

Der Haupteinwand gegen die Patentierung auf Grund eines Effektes des Endproduktes ist der, daß damit nicht das Verfahren, sondern der Stoff geschützt werde, und das widerspreche der Bestimmung des § 1 Ziff. 2. Dies ist insofern unrichtig, als in jedem Falle — ob im Verfahren oder im Produkt das patentbegründende Moment liegt — nur das Verfahren geschützt wird, und es jedem Dritten freisteht, ein anderes als das geschützte Verfahren anzuwenden, um zu dem Stoff zu gelangen. Das Wesen des Stoffschutzes und dessen Gefahr für die Allgemeinheit besteht lediglich darin, daß der Stoff vollständig für den ersten Erfinder reserviert ist, und kein noch so großer Fortschritt in dem Verfahren zu seiner Gewinnung einem anderen Erfinder und damit der Allgemeinheit auch nur das geringste nützt. Eine solche Wirkung, wie überhaupt irgendeine über den Verfahrensschutz hinausgehende Wirkung, hat ein Verfahrenspatent nicht, auch wenn es auf den technischen Effekt begründet ist.

Es wird demgegenüber auf die Bestimmung des § 4 Pat.-Ges. hingewiesen, wonach die Wirkung des Patentbesitzes auch auf die durch das Verfahren unmittelbar hergestellten Erzeugnisse sich erstreckt, wenn das Patent für ein Verfahren erteilt ist.

Diese Bestimmung hat indes mit dem nach § 1 Ziff. 2 ausgeschlossenen Stoffschutz nichts zu tun. Insbesondere kann sie schon deshalb nicht zur Auslegung dieses Paragraphen herangezogen werden, weil sie erst wesentlich später — bei der Novelle von 1891 — ins Gesetz aufgenommen wurde. Die Absicht war, die Übelstände, die sich aus der Ausnahmestellung der chemischen Patente ergaben, zu beseitigen, ohne an dem bestehenden System, wonach das Stoffpatent für die chemische Industrie versagt wurde, irgend etwas zu ändern (siehe H a e u s e r: „Die chemische Industrie“ 1891, S. 356).

Nun wird weiter eingewendet, daß die Patentierung eines Verfahrens wegen der Eigenschaften des danach gewonnenen Arzneimittels darauf hinausläufe, daß das Arzneimittel selbst die Patentfähigkeit begründe. Dies widerspreche dem Gesetze und komme schließlich auf den Schutz jedes Rezepts mit guten Heilwirkungen hinaus. Zunächst ist indes nirgends im Gesetz eine Bestimmung, welche die Begründung der patentfähigen Erfindung durch den Effekt ihrer Erzeugnisse verbietet, solange nur nicht der Stoff, sondern das Verfahren geschützt wird. Und weiterhin ist es nicht einzusehen, warum einem Rezept, wenn es den Anforderungen des Patentrechtes — Erfindung, gewerbliche Verwertbarkeit, bestimmtes Verfahren — entspricht, der Schutz versagt werden soll. Schließlich sind alle Patente für chemische und mechanische Verfahren nichts anderes als Patente für „Rezepte“.

Die vorstehenden Ausführungen führen zu folgender Schlußreihe:

Gegenstand des Schutzes ist die Erfindung: wenn also ein Verfahren geschützt wird, so muß das Verfahren die Erfindung enthalten. Das Verfahren, wie es im Patentanspruch gekennzeichnet wird, enthält zwar in sich nichts Überraschendes; es bewirkt aber die Verbindung oder Zusammenwirkung oder Veränderung von bestimmten Ausgangsstoffen in einer bestimmten Richtung. Die Erfindertätigkeit ist mit der Ausführung der Manipulationen und mit der Schaffung des neuen Produktes abgeschlossen, ohne daß es der Erkenntnis von dessen besonderen Eigenschaften bedarf. Diese Erkenntnis ist wohl zum Nachweis der Erfindung und deren gewerblicher Verwertbarkeit erforderlich; begrifflich hat sie aber mit der Erfindung nichts mehr zu tun. Es genügt, daß die menschliche Tätigkeit bestimmte Einwirkungen ausgeübt hat, und daß der stets zu wiederholende Erfolg vorliegt, auch wenn er noch nicht erkannt wurde. Wollte man eine Erfindung erst dann als gemacht ansehen, wenn sie in all ihren Wirkungen erkannt ist, so käme man zu unhaltbaren Konsequenzen.

Es ist nicht selten, daß ein Erfinder erst im Laufe des Erteilungsverfahrens die Tragweite des von ihm ausgelösten Erfolges erkennt; das Patentamt hat stets — und muß es logischerweise auch — die nachträgliche Begründung anerkannt. Wollte man die Erfindung erst mit der Erkenntnis der neuen Eigenschaften als abgeschlossen betrachten, so würde man schließlich die Beobachtung an Stelle der Erfindung, d. h. des menschlichen Handelns, patentieren müssen.

Verfahren und Erfolg (nicht Erkenntnis des Erfolges!) sind in Beziehung auf die Erfindung patentrechtlich untrennbar, etwa ebenso wieder tötende Schuß und die Tötung strafrechtlich als Tat untrennbar sind.

(Schluß folgt.)

Technische Fetthärtung mit Nickel als Katalysator.

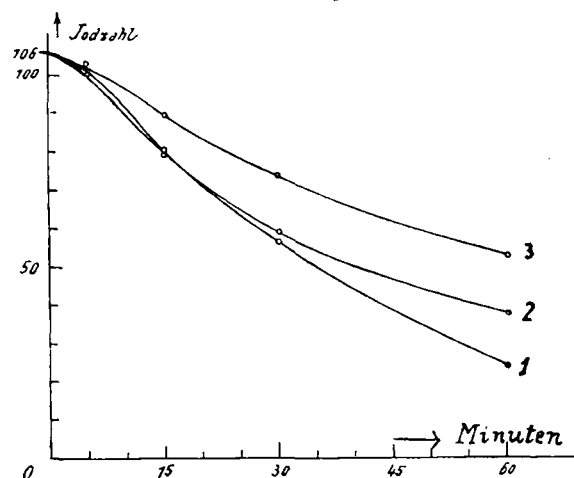
Von Prof. Dr. L. UBBELOHDE und Dr. TH. SVANOE.

(Schluß von S. 272.)

Die Abnahme der Wirkung während der Hydrierung.

Die Hydrierung geht anfangs rasch vor sich, läßt aber mit der Zeit mehr und mehr nach, wie sämtliche Kurven zeigen, bis nach Verlauf von 1 Stunde die Jodzahlabnahme in der Minute unbedeutend ist. Dies wird dadurch erklärt, daß der Katalysator „abgenutzt“ wird, d. h. er büßt seine Wirksamkeit allmählich ein. Es war nun von Interesse, zu wissen, ob diese Abnutzung wesentlich darauf zurückzuführen ist, daß eine große Menge Öl von ihm hydriert wird, oder aber, daß die Berührung mit dem heißen Öl die Abnutzung hervorruft.

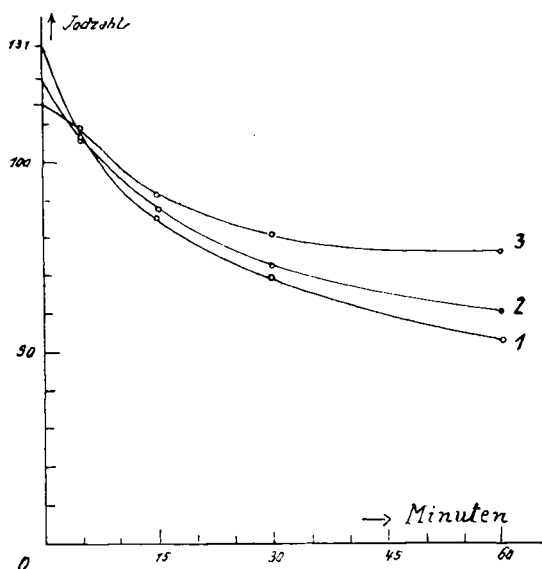
Es wurden deshalb mehrere Versuche mit dem Normannschen Apparat gemacht, die auf Kurventafeln 20 und 21 zusammengestellt sind. Die Versuche geschahen in der Weise, daß die Öle mit normaler Menge Katalysator zunächst unter Durchleiten von Kohlensäure, um jede Berührung mit der Luft zu vermeiden, 2 bis 4 Stunden erhitzt wurden, und dann erst eine normale Hydrierung durchgeführt wurde. Die Kurven zeigen, daß der Katalysator um so mehr an Wirksamkeit verliert, je länger die Erhitzung dauert, und je höher die dabei einwirkende Temperatur ist.



Tafel 20. Verhalten des Katalysators beim Erhitzen mit Öl. Normannscher Apparat.

Cottonöl. — Germania-Katalysator; 0,15 % Ni.

1. Normalversuch bei 145°. — 2. 2 Std. bei 145° unter CO₂ erhitzt, dann Versuch normal. — 3. 4 Std. bei 200° unter CO₂ erhitzt, dann Versuch normal.



Tafel 21. Verhalten des Katalysators beim Erhitzen mit Öl. Normannscher Apparat.

Tran. — Germania-Katalysator; 0,8 % Ni.

1. Normalversuch bei 170°. — 2. 2 Std. bei 170° unter CO₂ erhitzt, dann Versuch normal. — 3. 4 Std. bei 200° unter CO₂ erhitzt, dann Versuch normal.

Die Abnahme ist aber im Verhältnis zur Abnahme, die der Katalysator durch die Tätigkeit der Übertragung von Wasserstoff an das Öl erfährt, zu gering, um die Abnutzung des Katalysators aus diesem Grunde zu erklären. Man muß also bei der Abnahme der Wirkung des Katalysators mit einem „Zeitfaktor“ und einem „Tätigkeitsfaktor“ rechnen.

Daß die Temperatur einen großen Einfluß auf die Wirksamkeit des Katalysators ausübt, geht aus den Temperaturkurven der Tafel 3 hervor, wo die Kurven bei 170 und 200° sich kreuzen, wie auch aus mehreren ähnlichen Versuchen, die sich auf längere Zeit erstrecken (6–8 Stunden). Hierdurch ergab sich, daß bei 170° eine niedrigere Jodzahl erzielt wurde als bei 200°, obwohl die Hydrierung anfangs bei 200° rascher vor sich ging. Gleiche Ergebnisse brachten Versuche bei 150 und 170°. Nach Verlauf von etwa 4 Stunden kreuzten sich die Kurven; vor dieser Zeit hatte die Kurve bei 170° bis 200° die niedrigeren Jodzahlen, nach 4 Stunden die Kurven bei 150 und 170° die niedrigeren.

In der Literatur wird vielfach behauptet, daß der Metallkatalysator sehr empfindlich sei gegen die sogenannten Katalysatorgifte (Chlor, Schwefeldioxyd, Schwefelphosphor, Arsen und deren Verbindungen, ferner Ammoniak, Methan usw.). Versuche von Norman (Seifensiederzeitung 41, 645 [1914]) haben aber gezeigt, daß weder der Katalysator, noch der Wasserstoff, noch das Öl einen besonderen Reinheitsgrad aufzuweisen brauchen. In der Technik wird immer mit „technischen“ Reagentien gearbeitet, und diese enthalten nicht nur Spuren, sondern auch merkliche Mengen von den betreffenden Giften.

Konstanten der hydrierten Fette.

Untersuchungen gehärteter Fette sind bis jetzt wenig bekannt geworden, da diese erst seit kurzer Zeit im Handel vorkommen. Folgende Veröffentlichungen waren bis zur Ausstellung dieser Arbeit erschienen: Bömer¹¹⁾, Über gehärtete Öle; Kreis und Roth¹²⁾, Beiträge zur Kenntnis der gehärteten Öle und zum Nachweis der Arachinsäure; Norman und Hugel¹³⁾, Zur Analyse der gehärteten Fette; C. Ellis¹⁴⁾, Die analytischen Konstanten der hydrierten Öle.

Durch die Anlagerung von Wasserstoff werden die Öle und Fette stark verändert; der flüssige Zustand geht in einen schmal- oder talgartigen über je nach dem Härungsgrad, so daß die vegetabilischen, gehärteten Fette in ihrem Aussehen schwer von den tierischen, festen Fetten, Schmalz und Talg, zu unterscheiden sind.

Mit dem Grade der Härtung, also mit der Menge des aufgenommenen Wasserstoffs steigt das spezifische Gewicht und der Schmelzpunkt, während die Refraktionszahl und Jodzahl sinken.

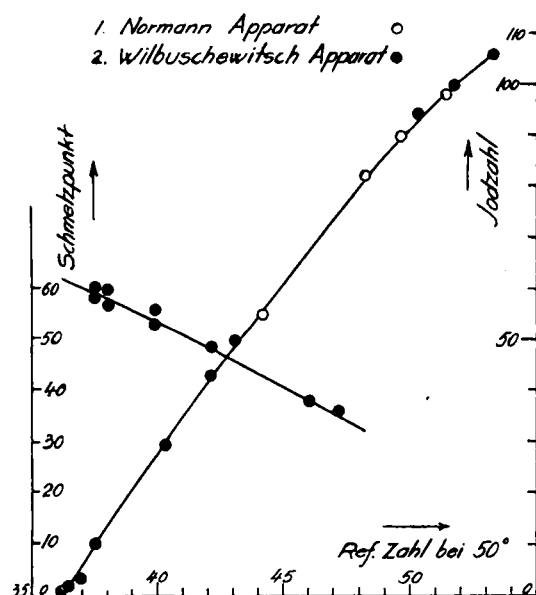
Charakteristisch für die neuen Produkte ist, daß bei den Hydrierungsstufen jedes Öles eine feststehende Beziehung zwischen den Werten von Jodzahl, Schmelzpunkt, Tropfpunkt und Refraktometerzahl besteht.

Dies zeigen die Kurventafeln 22, 23, 24, 25 und 26, die sich auf Cottonöl, Tran, Ricinusöl, Leinöl und Holzöl beziehen.

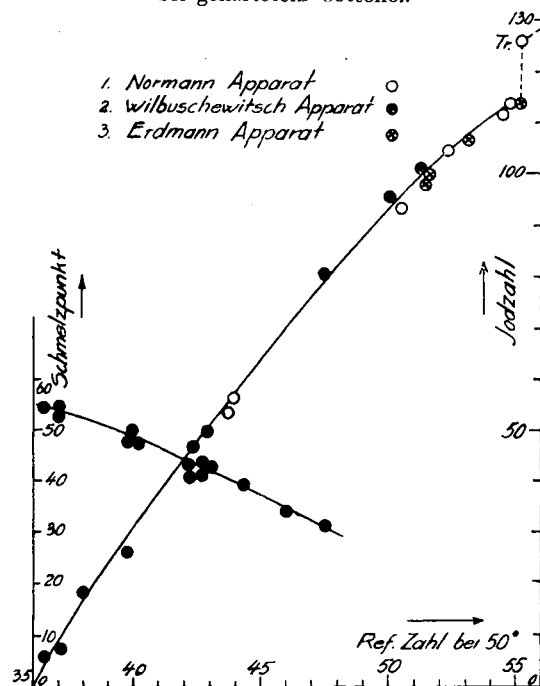
Eine Proportionalität könnte freilich nur dann bestehen, wenn alle Fettsäuren in der Zeiteinheit in gleicher, relativer Menge reduziert werden würden. Dies ist nach unseren Untersuchungen jedoch nicht der Fall, denn die stärker ungesättigten Säuren wurden schneller reduziert, was wahrscheinlich die Refraktationszahl, besonders im Anfang der Hydrierung, stärker beeinflusst.

Durch unsere Feststellung wird es in Zukunft nicht mehr immer nötig sein, sämtliche Konstanten eines hydrierten Produktes zu ermitteln, sondern nur noch die Refraktometerzahl, weil man durch den Verlauf der Änderung dieser Konstante auch auf die anderen ohne weiteres schließen kann. Daß dies eine sehr große Erleichterung für Fetthärtungsbetriebe ist, leuchtet ein.

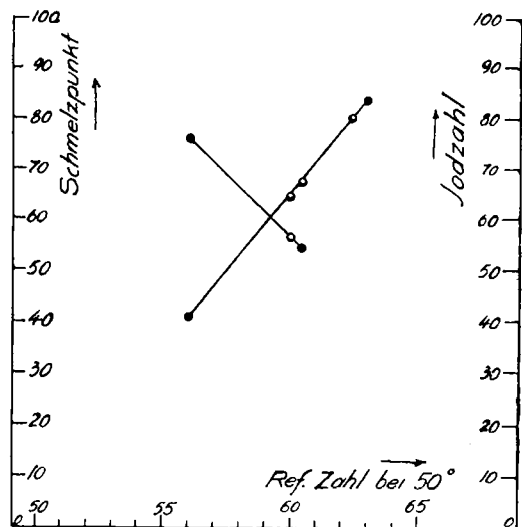
Die Bestimmung des Schmelzpunktes der gehärteten Öle macht ab und zu einige Schwierigkeiten. Das Fett scheint flüssig, indem es sich in dem Röhrchen bewegt, aber es sind noch einige Körnchen (Verbindungen von Stearinsäure und anderen gesättigten höheren Fettsäuren) in der flüssigen Masse, welche sie trüben und das völlige Schmelzen verzögern. Für die Verwendung der gehärteten Öle in der Speisefettindustrie können Fehler bei der Schmelzpunktbestimmung



Tafel 22. Verhältnis der analysierten Konstanten bei gehärtetem Cottonöl.



Tafel 23. Verhältnis der analysierten Konstanten bei gehärtetem Tran.



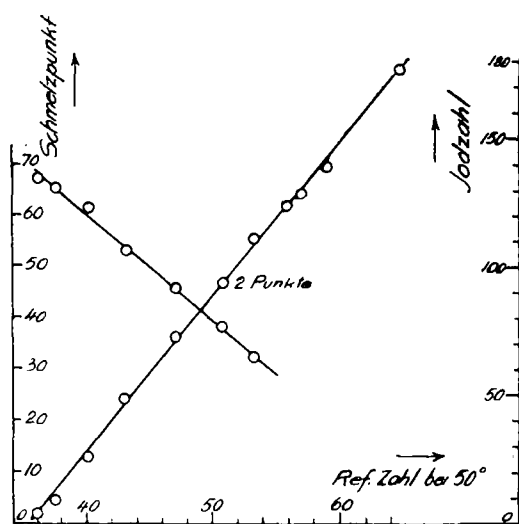
Tafel 24. Verhältnis der analysierten Konstanten bei gehärtetem Ricinusöl.

¹¹⁾ Bömer, Z. f. Nahrsg.- u. Genußm. 24, 104 [1912].

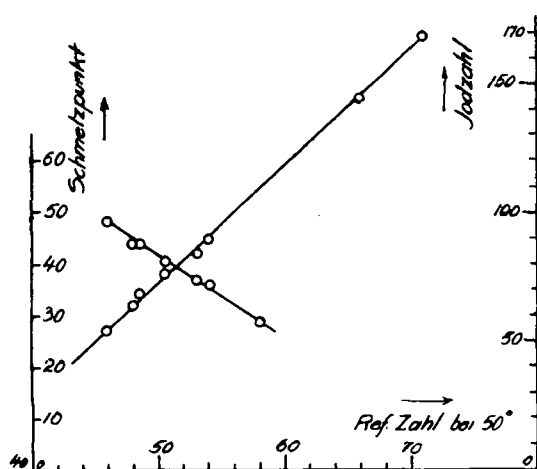
¹²⁾ Kreis und Roth, Z. f. Nahrsg.- u. Genußm. 25, 81 [1913].

¹³⁾ Norman und Hugel, Chem.-Ztg. 37, 815 [1913].

¹⁴⁾ C. Ellis, Journ. Ind. Eng. Chem. Easton Pa. 6, Nr. 2 [1914]. Seifensieder-Ztg. 41, 262 [1914].



Tafel 25. Verhältnis der analysierten Konstanten bei gehärtetem Leinöl.



Tafel 26. Verhältnis der analysierten Konstanten bei gehärtetem Holzöl.

mung (zu hoch gefundene Schmelzpunkte) Anlaß zu Unannehmlichkeiten geben. Es ist daher ratsam, zur Feststellung der Konsistenz diejenige Temperatur anzunehmen, bei welcher das Fett zu fließen beginnt, also den Tropfpunkt¹⁵⁾ zu bestimmen. In der Tat wird die Tropfpunktbestimmung in der Industrie auch bereits im weitesten Umfange benutzt.

Unsere Untersuchungen haben ergeben, daß bei Cottonöl, Tran und Holzöl die Schmelz- und Tropfpunkte oberhalb 40° fast zusammenfallen, während bei niedriger Temperatur der Tropfpunkt um 1–2° niedriger liegt. Bei Leinöl liegt der Tropfpunkt oberhalb 50° etwas höher als der Schmelzpunkt (1–1,5°), bei niedriger Temperatur etwas niedriger (etwa 1°). Bei Ricinusöl fallen die Schmelz- und Tropfpunkte zusammen.

Relative Hydrierungsgeschwindigkeit der einzelnen Fettsäuren.

Um einen Einblick in die chemische Änderung zu erhalten, der die Fette bei der Härtung unterliegen, haben wir aus den Fetten verschiedener Reduktionsgrade die Fettsäuren abgeschieden und diese durch Trennung der festen und flüssigen Säuren näher untersucht. Einige solche Bestimmungen hat Bömer¹⁶⁾ bereits ausgeführt, und er meinte aus den Jodzahlen der flüssigen Säuren schließen zu können, daß nicht alle ungesättigten Säuren mit gleicher Schnelligkeit in Stearinsäure übergeführt werden, sondern die Umwandlung der Ölsäure langsamer vor sich gehe, als die der weniger gesättigten Linol- und Linolensäure.

Die flüssigen Fette (Öle) enthalten außer geringen Mengen von Triglyceriden fester Säuren (Palmitin und Stearinsäure usw.) Triglyceride der ungesättigten Ölsäure, Linol-, Linolen- und Clupanodonsäure mit 1, 2, 3 und 4 Doppelbindungen im Fettsäuremolekül. Wir haben nun aus Cottonöl ein Produkt hergestellt, welches die Jod-

zahl 0 hatte. Bei diesem sind also sämtliche ungesättigten Säuren in gesättigte übergeführt; wie aber die Säuren während der Reduktion sich ändern, weiß man bis jetzt nicht genau. Um dies näher zu erforschen, haben wir die Fettsäuren des Cottonöls (Ölsäure und Linolensäure) und des Trans (Clupanodonsäure) untersucht.

Untersuchung der Fettsäuren des Cottonöls.

Cottonöl besteht bekanntlich aus etwa 75% flüssigen und etwa 25% festen Säuren, die als Triglyceride vorhanden sind. Unter Benutzung der Methode von Varrontrap¹⁷⁾ wurden die flüssigen von den festen getrennt. Zur Kennzeichnung unserer Arbeitsweise sei die Methode etwas näher beschrieben.

Etwa 3 g Fett werden in einem 300 ccm fassenden Erlenmeyerkolben mit 50 ccm alkoholischer Kalilauge verseift; die Lösung wird mit Essigsäure eben angesäuert und mit 50 ccm Wasser verdünnt. Aus dieser Lösung fällt man durch ganz allmähliches Zulauflassen eines kochenden Gemisches von 30 ccm 10% iger Bleizuckerlösung und 150 ccm Wasser die Bleiseifen aus, füllt den Kolben mit heißem Wasser auf und läßt erkalten. Dann gießt man die Flüssigkeit, wenn nötig, durch ein Filter ab und wäscht die hauptsächlich an den Wandungen sitzenden Bleiseifen mit heißem Wasser aus. Die letzten Wasserreste werden mittels eines Filtrierpapierrollchens entfernt. Trocknen der Bleiseifen ist zur Verhütung von Oxydation zu vermeiden. Die Bleiseifen werden dann mit 150 ccm Äther zunächst kalt, hierauf unter kurzer Erwärmung am Rückflußkühler geschüttelt, bis sich die Bleiseifen der festen Säuren als feines Pulver am Boden des Kolbens abscheiden. Man läßt die Ätherlösung abkühlen, filtriert durch ein Faltenfilter und wäscht das Ungelöste mit je 30 ccm Äther noch so oft, bis eine Probe des Filtrats nach Eindampfen und Zersetzen des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure feste, nicht ölige Säure gibt. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit überschüssiger, verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, blei- und mineralsäurefrei gewaschen und durch Abdestillieren vom Äther befreit. Letztere Operation ist bei Gegenwart von stark ungesättigten Säuren im Wasserstoff- oder Kohlenstoffstrom vorzunehmen.

Behufs Abscheidung der festen Säuren werden die ätherunlöslichen Bleiseifen mit verdünnter Salzsäure und Petroläther unter häufigem Umschütteln so lange erwärmt, bis die Benzinlösung völlig klar erscheint. Zur Vervollständigung der Zersetzung wird noch zweimal mit heißer Salzsäure geschüttelt, dann wird mineralsäurefrei gewaschen und nach Abdestillieren des Benzins das Gewicht der festen Säuren festgestellt.

Hierzu ist zu bemerken, daß die Methode keine scharfe Trennung der festen und flüssigen Säuren gestattet. Ein geringer Teil der flüssigen Säuren bleibt stets bei den festen und umgekehrt. Zur Kennzeichnung des Gehalts der festen Säuren an flüssigen ist stets die Jodzahl der festen Säuren zu bestimmen. Besonders unvollkommen ist die Trennung, wenn feste, ungesättigte Säuren vorhanden sind, z. B. Erucasäure und Isoölsäure, weil die Bleiseifen dieser Säuren in Äther schwer löslich und deshalb von den festen, gesättigten Säuren nicht zu trennen sind. Immerhin ist die Methode von Varrontrap als die genaueste anzusehen, weshalb sie hier benutzt wurde.

Im Laufe der Untersuchung wurden folgende Änderungen, die sich als praktisch erwiesen haben, vorgenommen. Statt 50 ccm Wasser, die nach dem Ansäuern mit Essigsäure zugesetzt werden sollen, was zuviel ist, setzt man nur so viel warmes Wasser allmählich hinzu, bis die Lösung anfängt, trübe zu werden (von ausfallenden Fettsäuren). Ein paar Tropfen Alkohol heben die Trübung auf. Die Fällung mit Bleizucker wird zweckmäßig nicht mit einem so großen Überschuß (etwa 22%) vorgenommen, wie angeführt ist, weil dieser Überschuß bei der späteren Zersetzung der festen Bleiseifen störend wirkt. Wir haben als günstig gefunden, nur etwas mehr als die theoretische Menge Bleizucker zu verwenden.

Bei der Ausfällung fallen zunächst die Bleiseifen der festen Säuren aus, weil die Löslichkeit der festen Bleiseifen geringer ist als diejenige der flüssigen. Man läßt am besten nach der Fällung über Nacht stehen. Um die Fällung möglichst quantitativ zu erhalten, wurden bei den meisten Versuchen die Fettsäuren zunächst mit Salzsäure abgeschieden, nachher in Alkohol gelöst und dann mit Bleizucker gefällt. Diese etwas umständliche Operation hat auf das Resultat einen günstigen Einfluß, insofern die Ausbeute an wiedergefundener flüssiger und fester Säure besser wurde, sowie überhaupt die Trennung genauer vor sich ging, was man aus der Jodzahl der festen

¹⁵⁾ Vgl. Ubbelohde, Handb. der Öle und Fette, Bd. I, S. 324.

¹⁶⁾ Bömer, Z. f. Nahrungsm. u. Genussm. 24, 104 [1912].

¹⁷⁾ Ubbelohde, Handb. der Öle und Fette, Bd. I, 231. Lewkowitzsch, Technologie der Öle und Fette, Bd. I, 380 [1905].

Säuren sehen konnte. Jene war bei dieser Arbeitsweise erheblich kleiner als sonst.

Um eine eventuelle Oxydation der Fettsäuren während der Behandlung festzustellen, wurde bei einigen Versuchen der Äther in einer Kohlensäureatmosphäre abgedampft, sowie das Trocknen der Fettsäuren, was zwischen 60–70° in kleinen Erlenmeyerkölbchen geschah, in einem Kohlensäurestrom vorgenommen. Die erhaltenen Resultate waren aber nicht besser als die früher ohne Kohlensäure erhaltenen.

Die Resultate sind in folgender Tabelle 1 zusammengestellt. Aus den Jodzahlen der festen Säuren sieht man, daß die Trennung am schwierigsten vor sich geht, wenn die flüssigen Säuren die Jodzahl 86,8–92,4, also die der Ölsäure hatten. Dieser ausfallende Befund wurde durch mehrere Versuche bestätigt und ist nur dadurch zu erklären, daß die Linolsäure nicht in gewöhnliche Ölsäure übergeht, sondern in eine feste, isomere Ölsäure. Bei der Trennung wird die isomere Ölsäure sich unter den festen Säuren befinden, worauf deren verhältnismäßig hohe Jodzahl hindeutet. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden bei den festen Säuren mit Jodzahl 23,8 bis 25,4 nochmals feste und flüssige Säuren zu trennen versucht mit dem Ergebnis, daß die Jodzahl der festen Säuren nur um ungefähr 5 Einheiten zurückging.

Man kann sich hiernach vorstellen, daß der Reduktionsvorgang stufenweise verläuft, und zwar wird zunächst die am meisten ungesättigte Säure, in diesem Falle die Linolensäure, vom Wasserstoff angegriffen und geht dabei hauptsächlich in eine isomere Ölsäure über. Diese wird dann schließlich zu Stearinsäure reduziert, aber scheinbar langsamer, als die Reduktion der Linolsäure zu Ölsäure erfolgt.

Tabelle 1.

Trennung der festen und flüssigen Säuren des Cottonöls.

Zu analysierendes Fett	Angewandte Menge Substanz	Entsprechende Menge Fettsäuren	Wiedergefundene Menge		Verlust in %	Jodzahl der ursprünglichen Fettsäure	Jodzahl der flüssigen Säure	Jodzahl der festen Säure
			(flüssige Säuren)	(feste Säuren)				
Cottonöl I	3,547	3,169	(71,5%) 2,262	(21,2%) 0,670	7,3	106	134	3,37
Cottonöl II	3,277	2,926	(68,0%) 1,981	(21,3%) 0,628	10,7	106	136	5,62
Cottonöl verschiedener Reduktionsgrade	III	1,693	(43,5%) 0,658	(35,5%) 0,538	21,0	82	121,4	17,65
	IV	1,878	(42,7%) 0,715	(49,0%) 0,821	8,3	61,6	92,4	23,8
	V	2,670	(25,4%) 0,606	(68,1%) 1,629	6,5	45,6	86,8	25,4
	VI	0,990	(14,4%) 0,127	(73,6%) 0,650	12,0	31,4	80,5	18,5
	VII	1,660	(20,4%) 0,303	(75,5%) 1,122	4,0	33,4	79,6	15,2
	VIII	2,454	(6,0%) 0,132	(91,0%) 1,994	3,0	12,5	61,2	3,16
	IX	3,064	(2,6%) 0,071	(87,8%) 2,397	9,4	3,0	50,6	0,54

Die Menge Glycerin ist überall aus dem mittleren Molekulargewicht der Fettsäuren (zu 275 angenommen) berechnet worden.

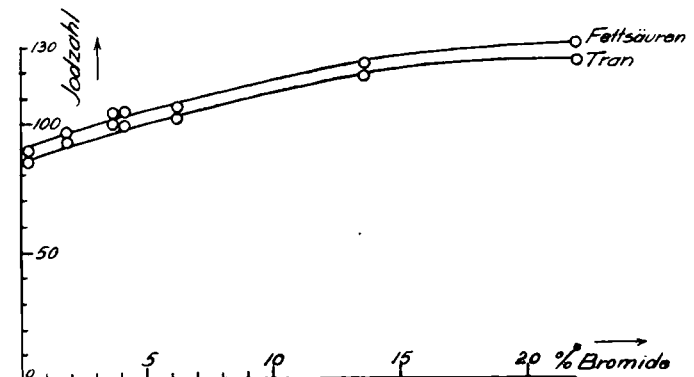
Untersuchung der Fettsäuren des Trans.

Da zurzeit eine sichere quantitative Trennung der ungesättigten Fettsäuren in einer Mischung von mehr als zwei solcher nicht möglich ist, muß man sich bei Tran damit begnügen, zu untersuchen, wie die Gesamtmengen an höheren, ungesättigten Säuren sich im Verhältnis zu Ölsäure lösen. Da die höher ungesättigten Säuren mit Brom feste in Äther unlösliche Bromide geben, Ölsäure dagegen flüssiges Dibromid und Linolsäure ein allerdings festes, aber in Äther leicht lösliches Tetrabromid liefert, wird es möglich, zu bestimmen, ob die Wasserstoffanlagerung bei den höher ungesättigten Säuren schneller erfolgt als bei Linol- und Ölsäure oder umgekehrt.

Zu dem Zwecke waren also die festen Bromide der Produkte verschiedenen Reduktionsgrades herzustellen. Die Methode von Bull (Bull und Johannesen¹⁸⁾ sowie von Bull und Saether¹⁹⁾ und der von ihm angegebene Apparat schien am zweckmäßigsten hierfür zu sein. Die Arbeitsweise sei näher beschrieben:

1 g Fettsäure wird in einem Kolben in 25 ccm Eisessig-Äthermischung (1 Teil Eisessig und 5 Teile Äther) gelöst und einige Minuten in Eiswasser gekühlt. Dann werden unter fortgesetztem Kühlen und Rühren ungefähr 5 ccm Brom aus einer Bürette langsam und tropfenweise (höchstens 0,1 ccm in der Minute) zugesetzt. Nach weiterem, 5 Minuten langen Rühren wird der Kolben aus dem Eiswasser genommen, der Rührer mit 5 ccm Eisessig-Äthermischung abgespült und der Kolben mit einem Kork verschlossen und 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wird durch Asbeströhrchen filtriert, wonach die Bromidmasse dreimal mit je 5 ccm Eisessig-Äther und zweimal mit je 5 ccm Äther ausgewaschen wird. Schließlich werden die Röhrchen 2 Stunden lang bei 100° getrocknet und gewogen.

In dem Bromid wurde der Bromgehalt nach der Methode von Carius bestimmt. Die Ergebnisse sind in Kurventafel 27 zusammengestellt. Wie zu erwarten war, werden die höher ungesättigten Säuren vom Wasserstoff zunächst angegriffen, wobei die Mengen der unlöslichen Bromide kleiner werden, und, wenn der Tran bis zu einer Jodzahl von etwa 85 Einheiten hydriert ist, sogar gänzlich verschwinden. Bei den Analysen der Bromide stellte sich heraus, daß diese durchweg auffallenderweise rund 70% Brom enthalten. Aus dem Bromgehalt muß man annehmen, daß immer nur Clupanodonsäure vorliegt, denn diese bildet mit dem Brom Oktobromide mit 69,83% Brom.



Tafel 27. Bromide der Tranfettsäuren.

Da die aus den Fettsäuren hergestellten Bromide mit einem Gehalt an unlöslichen Bromiden von 4,2%, 3,7% und 1,9% immer einen Bromgehalt von etwa 70% haben, kann man den Schluß ziehen, daß die Clupanodonsäure direkt zu einer Linolsäure reduziert wird, ohne den Umweg über eine Linolensäure zu machen. Wenn das Hexabromid der Linolensäure in dem Bromid vorhanden wäre, müßte der Gehalt an Brom erheblich niedriger sein, da ein Hexabromid theoretisch nur 62,5% Brom enthält.

Eine weitere Bestätigung, daß die unlöslichen Bromide nur aus Oktobromiden bestehen können, wurde dadurch erzielt, daß die Bromide mit Benzol, in welchem die Hexabromide löslich sind, ausgekocht wurden. Das Benzol wurde abgedampft und der Schmelzpunkt des darin gelöst gewesenen Stoffes untersucht. In keinem Falle trat Schmelzen ein, sondern das Produkt schwärzte sich über 200°, was ein Zeichen für Oktobromide ist²⁰⁾.

Wie oben angeführt, wurden unlösliche Bromide bei einer Jodzahl des hydrierten Trans von ungefähr 85 nicht mehr gefunden. In dem Filtrat der unlöslichen Bromide konnte nur noch das Tetrabromid der Linolsäure und das Dibromid der Ölsäure oder von Isomeren dieser Säuren vorhanden sein. Unter Benutzung der Methode von Farnsteiner²¹⁾ wurde versucht, diese Bromide zu trennen: Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit heißem Petroläther gelöst und durch Einsetzen des Kölbchens in Eiswasser gekühlt, wobei sich geringe Mengen von Linolensäure-tetrabromid abscheiden. Das reine Linolensäure-tetrabromid soll bei 113–114° schmelzen. Das aus der Petrolätherlösung abgeschiedene hatte aber keinen genau definierbaren Schmelzpunkt, bei 115° fing es an zu sintern, und oberhalb 120° nahm es eine dunklere Farbe an, was darauf hindeutet, daß Gemische von Linolensäure-tetrabromid mit vielleicht ganz geringen Mengen Oktobromid, das in Äther nicht absolut unlöslich ist, vorhanden waren. Nach wiederholtem Umkrystallisieren wurde aus dem Filtrat, welches flüssiges

¹⁸⁾ Bull und Johannesen, Chem.-Ztg. 33, 73 [1909].

¹⁹⁾ Bull und Saether, Chem.-Ztg. 34, 649 und 733 [1910].

²⁰⁾ Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., Bd. III, S. 693.

²¹⁾ Ebenda, Bd. III, S. 694.

Dibromid enthalten sollte, der Petroläther schließlich ganz abgedampft. Nach dem Erkalten bei Zimmertemperatur wurde aber die Masse schmalzartig fest. Man kann daraus schließen, daß Bromide einer isomeren Ölsäure vorliegen oder Gemische von isomeren Ölsäuren und Ölsäure.

Aus Vorstehendem geht hervor, daß durch die Reduktion der höher ungesättigten Säuren Isomere der sonst am meisten vorkommenden, weniger ungesättigten Säuren gebildet werden.

Die isomeren Säuren, die sonst in natürlichen Fetten nicht vorkommen, erfordern zu ihrer Trennung und Bestimmung ganz neue analytische Methoden und erschweren dadurch die analytische Charakterisierung der gehärteten Fette beträchtlich. Da überdies die sonstigen Merkmale der Fette, wie Geruch, Geschmack und Färbung, sowie auch die charakteristischen Farbenreaktionen vielfach beim Härten verschwinden, so wird man über kurz oder lang in vielen Fällen dazu übergehen müssen, die Charakterisierung der Fette nach ihrer Herkunft aufzugeben und sie statt dessen nur nach ihren Kennzahlen und sonstigen Eigenschaften zu bewerten.

Die ohnehin schon äußerst schwierige Fettanalyse ist nach Einführung der Fetthärtung, besonders sobald gehärtete Produkte im Gemisch mit anderen Fetten vorliegen, zu noch größeren Schwierigkeiten gelangt.

Zusammenfassung.

Die Hydrierungsgeschwindigkeit von einem pflanzlichen und einem tierischen Öl (Cottonöl und Tran) wurde bei Temperaturen von 120–200° untersucht. Gefunden wurde, daß sie mit steigender Temperatur wächst, bis etwa 200°; oberhalb 200° hört die Steigerung auf.

Die Hydrierungsgeschwindigkeit ist ferner abhängig von der Menge des Katalysators und wächst annähernd proportional mit seiner Menge.

Sie ist abhängig von der Wasserstoffkonzentration und wächst mit steigender Konzentration, jedoch nicht proportional mit ihr.

Sie ist ferner abhängig von dem Grade der Durchmischung zwischen Öl, Katalysator und Wasserstoff und wächst mit steigendem Grade der mechanischen Mischung von Wasserstoff und Öl-Katalysator.

Sie ist abhängig von der Art des Katalysators, namentlich von seiner Oberflächenentwicklung.

Drei Fetthärtungsverfahren, die in grundsätzlich verschiedener Weise die Mischung von Öl, Katalysator und Wasserstoff erreichen, und die die Repräsentanten der drei überhaupt möglichen Mischvorgänge sind, nämlich die Verfahren von Normann, Wilbuschewitsch und Erdmann wurden miteinander verglichen. Zu dem Zweck wurden den technischen Apparaten ähnliche, für das Laboratorium geeignete, kleine Modelle hergestellt.

Mit diesen Apparaten wurden Cottonöl und Tran als die für die Fetthärtung hauptsächlich in Frage kommenden Stoffe hydriert. Vergleichende Versuche ergaben, daß die Hydrierungsgeschwindigkeit auf dem Wilbuschewitschschen Apparat am größten, auf dem Normannschen Apparat kleiner und auf dem Erdmannschen Apparat am kleinsten ist.

Über die Löslichkeit des Wasserstoffs in Öl wurden Versuche angestellt, welche ergaben, daß dieselbe bei Cottonöl sowie beim Tran klein ist. Sie wächst etwas mit steigender Temperatur und beträgt bei 150° etwa 5 Volumprozent (Gas berechnet auf Normalzustand).

Der Wirkungsgrad verschiedener Katalysatoren (Reinnickel und verschiedene Gemische mit Kieselgur und Bimsstein, wurde miteinander verglichen.

Über die Abnahme der Wirkung der Katalysatoren wurden Versuche angestellt und gefunden, daß diese von einem „Tätigkeitsfaktor“ und einem „Zeitfaktor“ abhängig ist. Zu hohe Temperatur ist von schädlichem Einfluß.

Bei Untersuchungen der Hydrierungsprodukte wurde gefunden, daß alle Öle bei den verschiedenen Hydrierungsstufen feststehende Beziehungen zwischen den Größen: Jodzahl, Schmelzpunkt, Tropfpunkt und Refraktometerzahl aufweisen.

Bei Cottonöl und Tran wurde qualitativ untersucht, mit welcher Geschwindigkeit die einzelnen ungesättigten Fettsäuren sich in gesättigte verwandeln. Es wurde gefunden, daß die höher ungesättigten Säuren schneller hydriert werden als die Ölsäure.

Aus der Linolsäure des Cottonöls wurde durch die Hydrierung eine isomere Ölsäure erhalten. Die Clupanodonsäure des Trans lagert bei der Hydrierung 4 Moleküle Wasserstoff an und geht in eine Linolsäure über, ohne daß eine als Zwischenprodukt zu erwartende Linolensäure zu erhalten gewesen wäre. Aus dieser Linolsäure entsteht wahrscheinlich auch eine isomere Ölsäure. [A. 80.]

Glasartig erschmelzbares Porzellan.

Von E. GROSCHUFF, Berlin.

(Eingeg. 24./7. 1919.)

Die Diskussion der Herren Dr. Ed. Moser und Dr. Felix Singer¹⁾ gibt mir Veranlassung darauf hinzuweisen, daß die glasartige Schmelzbarkeit des Porzellans im wissenschaftlichen Laboratorium schon länger bekannt ist. Die ersten, die hiervon Gebrauch gemacht haben, waren meines Wissens Deville und Troost²⁾. Sie schmolzen Gefäße für Dampfdichtebestimmungen im Knallgasgebläse zu. In neuerer Zeit werden die Schutzröhren aus Hartporzellan für Thermolemente im Leuchtgas-Sauerstoffgebläse zugeschmolzen. Im Laboratorium von Prof. Tamann in Göttingen macht man davon seit wenigstens 16 Jahren Gebrauch. Dort wurden gelegentlich auch schon dünne Röhren zu Ringen, Kniestücken, T-Stücken usw. geformt. Nach meinen Erfahrungen³⁾ sind die geschmolzenen Teile sehr hart, aber auch spröde und viel leichter zerbrechlich als die ungeschmolzenen Teile.

Bei Gelegenheit eines Referates⁴⁾ über Porzellanvakuumgefäße für flüssige Luft, welche von der Berliner Staats-Porzellanmanufaktur auf Veranlassung von E. Beckmann hergestellt worden waren, habe ich bereits 1909 den Vorschlag gemacht, statt des Schraubenschlusses ein Porzellanröhrchen anzubringen und dieses, ähnlich wie bei den Glasgefäßen für flüssige Luft, abzuschmelzen. Man kann also höchstens die Verwendung des Abschmelzens von Porzellanröhrchen im Fabrikbetrieb als neu bezeichnen.

Ebenso scheint ferner noch nicht allgemein bekannt, daß sich unglasiertes Porzellan durch Überarbeiten mit einem Gebläse mit einer Glasur überziehen läßt⁵⁾. Am besten nimmt man hierzu ein Knallgasgebläse. Völliges Durchschmelzen des Porzellans muß dabei vermieden werden. Diese Glasur hat gegenüber dem unglasierten Porzellan den Vorteil der Gasdichtigkeit, gegenüber dem gewöhnlichen glasierten den Vorteil, daß die Glasur erst erweicht, wenn auch der Scherben nicht mehr standhält. Allerdings macht es im Laboratorium Schwierigkeiten, auf größeren Stücken (wie z. B. Retorten) eine gleichmäßige Glasur zu erhalten.

Nachschrift.

Wir erachten durch diese Mitteilung von unbeteiligter Seite die Aussprache nunmehr für abgeschlossen.

Schriftleitung der Z. f. angew. Chemie. [A. 118.]

¹⁾ Angew. Chem. **32** [1919], 1, 231 und 232.

²⁾ Compt. rend. **45**, 821 [1857].

³⁾ Vgl. Stählers Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorg. Chemie, Bd. I, S. 122 [1912].

⁴⁾ Deutsche Mechaniker-Ztg. **1909**, S. 105.

⁵⁾ Groschuff in Stählers Handbuch, Bd. I, S. 123.