

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 125—132

Aufsatzteil

8. Mai 1917

Die Fettanalyse und die Fettchemie im Kriegsjahre 1916.

Von Dr. W. FAHRION.

(Eingeg. 12./8. 1917.)

Die andauernde Fettknappheit machte im Laufe des vergangenen Jahres eine Reihe weiterer gesetzgeberischer Maßnahmen notwendig. Diese Maßnahmen sollen hier nicht im einzelnen aufgezählt, sondern nur durch ihr Endergebnis gekennzeichnet werden. Die Dinge liegen heute so, daß die gesamte Inlandserzeugung und Einfuhr an Ölsaaten und Ölfrüchten, an tierischen und pflanzlichen Ölen und Fetten, einschließlich der Abfallfette, Fettsäuren, Kerzen und Seifen dem Kriegsausschuß für Öle und Fette in Berlin (Unter den Linden 68 A.) zur Verfügung gestellt werden muß, und daß er allein die Verteilung sowohl zu Speise- als zu technischen Zwecken besorgt. Der Handel ist so gut wie völlig ausgeschaltet. Leim, Leder und Knochen sind beschlagnahmt. Auch die Erzeugung von Rohharz und die Bewirtschaftung der Kumaronharze sind Monopol des Kriegsausschusses. Seit einiger Zeit unterliegen auch die selteneren Harze (Schellack, Kopal usw.) der Anzeigepflicht des Kriegsausschusses.

Fettgewinnung.

Schon im letzten Bericht¹⁾ wurden zahlreiche Vorschläge zur Fettgewinnung aus seither ungenutzten Samen und Früchten erwähnt. Über die Ergebnisse dieser Bestrebungen ist mehrfach in dieser Zeitschrift berichtet worden, so daß es genügt, hier auf diese Veröffentlichungen hinzuweisen²⁾. Insbesondere stand die Verwertung der Bucheckern und Lindensamen zur Diskussion^{1) 3)}.

Beträchtliche Ölmengen lieferte der vermehrte Anbau von Mohn, Raps und in geringerem Maßstabe auch von Flachs. Das Mohnöl wird schon seit länger Zeit als vorzügliches Speiseöl geschätzt. Gegen das Rapsöl (Rüböl) haben manche eine Vorurteil, aber derartige Vorurteile sind natürlich unter den heutigen Verhältnissen leichter zu besiegen als vor dem Krieg. Das Leinöl war als Speiseöl nur in verschiedenen Gegenden Sachsens und Schlesiens üblich und dorthin gibt es der Kriegsausschuß auch heute ab, der Rest wird als Margarine genossen.

Auch die Sonnenblume wurde vielfach angebaut. Die Pflanze wird von Vielen in ihren Ansprüchen unterschätzt, und es mag daher auf eine Broschüre: Sonnenblume und Mohn, zwei wertvolle Futter-, Öl- und Honigpflanzen, von Val. Wüst⁴⁾ hingewiesen sein. Nach einem amerikanischen Bericht aus Dresden sollen 1915 über 300 000 kg Sonnenblumenöl gewonnen worden sein. Diese Zahl dürfte aber entschieden als zu hoch erscheinen, wenn man vom Jahre 1916 liest⁵⁾, daß für 77 Tonnen zur Saat ausgegebene nur 100 Tonnen geerntete Sonnenblumenkerne zurückkamen.

K. Alpers⁶⁾ empfahl ein besonderes Verfahren zur Gewinnung des Öles der in Pflaumen- und Zwetschensteinen enthaltenen Kerne durch Pressung. Die Steine lieferten ihm etwa 13% Kerne und 3% Öl. Aber es ließe sich, wie ihm von anderer Seite bedeutet wurde, die Ölausbeute durch Extraktion wesentlich erhöhen. — Über die Ergebnisse der Ernte an Obstkernöl sind mehrfach statistische Angaben veröffentlicht worden, die aber nur in beschränktem Maße Anspruch auf Richtigkeit machen können.

Die Weintrester und Traubenkerne wurden 1916 auch in Deutschland beschlagnahmt, über die erzielte Ölausbeute hat man nichts gehört.

Die Robkastanien enthalten etwa 6% eines gelben Öles, das dem Rüböl ähnlich und als Speiseöl brauchbar ist. Der Kriegsausschuß hat die Gewinnung des Öles durch Extraktion in die Hand

genommen, die Rückstände werden auf ein Kraftfuttermittel verarbeitet. Die genannte Ausbeuteziffer scheint sich auf die Trockensubstanz und auf die weißblühende Kastanie zu beziehen, wenigstens fanden N. und H.²⁾ bei dieser 6,4% Öl erst in der getrockneten Frucht, während die Früchte der rotblühenden Kastanie auch nach dem Trocknen nur 2,8% ergaben.

Die Aussichten der Fette wurden im letzten Bericht als einigermaßen fraglich bezeichnet, die daran geknüpften hohen Erwartungen haben sich anscheinend noch nicht erfüllt.

Wesentlich mehr verspricht die vom Kriegsausschuß Ende 1916 in die Wege geleitete Getreideentkeimung zwecks Gewinnung des Getreideöls. Der Keim macht beim Weizen 2—3%, beim Roggen 2,5—4%, bei der Gerste 2—3,5%, beim Hafer 3—4%, beim Mais 10—14% des Gesamtkorns aus. Er enthält rund 12% Fett und 35% Eiweiß. Der deutsche Jahresverbrauch an Getreide beträgt 15 Mill. t. Wenn auch nur von 10 Mill. t 1% Keime und aus diesen 10% Öl gewonnen werden, so ergibt dies schon 10 000 t Öl. Die Mühlen wurden verpflichtet, die Keime gesondert zu gewinnen und dem Kriegsausschuß abzuliefern. Der Roggen wird zuerst in einer Maschine geschält, dann in einer zweiten gebürstet, dann werden die Keime durch Sichten und Putzen abgeschieden. Beim Weizen werden sie aus den groben und mittleren Griesen durch Absichten gewonnen. Das Getreideöl ist nach entsprechender Raffination als Speiseöl und zur Margarinefabrikation geeignet. Dem naheliegenden Einwand, daß es schon seither im Brot der menschlichen Ernährung zugute kam, steht als Gewinn die bessere Verteilungsmöglichkeit gegenüber.

Erwähnt mag noch sein, daß die österreichische Öl- und Fettzentrale den Kaffeesatz aufkaufte, um das darin enthaltene Öl, angeblich 12%, zu gewinnen. Die Sache wurde aber wieder aufgegeben.

Zwecks Gewinnung tierischer Fette wurde der Kriegsausschuß u. a. auch auf die Maikäfer als Ausbeutungsobjekt hingewiesen, ein Vorschlag, den er mit Recht ablehnte.

Beschlagnahmt wurden die bei den Schlachtungen sich ergebenden Innenfette. Sie werden in Feintalg umgewandelt und dieser den Margarinefabriken zugeführt.

Auch aus den beschlagnahmten Knochen wird Fett gewonnen, indem man sie gröblich zerkleinert und mit Wasser auskocht. In der Tagespresse wurde diese Art der Fettgewinnung als etwas ganz Neues gepriesen, während in Wirklichkeit das Knochenfett schon seit langer Zeit gewonnen wird, zuerst jedenfalls durch Auskochen mit Wasser, später durch Benzineextraktion. Für Speisezwecke war das frühere technische Knochenfett allerdings nicht geeignet, denn die Knochen kamen nicht, wie heute, im frischen Zustande zur Verarbeitung, sondern wurden alt und verrottet aus aller Herren Ländern zusammengekauft.

Es wurde schon im letzten Bericht darauf hingewiesen, daß die Menge des aus Abwässern und Spülwässern gewonnenen Fettes von vielen überschätzt wird. Ihnen wurde mit Recht entgegeng gehalten, daß von den 67 Mill. Einwohnern Deutschlands nur 27 Mill. in Städten von über 10 000 Einwohnern leben und daß nur in solchen Städten die Abwässerwertung lohnen kann. Es wurde ferner darauf hingewiesen, daß auch durch die gegenwärtige starke Verminderung des Fettverbrauchs die Rentabilität herabgedrückt wird, doch dürfte dieser Umstand durch den höheren Wert des Fettes ausgeglichen werden. Im übrigen scheinen sich auch die an die „Fettfänger“, von denen über 4000 aufgestellt wurden, geknüpften Hoffnungen nicht voll erfüllt zu haben. Es wurde der Wunsch ausgesprochen, daß die Stadtverwaltungen und die Bauämter sich der Sache annehmen sollen, indem für die verschiedenen Einzelfälle auch verschiedene Systeme von Fettfängern notwendig seien, während man jetzt einfach irgendeinen Fettfänger einsetze, um den sich nachher kein Mensch mehr kümmere. Ref. hatte Gelegenheit, verschiedene Fässer eines auf diesem Wege gewonnenen „Fettes“ zu besichtigen. Es bestand mindestens zur Hälfte aus Wasser und Schmutz und roch keineswegs lieblich. Das durch Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene „Rein-

¹⁾ Angew. Chem. 29, I, 137 [1916].

²⁾ N. und H. Neue Ölquellen. Angew. Chem. 29, I, 337 [1916].

³⁾ N. und H. Neue Ölquellen. Angew. Chem. 30, I, 16 [1917].

⁴⁾ Verlag von A. Michaelis, Berlin. Preis 0,50 M.

⁵⁾ Mitteilungen aus dem Kriegsernährungsamt 1917, Nr. 8.

⁶⁾ Chem.-Ztg. 40, 145; Angew. Chem. 29, II, 504 [1916].

fett“ war aber technisch gut verwendbar, es war von gelblichgrauer Farbe und von der Konsistenz eines weichen Talges. Ein derartiges Umschmelzen müßte natürlich regelmäßig stattfinden, ehe man eine fettungerige Firma mit einer solchen Sendung beglückt.

Die Notwendigkeit, Fett zu sparen, legt die Frage nahe, ob für manche Zwecke das Fett überhaupt unbedingt erforderlich ist. In dieser Beziehung wurde z. B. von berufenen ärztlicher Seite betont, daß in der Krankenpflege tierische und pflanzliche Fette so gut wie entbehrlich sind. Tatsächlich wurde denn auch im Mai 1916 die Verwendung von Fetten und fetten Ölen zu Arznei- und kosmetischen Mitteln verboten. Es handelt sich hierbei um eine beträchtliche Ersparnis, denn der frühere Verbrauch für Einreibungen, Haaröl usw. wird auf 700 000 kg geschätzt. Als Ersatzmittel kommen naturgemäß Petroleumprodukte: Vaseline und Vaselineöl in Betracht.

Aber es bleibt immerhin eine Reihe von Fällen übrig, wo das Fett wegen seiner chemischen Konstitution und seiner sonstigen Eigenschaften durch keinen anderen Körper zu ersetzen ist. In erster Linie gilt dies für die Ernährung. Um so interessanter sind die Versuche, es auch hier, wenigstens teilweise, zu ersetzen. Beim Salat wirkt das fette Öl nicht nur durch seinen Nährwert, sondern auch durch seine Schlüpfrigkeit, welche letztere Eigenschaft ja den Mineralölen auch zukommt. In der Tat machte E. D. Graefe⁷⁾ den Vorschlag, ein besonders raffiniertes Mineralöl als Salatöl zu verwenden und zwar auf Grund eigener, monatelang fortgesetzter und ohne jeden Nachteil verlaufener Versuche. Allerdings handelt es sich nur um geringe Mengen, eine Schüssel grünen Salats für 2–4 Personen soll nur 2–3 ccm Öl erfordern. Größere Mengen scheinen aber doch schädlich zu wirken, Klosternann und Scholta⁸⁾ erwähnen einen Fall, wo Bratheringe mit Mineralöl gebraten worden waren und Erkrankungen (Unwohlsein, Erbrechen, Durchfall) hervorriefen. Hier wurden allerdings mit jedem Hering etwa 10 g Mineralöl genossen. Von oben erwähntem Gesichtspunkt aus ist natürlich auch gegen dünne Carrageenmoosauszüge als Salatölersatz nichts einzuwenden, solange nicht Schwindelpreise dafür verlangt werden.

Von Wichtigkeit ist schließlich noch die Frage: Wie wird es nach dem Kriege um unsere Fettversorgung bestellt sein? Hier kann mit Sicherheit schon heute das eine gesagt werden, daß wir auch später die Einfuhr von tropischen Ölröhenstoffen nötig haben werden. In dieser Hinsicht wird uns natürlich England alle nur möglichen Steine in den Weg legen, um so nötiger werden wir unsere Kolonien brauchen. Ein lehrreiches Beispiel bildet hier das Palmkernöl. Wir führten 1913 230 000 t Palmkerne ein, der Posten machte über 13% unserer Gesamteinfuhr an Ölröhenstoffen aus. Das Palmkernöl ist im rohen Zustande ein sehr geschätztes Material für die Seifenindustrie und im raffinierten Zustand ein noch mehr geschätztes Rohmaterial für die Margarineindustrie. Nach Kriegsausbruch versuchten die Engländer, die blühende deutsche Palmkernindustrie nach England zu verpflanzen; die englische Ölindustriezentrale Hull verarbeitete 1914 noch gar keine, 1915 schon 50 000 t Palmkerne. Ferner schlug die Handelskammer in Liverpool vor, den Palmkernhandel der westafrikanischen Küste dadurch zu einem englischen Monopol zu machen, daß ein Ausfuhrzoll von 40 M. für die Tonne auf alle nach nicht britischen Ländern verladene Palmkerne gelegt werde. Ein Mitglied der Kammer bemerkte allerdings dazu, daß das ein unfreundlicher Akt gegenüber Frankreich wäre.

Fettbestimmung.

Der deutsche Handel mit Ölsaaten mußte sich lange Zeit die „Arbitrage“ in Marseille oder London gefallen lassen, erst in den Jahren vor dem Kriege wurde auch die Hamburger Arbitrage öfters anerkannt. G. Mopurgo⁹⁾ teilt mit, daß er noch vor Kriegsausbruch in Marseille Gelegenheit hatte, die dort übliche Methode zur Bestimmung der „Havarie“, d. h. des Gehaltes an beschädigten Körnern kennen zu lernen, und daß dieselbe nichts weniger als einwandfrei ist.

Nach K. Mohs¹⁰⁾ nimmt bei Herstellung der Trockenvollmilch der Fettgehalt scheinbar ab. Er erklärt dies dadurch, daß die sich ausscheidenden Eiweißkörper die Fettkügelchen an ihrer Oberfläche derart absorbieren, daß sie in Äther nicht mehr löslich sind und empfiehlt Aufschließen mit Salzsäure vor der Fettbestimmung.

⁷⁾ Petroleum 12, 69 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 54 [1915].

⁸⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 32, 353 [1916].

⁹⁾ Mitteilg. K. K. Techn. Versuchsanst. 4, 43 [1915].

¹⁰⁾ Z. ges. Getreidew. 8, 37 [1916]; Angew. Chem. 29, II, 411 [1916].

N. A. Brodrik - Pittard¹¹⁾, bestätigt, daß bei der Fettbestimmung im Käse die Extraktion mit Äther höhere Resultate liefert als diejenige mit Petroläther. Er glaubt aber, daß die Differenz nicht durch Milchsäure verursacht wird (1915), sondern durch Oxyfettsäuren.

Bei der Fettbestimmung im Kakao kann nach H. Kreis¹²⁾ die Löslichkeit des Theobromins in Äther (1915) einen positiven Fehler bis zu 1% veranlassen. Umgekehrt wird aber ein negativer Fehler von 0,5–0,9% dadurch veranlaßt, daß ein Teil des Fettes ohne Aufschließen unlöslich ist. Er empfiehlt, 1 g Kakao mit 20 ccm 1,5%iger Salzsäure in einem Bondzinski-Rohr 15 Minuten auf freiem Feuer zu kochen, die Mischung auf 30° abzukühlen, 5 Minuten lang mit Äther zu schütteln und dann 5 Minuten lang bei mindestens 1000 Touren zu zentrifugieren. Das Volumen der Äther-Fett-Lösung wird abgelesen, 25 ccm davon werden abpipettiert, der Äther in einer flachen Nickelschale bei gelinder Wärme verdunstet und die Schale noch 10 Minuten lang im Soxhlet-Trockenschrank erhitzt. — Dagegen meint Keller¹³⁾, daß ein 16stündiges Ausziehen des Kakaopulvers allein mit Äther im Soxhlet richtige Resultate ergebe, ein Mischen desselben mit Sand sei nicht nur überflüssig, sondern schädlich. Theobromin und wahrscheinlich noch eine zweite Base gehen allerdings in den Äther über, sie scheiden sich aber wieder ab und haften so fest am Glas, daß die Äther-Fett-Lösung bequem abgegossen werden kann.

Physikalische Kennzahlen.

Neue Methoden zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurden von L. Golodetz¹⁴⁾ und von M. Monhaupt¹⁵⁾ vorgeschlagen. Ob sie einen tatsächlichen Fortschritt bedeuten, bleibt abzuwarten. Bei den Fetten ist die Schmelzpunktbestimmung aus zwei Gründen eine heikle Aufgabe. Einmal sind sie keine einheitlichen Körper, sondern Gemische einer unbekannten Anzahl von Glyceriden und ferner zeigen viele von diesen Glyceriden die Erscheinung des doppelten Schmelzpunktes.

Auch W. Arnold¹⁶⁾ erhielt mit der Bömerschen Differenzmethode (1913, 1914, 1915) gute Resultate, 10% Talg im Schweinefett waren regelmäßig nachweisbar. Die weichen Sorten des Oleomargarins entzogen sich allerdings dem Nachweis, dagegen erwies sich die Methode auch zum Nachweis von Schweinefett im Kokosfett als geeignet.

Der bekannte Apparat mit Vakuummantel, den Shukoff zur Bestimmung des Titers empfahl, eignet sich nach Versuchen von v. Kozicki und v. Pilat¹⁷⁾ auch sehr zur annähernden Bestimmung des Molekulargewichtes chemisch einheitlicher Körper, z. B. Anilin, Benzoesäure usw.

Das spektroskopische Verhalten wird zur Untersuchung fetter Öle nur selten herangezogen, trotzdem Patterson schon 1890 einen Apparat für diesen Zweck konstruierte. Nach J. C. Brier¹⁸⁾ ist aber das Dispersionspektrum des chinesischen Holzöls sogar zur quantitativen Bestimmung von Verfälschungen geeignet.

Trennung der Glyceride.

Die Löslichkeit der Glyceride in Äther sinkt im allgemeinen mit steigendem Schmelzpunkt. Zum Nachweis von Talg und von gehärteten Fetten im Butterfett löst K. Amberger¹⁹⁾ 31 g Fett mit Äther in der Wärme zu 400 ccm. Bei reinem Butterfett bleibt diese Lösung auch in der Kälte klar, bei Gegenwart der oben genannten Verfälschungen bildet sich ein Niederschlag, der gewogen wird.

Gesamtfettsäuren, freie Fettsäuren.

Neu ist ein Vorschlag von H. F. Slack²⁰⁾, bei Bestimmung der Verseifungszahl den Äthylalkohol durch Benzylalkohol zu ersetzen.

¹¹⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 32, 354 [1916].

¹²⁾ Schw. iz. Apoth.-Ztg. 54, 333; Chem. Zentralbl. 1916, II, 429.

¹³⁾ Apotheker-Ztg. 31, 330; Angew. Chem. 29, II, 493 [1916].

¹⁴⁾ Chem.-Ztg. 40, 223; Angew. Chem. 29, II, 230 [1916].

¹⁵⁾ Chem.-Ztg. 40, 676; Angew. Chem. 29, II, 504 [1916].

¹⁶⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 31, 377; Angew. Chem. 29, II, 463 [1916].

¹⁷⁾ Angew. Chem. 29, I, 423 [1916].

¹⁸⁾ J. Ind. Eng. Chem. 7, 953 [1915]; Angew. Chem. 29, II, 242 [1916].

¹⁹⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 31, 297; Angew. Chem. 29, II, 411 [1916].

²⁰⁾ Apotheker-Ztg. 31, 315; Angew. Chem. 29, II, 463 [1916].

Flüssige Fettsäuren.

H. T. Cranfield²¹⁾ fand in 62 Butterproben Polenskezahlen von 1,97 bis 2,98, die meisten Werte lagen aber zwischen 2,2 und 2,8. Er zieht auch die Kirchnerzahl (1905) zur Untersuchung heran und konstatierte, daß das Verhältnis $\frac{R. M.}{P} - K$

ziemlich konstant ist.

Andere Trennungsmethoden.

Anstatt die festen und flüssigen Fettsäuren gehärteter Öle nach Varrentrapp zu trennen, kann man nach Normann und Hugel²²⁾ auch in der Weise verfahren, daß man die Fettsäuren aus 50–100 g Fett nacheinander aus 500, 200 und 10 ccm 90%igen Alkohols kristallisiert. Um aus den so erhaltenen Fettsäuren diejenige mit dem höchsten Schmelzpunkt zu isolieren, werden sie wiederholt aus Alkohol kristallisiert, bis entweder ein Schmelzpunkt von wenigstens 69°, oder aber ein konstanter Schmelzpunkt erreicht ist. Aber auch im letzteren Falle kann noch ein Gemisch vorliegen und auch ein Wechsel des Lösungsmittels führt, entgegen einer früheren Angabe (1913), nicht immer zum Ziel. Aufschluß darüber, ob ein Gemisch vorliegt, gibt oft ein Zusammenschmelzen mit reiner Stearinsäure und Bestimmen des Schmelzpunktes des neuen Gemisches. Die Vff. haben Tabellen über die Schmelzpunkte folgender Gemische ausgearbeitet: Stearinsäure-Palmitinsäure, Stearinsäure-Arachinsäure, Stearinsäure-Behensäure, Arachinsäure-Behensäure. Noch bessere Resultate gibt aber die Bestimmung der Säurezahl bzw. Verseifungszahl der Gemische: Stearinsäure 197,5, Arachinsäure 179,5, Behensäure 165. Auf diese Weise gelingt es, gehärteten Tran und gehärtetes Rüböl im Talg nachzuweisen, falls ihre Menge 20% beträgt.

Einige beachtenswerte Trennungsmethoden hat C. L. Schumann²³⁾ angegeben. Zur Bestimmung der α -Elaeostearinsäure im gewöhnlichen und im teilweise polymerisierten Holzöl, d. h. also zur Trennung dieser Fettsäure von ihren Polymerisationsprodukten und von der Ölsäure verseift er 5 g Öl, löst die Fettsäuren in 50 ccm absoluten Alkohols, kühlt die Lösung auf 0° ab, setzt 14 bis 14,5 ccm Wasser tropfenweise und unter Umschütteln zu, erwärmt die Lösung auf 5° und läßt sie dann über Nacht bei 0° stehen. Die α -Elaeostearinsäure kristallisiert aus und wird im Eistrichter abfiltriert.

Zur Trennung der α -Elaeostearinsäure und ihrer Polymerisationsprodukte von der Abietinsäure (in Lacken) werden 10 g des Öl-Harz-Gemisches mit 200 ccm n/2 alkoholischer Natronlauge am Rückflußkühler 12 Stunden bis mehrere Tage, je nach dem Grade der Polymerisation, gekocht, die Seifenlösung langsam auf 0° abgekühlt, durch einen Buchner-Trichter filtriert und mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Nur das abietinsäure Natron bleibt in Lösung. Voraussetzung ist aber, daß das Öl-Harz-Gemisch nicht über 250° erhitzt wurde.

Es mag bei dieser Gelegenheit der Befund von H. Wolff²⁴⁾ erwähnt sein, daß die Holzölfettsäuren sich wie die Leinölfettsäuren verestern und daher nach Twitchell von der Abietinsäure trennen lassen. In beiden Fällen verursacht aber die Veresterung und nachfolgende Verseifung ein starkes Sinken des Brechungskoeffizienten.

Ungesättigte Fettsäuren.

W. Arnold²⁵⁾ hat die Methode Winkler (1910, 1914, 1915) nachgeprüft und gute Resultate erhalten. Die Werte liegen in ähnlicher Höhe wie die Hübl-Zahlen, die Wijs-Zahlen liegen höher. — Auch L. W. Winkler²⁶⁾ hat sich nochmals über seine Methode geäußert. Er empfiehlt eine Versuchsdauer von 2 Stunden und einen Halogenüberschuß von tunlichst genau 50% der Gesamtmenge. Die Versuche sollen im Dunkeln und es soll neben dem eigentlichen stets ein blinder Versuch ausgeführt werden. Stärkelösung als Indikator ist nicht notwendig, das Farbloswerden der Tetrachlorkohlenstofflösung genügt. Bei talgartigen Fetten muß zwecks Lösung erwärmt, bei Wachsen müssen anstatt 10 ccm 20–30 ccm Tetrachlorkohlenstoff verwendet werden.

²¹⁾ Analyst 40, 439 [1915]; Angew. Chem. 29, II, 273 [1916].

²²⁾ Chem. Umschau 23, 131 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 108 [1917].

²³⁾ J. Ind. Eng. Chem. 8, 5 [1916]; Angew. Chem. 29, II, 242 [1916].

²⁴⁾ Farben-Ztg. 21, 1302 [1916].

²⁵⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 31, 382; Angew. Chem. 29, II, 463 [1916].

²⁶⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 32, 358 [1916].

Unverseifbares.

Originell ist die Art und Weise, wie Richardson und Bracewell²⁷⁾ das Unverseifbare des Bienenwachses isolieren. Sie schütteln die heiße wässrige Seifenlösung mit viel Petroläther (auf 5 g Wachs 1 l), oder die wässrig-alkoholische Seifenlösung (40% Alkohol) mit Benzol.

In Deutschland ist der Petroläther knapp, und es wird daher zumeist mit Äther gearbeitet. J. Davidsohn²⁸⁾ schüttelt die wässrige Seifenlösung zweimal mit Äther und fügt Alkohol nur hinzu, wenn er zur Trennung nötig ist. Um die in den Äther übergegangene Seife nicht entfernen zu müssen, nimmt er den Verdunstungsrückstand mit Wasser auf und titriert mit n/10 Säure und Methylorange. Für 1 ccm n/10 Säure werden 0,0322 g Natronseife bzw. 0,0338 g Kaliseife abgezogen. — Anstatt dessen schüttelt F. Erban²⁹⁾ die ätherische Lösung mit Salzsäure und titriert im Verdunstungsrückstand die Fettsäuren. Er macht noch auf besondere Schwierigkeiten bei Gegenwart von Türkischrotöl aufmerksam. — K. Biazzo³⁰⁾ schüttelt die wässrig-alkoholische Seifenlösung mit Äther nachdem er vorher zur Bindung der Alkaliüberschüsse Phenol zugefügt hat (Freies Phenol ist aber in Äther sehr leicht löslich. D. Ref.). — Zur speziellen Trennung der Fettsäuren von Paraffin und Ceresin empfiehlt G. Verona-Rinati³¹⁾ ein Gemisch von α -Dichlorhydrin mit 15% Wasser.

Zu den Kohlenwasserstoffen in Fischleberölen (Mastbaum, 1915) bemerkte D. Holdes³²⁾, daß es sich auch um Alkohole handeln könne. Der Einwand scheint aber hinfällig zu sein, denn M. Tsujimoto³³⁾ fand in japanischen Haifischleberölen einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, das Squalen, $C_{30}H_{50}$, mit 6 Doppelbindungen und Gehalte an Unverseifbarem bis zu 90%.

H. Wagner³⁴⁾ prüfte die Methoden zur Sterinabscheidung mittels Digitonin und entschloß sich für diejenige von Kühn und Wewerinke (1915). Zum Absaugen des Niederschlags konstruierte er einen besonderen Apparat. — O. Pfeffer³⁵⁾ änderte die Methode von Kühn, Bengen und Wewerinke (1915), welche er als die beste erfand, in einigen Einzelheiten ab.

Farbreaktionen.

F. H. van Leent³⁶⁾ bestätigte, daß bei der Reaktion Tortelli-Jaffé (1915) die Grünfärbung sich nicht auf die gehärteten Trane beschränkt. — Marcussen und v. Huber³⁷⁾ konstatierten, daß diese Reaktion durch die Polymerisation der Clupanodonsäure nicht aufgehoben wird.

J. Prescher³⁸⁾ empfiehlt zur Unterscheidung von Olivenöl und Teesamenöl, die sich sehr ähnlich sind, besonders die Reaktion von Roth: Gleiche Teile Öl und Schwefelsäure der Dichte 1,4, mit Salpetersäuredämpfen gesättigt, werden geschüttelt, nach Trennung der Schichten bleibt die Säure beim Olivenöl unverändert, beim Teesamenöl wird sie gelb bis rosa. Auch die Bishopsche Reaktion (Schütteln mit konzentrierter Salzsäure) ist zur Unterscheidung geeignet. Die Säure bleibt beim Olivenöl, sogar bei chlorophyllhaltigem italienischem, unverändert, beim Teesamenöl wird sie intensiv rosa, in einem Falle trat eine vorübergehende Grünfärbung ein. Schließlich wird noch Schütteln mit gesättigter Boraxlösung empfohlen, das Teesamenöl emulgiert sich damit, das Olivenöl nicht.

Nichtfette.

W. Stadlin³⁹⁾ hat eine Methode zum Nachweis von Benzoesäure (und Salicylsäure) in Fetten ausgearbeitet (vgl. Baumann und Großfeld, 1915).

²⁷⁾ Seifensieder-Ztg. 43, 282; Angew. Chem. 29, II, 403 [1916].

²⁸⁾ Chem. Umschau 23, 130 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 109 [1917].

²⁹⁾ Seifensieder-Ztg. 43, 969 [1916].

³⁰⁾ Ref. Seifensieder-Ztg. 43, 422 [1916].

³¹⁾ Ann. Chimica appl. 1914, II, 201; Angew. Chem. 29, II, 405 [1916].

³²⁾ Chem.-Ztg. 40, 14 [1916].

³³⁾ J. Chem. Ind. Tokyo 19, 277 [1916]; Seifensieder-Ztg. 43, 609 [1916].

³⁴⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 30, 265 [1915]; Angew. Chem. 29, II, 82 [1916].

³⁵⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 31, 38; Angew. Chem. 29, II, 188 [1916].

³⁶⁾ Chem.-Ztg. 40, 249; Angew. Chem. 29, II, 231 [1916].

³⁷⁾ Mittteilg. Materialprüf.-Amt 34, 56; Angew. Chem. 30, II, 109 [1917].

³⁸⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 32, 553 [1916].

³⁹⁾ Chem.-Ztg. 39, 770; Angew. Chem. 29, II, 514 [1916].

Ranzigkeit, Fettoxydation.

G. Issoglio⁴⁰⁾ nimmt als Maß für den Grad der Ranzigkeit die Menge der flüchtigen, oxydierbaren Körper, indem er das Fett mit Wasserdampf destilliert und das Destillat mit Permanganat titriert. Er nennt „Oxydationszahl“ die Anzahl von mg Sauerstoff, welche die aus 100 g Fett überzuteibenden Substanzen zur Oxydation verbrauchen. Sie soll bei frischen Fetten 3 bis 10 betragen und wenn sie über 15 steigt, soll man das betreffende Fett beanstanden.

Daß auch die Oxydation der Fette, wie die Reduktion, durch Katalysatoren beschleunigt werden kann, ist schon lange bekannt, man braucht nur an die Sikkative zu erinnern. Ein Beispiel führt auch S. G. Sastry⁴¹⁾ an: Zum Bleichen des Palmöls mittels Durchleiten von Luft ist eine Temperatur von 220° erforderlich. Setzt man aber nur 0,01% Kobalt- oder Nickelborat zu, so genügt eine Temperatur von 80–90° und eine Zeit von 3½ Stunden.

A. H. Salway⁴²⁾ hat gefunden, daß Leinöl und Linolensäure, bei 100° bis zur Sättigung mit Luft oder Sauerstoff behandelt, Acrolein liefern, Ölsäure dagegen nicht. Er glaubt daher, daß das Acrolein in allen Fällen aus der Linolensäure stammt. (Seither betrachtete man das Acrolein als ein Oxydationsprodukt des Glycerins. D. Ref.)

Firnischchemie: Leinöl und Surrogate.

Im deutschen Arzneibuch ist angegeben, daß die reifen Leinsamen von hellbrauner bis rotbrauner Farbe sein sollen. Nach Kunz-Krause und Brandes⁴³⁾ ist diese Angabe unrichtig, vielmehr sind die gelben Samen größer und öreicher und ebenso keimfähig. — J. F. Sacher⁴⁴⁾ will Vaselineöl im Leinöl durch die blaue Fluoreszenz nachweisen, doch läßt sich ersteres bekanntlich auch entscheiden. — Über das Entschleimen des Leinöls werden folgende Angaben gemacht⁴⁵⁾: 2% Bleicherde genügen im allgemeinen, die geeignete Temperatur ist 120°. Wenn man das Öl gleichzeitig auch bleichen will, so muß man mehr Erde, bis zu 10% nehmen. Der Schlamm wird gut ausgepreßt, eine Extraktion desselben und ebenso eine Regenerierung der Bleicherde sind für kleine Betriebe unlohend.

(Forts. folgt.)

Das Patentwesen im Kriege. *)

Von Dipl.-Ing. OTTO OHNESORGE, Patentanwalt, Bochum.

(Eingez. 16./8. 1917.)

Als im Jahre 1914 der Weltenbrand entfacht war, gingen, wie sich jeder wohl noch erinnern wird, vielfach Nachrichten durch die Zeitungen, die geeignet waren, die Erfinder und Patentinhaber im Auslande aufs stärkste zu beunruhigen: Unter den Schlagworten: „Englischer Patentraub“, „England stiehlt die deutschen Patente“, brachte ein Teil der Tagespresse Mitteilungen, nach denen eine geradezu schamlose Vergewaltigung des geistigen Eigentums vorliegen mußte. Daß hier zum Teil die Nachrichten von der Presse — wie der große Menschenkenner Gustav Freytag in seinem unvergänglichen „Soll und Haben“ so treffend ausführt — „mit dem inneren Behagen, welches der Besitzer auch der unangenehmsten Neuigkeit verspürt“, verbreitet wurden, ergibt sich aus der Tatsache, daß eine von mir mehreren Zeitungen angebotene Berichtigung entweder überhaupt keine Beantwortung fand oder mit der Begründung abgelehnt wurde, daß sich das Thema für eine Tageszeitung wenig eigne! Da aber die betreffenden Zeitungen vorher alle die beunruhigenden Nachrichten über dieses Thema gebracht hatten, so kann ich mir die Ablehnung nicht anders erklären, als daß diese Zeitungen doch wohl ein Vergnügen daran gefunden haben müssen,

⁴⁰⁾ Ref. Seifensieder-Ztg. 43, 706 [1916].⁴¹⁾ Pharm. J. and Pharmacist 1915, II; Seifensieder-Ztg. 43, 328 [1916].⁴²⁾ J. Chem. Soc. 109, 138; Angew. Chem. 29, II, 370 [1916].⁴³⁾ Arch. Pharm. 254, 33 [1916].⁴⁴⁾ Farben-Ztg. 21, 1012; Angew. Chem. 29, II, 505 [1916].⁴⁵⁾ Farben-Ztg. 21, 444 [1916].

*) Vortrag gehalten auf der I. Monatsversammlung des Rhein.-Westf. Bezirksvereins Deutscher Chemiker, am Samstag, den 10. März 1917 in Essen, Hotel Union.

diese Nachrichten in die Welt zu setzen, und sich auch nicht gern einer Berichtigung unterziehen wollten, die allerdings auch viel weniger sensationell war.

Die Internationale Union zum Schutze des gewerblichen Eigentums im Kriege.

Schon mit diesen einleitenden Worten wollte ich andeuten, daß die Verhältnisse auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes und besonders des Patentwesens bei weitem nicht so arg liegen, wie dies nach den vielfachen Nachrichten der Presse erscheinen mußte, und ich will deshalb gleich von vornherein die Frage der augenblicklichen internationalen Beziehungen sowohl zwischen den kriegführenden Staaten unter sich, wie auch der kriegführenden Staaten mit den Neutralen einer kurzen Untersuchung unterziehen: Wie wohl allgemein bekannt ist, sind auf dem Gebiete des Patentwesens nicht nur schon durch die betreffenden Patentgesetze der einzelnen Länder auch ausländischen Anmeldern im wesentlichen die gleichen Vorrechte wie den Angehörigen der betreffenden Staaten gewährleistet, sondern darüber hinaus besteht zwischen den hauptsächlichsten Kulturstaaen die sogenannte Internationale Union zum Schutze des gewerblichen Eigentums. Wenn irgendwo einmal der jetzt allerdings etwas verpönte Begriff „Völkerrecht“ einen praktischen Niederschlag gefunden hat, so ist es hier auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes, wo tatsächlich Gedanken zur Anerkennung gebracht worden sind, deren Großzügigkeit einem besonders unter den jetzigen Verhältnissen hohe Bewunderung abzwängt. Ich möchte hier bloß kurz die für das Patentwesen bedeutungsvollsten Bestimmungen dieses internationalen Vertrages zurückerufen, nach dem zunächst festgesetzt ist, daß die Untertanen der vertragschließenden Staaten alle der Vorteile teilhaftig werden sollen, die die betreffenden Staaten in bezug auf die Erfindungspatente ihren eigenen Angehörigen gewähren. Dabei wird mit der ersten Anmeldung in einem der Unionsstaaten eine für Patente 12 Monate betragende Frist ausgelöst, binnen der die Anmeldung in den anderen Unionsstaaten nachgeholt werden kann, ohne daß die spätere Anmeldung durch inzwischen eingetretene Tatsachen, vor allem das Bekanntwerden der Erfindung, unwirksam gemacht werden kann. Grundsätzlich aufgehoben ist die z. B. in dem französischen Gesetz enthaltene Bestimmung, daß durch die Einführung eines in dem betreffenden Lande geschützten Gegenstandes vom Ausland her das Patent schlechthin verfällt, während der sogenannte Ausübungszwang zwar als berechtigt anerkannt, aber dahin gemildert wurde, daß der Verfall des Patentwesens wegen Nichtausübung nicht vor Ablauf von 3 Jahren seit der Anmeldung und auch dann nur bei nicht entschuldbarem Verhalten des Patentinhabers ausgesprochen werden sollte. Dazu kommt noch die grundsätzliche Bestimmung, daß die einzelnen auf die gleiche Erfindung in den verschiedenen Staaten entnommenen Auslandspatente in bezug auf ihren Bestand und ihre Dauer voneinander unabhängig sein sollen, so daß also nicht der Verfall des Patentwesens in einem Lande den in den anderen Staaten nach sich ziehen kann, wie dies in einzelnen ausländischen Patentgesetzen vorgesehen war. Jeder Praktiker des Patentwesens wird bestätigen, daß diese Bestimmungen außerordentlich segensreich gewirkt haben, und daß ihr weiterer Ausbau in dem gleichen Sinne nur zu wünschen und zu begrüßen wäre.

Wie ist nun augenblicklich die Lage bezüglich des Unionsvertrages zwischen den einzelnen Staaten, vor allem natürlich zwischen den kriegführenden? Ich glaube, diese Frage, soweit hier zunächst Deutschland in Betracht kommt, nicht besser beantworten zu können als durch Hinweis auf die Reichsgerichtsentscheidung vom 26./10. 1914, wo es bezüglich der Internationalen Union wie folgt heißt:

„Dadurch ist die Konvention zum Reichsgesetz erhoben und ein Bestandteil des Deutschen Rechtes über den gewerblichen Rechtsschutz geworden. Wenn es nun auch richtig sein mag, daß die völkerrechtliche Verbindlichkeit des Abkommens denjenigen Staaten gegenüber, mit denen wir uns im Kriege befinden, durch den Ausbruch des Krieges ohne weiteres aufhört, so tritt hierdurch noch nicht der Inhalt der Konvention, soweit er zum Bestandteil unseres Bürgerlichen Rechtes geworden ist, bezüglich der Angehörigen der uns feindlichen Staaten außer Kraft. Die internationale Verbindlichkeit und die innerstaatliche Wirksamkeit sind nicht unbedingt voneinander abhängig. Beide stehen und fallen miteinander nur bei solchen Verträgen, deren Ausführung mit den Zwecken der Kriegführung unvereinbar wäre. Dem deutschen Völkerrecht liegt die Anschauungsweise gewisser ausländischer Rechte fern, daß der Krieg unter möglichster wirt-