen Stufen bei jeder der drei Veränderlichen annähernd oder reichlich entspricht. Dadurch, daß man die Reihenfolge, nach welcher die drei Veränderlichen bezeichnet werden, ein für allemal festsetzt, und zwar in der Weise, wie dies hier bereits gehandhabt worden ist, nämlich 1. Helligkeit, 2. Farbton, 3. Reinheit (Merkwort: HeFaR), fällt die Notwendigkeit eines weiteren Zeichens dafür, welche von den drei Veränderlichen gemeint ist, fort. Auf solche Weise kann jede Farbe des Gesamtatlas durch eine Gruppe von drei Buchstaben bezeichnet werden. Eine kürzere und einfachere Form ist nicht denkbar. Auch können solche Zeichen schriftlich durch Schreibmaschine, Buchdruck usw. überall hergestellt, wie auch telegraphisch und telephonisch übermittelt werden, was dieses System gleichfalls für die allgemeine Annahme geeignet macht.

[A. 29.]

Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1914.

Von Dr. W. FAHRION.

(Schluß von S. 170.)

Nach der Chem. Fabrik Buckau in Mannheim-Rheinau¹⁷¹⁾ sind Alkylkoholensäureäther gute Lösungsmittel für Nitrocellulose und Harze; die Badische Anilin- und Soda-fabrik¹⁷²⁾ empfiehlt speziell für den ersten Zweck Cyclohexanon im Gemisch mit Benzin oder Benzol (vgl. 1913).

O. Prager¹⁷³⁾ bespricht die Wasserlacke, insbesondere die Lederaffäturen, E. Stock¹⁷⁴⁾ sehr ausführlich die Spirituslack-Fabrikation. Die Niederschläge, welche Spirituslacke aus reinem Kolinphonium beim Stehen geben, kann man nach M. H.¹⁷⁵⁾ vermeiden durch einen gewissen Zusatz von Manilakopal oder von Terpentinöl, Benzin oder Benzol zum Lösungsmittel. Eine Vorschrift zur Herstellung eines Kopallacks für Druckfarben¹⁷⁶⁾ dürfte kaum ein gutes Produkt liefern, da der Kopal direkt, ohne Abschmelzen, im Leinölfirnis gelöst werden soll. C. Lüdecke¹⁷⁷⁾ gibt Vorschriften zur Herstellung der Emaillelacke, F. Zimmer¹⁷⁸⁾ zur Untersuchung der Zapponlacke. Besonders wichtig ist, ob sie beim Aufgießen auf Glas oder Blech und beim nachherigen Trocknen vorübergehende oder dauernde Trübungen geben.

¹⁷¹⁾ D. R. P. 280 376; Angew. Chem. 28, II, 46 [1915].

¹⁷²⁾ D. R. P.-Anm. B. 68790, Kl. 22h; Angew. Chem. 27, II, 100 [1914].

¹⁷³⁾ Seifensiederzg. 41, 706.

¹⁷⁴⁾ Seifensiederzg. 41, 318.

¹⁷⁵⁾ Farbenzg. 19, 1590.

¹⁷⁶⁾ Papierzg. 39, 2285; Angew. Chem. 27, II, 732 [1914].

¹⁷⁷⁾ Seifensiederzg. 41, 354.

¹⁷⁸⁾ Kunststoffe 3, 323 [1913]; Angew. Chem. 27, II, 191 [1914].

Bekanntlich wirkt längeres Lagern günstig auf die Öl-lacke; die Ursache soll eine geringe Verdickung des Terpentinöls und des fetten Öls infolge Einwirkung des Trockenmittels und der Luft sein. Durch abwechselndes Erhitzen und Ab-kühlen soll ein künstliches „Altern“ der Lacke möglich sein¹⁷⁹). Über das Eindicken der Kopal- und Harzspritlacke äußert sich M. h.¹⁸⁰). Um es zu verhindern, dürfen nur säurebeständige Farbstoffe verwendet werden. Ausgeschlossen sind Zinkweiß, Bleiweiß, mit Mennige gefärbte rote Farbstoffe; auch Lithopone muß fast vollständig vom Zink befreit werden. Die sogenannten „Lackester“ aus Kologophon sind vermutlich keine richtigen Ester, ein Weg zur Neutralisation der Kopalsäuren ist bis jetzt nicht gefunden. Das Kleben der Lacke kann verschiedene Ursachen haben¹⁸¹). Der Untergrund kann nicht genügend trocken oder er kann zu fett sein. Ersteres tritt häufig auf, wenn die Grundierungsanstriche zu rasch aufeinander gefolgt sind, letzteres ist eine Folge der sogenannten „Küchenschwaden“. Auch schlechte Terpentinölersatzmittel und zuviel Verdunstungsrückstand können das Kleben veranlassen.

Trockenprozeß.

R e d m a n n, W e i t h und B r o c k¹⁸²) haben in einem besonderen Apparat mit Luftdurchleitung vergleichende Trockenversuche mit Leinöl, Holzöl, Sojabohnenöl und Tranen ausgeführt. Die Versuchsbedingungen können aber nicht ganz einwandfrei gewesen sein, denn das Leinöl brauchte, genau wie das Bohnenöl, 20 Tage zum Trocknen. Der letztere Film war weniger zäh. Sehr fest war der Holzölfilm, aber matt. Die Trane zeigen die höchsten Gewichtszunahmen, lieferten aber überhaupt keinen festen Film.

Nach Versuchen von N. F r i e n d¹⁸³) ist beim Trockenprozeß des Leinöls der Augenblick der höchsten Gewichtszunahme nicht identisch mit demjenigen der maximalen Sauerstoffaufnahme; auch zwischen der Sauerstoffzahl und der Jodzahl besteht kein direkter Zusammenhang. Bei höherer Temperatur gebildetes Linoxyd lässt viel weniger Feuchtigkeit durch als bei gewöhnlicher Temperatur entstandenes. Der Einfluß des Lichtes ist bei weißen Farben größer als bei Rot und Schwarz, deshalb trocknen Bleiweißanstriche so rasch.

H. A. G a r d n e r¹⁸⁴) findet als sekundäre Produkte beim Trockenprozeß des Leinöls Kohlensäure, geringe Mengen von Kohlenoxyd, Ameisensäure und aldehydartige Körper, die beiden letzteren wirken wahrscheinlich baktericid. Durch die Farbkörper wird die Art und Menge der flüchtigen Substanzen beeinflußt. M. R a g g¹⁸⁵) bezweifelt die Bildung von Kohlenoxyd; es kann aus Ameisensäure und Schwefelsäure entstanden sein.

Fettreduktion.

Die Hydrierung der Fette findet andauernd reges Interesse, wenn auch naturgemäß der Krieg die Diskussion eingedämmt hat. Vorträge über die Fetthärtung wurden gehalten von E. E r d m a n n¹⁸⁶) im Bezirksverein Sachsen und Anhalt, von C. P a a l¹⁸⁶) im Bezirksverein Sachsen-Thüringen, von A. B e r g i u s¹⁸⁷) auf der Hauptversammlung unseres Vereins in Bonn, von H ä p k e¹⁸⁸) im Naturwissenschaftlichen Verein zu Bremen und von E. B o n t o u x¹⁸⁹) auf dem Kongreß der Union Nationale des Associations des anciens élèves des Ecoles de Chimie. Ein zusammenfassender Artikel über die Härtung der Fette erschien auch von W. F a b r i o n¹⁹⁰).

Das Wesentliche bei der Fetthärtung ist und bleibt natürlich der Katalysator. Der Streit darüber, ob das

N i c k e l o x y d ein selbständiger Katalysator ist oder durch den Wasserstoff zu Nickelmetall reduziert wird, setzte sich zwischen E. E r d m a n n¹⁹¹) und den Ölwerken G e r m a n i a¹⁹²) fort und nahm zum Schluß sehr scharfe Formen an. Letztere bestreiten auch, daß der Nickelkatalysator gegen Luft und gegen Katalysatorgifte besonders empfindlich sei: weder der Katalysator, noch der Wasserstoff, noch das Öl brauchen besonders rein zu sein. Schließlich konnte aber E r d m a n n mitteilen, daß das Nickeloxypatent unterm 23. Mai 1914 erteilt und ein Antrag der Naamlooze Venootschap „Anton Jurgens“ Vereen. F a b r. auf Erlaß einer einstweiligen Verfügung, die Ölhärtung gemäß Patentanmeldung B 62366 zu verbieten, abgewiesen worden sei.

„Die experimentellen Resultate von E r d m a n n und B e d f o r d (1913) fanden M e i g e n und B a r t e l s¹⁹³) nicht bestätigt. Ein Nickelsuboxyd als Reduktionsprodukt des Nickeloxys konnten sie nicht finden, dagegen regelmäßig metallisches Nickel, das sie sowohl durch seine elektrische Leitfähigkeit, als auch durch die Bildung von Nickelcarbonyl nachweisen konnten. Metallisches Nickel wirkt schon bei 180, Nickeloxyd erst bei 250°. B e r g i u s¹⁸⁷) hält zwar die Befunde von M e i g e n und B a r t e l s für richtig, aber die Frage trotzdem noch nicht für endgültig entschieden, weil z. B. Nickelcarbonyl auch aus dem Suboxyd entstehen kann. S a b a t i e r und E s p i l¹⁹⁴) nehmen zwar bei der Reduktion des Nickeloxys die intermediaire Bildung eines Nickelsuboxyds von der wahrscheinlichen Formel Ni_4O an, aber daneben fanden sie bei allen Temperaturen auch metallisches Nickel. Auch I p a t i e w¹⁹⁵), der sich bekanntlich mit der katalytischen Hydrierung mittels der Metalloxyde eingehend beschäftigt hat, gibt bei der Hydrierung der Fette dem metallischen Nickel den Vorzug: es wirke schon bei 150°, Nickeloxyd erst bei 230°. Die Fetthärtung mit Hilfe von besonders reduziertem Nickel lasse sich auch unter gewöhnlichem Druck und auch fabrikmäßig ausführen. Eine Behauptung von F. L e h m a n n¹⁹⁶), daß Osmiumsäure die Reduktion der Fette katalytisch beschleunige, weisen N o r m a n n und S c h i c k¹⁹⁷) zurück; sogar durch die Fette allein wird das Osmiumdioxys schon zu Osmiummetall reduziert. Eine Fettreduktion mit einem Katalysator, der kein freies Metall enthält, sei bis jetzt nicht nachgewiesen. Demgegenüber ist eine Patentanmeldung M 51830 der Firma C. u n d G. M ü l l e r A.-G. N e u k ö l l n¹⁹⁸) von Interesse, welche die Verwendung von borsaurem Nickel als Katalysator vorsieht. Die Ölhärtung soll mit seiner Hilfe unter gewöhnlichem Druck schon bei 160—175° gelingen. (Die Idee stammt aus der Sikkativindustrie. Bei der Oxydation der Öle bzw. beim Trockenprozeß dienen bekanntlich vorwiegend Blei und Mangan als Katalysatoren, und borsaures Mangan wird noch heute in beträchtlicher Menge verwendet. D. Ref.) Nach eingehenderen Mitteilungen von H. S c h ö n f e l d¹⁹⁹) ist die Formel des betreffenden Nickelsalzes $NiB_2O_4 \cdot 6 H_2O$; im Wasserstoffstrom auf 300° erhitzt, gibt es 5 Moleküle Wasser ab, wird aber nicht reduziert. Bei der Fetthärtung wird ein Teil der Borsäure abgeschieden, und der Katalysator wird allmählich weniger wirksam.

Nach einer anderen Patentanmeldung H. 56 171 von H. und O. H a u s a m a n n²⁰⁰) sollen nicht nur die Nickelsalze, sondern ganz allgemein die S c h w e r m e t a l l s a l z e h o c h m o l e k u l a r e r F e t t s ä u r e n, welche in den Ölen löslich sind, als Katalysatoren bei der Ölhärtung dienen. (Auch hier stammt das Prinzip aus der Sikkativindustrie: leinölsaurer und abietinsaurer Blei und Mangan werden in großen Mengen zur katalytischen Beschleunigung des Trockenprozesses verwendet. D. Ref.) K. W i m m e r²⁰¹)

¹⁷⁹⁾ Farbenzg. **19**, 1190.

¹⁸⁰⁾ Farbenzg. **19**, 1422.

¹⁸¹⁾ Farbenzg. **19**, 1570.

¹⁸²⁾ J. Ind. Eng. Chem. **5**, 630; Angew. Chem. **27**, II, 192.

¹⁸³⁾ Ref. Farbenzg. **20**, 11.

¹⁸⁴⁾ J. Ind. Eng. Chem. 1914; Chem. Revue **21**, 175.

¹⁸⁵⁾ Farbenzg. **20**, 10.

¹⁸⁶⁾ Angew. Chem. **27**, III, 24 [1914].

¹⁸⁷⁾ Angew. Chem. **27**, I, 322, 513, 523 [1914].

¹⁸⁸⁾ Chem.-Ztg. **38**, 392.

¹⁸⁹⁾ Seifensiederzg. **41**, 959.

¹⁹⁰⁾ Chem. Industr. **37**, 661.

¹⁹¹⁾ Seifensiederzg. **41**, 32, 740.

¹⁹²⁾ Seifensiederzg. **41**, 207, 645.

¹⁹³⁾ J. prakt. Chem. **89**, 290; Angew. Chem. **27**, II, 386 [1914].

¹⁹⁴⁾ Compt. rend. **159**, 137; Chem. Zentralbl. 1914, II, 693.

¹⁹⁵⁾ Chem.-Ztg. **38**, 374; Chem. Zentralbl. 1914, II, 92.

¹⁹⁶⁾ Ar. d. Pharmacie **251**, 152 [1913].

¹⁹⁷⁾ Ar. d. Pharmacie **252**, 208; Angew. Chem. **27**, II, 644 [1914].

¹⁹⁸⁾ Angew. Chem. **27**, II, 449 [1914].

¹⁹⁹⁾ Seifensiederzg. **41**, 945; Angew. Chem. **27**, II, 601 [1914].

²⁰⁰⁾ Angew. Chem. **27**, II, 63 [1914].

²⁰¹⁾ D. R. P. 271 985; Angew. Chem. **27**, II, 278 [1914].

verhindert bei der Fetthärtung eine Fettspaltung durch Zusatz von wasserbindenden Mitteln, wie gegläutetes Natrium-sulfat usw. Die Naamlooze Venootschap „Anton Jurgens Vereenigte Fabrieken“ in Oss erhielt ein Patent²⁰²⁾ auf die Verwendung des Palladiumkatalysators in metallisch zusammenhängender Form, z. B. als Schnitzel oder als Überzug auf Körpern aus anderen Stoffen. R. Lessing²⁰³⁾ wünscht ein Patent auf die Verwendung von Nickelcarbonyl im status nascens. (Auf die Verwendung von gasförmigem Nickelcarbonyl hat bereits A. A. Shukoff das D. R. P. 241 823. D. Ref.) Nach C. Frenius²⁰⁴⁾ soll die Hydrierung der Öle rascher und vollständiger werden, wenn man sie vorher mit reinem Kohlepulver vermischt. Die Badische Anilin- und Soda-fabrik²⁰⁵⁾ erstrebt eine Erleichterung und Beschleunigung der Fetthärtung dadurch, daß dem Katalysator, welcher nicht der Platingruppe angehört, Sauerstoffverbindungen der Erdmetalle, z. B. Tonerde, oder Fluor, Tellur, Antimon bzw. Verbindungen derselben zugesetzt werden. G. Schicht A.-G. in Aussig erhielt ein österreichisches Patent²⁰⁶⁾ auf ein Härtungsverfahren ähnlich demjenigen von Willbuschewitsch. Die Ölwerke Germania²⁰⁷⁾ bestreiten eine Angabe von Bontoux¹⁸⁹⁾, laut welcher das Normannsche Patent in England vernichtet worden sei. Es wurde nur wegen eines Mangels in der Beschreibung vorübergehend suspendiert.

Aus dem Vortrag von Bontoux¹⁸⁹⁾ sind noch folgende Angaben von allgemeinem Interesse. Die Patente von Willbuschewitsch (1912) wurden von der Firma Lever brothers - Port Sunlight erworben, eine Schweizer, eine holländische und zwei russische Fabriken arbeiten nach ihnen. Lever brothers selbst arbeiten seit 2 Jahren nach einem Patent von Testrup. Amerikanische Firmen arbeiten nach Patenten von Kayser und Ellis. Der Wasserstoff wird zumeist aus Wassergas gewonnen, ein bekanntes Verfahren ist dasjenige von Frank-Caro bzw. der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-A.-G. [Bamag]. Dieses Verfahren wird neuerdings kombiniert mit dem Verflüssigungsverfahren von Linde. Eine derartige Anlage kostet mindestens 160 000 M, 1 cbm Wasserstoff kommt auf 8—12 Pf. Weniger als 50 Tonnen Öl pro Tag zu härteten, ist nicht rentabel, die Gesamtanlage erfordert mindestens 300 000 M, die Hydrierungskosten betragen M 3,50—6,50 per 100 kg. Nach Bergius¹⁸⁷⁾ erfordert die Fetthärtung 1/2—2% des Öles an Wasserstoff. 1 kg Wasserstoff kostet einschließlich Verzinsung und Amortisation M 1,60—1,70. Die Auslagen für den Katalysator sind ungefähr ebensohoch wie diejenigen für den Wasserstoff. Es ist aber (nach Versuchen von Kalnin) möglich, die ungesättigten Fettsäuren auch ohne Katalysator zu hydrieren. Ölsäure, mit Natronlauge unter etwa 30 Atmosphären Wasserstoffdruck auf 300° erhitzt, geht glatt in stearinsaures Natron über. So kann der Härtungsprozeß mit dem Verseifungsprozeß kombiniert werden. (Auf Grund von Ipatiews Arbeiten könnte man fragen, ob bei einem derartigen Verfahren nicht das Metall der Druckgefäße katalytisch mitwirkt. Eine weitere Frage wäre, ob unter den genannten Verhältnissen das wertvolle Glycerin nicht notleidet. D. Ref.) K. Müller²⁰⁸⁾ gibt die Hydrierungskosten mit M 10 pro 100 kg Öl an. Infolge der gesteigerten Nachfrage ist der Preis der hellen Walöle von M 34—35 auf M 48—49 gestiegen (Anfang 1914). Nach J. Sebelien²⁰⁹⁾ waren in der norwegischen Walindustrie angelegt 1906 3,8, 1913 dagegen 40 Millionen Kronen. Der Gesamtwert des 1913er Fangs betrug 35 Millionen Kr. Die Ölwerke Germania²¹⁰⁾ bestreiten die Behauptung, daß ihr Gewinn nach England fließe, alle eigentlichen Gewinnaktien seien in hol-

ländischen und deutschen Händen. Nach einer Angabe von E. W. Thomsen²¹¹⁾ soll die Gesamtproduktion der europäischen Härtungsanlagen im Jahre 1914 1 375 000 barrel (zu 400 amerikanischen Pfund) betragen. (Eine derartige Zahl richtig zu schätzen, dürfte zurzeit noch recht schwierig sein, und daß sie durch den Krieg stark beeinflußt wird, liegt auf der Hand. D. Ref.) In einer Zusammenstellung durch die Seifensieder-Zeitung²¹²⁾ werden 24 Firmen genannt, welche bis heute Fetthärtungsanlagen errichtet haben, darunter 6 in Amerika. Von den 18 europäischen sind verschiedene noch nicht in Betrieb, es kommen auf: Deutschland 6, Österreich 2, Schweiz 1, England 3, Holland 2, Norwegen 2, Rußland 2.

C. Ellis²¹³⁾ hat alles zusammengestellt, was bis jetzt über die Kennzahlen gehärteter Öle veröffentlicht wurde und auch die Resultate eigener Untersuchungen beigesteuert. Weitere Beiträge zu diesem Kapitel haben E. Mellana²¹⁴⁾ und A. E. Sandelin²¹⁵⁾ geliefert. Aus den Befunden der letzteren ist erwähnenswert, daß die Verseifungszahl eines Waltrans durch die Härtung von 192,2 auf 183,7, die Reaktionszahl (40°) von 64,1 auf 48,9 sank. Über eine Gesetzmäßigkeit beim Sinken des Reaktionsindex vgl. J. Lund²⁰ unter: Physikalische Kennzahlen. Über die Veränderungen, welche die unverseifbaren Bestandteile der Öle bei der Härtung erleiden, liegt eine wertvolle Arbeit von Marcusson und Meyerheim²¹⁶⁾ vor. Das Phytosterin ist beständiger als das Cholesterin, bei 200° wird ersteres kaum angegriffen, letzteres verharzt zu 75% und verschwindet bei 250° vollständig. Daher enthalten Talgol und Talgol Extra, welche nach dem Normannschen Verfahren bei hoher Temperatur gewonnen werden, kein Cholesterin mehr, wohl aber die von Bömer (1912) untersuchten Produkte, nach der Methode Willbuschewitsch bei niedrigerer Temperatur erzeugt, noch Phytosterin. Demgemäß nimmt auch der Gesamtgehalt an Sterinen bei der Härtung sukzessive ab: Waltran 0,13, Talgol 0,10, Talgol Extra 0,07, Candelite 0,05, Candelite Extra 0,02%. Aus dem sterinfreien Unverseifbaren des Talgols ließ sich Octadecylalkohol, $C_{18}H_{36}O$, F. 59,3—59,8° isolieren, aus demjenigen von gehärtetem Leinöl ein Alkohol vom F. 75°, wahrscheinlich Hydrophytosterin, und ein Kohlenwasserstoff vom F. 102—105°, der auch direkt aus Phytosterin erhältlich ist. Die aus den Digitoniden wieder abgeschiedenen Sterine zeigen bei den gehärteten Ölen starke Veränderungen in der Konsistenz und in der Drehung.

Nach R. H. Kerr²¹⁶⁾ tritt beim qualitativen Nachweis des Nickels mittels Dimethylglyoxims bei gehärtetem Baumwollsamenöl manchmal eine Rotfärbung auf, ohne daß Nickel zugegen wäre. Sie röhrt von einer im Öl enthaltenen Base her und kann dadurch vermieden werden, daß die salzaure Lösung nach Zusatz von etwas Salpetersäure eingedampft wird. Attack²¹⁷⁾ empfiehlt an Stelle von Dimethylglyoxim α -Benzildioxim. Über die quantitative Nickelbestimmung mittels Dimethylglyoxims hat O. Brunk²¹⁸⁾ ausführliche Mitteilungen gemacht.

Die hauptsächlichste Verwendung der gehärteten Öle ist immer noch diejenige zu Seifen, nach Bergius¹⁸⁷⁾ decken die Ölwerke Germania heute 10% des Fettbedarfs der deutschen Seifenindustrie. Die Klagen über mangelnde Schaumkraft der Talgoseifen scheinen allmählich nachzulassen, ein Fachmann²¹⁹⁾ weist darauf hin, daß manchmal auch ein fehlerhaftes Ausschleifen und ein dadurch bedingter Kochsalzgehalt die Ursache des Fehlers waren.

Was die Verwendung der gehärteten Öle in der Stearinfabrikation betrifft, so meint O. Jaeger²²⁰⁾, daß einer solchen nichts im Wege stehe, daß aber die Produkte zu teuer seien, weil man ohne Destillation und Pres-

²⁰²⁾ D. R. P. 272 340; Angew. Chem. **27**, II, 278 [1914].

²⁰³⁾ D. R. P.-Anm. L. 40 081; Seifensiederzg. **41**, 865.

²⁰⁴⁾ D. R. P.-Anm. F. 37 341; Seifensiederzg. **41**, 1282.

²⁰⁵⁾ D. R. P.-Anm. B. 72 905, 75 111; Seifensiederzg. **41**, 1133, 1195.

²⁰⁶⁾ Österr. Pat. 66 490 vom 15./8. 1913; Seifensiederzg. **41**, 1189.

²⁰⁷⁾ Seifensiederzg. **41**, 1260.

²⁰⁸⁾ Seifensiederzg. **41**, 699.

²⁰⁹⁾ Chem.-Ztg. **38**, 1143.

²¹⁰⁾ Seifensiederzg. **41**, 1073.

²¹¹⁾ Seifensiederzg. **41**, 989.

²¹²⁾ Seifensiederzg. **41**, 349.

²¹³⁾ Seifensiederzg. **41**, 262; Angew. Chem. **27**, II, 519 [1914].

²¹⁴⁾ Ann. Chim. anal. appl. **1**, 381; Seifensiederzg. **41**, 930.

²¹⁵⁾ Chem.-Ztg. **38**, 321.

²¹⁶⁾ J. Ind. Eng. Chem. **6**, 207; Chem.-Ztg. Rep. **38**, 519.

²¹⁷⁾ Chem.-Ztg. **37**, 773 [1913].

²¹⁸⁾ Angew. Chem. **27**, I, 315 [1914].

²¹⁹⁾ Seifensiederzg. **41**, 705.

²²⁰⁾ Angew. Chem. **27**, I, 345 [1914].

sung nicht auskomme. H. Dubovitz²²¹⁾ erhielt aus schwach hydrierten Tranen ein Stearin mit niedrigem Titer, niedrigere Jodzahl und hoher Verseifungszahl, er bleibt daher dabei (1913), daß die Trane ungesättigte Fettsäuren mit sehr niedrigem Molekulargewicht enthalten müssen.

Offerdahl²²²⁾ ist der Ansicht, daß das Vorurteil gegen Margarine aus gehärtetem Waltran unberechtigt sei. Letzterer enthalte nie mehr als 4 mg Nickel pro Kilogramm, in Nickelgeschirren gekochte Speisen enthalten viel mehr. Derselben Ansicht ist H. Keutgen²²³⁾. In England werde bereits Margarine lediglich aus Waltran hergestellt, und die deutschen Margarinefabrikanten wollen sich durch das beabsichtigte Verbot nur eine Konkurrenz vom Halse halten. Tatsächlich regte die Düsseldorfer Margarine-Halbmonatsschrift²²⁴⁾ ein gesetzliches Verbot des Waltranzuspeisezwecken an, da genügend einwandfreie Rohmaterialien vorhanden seien. Dazu äußerte die Vereinigung Deutscher Margarinefabrikanten²²⁵⁾, unter Hinweis auf die Nahrungsmittelgesetze und die von Bömer (1912) aufgestellten Normen, daß es eines derartigen ausdrücklichen Verbotes gar nicht mehr bedürfe. K. B. Lehmann²²⁶⁾ untersuchte Muster von gehärtetem Sesam-, Erdnuss- und Baumwollsamöl, hergestellt von den Bremen-Besigheimer Ölfabriken. Er fand im Maximum 6 mg Nickel pro Kilogramm, hatte aber schon früher nachgewiesen, daß 1–2 mg Nickel pro Kilogramm Körpergewicht noch niemals geschadet haben, und daß bei der Verwendung von Nickelkochgeschirren bis zu 117 mg Nickel in die Tagesportion übergehen. Da auch Versuche mit Hunden und schließlich am Menschen keinerlei Schädigung erkennen ließen, so kommt Lehmann zu dem Schluß, daß die Verwendung der gehärteten Pflanzenöle für Speisezwecke vollkommen unbedenklich ist, und daß sie ein wertvolles Rohmaterial für die Herstellung von Margarine darstellen. Eine neue Note scheint aber in dieses Thema eine Arbeit von Kliment und Mayer²²⁷⁾ hineinzutragen. Sie betonen, daß Oleomargarine ein ganz spezifisches Produkt ist, das sich durch Gemische von gehärtetem Tran und fettem Öl jedenfalls nicht nachahmen läßt. Löst man 2–3 g Oleomargarine unter schwacher Erwärmung in 50 ccm Aceton, so krystallisieren beim Abkühlen auf Zimmertemperatur nur 12,5% Glyceride heraus, dagegen bei einem gehärteten Tran 63,7% und bei Gemischen entsprechende Mengen. Andererseits betonen Kliment und Mayer, daß durch die Gegenwart hochschmelzender Glyceride, wie sie z. B. im Preßtalg enthalten sind, die Verdaulichkeit der Margarine leidet. (Es fehlen noch analoge Versuche mit gehärteten Pflanzenölen. D. Ref.)

Türkischrotöl usw.

Ein Artikel von R. Robaz²²⁸⁾: Über die Herstellung von Rotölen und anderen Sulfoleaten bringt nichts Neues. Stolle und Kopke²²⁹⁾ wenden die Zentrifuge an zur Trennung des Türkischrotöls von der Waschflüssigkeit. Die Behauptung, daß sich aus Naphthensäuren ein gutes Türkischrotöl erzeugen lasse, fand J. Davidsohn²²⁹⁾ nicht bestätigt. Die Arbeit von F. Erbahn²³⁰⁾ über die Bestimmung der Ricinolsäure in Ölpräparaten wurde schon früher erwähnt. Der Fehler, der beim Trocknen der Säure infolge Wasserabspaltung entstehen kann, beträgt höchstens 4,5%. Neue Gesichtspunkte für die Untersuchung des Türkischrotöls entwickelt W. Herbig²³⁰⁾. Die freien Säuren werden neutralisiert, das Neutralfett durch Aceton in Lösung gebracht. In beiden Anteilen wird die gebundene Schwefelsäure, sowie Säure- und Verseifungszahl der abgeschiedenen Fettsäuren bestimmt. Die Säurezahl der Fettsäuren aus dem Neutralfett und aus den Salzen

²²¹⁾ Seifensiederzg. 41, 89.

²²²⁾ Angew. Chem. 27, III, 4 [1914].

²²³⁾ Seifensiederzg. 41, 89.

²²⁴⁾ Seifensiederzg. 41, 30.

²²⁵⁾ Seifensiederzg. 41, 118.

²²⁶⁾ Chem.-Ztg. 38, 798; Angew. Chem. 27, II, 533 [1914].

²²⁷⁾ Farbenzg. 19, 1963.

²²⁸⁾ D. R. P. 276 043; Angew. Chem. 27, II, 519 [1914].

²²⁹⁾ Angew. Chem. 27, I, 2 [1914].

²³⁰⁾ Färber-Ztg. 25, 169, 194; Angew. Chem. 27, II, 407, 607 [1914].

wurde zu 134–140 bzw. 155–160 ermittelt, die Verhältniszahl zwischen Acetonextrakt und Fettsäuremenge betrug bei der Monopolseife 1,13, beim Türkönöl 1,45 und bei gewöhnlichem Türkischrotöl 1,78. Diese Verhältniszahl, zusammen mit dem Wassergehalt, der Verseifungszahl und dem Gehalt an gebundener Schwefelsäure gibt einen Einblick in die Konstitution des Öls. Beim Kochen mit Salzsäure gibt auch die Monopolseife die gebundene Schwefelsäure quantitativ ab.

Aus einem Artikel von St. Lubowski²³¹⁾: Über Fabrikation und Eigenschaften der Faktis sei erwähnt, daß diese Produkte nicht lediglich Surrogate sind, sondern manchmal die Qualität des Kautschuks verbessern, z. B. sind sie für die Herstellung von Radiergummi unentbehrlich. Auch R. Dietmar²³²⁾ berichtet eingehend über schwefelchlorierte und geschwefelte Öle bzw. über weiße und braune Faktise. Für die ersten kommt ausschließlich Rüböl, für die letzteren auch Erdnuß- und Sojabohnenöl in Betracht. Weder der Chlorschwefel, noch der Schwefel werden einfach addiert, im ersten Falle entweicht schweflige Säure, im zweiten Schwefelwasserstoff. Bei der Verseifung wird aus den schwefelchlorierten Ölen das Chlor abgespalten, während der Schwefel an die Fettsäure gebunden bleibt, wie auch bei den geschwefelten Ölen. Zu den sogenannten „schwimmenden braunen Faktisen“ werden anstatt gewöhnlichen geblasene Öle verwendet.

Fettspaltung.

O. Steininger²³³⁾ erhielt gute Resultate mit Twichellchells „Doppelreakтив“ (1913), die Spaltung betrug bei Baumwollsamenöl, Palmkernöl, Leinöl nach 41 bis 45 Stunden 89–92%. Andererseits fand Wilhelmus²³⁴⁾ den Pfeilringspalter (1913) besonders zur Spaltung von Hartfetten geeignet. Dazu meint S. Zipsner²³⁵⁾, daß weder der Pfeilringspalter, noch das Doppelreaktiv gegenüber dem alten Twichell-Reaktiv einen Vorteil bringen. Am besten stelle sich der Seifensieder durch Sulfurieren von Naphthalin und Ölsäure sein Reaktiv selber her. Die Vereinigten Chemischen Werke A. G. Charlottenburg²³⁶⁾ bemerken hierzu, daß sie ihre Anlage aufs Zehnfache vergrößert haben und trotzdem nicht alle Bestellungen des Pfeilringspalters erledigen können. Steffan²³⁷⁾ äußert sich auf Grund von fabrikmäßigen Versuchen wiederholt (1913) zugunsten des Pfeilringspalters. Die Fettsäuren wurden rein gelb, bei der Twichell-Spaltung dagegen grau mit einem Stich ins Rötliche erhalten, außerdem blieb im letzteren Falle ein Teil des Glycerins bei den Fettsäuren. Nach Sudfeldt & Co.²³⁸⁾ sind aber die Differenzen lediglich auf einen höheren Schwefelsäuregehalt des Pfeilringspalters zurückzuführen, wenn man dieses Mehr an Schwefelsäure bei der Twichell-Spaltung zusetzt, so erhält man dieselben Resultate und keinerlei Glycerinverlust. Die Ölsäure naphthalinsulfosäure ist in Petroläther unlöslich, daher sollte, wie J. Grosser²³⁹⁾ mitteilt, das Twichell-Reaktiv möglichst wenig Petrolätherlösliches enthalten. E. Twichell²⁴⁰⁾ will seine Spaltmethode in der Weise variieren, daß er die Naphthalinsulfotettsäure in Form des Barytsalzes verwendet und die entsprechende Menge Schwefelsäure zufügt. Es fällt Bariumsulfat aus, und die fettaromatische Säure soll anscheinend im status nascens einwirken. G. Pettroff (1913) hat auf neue Methoden zur Isolierung der Naphthensäuren zwei deutsche Patente erhalten²⁴¹⁾, und sein Fettspalter, dessen Hauptbestandteil sulfurierte Naphthensäuren sind, wird unter dem Namen „Kontakt“ durch M. Mangolis²⁴²⁾ angeboten. Er

²³¹⁾ Seifensiederzg. 41, 10.

²³²⁾ Angew. Chem. 27, I, 537 [1914].

²³³⁾ Seifensiederzg. 41, 385; Angew. Chem. 27, II, 519 [1914].

²³⁴⁾ Seifensiederzg. 41, 258.

²³⁵⁾ Seifensiederzg. 41, 338.

²³⁶⁾ Seifensiederzg. 41, 392.

²³⁷⁾ Seifensiederzg. 41, 311.

²³⁸⁾ Seifensiederzg. 41, 393.

²³⁹⁾ Seifensiederzg. 41, 736.

²⁴⁰⁾ Amer. Pat. 1 082 662; Chem.-Ztg. Rep. 38, 272.

²⁴¹⁾ D. R. P. 264 785, 271 433; Angew. Chem. 27, II, 243 [1914].

²⁴²⁾ Seifenfabrikant 34, 437; Angew. Chem. 27, II, 519 [1914]; Seifensiederzg. 41, 1087.

kommt als wässrig-alkoholische Lösung in den Handel und enthält 40% wirksame Substanz. Er soll 3 mal so wirksam sein als das Twitchell-Reaktiv, mit 2% soll ein Fett in 6—8, mit 1% in 12 und mit $\frac{1}{2}\%$ in 24—26 Stunden gespalten werden, Fettsäuren und Glycerin sollen sehr hell sein.

F. Knorr²⁴³) teilt Erfahrungen über die Spaltung hydratisierter Fette mit. Sie erfolgt am besten im Autoklaven unter Anwendung von Zinkpulver, das die Fettsäuren am wenigsten färbt. Bei der Zersetzung der Autoklavenmasse durch Schwefelsäure ist Luftrührung zu empfehlen. Es wird ein gutes Glycerin mit 0,2—0,5% Asche erhalten, das bei Behandlung mit Knochenkohle rein weiß wird. E. F. Wentig²⁴²), dessen Patente schon früher erwähnt wurden, behauptet, daß in Tranen durch kurzes Erhitzen auf 235—240° und nachherige 25—30 stündige Behandlung mit Dampf von 375—400° nur die Glyceride der gesättigten Fettsäuren gespalten, diejenigen der ungesättigten Fettsäuren nur polymerisiert würden. (Diese Angabe bedarf der Nachprüfung, denn die Möglichkeit einer Trennung der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren durch fraktionierte Spaltung ist wohl schon öfters behauptet, aber noch nie einwandsfrei bewiesen worden. D. Ref.)

Nach F. Knorr²⁴⁴) ist zur Spaltung des Ricinusöls weder der Autoklav, noch das Twitschell-Reaktiv, noch der Pfeilringspalter, sondern nur das fermentative Verfahren geeignet, weil sich die Ricinolsäure bei längerem Erhitzen „lactonisiert“. Vgl. Erbahn²⁴⁵). A. Blanchet²⁴⁵) findet, daß die Lipodiastase der Ricinussamen zwar mit sinkender Temperatur ständig an Wirksamkeit abnimmt, daß aber die völlige Wirkungslosigkeit weit unter —5° liegt. F. H. Thiele²⁴⁶) hat im Blut, im Chylus und im Gewebe ein Ferment gefunden, das zwar nicht Neutralfette, aber Phosphatide zu spalten vermag.

Glycerin.

Die Entglycerinierung der Kalkseife (beim Krebitz-Verfahren) bewirkt F. Vogt²⁴⁷) in einer Filterpresse unter Druck. Über die Verarbeitung der Seifenunterlaugen auf Glycerin hat H. Keutgen²⁴⁸), über die Reinigung der Glycerinwasser und glycerinhaltigen Unterlaugen vor der Eindampfung S. Zipser²⁴⁹) ausführliche Angaben gemacht. Anlässlich des Kriegsausbruches regte K. Braun²⁵⁰) an, eine Deutsche Glycerinbörse zu gründen.

Tortelli und Cecchelli²⁵¹) haben eingehende Versuche über die quantitative Glycerinbestimmung gemacht. Die Acetinmethode gibt zu niedrige, dagegen die Hehner-Methode richtige Resultate, wenn sie in einer von ihnen ausgearbeiteten Variation ausgeführt wird, deren Einzelheiten genau beschrieben werden, und welcher eine annähernde Bestimmung als Vorprobe voranzugehen hat. Sie hoffen, daß ihre Methode alle anderen verdrängen wird. Aber W. Steinfeis²⁵²) bemängelt die Umständlichkeit der neuen Methode, sie bedeute eine Komplikation, sein Verfahren (1910) dagegen, in $\frac{1}{2}$ Stunde ausführbar, eine Vereinfachung der Hehner-Methode. Es gebe auch nicht, wie Tortelli und Cecchelli²⁵³) behaupten, zu niedrige, sondern richtige Resultate. Auch O. Banninger²⁵⁴) und J. Davidschon²⁵⁵) empfehlen die Methode Hehner-Steinfels, deren Einzelheiten sie ausführlich beschreiben.

J. H. Bertram²⁵⁶) schlägt eine neue Methode der Glycerinbestimmung vor, bei welcher das Glycerin in eine

lösliche Kupferverbindung übergeführt wird. Die Glycerinlösung wird neutralisiert, mit Bleizuckerlösung gereinigt, ein aliquoter Teil des Filtrats stark alkalisch gemacht und mit 10%iger Kupfervitriollösung versetzt, bis ein bleibender Niederschlag eintritt. Das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert, mit Jodkaliumpflösung versetzt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. Für die Bestimmung des organischen Rückstandes im Rohglycerin nach der internationalen Standardmethode (1910) schlägt R. G. Grimmwood²⁵⁷) einen neuen, elektrisch geheizten Ofen vor, in welchen ein Luftstrom eingeblasen wird.

Olein, Stearin.

Auf den Vortrag von A. Jäger²⁵⁸) Fortschritte in der Stearinindustrie, sei verwiesen. E. Schmidt²⁵⁹) empfiehlt zur Erzeugung überhitzten Dampfes den Überhitzer von Herrmann, den er näher beschreibt. K. Müller²⁶⁰) führt aus, daß Gemische von zwei festen Fettsäuren — stearintechnisch gesprochen — nur in einem bestimmten Verhältnis gut krystallisieren, und daß Gemische von drei verschiedenen Fettsäuren in der Regel amorph sind. Da bei der ersten Pressung die Fettsäuren mit niedrigem Titer in den Retourgang gehen, so findet man den normalen Titer des Stearin erst bei den späteren Pressungen. E. Böhm²⁶¹) trennt Olein und Stearin durch Abkühlung in einem zylindrischen Behälter mit besonders konstruierter Rührschnecke und nachherige Filtration. H. Meyer²⁶²) schrieb über Gewinnung und Eigenschaften des Stearinpechs. Außer zu Kabelwachs wird es auch noch zu Walzenfetten und, nach dem Verschmelzen mit Kalk oder Bleioxyd, auch zu Lacken verwendet.

M. Herzmann²⁶³) will flüssige Fettsäuren auf einem neuen Wege in festes Kerzen- und Seifenmaterial umwandeln. Ölsäure wird in alkalischer Lösung chloriert und die entstandene Chloroxyfettsäure mit Trimethylamin — aus Schlempe — unter Druck erhitzt. Es entsteht eine hochschmelzende, stickstoffhaltige Carbonsäure. Anstatt Ölsäure kann man auch Türkischrotöle oder Trane verwenden. (Das Verfahren erinnert an die Liebermannschen Anilidofettsäuren, welche bekanntlich die auf sie gesetzten Hoffnungen nicht erfüllt haben. D. Ref.)

Ein Handsolein enthält — nach der Methode Farnsteiner bestimmt — 22% feste Fettsäuren und war daher als „andersartige Ölsäure“ zu verzollen²⁶⁴). Eine Angabe von K. Müller²⁶⁵), daß Destillatoleine infolge schlechter Arbeit 6—7 und sogar bis zu 15% Unverseifbares enthalten können, wurde von S. Zipser²⁶⁶) bestritten, dagegen von C. H. Keutgen²⁶⁷) bestätigt. (Ich hatte erst vor kurzer Zeit ein Destillatolein mit 8,1% Unverseifbarem in Händen. D. Ref.)

Seifen.

Mit Recht bedauert F. Goldschmidt²⁶⁸) den Gegensatz zwischen „Praktiker“ und „Chemiker“ oder „Wissenschaftler“, der in der Seifenindustrie noch teilweise zu beobachten ist, und die Ansicht, daß für diesen Praktiker eine Literatur zweiten Ranges genüge. Die Berliner Handelskammer²⁶⁹) hat die 1913 aufgestellten Begriffsbestimmungen für Seifen angenommen und noch folgendes hinzugefügt. Gefüllte Seifen dürfen nur in den Verkehr gebracht werden, wenn die Füllung ausdrücklich deklariert ist. Falls gesottene oder harzfreie Seife verlangt wird, muß dies bei der Bestellung zum Ausdruck gebracht werden. Aus einem Artikel

²⁴³) Seifensiederzg. 41, 806.
²⁴⁴) Seifensiederzg. 41, 572.

²⁴⁵) Chem. Zentralbl. 1914, I, 1675.
²⁴⁶) Chem. Zentralbl. 1914, I, 559.
²⁴⁷) D. R. P. 268 648; Angew. Chem. 27, II, 64 [1914].

²⁴⁸) Seifensiederzg. 41, 893; Angew. Chem. 27, II, 602 [1914].
²⁴⁹) Seifenfabrikant 34, 467; Angew. Chem. 27, II, 544 [1914].

²⁵⁰) Seifensiederzg. 41, 1050.
²⁵¹) Chem.-Ztg. 38, 3; Angew. Chem. 27, II, 277 [1914].

²⁵²) Chem.-Ztg. 38, 359, 688; Seifensiederzg. 41, 1257.
²⁵³) Chem.-Ztg. 38, 359.

²⁵⁴) Seifenfabrikant 33, Heft 47 und 48 [1913]; Chem. Revue 21, 61.
²⁵⁵) Seifensiederzg. 41, 1194, 1301.

²⁵⁶) Seitensiederzg. 41, 570.
²⁵⁷) J. Soc. Chem. Ind. 32, 1039 [1913]; Angew. Chem. 27, II, 277 [1914].

²⁵⁸) Angew. Chem. 27, I, 345 [1914].
²⁵⁹) Chem.-Ztg. 38, 1163; Angew. Chem. 28, II, 97 [1915].

²⁶⁰) Seifensiederzg. 41, 8.

²⁶¹) D. R. P. 273 617; Angew. Chem. 27, II, 387 [1914].

²⁶²) Seifensiederzg. 41, 394; Angew. Chem. 27, II, 519 [1914].

²⁶³) D. R. P. 275 344; Angew. Chem. 27, II, 449, 519 [1914].

²⁶⁴) Seifensiederzg. 41, 1072.

²⁶⁵) Seifensiederzg. 41, 699; Angew. Chem. 27, II, 543 [1914].

²⁶⁶) Seifensiederzg. 41, 812, 932.

²⁶⁷) Seifensiederzg. 41, 868, 976.

²⁶⁸) In einer Bücherbesprechung, Chem.-Ztg. 38, 376.

²⁶⁹) Seifensiederzg. 41, 447.

von O. Steiner²⁷⁰): Aus der Seifenindustrie, mag folgender Satz angeführt sein. Ein großer Vorteil wäre es, wenn das Publikum weniger auf die helle Farbe der Seifen sehen, oder wenn ein wirklich gutes, kräftig wirkendes, keine Nebengerüche hervorrufendes Bleichmittel für Fette oder für Seifen gefunden würde. Nach E. Schuck²⁷¹) sind die amerikanischen Haussseifen vollkommen neutral und daher zum Waschen lackierter Gegenstände besser geeignet als die deutschen. 80% sind Harzseifen, außer Kolophonium sind die hauptsächlichsten Rohmaterialien soap stock, bone grease, garbage grease (Küchenfett) und für Schmierseifen Maisöl. Es war die Befürchtung ausgesprochen worden, daß in Deutschland die zunehmende Versalzung der Flüsse durch die Endlauge der Kalindustrie den Seifenverbrauch wesentlich erhöhen würde. Nach Versuchen von W. Haup²⁷²) ist aber diese Befürchtung nicht gerechtfertigt, indem die unlöslichen Magnesiaseifen durch Chlornatrium wieder in Lösung gebracht werden. Wenn also die Fabriken gleichzeitig mit dem Chlor-magnesium auch Chlornatrium in die Flüsse lassen, so tritt keine Schädigung ein. Für die schwierige Lage der deutschen Seifenindustrie führt die Handelskammer Mainz²⁷³) folgende Gründe an: 1. Die hohen Zölle auf die Rohmaterialien und der Mangel an Ausfuhrprämiens, welcher den Export von Seifen verhindert. 2. Die Fortschritte der Maschinenindustrie, welche die Produktionsmöglichkeiten auf demselben Raum wesentlich gesteigert haben. 3. Der Zusammenschluß der Kolonialwarengeschäfte. 4. Die Gründung eigener Seifenfabriken durch die deutschen Konsumgenossenschaften. K. Müller²⁶⁰) regt ein engeres Zusammengehen der Stearin- und Seifenindustrie an, vor allen Dingen sollten die Seifenfabriken die Autoklavenspaltung und die Fettsäuredestillation einführen. Neuerdings soll Schmierseife als Tübkerlose heilmittel Verwendung finden²⁷⁴), und es wird der Fall angeführt, daß zwei schwindsüchtige Arbeiter nach zwei Monaten langer Beschäftigung an der Kalkseifenmühle (Methode Krebitz) gesund geworden seien.

Als neue Fette, die demnächst auf den Markt und für die Seifenfabrikation in Betracht kommen sollen, nennt S. Zipse²⁷⁵) das Kohunöl, dem Cocosfett ähnlich, aus den Kernen einer zentralamerikanischen Palme, und das Rohrzuckerfett, aus den Rückständen der Rohrzuckerfabrikation. Auch das Grugr-Ol, aus den kugelförmigen Früchten einer in Südamerika vorkommenden Palme, *Acrocomia sclerocarpa*, ist nach A. W. Knapp²⁷⁶) dem Cocosfett sehr ähnlich und enthält hauptsächlich Laurin und Myristin. Dagegen ist, wie K. Knigge²⁷⁷) ausführt, das Morrahöl, aus den Früchten von *Bassia longifolia* (Madagaskar und Sundainseln) kein Leim-, sondern ein Kernfett und kann Palmkern- und Cocosfett nicht ersetzen. J. Davids²⁷⁸) schlägt vor, das Reisöl durch Lagern in einen flüssigen und einen festen Anteil zu zerlegen; ersterer eignet sich für kältebeständige Schmierseifen, letzterer für Riegelseifen. R. G.²⁷⁹) gibt die analytischen Daten einer Anzahl von Margarineabfallfetten. Linolith (1913) wurde für Kernseifen von verschiedenen Seiten empfohlen. Nach Willhelm²⁸⁰) kann man das Reissen der betreffenden Seifen verhüten und zugleich die Schaumkraft verbessern durch Mitverwendung von 10—15% Ricinusöl. Dagegen hat Bergo²⁸¹) mit den Fettsäuren aus gehärteten Fetten keine guten Erfahrungen gemacht. Sowohl die Autoklaven- als die Twitchell-Spaltung lieferte Produkte, welche für weiße Kernseifen nicht verwendbar waren. Wohl aber ergab die Methode Krebitz geruchlose und rein weiße Seifen. Bei Naturkornseife kann Talgol den Talg nicht er-

²⁷⁰) Chem. Revue 21, 130.

²⁷¹) Seifensiederzg. 41, 985.

²⁷²) Angew. Chem. 27, I, 535 [1914].

²⁷³) Organ für den Öl- und Fetthandel, S. 654.

²⁷⁴) Seifensiederzg. 41, 1049.

²⁷⁵) Seifensiederzg. 41, 813.

²⁷⁶) J. Soc. Chem. Ind. 33, 9; Angew. Chem. 27, II, 518 [1914].

²⁷⁷) Seifenfabrikant 34, 465; Angew. Chem. 27, II, 518 [1914].

²⁷⁸) Seifenfabrikant 34, 178; Angew. Chem. 27, II, 518 [1914].

²⁷⁹) Seifensiederzg. 41, 443.

²⁸⁰) Seifensiederzg. 41, 257.

²⁸¹) Seifensiederzg. 41, 140.

setzen. Eine wertvolle Arbeit: Fettsäuren für die Seifenindustrie, mit einem umfangreichen analytischen Zahlenmaterial hat F. Knorr²⁸²) geliefert. Er bespricht eine große Anzahl von Fettsäuren, durch Saponifikation und Destillation gewonnen, ferner noch speziell Cocosöl- und Cocosstearinfettsäure, Goudrondestillate, gehärtete Tranfettsäuren aus Talgol, Olinit, Talgit, Talgol Extra, Candelite, Candelite Extra, Durchschnittsausbeuten an Fettsäuren, Hartgoudron und Glycerin aus verschiedenen Tranen, Knochenfetten, Palmöl usw.

Die Naphthensäuren hält J. Davids²⁸³) für ein wertvolles Seifennmaterial. Sie ähneln in ihren Eigenschaften den Cocos- und Palmkernölfettsäuren, ihre Natronsalze sind aber schwerer aussalzbar und dissoziierbar. P. M. E. Schmitz²⁸⁴) findet D. 15 0,950—0,980, Jodzahl immer unter 4, selten über 1,8, Säurezahl 230—270, durchschnittlich 247. Der schlechte Geruch röhrt von einem Körper her, der in den Säuren aus russischem Öl zu etwa 1% enthalten ist und weder durch Oxydation, noch durch Reduktion zu beseitigen ist. Nach E. Pyhälä²⁸⁵) ist der Geruch auf Schwefelverbindungen zurückzuführen. Die Naphthensäuren sind vom Raffinationsprozeß her schwach sulfoniert, sie enthalten vorher 0,1, nachher 0,31% Schwefel. Aus dem Bakuer Erdöl konnten zwei einheitliche Säuren, $C_{20}H_{38}O_2$ und $C_{25}H_{48}O_2$, isoliert werden. Mit steigendem Molekulargewicht steigt die Viscosität und der Siedepunkt, während die Dichte sinkt.

Zum Überfetten der Seifen empfiehlt W. Schrauth²⁸⁶) das Eulanin, ein Gemisch von Wollfettalkoholen.

Ein Ungerannter²⁸⁷) behauptet, daß bis heute kein Natriumperborat im Handel sei, das in Gegenwart von Seife genügende Haltbarkeit zeigt. H. Byk²⁸⁸) will es durch Entwässern im Vakuum haltbarer machen. Nach Schenk, Vörländer und Dux²⁸⁹) wird es durch Natriumpyrophosphat vor der Zersetzung geschützt, und H. Siebold²⁹⁰) will anstatt Natriumperborat Natriumperphosphat zu Waschmitteln verwenden.

Aus Anlaß des Fettmangels wurde von verschiedenen Seiten auf die Saponine als Seifensurrogate oder Seifenbestandteile hingewiesen. Kober²⁹¹) empfiehlt, reife, geschälte Röbkastanien zu pulvern und das Pulver direkt zu Reinigungszwecken oder als Füllmittel für Seifen zu benutzen. Die Redaktion der Seifensieder-Zeitung²⁹²) wendet ein, daß dieses Mehl kein Handelsartikel sei, daß es die Seifen verfärbt würde, weil die Haut der Kerne gerbstoffhaltig ist, daß das Saponin durch Alkali gelb gefärbt werde und daher für weiße Seifen nicht verwendbar sei, und daß schließlich die Schaumkraft der Seifen durch einen Saponinzusatz nicht erhöht werde.

Benesch und Pöhl²⁹³) haben den Prozeß des Aussalzes vom kolloidchemischen Standpunkt aus studiert. Es gelang ihnen, Kerne mit einem Seifengehalt bis herab zu 35% und umgekehrt Leime mit einem Seifengehalt bis hinauf zu 35% durch direkten Zusatz von Elektrolyt darzustellen. Es werden immer noch „zentrifugierte“ Seifen angeboten, trotzdem schon vor 30 Jahren nachgewiesen wurde, daß eine Trennung von Seife und Unterlauge durch Zentrifugieren nicht möglich ist²⁹⁴). Ein Ungerannter²⁹⁵) beschreibt ausführlich das Bleichen der Kern- und Schmierseifen, F. Buschhaup²⁹⁶) das Bleichen der Seifen mit Chlorkalk.

²⁸²) Seifensiederzg. 41, 726.

²⁸³) Angew. Chem. 27, I, 2 [1914].

²⁸⁴) Kunststoffe 4, 50; Angew. Chem. 27, II, 323, 454 [1914].

²⁸⁵) Angew. Chem. 27, I, 407; Chem. Revue 21, 128; Angew. Chem. 27, II, 517 [1914].

²⁸⁶) Seifensiederzg. 41, 1150; Angew. Chem. 28, II, 100 [1915].

²⁸⁷) Seifensiederzg. 41, 676.

²⁸⁸) D. R. P. 268 814; Angew. Chem. 27, II, 62 [1914].

²⁸⁹) Angew. Chem. 27, I, 291 [1914].

²⁹⁰) D. R. P. 279 306; Angew. Chem. 27, II, 734 [1914].

²⁹¹) Seifenfabrikant 34, 953; Angew. Chem. 27, II, 657 [1914].

²⁹²) Seifensiederzg. 41, 1214.

²⁹³) Chem.-Ztg. 38, 968.

²⁹⁴) Seifensiederzg. 41, 839.

²⁹⁵) Seifensiederzg. 41, 25.

²⁹⁶) Seifensiederzg. 41, 598.

Stiepel²⁹⁷⁾ schlägt vor, über die Dauer des Kriegs die alte deutsche Kernseife, d. h. eine Natronkaliseife herzustellen. Sie ist leichter löslich als eine reine Natronseife und schäumt daher besser. Auch ein Artikel von J. Schaal²⁹⁸⁾: Die Toilettenseifenfabrikation während der Kriegszeit, enthält eine Reihe guter Ratschläge. A. Leitner²⁹⁹⁾ warnt vor der Verwendung von enthärtetem Kesselspeisewasser zu Naturkornseifen. Auf Artikel über die Herstellung von Grundseifen³⁰⁰⁾, von vermehrten Kernseifen³⁰¹⁾, von gefüllten Harzseifen³⁰²⁾, von Kinderseifen³⁰³⁾, von Eiweißseifen³⁰⁴⁾, von Lanolinseifen³⁰⁵⁾ sei verwiesen. C. Stiepel³⁰⁶⁾ erzielt feste Seifen aus weichen Ölen dadurch, daß er die Fettsäuren mit einem Überschuß von wässriger Kali- oder Natronlauge in Gegenwart eines Oxydationsmittels mit oder ohne Druck auf 200—230° erhitzt. W. Schrauth³⁰⁷⁾ erhält haltbare, medikamentöse Seifen, bei denen die Reduktionskraft der Grundseife aufgehoben ist, durch einen Zusatz von oxydierten oder sulfonierten Fettsäuren. Durch einen derartigen Zusatz wird auch die Schaumkraft erhöht, z. B. läßt sich aus Talgol mit 5—10% Ricinolsäure oder saurem Türkischrotöl eine Seife mit hoher Schaumkraft erzeugen. Der Patentinhaber will seine Methoden über die Dauer des Kriegs unentgeltlich zur Verfügung stellen.

Interessante Studien über die Viscosität der Seifenlösungen und ihre Beziehungen zur Leimseifenfabrikation veröffentlichte F. Goldschmidt³⁰⁸⁾. Die Resultate machen es z. B. erklärlich, daß eine hochgefüllte Leimseife leichter herzustellen ist als eine reelle Schmierseife. Auf ähnlichem Gebiete liegt eine Arbeit von J. Kurrmann³⁰⁹⁾: Über das Leimbildungsvermögen des Kaliumlaurats und Kaliumstearats. Es soll hier nur der Schluß für die Praxis erwähnt werden, daß das Verhalten eines Fettansatzes nicht additiv aus dem Verhalten der Bestandteile berechnet werden kann.

H. Meyer³¹⁰⁾ beschreibt die Herstellung der Benzinseife, wie sie in den chemischen Wäschereien dem Benzin zugesetzt wird, um Brände zu verhüten. Die Farbwerke Höchst³¹¹⁾ stellen eine quecksilberhaltige Seife her, in welcher das Quecksilber direkt an Kohlenstoff gebunden und daher gegen Metalle beständig ist, indem sie eine ungesättigte Fettsäure in alkoholischer Lösung mit Mercuriacetat behandeln, dann die Acetylgruppe durch Chlor ersetzen und die Carboxylgruppe durch Alkali neutralisieren. Ausführliche Artikel belehren über die rationelle Erzeugung von Waschpulver³¹²⁾. Bei der Fabrikation der konsistenten Maschinenfette (1913) rät F. C. Krist³¹³⁾, nicht unter einen Gehalt von 15% Fettsäure herabzugehen.

Die Waschwirkung der Seife muß nach Versuchen von Mc Bain und Martin³¹⁴⁾ mehr physikalischer Natur sein. Sie bestimmen die Dissoziation von Seifenlösungen durch Messung der elektromotorischen Kraft und fanden sie in konzentrierten Seifenlösungen zu weniger als 1% und auch in $1/100$ n. Lösungen von Natrium- und Kaliumpalmitat nur zu 6,6%. Die Leitfähigkeit der Seifenlösungen beruht also nicht auf deren Gehalt an

freiem Alkali, und Lösungen von Toilette- und Haushaltseifen sind sogar noch schwächer alkalisch als diejenigen des Natriumpalmitats. Eine Bildung basischer Seifen findet nicht statt. Nach der Anschaugung von A. Reychle³¹⁵⁾ zeigen die Micellarkerne der Seifen, wenn sie in Lösung mit Fetteilchen zusammenkommen, das Bestreben, diese Teilchen in sich aufzunehmen. Natürlich müssen die letzteren flüssig oder wenigstens weich sein, daher ist eine erhöhte Temperatur zum Waschen nötig. Die Micellarkerne kommen ihrerseits in der Art zustande, daß alle Seifen und seifenähnlichen Körper, zu denen z. B. auch das Diethylcetylaminchlorthydrat, $C_{16}H_{33}(C_2H_5)_2 \cdot NHCl$, gehört, eine hydrophile Gruppe, im vorliegenden Falle die Gruppe NHCl und eine hydrophobe Gruppe, die Kohlenwasserstoffkette, enthalten. Infolge dieser verschiedenen Affinität zum Wasser bilden derartige Körper mit letzterem keine eigentliche, sondern nur eine Pseudolösung, in welcher neben wirklich gelösten Einzelmolekülen auch kleinere oder größere Molekülkomplexe (plurimolekulare Micellen) enthalten sind. In letzteren sind die Kohlenwasserstoffkerne durch den Einfluß der hydrophilen Gruppen mit Wasser emulgiert. Aus einem Artikel von P. Heermann³¹⁶⁾: Die wahre Kunst, die Wäsche zu waschen, sei nur erwähnt, daß Perborat die Wäsche mehr angreifen soll als Natronlauge. Da die Waschwirkung einer Seife jedenfalls mit deren Schäumkraft in nahem Zusammenhang steht, so hat C. Stiepel³¹⁷⁾ einen sehr einfachen Apparat zur Bestimmung dieser Schaumkraft angegeben. 100 ccm einer Seifenlösung, enthaltend 0,6 g Fettsäure, werden 30 Sekunden lang geschüttelt und dann nach einer bestimmten Zeit das Volumen des Schaums gemessen, die Anzahl der Kubikzentimeter heißt die „Schaumzahl“. Die Versuchstemperatur ist entweder 17—20 oder 50—55°.

Zur Wasserbestimmung in der Seife löst R. M. Fitzpatrick³¹⁸⁾ 1 g in 50 ccm absolutem Alkohol und dampft das Filtrat nach Behandlung mit 5 g wasserfreiem Natriumsulfat ein. (Viel einfacher ist es, die Seife direkt mit absolutem Alkohol einzudampfen und dies zu wiederholen, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. D. Ref.)

Zur Analyse der Seife gibt O. Leecomte³¹⁹⁾ einen Gang an, der in seinen Einzelheiten nichts Neues bringt. 10 g Seife werden in 120 ccm Wasser gelöst und aliquote Teile dieser Lösung zu den verschiedenen Bestimmungen verwendet. Über die Bestimmung des freien Ätzalkalins in Seifen liegt eine verdienstvolle Arbeit von Bößhard und Hugenberg³²⁰⁾ vor. Sie finden, daß alle seither angewandten Methoden ungenau sind und zwar wegen folgender Fehlerquellen. Kohlensaures Alkali ist in Alkohol nicht ganz unlöslich, besonders, wenn die Seife stark wasserhaltig ist. Jedes Filtermaterial hält Alkali zurück. Durch Aussalzen mit Kochsalz wird die Dissoziation der Seife niemals ganz aufgehoben. Auch durch absoluten Alkohol wird die Seife dissoziiert, er löst zuerst einen sauren Bestandteil heraus, im Rückstand bleibt eine alkalireichere, schwerer lösliche Seife. Auch die Barytseife wird durch Wasser in geringem Grade dissoziiert, und die gefällte Barytseife hält freies Alkali zurück. Bei der von Bößhard und Hugenberg vorgeschlagenen neuen Methode wird die Seife in 50% igem Alkohol gelöst, mit Chlorbarium in der Kälte gefällt und das freie Alkali durch Titrieren mit $1/4$ -n. alkoholischer Stearinäurelösung, Indicator Naphtholphthalein, titriert. P. Heermann³²¹⁾ bestreitet, daß seine Methode (1904) stark differierende Resultate liefere, die Differenzen röhren von ungleichmäßiger Beschaffenheit der Ware her. An der Methode Bößhard und Hugenberg bemängelt er (mit Recht. D. Ref.), daß sie für die Praxis zu umständlich sei und trotzdem nur 90% des freien Alkalis finden lasse. Bößhard und Hugenberg³²²⁾

- ²⁹⁷⁾ Seifensiederzg. **41**, 1031.
²⁹⁸⁾ Seifensiederzg. **41**, 1299.
²⁹⁹⁾ Seifensiederzg. **41**, 201.
³⁰⁰⁾ J. Schaal, Seifenfabrikant **34**, 325; Angew. Chem. **27**, II, 544 [1914].
³⁰¹⁾ Seifensiederzg. **41**, 339.
³⁰²⁾ Seifensiederzg. **41**, 972.
³⁰³⁾ W. Schrauth, Seifenfabrikant **34**, 812; Angew. Chem. **27**, II, 602 [1914].
³⁰⁴⁾ W. Schrauth, Seifenfabrikant **34**, 927; Angew. Chem. **27**, II, 602 [1914].
³⁰⁵⁾ Seifenfabrikant **33**, 1315 [1913]; Chem.-Ztg. Rep. **38**, 433.
³⁰⁶⁾ D. R. P.-Anm. G. 39 275; Seifensiederzg. **41**, 950.
³⁰⁷⁾ D. R. P. 275 171, 275 172; Angew. Chem. **27**, II, 474 [1914]; Seifensiederzg. **41**, 992.
³⁰⁸⁾ Seifensiederzg. **41**, 337; Angew. Chem. **27**, II, 520 [1914].
³⁰⁹⁾ Dissertation Karlsruhe 1914; Angew. Chem. **27**, II, 544 [1914].
³¹⁰⁾ Seifensiederzg. **41**, 486; Angew. Chem. **27**, II, 520 [1914].
³¹¹⁾ D. R. P. 271 820; Angew. Chem. **27**, II, 282 [1914].
³¹²⁾ Seifensiederzg. **41**, 84, 477.
³¹³⁾ Seifensiederzg. **41**, 422; Angew. Chem. **27**, II, 517 [1914].
³¹⁴⁾ Chem. Soc. Trans. **105**, 957; Seifensiederzg. **41**, 809.

³¹⁵⁾ Kolloid-Z. **12**, 277 [1913]; **13**, 252; Angew. Chem. **27**, II, 63, 520 [1914].

³¹⁶⁾ Seifensiederzg. **41**, 779.

³¹⁷⁾ Seifensiederzg. **41**, 347.

³¹⁸⁾ Chem. News **104**, 247; Seifensiederzg. **41**, 810.

³¹⁹⁾ Chem. Zentralbl. 1914, I, 1023.

³²⁰⁾ Angew. Chem. **27**, I, 11 [1914].

³²¹⁾ Angew. Chem. **27**, I, 135 [1914].

³²²⁾ Angew. Chem. **27**, I, 456 [1914].

bleiben dabei, daß die Methode Heermann auch bei einwandfreiem Material in den Händen verschiedener Analytiker starke Differenzen ergibt. O. Banning³²³) tritt für das von Davidsohn und Weber (1907) vorgeschlagene Verfahren, mit einigen Abänderungen, ein. Kling, Genin und Florentin³²⁴) fällen bei Waschpulvern die wässrige Lösung mit Chlorbarium und fügen nachher Alkohol bis 50% zu, um auch das kieselsaure und borsaure Barium abzuscheiden. Wenn aber die Seife Ölsäure enthält, so sei das Resultat aus dem Grunde ungenau, weil ölsaures Barium in 50%igem Alkohol etwas leichter löslich sei als in Wasser.

Zu der von Führmann (1909) empfohlenen Methode zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs wird ein besonderer Stopfen empfohlen³²⁵), der ein Herausspritzen der Flüssigkeit verhindert. R. Jungkunz³²⁶) hat in den Natriumperboraten des Handels anstatt 10,4% aktivem Sauerstoff — berechnet für $\text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ — nur 9,7—9,8% gefunden. Er empfiehlt daher, in Waschpulvern zur Kontrolle auch den Gehalt an Borsäure zu bestimmen und aus diesem den Gehalt an Perborat zu berechnen. Moser und Seeling³²⁷) bestimmen den aktiven Sauerstoff in Persalzen und Waschmitteln mit Hilfe von Titantrichlorid.

Poetschke (1913) hat sich nunmehr in einem Vortrag³²⁸) ausführlich über die Bestimmung von Bora x in Seifen geäußert. Die Seife wird mit Soda und Kiesel säure gemischt und nach Verbrennung des Organischen geschmolzen. Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen, mit Salzsäure angesäuert, mit überschüssigem Calciumcarbonat gekocht und das Filtrat nach Zusatz von Glycerin mit Natronlauge und Phenolphthalein titriert. Wie W ass erglas in Seifen nachzuweisen ist, hat E. Isnard³²⁹) gezeigt.

J. Marcusson³³⁰) gibt eine Vorschrift zur Untersuchung des Harzleims, der in der Hauptsache aus Kolophonium besteht, teilweise frei, teilweise als Natronseife. Außerdem könnten vorhanden sein: Tierischer und pflanzlicher Leim (Kleber), Casein, Albumin, Stärke, Dextrin, Gummi arabicum, Viscose, Pflanzenschleim.

Einzelne Fette und Öle.

Der mittlere Fettgehalt der Milch ist in Norwegen seit 1895 von 3,45 auf 3,60% gestiegen³³¹). In der Milch von Kühen, die an Maul- und Klauenseuche erkrankt sind, kann der Fettgehalt bis auf 21,6% steigen³³²). In einem sonst normalen Butterfett fand W. Arnold³³³) die abnorm niedrige Jodzahl 21,6.

E. W. Thompson³¹¹) schätzt die europäische Produktion an Margarine im Jahre 1913 auf 600 000 t, darin 169 000 t Cocosfett, 35 000 t Palmkernöl, 143 500 t harte tierische Fette, 150 000 t flüssige Öle. In Deutschland hat sich ein Schutzverband gegen die Vertrustung der Margarine gebildet. Führer der Trustbestrebungen sollen die Firmen van den Berg in Cleve und Anton Jurgens in Oss sein, und beide sollen mit englischem Kapital arbeiten. Die erstere Firma erklärt demgegenüber, daß es keinen Margarinetrust gebe, und daß ihre sämtlichen Aktien in holländischem Besitz seien³³⁴).

Talgöl scheint in den letzten Jahren aus Amerika in größeren Mengen bei uns eingeführt worden zu sein, so daß Vorschriften für seine zollamtliche Behandlung erschienen sind³³⁵). Die festen Glyceride sind nur teilweise entfernt,

so daß es bei gewöhnlicher Temperatur zumeist schmalzartig ist: Erstarrungsp. 20—37°. F. Knorr³³⁶) klagt darüber, daß Amerika uns mit mangelhaften Knochenfetten: Bone grease, inedible grease, Glue grease, Garbage grease usw. überschwemmt. Geruch und Farbe sind sehr schlecht, der Aschengehalt ist in der Regel gering, aber Stickstoff und Schwefel sind regelmäßig vorhanden. Die Reinigung und Verarbeitung ist sehr schwierig, und der Preis im Verhältnis zu den europäischen Knochenfetten zu hoch. H. Dubowitz³³⁷) beschreibt die Herstellung des L e i m f e t t e s als eines Nebenproduktes der Gelatinfabrikation. Es ähnelt dem Knochenfett, ist stark sauer und enthält viel Unverseifbares und viel Oxysäuren. Ebenfalls von sehr geringer Qualität ist das K a d a v e r f e t t, das aber nach einer Bleichung durch Kohle oder mineralische Bleichmittel zur Seifenfabrikation verwendbar ist. Ein Artikel von E. Stock³³⁸): Das Wollfett, seine Gewinnung, Eigenschaften und technische Verwertung, bringt nichts Neues. C. E a c h u s³³⁹) teilt Analysen von Wollfetten mit. A. C. Offerdahl³²²) beschreibt den heutigen Dorsch- und Walfang. J. Lund³⁴⁰) hat von einer großen Anzahl von Walfischtranen die Kennzahlen festgestellt, W i n g a r d³⁴¹) vergleichsweise diejenigen eines Dorschleber- und eines Seehundstrans. H. Thaysen³⁴²) fand in hellen Dorschlebertranen bis 1,02, in dunklen bis 5,87% Unverseifbares und schlägt vor, die obere Grenze im ersten Fall auf 2, im zweiten auf 3% festzusetzen. F e n d l e r und Stüber³⁴³) haben eine Methode zur Bestimmung kleiner Jodmengen in Ölen, speziell im Lebertran, genau beschrieben. In Indien soll die Gewinnung von S a r d i n e n t r a n aufgenommen werden sein³⁴⁴).

Nach Cl. Grimmel³¹) werden die Kennzahlen der Kakaobutter durch die Raffination nicht geändert. Auf die Artikel: P a l m ö l i in den deutschen Kolonien, von Fr. H u p f e l d³⁴⁵), Über den heutigen Stand der maschinellen Verarbeitung der Ölpalmenfrüchte von W. Kemmer³⁴⁶) und: Die Bedeutung der C o c o s - p a l m e für die Kolonien und für Deutschland von W a r b u r g³⁴⁷) sei verwiesen. Das neuerdings durch besonders sorgfältige Darstellung erzielte „S p e i s e p a l m ö l“ (1913) soll nicht mehr als 8% freie Fettsäuren, $1\frac{1}{2}\%$ Wasser, $1\frac{1}{2}\%$ Schmutz enthalten³⁴⁸). Die Produktion an Kopra schätzt T h o m p s o n²¹¹) für 1913 auf 630 000 t, die Ölausbeute beträgt maximal 60%. Zur Raffination des C o c o s - f e t t e s empfiehlt J. Pavlicek³⁴⁹) 1% Schwefelsäure, zur Bleichung Natriumperborat. Nach den Beschlüssen des Vereins deutscher Nahrungsmittelindustrie und -händler³⁵⁰) ist P a l m k e r n ö l (Kernöl) das aus den Kernen mehrerer Palmgattungen, hauptsächlich der afrikanischen Ölpalme (*Elaeis guineensis Jacq.*) gewonnene Öl, und P a l m k e r n f e t t (Palmkernbutter) das gereinigte, von freien Fettsäuren, Riech- und Geschmackstoffen befreite Palmkernöl. Bei der Alkoholyse des Palmkernöls erhielt G. D. E l s d o n³⁵¹): Capronsäure 2%, Caprylsäure 5%, Caprinsäure 6%, Laurinsäure 55%, Myristinsäure 12%, Palmitinsäure 9%, Stearinsäure 7%, Olsäure 4%.

In den Kreisen der französischen O l i v e n ö l p r o d u z e n t e n ist eine große Beunruhigung entstanden wegen eines Raffinationsverfahrens, durch welches minderwertige italienische und spanische Öle, welche scither nur als Brenn-

- ³²³) Seifenfabrikant **34**, 866; Angew. Chem. **27**, II, 602 [1914].
³²⁴) Bll. Soc. Chim. **15**, 200; Seifensiederzg. **41**, 417.
³²⁵) Chem. Ztg. **38**, 391.
³²⁶) Seifensiederzg. **41**, 4; Angew. Chem. **27**, II, 520 [1914].
³²⁷) Z. anal. Chem. **52**, 73; Angew. Chem. **26**, II, 355 [1913].
³²⁸) Seifensiederzg. **41**, 899.
³²⁹) Ann. Chin. anal. app. **19**, 98; Angew. Chem. **27**, II, 544 [1914].
³³⁰) Chem. Revue **21**, 1; Angew. Chem. **27**, II, 241 [1914].
³³¹) J. Sebelien, Chem. Ztg. **38**, 1143.
³³²) Mezger, Jesser und Hepp, Z. Unters. Nahr. u. Genußm. **25**, 513; Angew. Chem. **26**, II, 403 [1913].
³³³) Z. Unters. Nahr. u. Genußm. **26**, 634; Angew. Chem. **27**, II, 130 [1914].
³³⁴) Organ für den Öl- und Fetthandel, S. 665, 677.
³³⁵) Chem. Revue **21**, 203.

- ³³⁶) Seifensiederzg. **41**, 339.
³³⁷) Seifensiederzg. **41**, 341, 1026.
³³⁸) Farbenzg. **19**, 1910.
³³⁹) J. Am. Leath. Chem. Assoc. **8**, 312; Angew. Chem. **27**, II, 63 [1914].
³⁴⁰) Seifensiederzg. **41**, 414; Angew. Chem. **27**, II, 518 [1914].
³⁴¹) Farbenzg. **19**, 1309.
³⁴²) Chem. Zentralbl. 1914, I, 1451.
³⁴³) Chem. Zentralbl. 1914, I, 1017.
³⁴⁴) Chem. Revue **21**, 117.
³⁴⁵) Seifensiederzg. **41**, 1008.
³⁴⁶) Seifensiederzg. **41**, 1.
³⁴⁷) Seifensiederzg. **41**, 3.
³⁴⁸) Chem. Revue **21**, 69.
³⁴⁹) Seifensiederzg. **41**, 566, 700; Angew. Chem. **27**, II, 519, 543 [1914].
³⁵⁰) Angew. Chem. **27**, III, 494 [1914].
³⁵¹) Chem. Revue **21**, 85; Angew. Chem. **28**, II, 99 [1915].

und Schmieröle Verwendung fanden, speisefähig gemacht werden. Es besteht in einer Entsäuerung durch Alkali, einer Bleichung durch Walkerde und einer Desodorisierung durch Wasserdampfbehandlung im Vakuum. Die Kosten sollen nur 3—5 Fr. pro 100 kg betragen. Der internationale Kongreß für Ölkultur, welcher vom 7. bis 13. Oktober 1913 in Ajaccio tagte³⁵²⁾, faßte einen Beschuß, laut welchem die Regierungen aufgefordert wurden, eine Kommission von Chemikern und Hygienikern zu ernennen, welche die durch die Raffination bedingten Veränderungen der Öle studieren und eine Methode zur Unterscheidung raffinierter und nicht-raffinierter Öle finden soll. Die Handelskammer in Nizza hat für eine derartige Methode sogar einen Preis von 3000 Fr. ausgesetzt. E. Bontoux³⁵³⁾ sucht die Vorurteile gegen die neuen Öle zu zerstreuen, indem er auf die Fehler beim Ernten, Pressen usw. der Oliven hinweist, welche die Ursache sind, daß von der ganzen Olivenölproduktion des Mittelmeerbeckens nur ein Viertel erstklassige Öle sind. Ähnlich scheinen die Verhältnisse auch in Dalmatien zu liegen, so daß auch J. Slavus-Kantschieder³⁵⁴⁾ vom österreichischen Standpunkt aus die Neuerung begrüßt. Er empfiehlt, die raffinierten Öle mit kleineren Mengen Tafelöl zu verschneiden, dagegen einen Verschnitt der guten dalmatinischen mit billigen levantinischen Ölen zu verhindern.

Ph. Buch³⁵⁵⁾ bedauert, daß keine einzige deutsche Ölfabrik Ricinusöl herstellt. (Vermutlich, weil die Preßkuchen nicht verwertbar sind. D. Ref.)

Ziemlich viel wurde über die Wachse gearbeitet, doch kann hier natürlich auf Einzelheiten nicht eingegangen werden. Eine Kerzenfabrik in Petersburg hat eine Anlage zum Bleichen von Wachs mit ozonisierter Luft gebaut³⁵⁶⁾. Die Kosten sollen nur etwa M 5 pro Tonne betragen gegenüber M 75 bei der Bichromatbleiche. Buchner und Fischer³⁵⁷⁾: Über das ostindische Bienenwachs (Gheddawachs) und das sog. Chinawachs. Buchner und Decker³¹⁾ (schon beim Kapitel Unverseifbares erwähnt): Über die Handelsanalyse des Bienenwachses und eine Erweiterung derselben. H. Fischer³⁵⁸⁾: Über das indische, japanische und chinesische Bienenwachs. H. Fischer³⁵⁹⁾: Zur Kenntnis des Meloponen- und Hummellwachses. H. Fischer³⁶⁰⁾: Kritisches über Bienenwachs und seine Analyse. E. Stock³⁶¹⁾: Gewinnung und Kennzahlen des chinesischen Insektenwachses. R. Berg³⁶²⁾: Über das Candelilla wachs. Anstatt, wie Meyer und Soyka (1913) 75, findet Berg nur 50% Kohlenwasserstoffe. Bianchi und Maltesta³⁶³⁾ finden im Flachs wachs nur 21,5. im Hanf wachs nur 11% Unverseifbares, es handelt sich demnach mehr um Fette.

Synthese, Resorption.

Kreimann (1913) hat in Gemeinschaft mit Kropsch³⁶⁴⁾ seine Arbeiten fortgesetzt und folgende ternäre Systeme untersucht: III. Tristearin-Stearinsäure-Palmitinsäure. IV. Tristearin-Tripalmitin-Stearinsäure. V. Tristearin-Tripalmitin-Palmitinsäure. Nach einem patentierten Verfahren³⁶⁵⁾ lassen sich Triglyceride durch Erhitzen mit Glycerin auf 200—250° in Di- und Monoglyceride überführen, wenn man als Katalysator 3% Thorerde, Tonerde, Zirkonerde usw. zusetzt. Die Anreicherung an Glycerin soll

³⁵²⁾ Chem.-Ztg. **38**, 975.

³⁵³⁾ Seifensiederzg. **41**, 204; Angew. Chem. **27**, II, 313, 518 [1914].

³⁵⁴⁾ Angew. Chem. **27**, II, 534 [1914].

³⁵⁵⁾ Seifensiederzg. **41**, 1031.

³⁵⁶⁾ Seifensiederzg. **41**, 1010.

³⁵⁷⁾ Z. öff. Chem. **19**, 147 [1913]; Angew. Chem. **27**, II, 230 [1914].

³⁵⁸⁾ Z. öff. Chem. **19**, 473 [1913]; Angew. Chem. **27**, II, 276 [1914].

³⁵⁹⁾ Z. öff. Chem. **20**, 313; Chem. Zentralbl. 1914, II, 1055; Angew. Chem. **28**, II, 8 [1915].

³⁶⁰⁾ Z. öff. Chem. **20**, 318; Chem. Zentralbl. 1914, II, 1055; Angew. Chem. **28**, II, 8 [1915].

³⁶¹⁾ Farbenzg. **19**, 1188.

³⁶²⁾ Chem.-Ztg. **38**, 1162; Angew. Chem. **28**, II, 99 [1915].

³⁶³⁾ Ann. Chim. anal. appl. **1**, 297; Chem.-Ztg. Rep. **38**, 501.

³⁶⁴⁾ Wiener Monatshefte **35**, 561, 823, 841; Chem. Zentralbl. 1914, II, 976.

³⁶⁵⁾ D. R. P. 277 641; Angew. Chem. **27**, II, 603 [1914].

bei manchen Fetten, z. B. Lebertran und Ricinusöl, eine Geschmacksverbesserung zur Folge haben. K. Bournot³⁶⁶⁾ fand auch für das Enzym der Chelidoniumsamen eine stark synthetisierende Wirkung. Ölsäure und Glycerin geben wenig Monoolein neben Di- und Triolein. Eine weiße krystallinische Substanz vom F. 26° und der Verseifungszahl 157,9 war vermutlich β -Monolein. W. R. Bloom³⁶⁷⁾ (1912) verfütterte Olivenöl an Hunde und untersuchte nachher die Fettsäuren des Chylusfettes. Sie zeigten regelmäßig einen höheren Schmelzpunkt und eine niedrigere Jodzahl als diejenigen des Olivenöls. Ferner zeigte das Chylusfett immer eine Jodzahl, auch wenn ausschließlich die Äthylester der Stearin-, Palmitin- und Laurinsäure verfüttert wurden. Der Darm ist somit imstande, die Zusammensetzung der Fette während der Resorption wesentlich zu ändern. Anscheinend herrscht die Tendenz zur Erzeugung eines gleichförmigen Chylusfettes, nämlich des charakteristischen Körperfettes des betreffenden Tieres. R. Roubitschek³⁶⁸⁾ teilt einen Versuch mit, welcher die Annahme einer Zuckerbildung aus Fett stützen soll. Vollkommen glykogenfreie Hunde zeigten nach Verabreichung von Suprarenin keine Glykosurie, wohl aber, wenn gleichzeitig Öl gereicht wurde. Von hohem Interesse sind die Versuche Abderhalden³⁶⁹⁾ zur Darstellung optisch aktiver Fette, zu dem Zwecke, die Fettspaltung durch Lipase zu studieren und die Frage zu lösen, in welcher Form die Fette zur Resorption gelangen. Ausgehend vom Dibrompropylamin gelang es, aktives Propionin, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}(\text{OCOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2(\text{OCOC}_2\text{H}_5)_2$, darzustellen, aber die Ausbeute ist schlecht, und die Drehung nimmt ständig ab. Versuche mit hochmolekularen Fettsäuren stehen noch aus. A. Spickermaann³⁷⁰⁾ hat seine Studien über den Abbau der Fettsäuren durch Schimmelpilz (1912) fortgesetzt. Die Jodzahl der Ölsäure sinkt, dagegen zeigen die gesättigten Fettsäuren nachher oft eine geringe Jodzahl. Es entstehen keinerlei niedrigmolekulare Fettsäuren, sondern es erfolgt glatte Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser. Bei den gesättigten Fettsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ nimmt die Assimilierbarkeit mit steigendem Molekulargewicht ab, wahrscheinlich weil die Seifen weniger löslich werden. Ölsäure wird schneller zersetzt als Stearinäure.

Theoretisches.

Meyer und Brod³⁷¹⁾ unterscheiden unter den gesättigten Fettsäuren die Palmitinsäurerreihe mit dem Kern C_{16} und die Stearinäurerreihe mit dem Kern C_{18} , die erstere ist mehr in den pflanzlichen, die letztere mehr in den tierischen Fetten vertreten. Das letzte Glied der Palmitinsäurerreihe ist die Montansäure, $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{O}_2$ (1913).

Levene und West³⁷²⁾ geben eine allgemeine Methode zur Umwandlung der gesättigten Fettsäuren in ihre niedrigeren Homologen an. Die Säure $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ wird in die entsprechende Oxysäure, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$, umgewandelt und diese in Acetonlösung mit Permanganat oxydiert. Cerobronsäure liefert Lignocerinsäure ($\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$, F. 80,5°), Stearinäure Margarinsäure, Palmitinsäure Pentadecylsäure.

Nach K. v. Fodor³⁷³⁾ ist die Capronsäure des Milchfetts, Kp. 200—207, hauptsächlich 205°, normale Capronsäure. Ob außerdem Isobutylessigsäure vorhanden ist, ist noch ungewiß. A. E. König³⁷⁴⁾ hat die Stearate und Palmitate des Kupfers, Cadmiuns, Kobalts, Chroms, Eisens, Bleis, Mangans, Quecksilbers, Nickels, Zinks, sowie krystallisierte Additionsprodukte derselben,

³⁶⁶⁾ Biochem. Ztschr. **65**, 140; Chem. Zentralbl. 1914, II, 1199.

³⁶⁷⁾ Chem. Zentralbl. 1914, I, 1207.

³⁶⁸⁾ Chem. Zentralbl. 1914, I, 278.

³⁶⁹⁾ Abderhalden und Eichwald, Ber. **47**, 1856, 2880.

³⁷⁰⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **27**, 83; Angew. Chem. **27**, II, 275 [1914].

³⁷¹⁾ Wiener Monatshefte **34**, 1143; Chem. Zentralbl. 1913, II, 1462.

³⁷²⁾ Chem. Zentralbl. 1914, I, 1070.

³⁷³⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **26**, 641 [1913]; Angew. Chem. **27**, II, 129 [1914].

³⁷⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1914, II, 127.

besonders mit Pyridin, dargestellt. Renshaw und Stevens³⁷⁵) erhielten aus Distearin und Phosphorsäure verschiedene Phosphate (vgl. Grün und Kade, 1912). R. F. Ruttan³⁷⁶) hat mit Hilfe der Grignardschen Synthese aus Cetyljodid, $C_{18}H_{33}J$, Magnesium und Kohlensäure die Margarinsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, dargestellt. Ihre Kennzahlen lagen in den meisten Fällen zwischen denjenigen der Stearin- und Palmitinsäure. (Diese Säure wurde schon öfters dargestellt, letztmals von Bömer, 1912. D. Ref.) N. Sulzberger³⁷⁷) beschreibt das Chlorid, sowie den Menthyl-, Phenyl- und Kreylester der Ölsäure. S. Fokin³⁷⁸) hat zwei neue Ölsäuren dargestellt und zwar durch Hydrierung der Ricinolsäure, Bromierung der so erhaltenen 12-Oxystearinsäure in Eisessiglösung und Verseifung der Bromprodukte mit alkoholischer Lauge. 12, 13-Ölsäure, $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_10 \cdot COOH$, F. 33—34°, gibt bei der Oxydation mit Permanganat Hexylsäure, Dekamethylendicarbonsäure, $COOH \cdot (CH_2)_10 \cdot COOH$, F. 104—105°, Dioxystearinsäure, $C_{18}H_{36}O_4$, F. 85—88°. 11, 12-Ölsäure, $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_9 \cdot COOH$, flüssig, F. 6—8°. Oxydationsprodukte: Heptylsäure, Nonomethylendicarbonsäure, $COOH \cdot (CH_2)_9 \cdot COOH$, F. 100—101°, Dioxystearinsäure, $C_{18}H_{36}O_4$, F. 106—108°. Nach Eckert und Hailla³⁷⁹) läßt sich ganz allgemein die Doppelbindung der Ölsäuren durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und nachherige Verseifung verschieben. Aus 2,3-Ölsäure (vgl. Ponziu, 1904) wurde die 3,4-Ölsäure; $C_{14}H_{29} \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$, erhalten, F. 56—57°, Oxydationsprodukt (mit überschüssigem Permanganat auf dem Wasserbad): Penta-decylsäure, $C_{14}H_{29} \cdot COOH$, F. 51,5°, und aus dieser 4,5-Ölsäure, $C_{13}H_{27} \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, F. 52 bis 53°, Oxydationsprodukt: Myristinsäure, $C_{13}H_{27} \cdot COOH$, F. 52,5°. Dieselben haben die Mercaptostearinsäure, $C_{16}H_{32} \cdot CH(SH) \cdot COOH$, F. 74° dargestellt. Bei der Oxydation mit alkoholischer Jodlösung gibt sie eine Disulfidstearinsäure, $C_{16}H_{33} \cdot CH(COOH) \cdot S \cdot S \cdot CH(COOH) \cdot C_{16}H_{33}$, F. 70—71°. B. R. Chonowski³⁸⁰) hat das Kaliumsalz der Dibromricinolsäure, $C_{18}H_{34}O_3Br_2$, in Benzollösung mit Kaliummalid gekocht, dann mit Wasser erhitzt und mit Salzsäure angesäuert. Es entsteht 11-Oxy-9, 10-anilidoundecylsäure, $CH_2OH \cdot CH(NC_6H_5) \cdot CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$, F. 57—58°. Analog erhält man aus Dibromölsäure 9, 10-Anilidodecylsäure, $CH_2(NC_6H_5) \cdot CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$, ferner aus Dibromölsäure und Phenol eine Säure $CH_2(OC_6H_5) \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$. S. Fokin³⁸¹) erhielt bei der Hazuraoxydation der Eläostearinsäure ein leicht zersetzliches Produkt der Formel $C_{18}H_{32}O_5$, das beim Kochen mit Alkali Ameisensäure abspaltet. Er nimmt für die Eläostearinsäure eine Formel mit einer konjugierten Doppelbindung oder mit zwei Doppelbindungen an einem Kohlenstoffatom an. Dagegen konnte R. S. Morell³⁸²) die Formel von Majima (1909) bestätigen, die Hazuraoxydation lieferte ihm Azelainsäure und n-Valeriansäure. Die Clupanodonösäure, $C_{18}H_{28}O_2$, ist nach Versuchen von J. D. Riedel A. G.³⁸³) nicht einheitlich. Die katalytische Hydrierung lieferte außer Stearinsäure auch niedriger schmelzende Produkte.

F. Ritter³⁸⁴) erhielt bei der katalytischen Hydrierung des Eigelblecithins ein Hydrolecithin, das bei der Verseifung ausschließlich Stearinsäure lieferte. Er glaubt, daß schon das Eigelb reines Distearyllecithin enthält. Burton und Mc Arthur³⁸⁵) fanden im Kephalin $\frac{1}{3}$ feste und $\frac{2}{3}$ flüssige Fettsäuren. Die Trennung der letzteren durch die Bromide ergab etwa $\frac{1}{3}$ Ölsäure, $\frac{1}{2}$ Linolensäure, 2% Clupanodonsäure.

³⁷⁵) J. Am. Chem. Soc. 36, 1770; Chem. Zentralbl. 1914, II, 975.

³⁷⁶) Chem. Zentralbl. 1913, I, 2108.

³⁷⁷) Angew. Chem. 27, I, 40 [1914].

³⁷⁸) Chem. Zentralbl. 1912, II, 2058 (Nachtrag).

³⁷⁹) Chem. Zentralbl. 1914, I, 636.

³⁸⁰) Chem. Zentralbl. 1914, II, 129.

³⁸¹) Chem. Zentralbl. 1913, I, 2023.

³⁸²) Chem. Zentralbl. 1913, I, 604.

³⁸³) Chem. Zentralbl. 1914, I, 1882.

³⁸⁴) Ber. 47, 530.

³⁸⁵) Chem.-Ztg. 38, 649.

Technisches.

P. Schneider³⁸⁶) mischt die Ölsaaten vor dem Zerkleinern und Abpressen mit Kochsalz. O. Nagel³⁸⁷) empfiehlt eine Verwertung der in den Preßküchen enthaltenen Eiweißkörper für die menschliche Ernährung. Ein Artikel von E. Bontoux: Über die Raffination von Pflanzenölen unter besonderer Berücksichtigung der Olivenöle wurde schon früher³⁸⁸) erwähnt. S. Zisser³⁸⁹) stimmt in vielen Punkten mit Bontoux nicht überein. F. Gösele³⁸⁹) will den Geschmack und Geruch von Fetten und Ölen durch Erhitzen mit Sauermilch verbessern. Sudfeldt & Co.³⁹⁰) entfernen die Geruchsstoffe aus Tränen durch Zusatz von 5% höheren Fettsäuren und Vakuumdestillation bei niedriger Temperatur. H. Harsmen³⁹¹) äußerte sich ausführlich über die verschiedenen Vergällungsmittel für fette Öle.

G. S. Petrov³⁹²) belehrt über die Herstellung der Brenn- und Ewiglichtöle. Es sind Gemische von Mineral- und pflanzlichem Öl. Eine gute Mischung ist: 75% Vaselinöl, 20% Cocosöl, 5% Ricinusöl. M. Oskauer³⁹³) berichtet über die Fabrikation wasserbeständiger Ledereinfette, und St. Lubowski³⁹⁴) ausführlich über die Ledereinfettungsmittel. [A. 17.]

Über den Ersatz der Glycerinfüllung in den Feldküchen durch Paraffin.

Von Dr. H. GRÜNBAUM, Eisenach, zurzeit im Felde.

(Eingeg. 13./3. 1915.)

Der Kochkessel unserer Feldküchen wird nicht direkt, sondern indirekt durch ein Glycerinbad geheizt.

Glycerin ist seit Ausbruch des Krieges außerordentlich im Preise gestiegen; außerdem ist dieser Artikel augenblicklich sehr knapp, da wir von der Zufuhr von Rohfetten und -ölen abgeschnitten sind, aus denen bekanntlich bei der Verseifung Glycerin gewonnen wird. Diejenigen Mengen, die wir augenblicklich in Deutschland gewinnen, dienen fast ausschließlich für die Zwecke der Sprengstofffabrikation.

Es liegt im Interesse des Heeres, alle Verwendungen des Glycerins, welche nicht direkt mit der Sprengstofffabrikation zusammenhängen, möglichst einzuschränken. Aus diesem Grunde wäre es angebracht, die Glycerinfüllung unserer Feldküchen durch eine andere Füllung zu ersetzen.

Vom chemischen und technischen Standpunkt aus scheint mir das Paraffin ein geeigneter Ersatz zu sein. Ganz abgesehen von der Billigkeit haben wir in Deutschland Paraffin in großen Mengen zur Verfügung, da bei der Verarbeitung der Braunkohlen Paraffin gewonnen wird.

Was die Eigenschaften des Paraffins anbelangt, so ist dasselbe ein vollständig neutraler und indifferenter Körper, welcher einen hohen Siedepunkt hat und hohe Hitzegrade auch bei Luftabschluß gut verträgt. Es kommt ferner hinzu, daß Paraffin infolge seiner chemischen Trägheit keineswegs bei längerer Erhitzung zur Zersetzung neigt, im Gegensatz zu Glycerin, welches bei längerer Einwirkung einer hohen Temperatur Acrolein bildet, und letzteres die Metallteile des Kessels schädigt. Aus diesem Grunde muß ja auch die Glycerinfüllung unserer Feldküchen öfters erneuert werden.

Paraffin ist ferner ein ebenso schlechter Wärmeleiter wie Glycerin. — Es gibt verschiedene Sorten Paraffin, die sich durch ihren Schmelzpunkt unterscheiden. Für die Zwecke der Feldküchenfüllung ist ein Paraffin mit niedrigem Schmelzpunkt geeigneter, als ein Paraffin mit hohem Schmelzpunkt. [A. 34.]

³⁸⁶) D. R. P. 275 450; Angew. Chem. 27, II, 449 [1914].

³⁸⁷) Angew. Chem. 27, I, 208 [1914].

³⁸⁸) Seifensiederztg. 41, 451.

³⁸⁹) D. R. P. 273 069; Angew. Chem. 27, II, 313 [1914].

³⁹⁰) D. R. P. 271 060; Angew. Chem. 27, II, 230 [1914].

³⁹¹) Seifensiederztg. 41, 1025.

³⁹²) Seifensiederztg. 41, 238; Angew. Chem. 27, II, 485 [1914].

³⁹³) Seifensiederztg. 41, 1095; Angew. Chem. 27, II, 655 [1914].

³⁹⁴) Seifensiederztg. 41, 1239.