

Propaganda, die in den Vereinigten Staaten für die Kupfercarbonatbeize gemacht worden ist, wird mit einem weiteren Steigen des Kupfercarbonatverbrauches zu rechnen sein.

In Deutschland besteht kein Bedarf an Kupfercarbonat zu Beizzwecken. Die Versuche, die ich in den Jahren 1920, 1921 und 1923 durchgeführt habe, zeigen deutlich, daß unter den hiesigen Verhältnissen mit einer sicheren Beseitigung des Weizenstinkbrandes durch die Kupfercarbonatbehandlung nicht zu rechnen ist. Bei einigen Versuchen war der behandelte Weizen allerdings brandfrei, bei anderen wies er trotz genau der gleichen Infektion und der gleichen Bestäubung mit Kupfercarbonat noch einen Brandbefall von 4 % bzw. 6 % Stinkbrand auf. Noch schlechtere Erfahrungen machte Molz<sup>5)</sup> ebenfalls in Deutschland; bei seinen Versuchen zeigte der behandelte Weizen noch einen Stinkbrandbefall von 36,7 %. Übrigens sind auch eine ganze Reihe amerikanischer Versuche bekannt, bei denen trotz der Bestäubung mit Kupfercarbonat noch 2—11 % Stinkbrand auftraten. Wenn die Amerikaner die Trockenbeize mit Kupfercarbonat trotzdem empfehlen, so geschieht das wohl hauptsächlich, weil Kupfercarbonat den besten Schutz gegen eine Infektion des Weizens durch im Boden ruhende Sporen zu gewährleisten scheint. Für Deutschland ist aber die Stinkbrandinfektion vom Boden her aus hier nicht näher zu erörternden Gründen von untergeordneter Bedeutung.

Für die chemische Industrie, die sich mit der Herstellung von Pflanzenschutzmitteln befaßt, wäre es aber eine wichtige Aufgabe, wirksame Trockenbeizen herzustellen. Sollte dem deutschen Landwirt ein bewährtes Trockenbeizmittel angeboten werden, so ist nicht nur damit zu rechnen, daß alle Landwirte, die bisher ihr Saatgut beizen, dieses Trockenbeizverfahren anwenden würden, sondern es werden dann auch viele Landwirte, denen das jetzt übliche nasse Verfahren zu umständlich ist, zum Beizen ihres Saatgutes übergehen. In Deutschland werden etwa 1 374 150 ha mit Weizen bestellt, so daß zum Beizen des gesamten Saatweizens bei einer Aussaatmenge von 140 kg auf 1 ha und einer Bestäubung von 200 g auf 100 kg etwa 380 000 kg Trockenbeize notwendig sein würde.

Wenn die Industrie versuchen will, wirksame Trockenbeizen herzustellen, so wären die bisher gemachten Erfahrungen dabei zu berücksichtigen. Als wertlos haben sich bisher in Deutschland bei den Versuchen v. T u b e u f s erwiesen: Kupfersodapulver, Kupferkalkpulver, Kupferzuckerkalkpulver, Kupferschwefelkalkpulver, Schwefelpulver, 40%iges Kalisalz, Superphosphat, Kainit, Mennige. M a c k i e und B r i g g s stellten Bestäubungsversuche an mit Uraniagrin, Bariumcarbonat, Bleicarbonat, Calciumcarbonat, Natriumcarbonat, Natriumnitrat, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Mangandioxyd, Ammoniumsulfat, Eisensulfat, Superphosphat und Natriumchlorid; sämtliche Versuche hatten ein negatives Ergebnis. Gewisse, aber durchaus ungenügende Erfolge, wurden mit Schwefelblüte, bessere mit Kupfersulfat erzielt. Bei meinen eigenen Versuchen konnte durch Bestäuben des Weizens mit Aluminiumfluorid, Kupferfluorid, Kupferhydroxyd, Kupferoxyd, Zinkcarbonat, Uspulunbolus und Germisanbolus der Stinkbrand nicht bekämpft werden. Bei allen Versuchen mit Trockenbeize hat sich bisher Kupfercarbonat am besten bewährt. Worauf die in Amerika und in Deutschland wiederholt beobachteten Mißerfolge bei diesem Verfahren zurückzuführen sind, ist noch ungeklärt. Es ist wohl möglich, daß Bodenfeuchtigkeit und Säuregehalt des Bodens eine gewisse Bedeutung

für die Wirksamkeit der Trockenbeizmittel haben. Vielleicht kann durch irgendwelche Zusätze zu dem Kupfercarbonat die Abhängigkeit des Lösungsgrades von der Bodenreaktion bis zu einem gewissen Grade beseitigt werden. Es wäre vielleicht auch zu versuchen, durch geeignete Beimengungen oder besonders feine Pulverisierung die Haftfähigkeit der Präparate an den Weizenkörnern zu erhöhen.

Bei weiteren Versuchen auf dem Gebiete der Trockenbeize wären auch die Ergebnisse von Hiltner und Lang<sup>6)</sup> zu berücksichtigen, nach denen der Stinkbrandbefall des Weizens wesentlich geringer war, wenn das Feld mit besonders starken Gaben von Kalkstickstoff gedüngt war. Man könnte daran denken, das Saatgut mit fein pulverisierten Düngesalzen zu vermischen und mit der Brandbekämpfung eine düngende Wirkung zu verbinden. Die bereits erwähnten Versuche von T u b e u f mit Superphosphat, Kainit und 40%igem Kalisalz verliefen allerdings negativ; nur mit Chilesalpeter konnte ein schwacher Erfolg erzielt werden. Ob die Wirkung der Düngesalze durch besonders feine Mahlung wesentlich erhöht werden kann, müssen weitere Versuche zeigen.

Die wichtigste Voraussetzung für die Anwendbarkeit einer Trockenbeize ist natürlich die, daß die Keimfähigkeit des Getreides in keiner Weise beeinträchtigt wird. Es ist deshalb kaum anzunehmen, daß sich leicht wasserlösliche Fungizide zur Trockenbeize eignen werden. Umfassende Topfversuche müssen zunächst ausgeführt werden, ehe man größere Feldversuche anlegen kann.

[A. 191.]

## Die Ranzigkeit der Fette.

Vorgetragen in der chemischen Abteilung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Luzern am 3. Oktober 1924

von H. E. FIERZ-DAVID.

(Eingeg. 29.9. 1924.)

Es scheint etwas gewagt, über die Ranzigkeit der Fette zu reden, wenn man bedenkt, daß seit Chevreuls Zeiten sich die bedeutendsten Gelehrten mit dieser Sache befaßt haben, ohne daß es bis jetzt gelungen wäre, die widerstreitenden Ansichten zu einer allgemein anerkannten Theorie zu vereinigen<sup>1)</sup>. Wenn ich es dennoch unternehme, über diesen Gegenstand zu berichten, so geschieht dies darum, weil ich glaube, neue und erschöpfende Gesichtspunkte gewonnen zu haben, die es erlauben, die Frage nach der Ranzigkeit der Fette genau und einwandfrei zu beantworten.

Der beste Kenner auf diesem Gebiete, J. Lewkowitch, hat in seinem großen Werke über die Chemische Technologie der Fette, pag. 39 ff., den Satz aufgestellt, daß diejenigen Fette als ranzig anzusprechen seien, welche nach vorhergehender Hydrolyse in Glycerin und Fettsäuren durch Luft und Licht verändert wurden. Diese Tatsachen erklären aber keineswegs das Ranzigwerden vieler Fette in Abwesenheit von Licht. Andere Autoren behaupten, daß Mikroorganismen Fette ranzig machen, wie z. B. Kirchner (siehe Lewkowitch), während andere, wie Duclaux, entgegengesetzter Ansicht sind. Noch vor ganz kurzer Zeit hat Tschierch behauptet, daß ausschließlich Licht, Luft und Wasser Fette ranzig machen, und er hat auch gezeigt, daß Fette, welche keine oder fast keine Ölsäure

<sup>1)</sup> Mitteil. d. D. L. G. 1922, 253.

<sup>2)</sup> Die zahlreichen Zitate aus der Literatur findet man vollkommen in der Veröffentlichung von M. Stärkle in der Z. f. biol. Chemie, Herbst 1924 und Diss. Zürich 1924.

enthalten, überhaupt nicht von Luft, Licht und Wasser verändert werden. Tschierch hat auch in einem kleinen Schema<sup>2)</sup> behauptet, daß ausschließlich die ungesättigten Säuren für das Ranzigwerden der Fette verantwortlich zu machen seien, und er hat, in Kenntnis des Auftretens von Ketonen bei den meisten ranzigen Fetten, die Meinung ausgesprochen, daß die Ölsäure gespalten werde in Pelargonsäure, Önanthaldehyd und, in Parenthese, Ketone.

Eine oberflächliche Betrachtung erlaubt aber, diese letzte, allerdings nur nebenbei gemachte Feststellung, als unrichtig zu erkennen, weil gerade jene Ketone, welche sich unter Umständen aus Önanthaldehyd oder Pelargonsäure bilden sollten, gar nie in den Riechstoffen, die aus ranzigen Fetten isoliert wurden, beobachtet wurden. Abgesehen davon, daß es schwer ist, sich vorzustellen, daß aus einem Aldehyd oder einer Säure durch Wiederaufbau ein Körper entstehen solle, wie z. B. Methylnonylketon, ist auch gar nie versucht worden, aus den Abbauprodukten von ölsäurehaltigen, ranzigen Fetten derartige Ketone zu isolieren und auch die häufigen Angaben, daß sich „esterähnliche Produkte“ bilden, wurden wohl oft abgedruckt, aber niemals ist von der Reindarstellung solcher vermuteter Ester berichtet worden.

A. Haller und Lassieur haben dann in einer Arbeit<sup>3)</sup> nachgewiesen, daß die aus technischem Kokosfett mit überhitztem Wasserdampf abgeblasenen Riechstoffe fast ausschließlich aus Methylalkylketonen bestehen, und zwar fanden sie neben freien Fettsäuren, wie Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure und Laurinsäure, das Methylamylketon, Methylheptylcarbinol, Methylnonylketon und das Methylundecylketon. Haller und Lassieur vermuteten, daß diese Körper wahrscheinlich durch die Einwirkung von Mikroorganismen auf einen unbekannten Stoff der Kopra entstünden, und gaben damit der Meinung Ausdruck, daß diese Stoffe in keiner Beziehung zur Ranzigkeit stehen können. Dieser unbekannte Stoff sollte durch eine Zymase ebenfalls unbekannter Art in Alkohole und Ketone gespalten werden, aber diese Theorie kann heute als unberechtigt und erledigt gelten, weil es uns gelungen ist, ohne zu Hilfenahme unbekannter Stoffe, die Synthese der Methylalkylketone zu verwirklichen.

Die Frage, welche ich stellte, war folgende:

1. Sind die Riechstoffe von Anfang an im Kokosfette enthalten; wenn ja, in welcher Menge?

2. Wenn die Riechstoffe nicht von Anfang an in dem Fette enthalten sind, wie entstehen sie; aus was und durch welche Reaktionen?

Die erste Frage konnte ohne weiteres mit nein beantwortet werden, weil frische Kokosnüsse keine Ketone enthalten.

Die zweite Frage konnte an Hand des Studiums der Literatur zuerst chemisch, und dann biologisch einwandfrei gelöst werden.

Bei der Betrachtung der Zusammensetzung des Kokosfettes fällt auf, daß Caprinsäure (10 %), Caprylsäure (45 %) und Myristinsäure (20 %) den überwiegenden Bestandteil des Kokosfettes ausmachen, und daß die nur 2 % Ölsäure nicht für das Auftreten so großer Mengen an Methylketonen verantwortlich gemacht werden kann.

Bei der Fraktionierung der aus Kokosfett erhaltenen Ketone wurde beobachtet, daß Methylamylketon, Methylheptylketon, Methylnonylketon und Methylundecylketon allein vertreten waren.

<sup>2)</sup> Schweiz. Apotheker-Zeitung, Juni 1924.

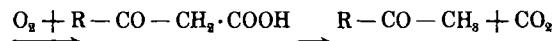
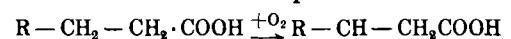
<sup>3)</sup> C. rendues 150, 1013 [1887].

Nun kennt man eine chemische Reaktion, nämlich die Dakinsche Synthese<sup>4)</sup>, welche mir auf einfache Weise erlaubt, aus Fettsäuren Ketone zu gewinnen. Diese Synthese besteht in der Oxydation der Fettsäuren mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak, wobei aus jeder Fettsäure ein einziges charakteristisches Keton entsteht.

Es wird erhalten

aus: Caprylsäure = Methylamylketon,  
Caprinsäure = Methylheptylketon,  
Laurinsäure = Methylnonylketon,  
Myristinsäure = Methylundecylketon.

Gerade diese Fettsäuren sind nun im Kokosfette enthalten, und es entstand die naheliegende Frage, ob nicht auch auf andere Weise aus den obengenannten Fettsäuren diese Ketone entstehen könnten. Die Dakinsche Synthese verläuft über eine unbeständige Oxyfettsäure, welche Kohlensäure anspaltet:



und zwar verläuft dieser interessante Abbau nur in Gegenwart von Ammoniak. Die Kopra enthält nun beträchtliche Mengen an Eiweißsubstanzen im Fruchtfleisch, und es war zu untersuchen, wer für den oxydativen Abbau verantwortlich zu machen sei, eine Aufgabe, die gelöst wurde.

Ich habe gefunden, daß Schimmelpilze, wie Penicillium glaucum und Aspergillus Niger, die Fette hydrolytisch spalten und dann aus den erhaltenen Fettsäuren unter Assimilierung der Stickstoffsubstanzen die gleichen Ketone bilden, welche auch durch Wasserstoffsuperoxyd entstehen. Wie diese biologische Oxydation vor sich geht, entzieht sich unserer Kenntnis, und es hat keinen Sinn, eine unbekannte „Oxydase“ verantwortlich zu machen.

Meine Versuche wurden sehr erleichtert, weil Herr v. Gonzenbach mich unterstützte und ich möchte ihm sowie Herrn Assistant Acklin meinen besten Dank für ihre Mitwirkung aussprechen.

Ohne hier auf Details einzugehen, die in der Zeitschrift für Biologische Chemie von Herrn Starkle eingehend geschildert wurden, möchte ich die wichtigsten Punkte hervorheben.

Jede Fettsäure gibt bei der Zerstörung durch Penicillium glaucum nur ein einziges charakteristisches Keton, genau der Dakinschen Synthese entsprechend. Reine ungemischte synthetische Fette verhalten sich genau gleich wie die gemischten Fette, nur daß in diesem Falle ein einzige Verbindung entsteht. Aber nicht nur natürlich vorkommende Fettsäuren, auch solche, die nicht, oder nur sehr selten in der Natur angetroffen werden, verhalten sich gleich, indem die ungeradzahligen Fettsäuren, wie Heptylsäure, Nonylsäure und Undecansäure, die entsprechenden Methylbutylketon, Methylhexylketon und das Methylcetylketon ergeben. Die Synthese verläuft am glattesten bei Verwendung der Ammoniumsalze (Ammonseifen), wobei beobachtet wird, daß mit steigender Assimilation des Stickstoffes die Acidität steigt, und die Oxydation wegen Absterbens des Pilzes aufhört. Die Ausbeuten können bis 20 % der Theorie ergeben, ebensoviel und mehr als beim Dakinschen Abbau, jedoch sind die Mengen je nach den Versuchsbedingungen und der Fettsäure sehr stark schwankend. Da verschiedene Fettsäuren, wie bekannt ist, gegen Peni-

<sup>4)</sup> Journ. of biological Chem. 4, 227, 6, 373, und Amer. Chem. Journ. 44, 41.

cillium glaucum sehr giftig sind, mußte die Acidität in ganz bestimmten Grenzen gehalten werden, was durch sehr genaue Einstellung des Ph-Wertes mit den neuen Indicatoren des Rockefeller-Institutes in San-Francisco gelang. Diese Arbeit wurde im Laboratorium von Herrn v. Gonzenbach unternommen. Der Ph-Wert betrug meist 6,0—8,0, eingestellt mit Bromthymolblau (Brom-Thymophthalein), auf die Nuance Grünblau.

Es gelang so, aus fast allen der untersuchten Fettsäuren mit verhältnismäßig sehr geringen Substanzmengen das jeweilige Keton einwandfrei zu charakterisieren, außer Aceton und Methyläthylketon, welche wahrscheinlich sofort ganz zerstört werden. Alle anderen Ketone bis hinauf zum Methylundecylketon wurden erkannt und festgestellt, daß Palmitinsäure und Stearinsäure keine sicheren Ergebnisse geben, wohl wegen der zu großen Unlöslichkeit der Ammonsalze. Die diesen Säuren entsprechenden Ketone sind in der Tat auch noch nie in Naturprodukten gefunden worden.

Besonderes Interesse bot auch ein praktischer Fall, wo *Penicillium glaucum* fetthaltige Substanzen angreift, nämlich die drei bekannten Käsesorten: Roquefort-, Gorgonzola- und Stiltonkäse. Diese sollten nach meinen Untersuchungen sicher bedeutende Mengen an Methylketonen enthalten, und es ist mir auch leicht gelungen, aus einem Kilogramm „Roquefort“ durch Wasserdampfdestillation das Methylamyl- und Methylheptylketon zu isolieren. Die Riechstoffe dieser Käse sind also nicht etwa Ester, wie oft behauptet, aber nie bewiesen wurde, sondern die normalen Abbauprodukte der Dakinschen Synthese, ausgeführt durch *Penicillium glaucum*.

Zusammenfassend kann ich also folgende Sätze aufstellen:

Die Ranzigkeit der Fette wird einerseits hervorgerufen durch Luft, Licht und Wasser, ohne Mitwirkung von Bakterien, wobei nur die ungesättigten Fettsäuren, vielleicht auch die Rizinolsäure, in Aldehyde und Säuren gespalten werden. Dagegen werden die gesättigten Fettsäuren unter diesen Bedingungen nicht verändert, wie bereits bekannt war.

Die Fette, welche gesättigte Fettsäuren enthalten, werden anderseits durch Schimmelpilze im Sinne der Dakinschen Synthese zu den entsprechenden Methylalkylketonen oxydiert, wobei jede Fettsäure nur eine einzige charakteristische Verbindung ergibt. Es werden keine Ester oder andere erkennbare Verbindungen erzeugt und auch die Riechstoffe der Käse vom Typus des „Roquefort“ sind Methylalkylketone<sup>5)</sup>.

Durch Wachstum von *Penicillium glaucum* und *Aspergillus Niger* auf Peptonagarnährboden von genau regulierter Acidität (Methode Rockefeller-Institut San Francisco) werden alle der untersuchten Fettsäuren in der Form ihrer Ammonsalze analog abgebaut, wobei auch ungeradzahlige Fettsäuren keine Ausnahme machen. Dagegen konnten Aceton und Methyläthylketon nicht nachgewiesen werden, weil sie vermutlich wegen ihrer großen Wasserlöslichkeit ganz oxydiert werden.

Da bei dem Ranzigwerden der Fette praktisch immer Luft, Licht und Wasser einerseits und *Penicillium glaucum* anderseits in Tätigkeit sind, betrachte ich die Ranzigkeit als einen Zustand, welcher in den meisten Fällen durch beide Faktoren hervorgerufen wird, und daß in jedem Falle untersucht werden muß, ob Ölsäureranzigkeit (Önanthaldehydpelargonsäure)<sup>6)</sup> oder Ketonranzigkeit (Schimmelpilze) vorliege, oder beide zusammen.

[A. 218.]

<sup>5)</sup> Alle Ketone wurden als Semicarbozone identifiziert.

<sup>6)</sup> Meiner Meinung nach entstehen aus der Ölsäure nicht

## Verfahren und Apparat zur Prüfung der Dichtigkeit von Anstrichen.

Von Regierungsrat Dr. A. JUNK,  
Chemisch-Technische Reichsanstalt.  
(Eingeg. 26.8. 1924.)

Anstriche auf Metallen, die zum Schutze gegen Rost oder sonstige Einflüsse chemischer Natur dienen sollen, müssen in erster Linie dicht sein, d. h. der Überzug muß nach außen hin das Metall lückenlos abschließen. Auch die beste Rostschutzfarbe und der widerstandsfähigste Lack werden ihren Zweck nur mangelhaft erfüllen, wenn die Schutzschicht, mit dem bloßen Auge gesehen, zwar tadellos aussieht und homogen erscheint, in Wirklichkeit aber undichte Stellen aufweist, an denen das Metall ungeschützt bloßliegt. Wer nach dem Augenschein urteilt, kann sich in dieser Beziehung sehr täuschen, denn meistens sind es kleine nadelstichartige, mit dem bloßen Auge nicht erkennbare Punkte in der Lack- oder Farbschicht, an denen das Metall nicht abgedeckt ist. Man kann sie leicht sichtbar machen, wenn man den Gegenstand in ein schwaches Säurebad bringt oder verdünnte Säure aufstreicht. Die vorhandenen Poren machen sich nach kurzer Zeit durch das Auftreten von Gasblaschen bemerkbar.

Läßt man die Säure längere Zeit wirken, vielleicht über Nacht, so sieht man, daß das Metall an solchen Stellen oft tief angeätzt ist. Manchmal hat die Säure unter der Lack- oder Farbschicht weiter gefressen und diese bloßgelegt, so daß sie unversehrt als Filmhäutchen abgehoben werden kann.

Prüft man gestrichene oder lackierte Metallgegenstände (Tuben für kosmetische und andere Zwecke, Konservenbüchsen, Apparate und Gebrauchsgegenstände, die zum Schutz gegen das Anlaufen geschützt sind) in der Weise auf Dichtigkeit des Überzuges, so wird man erstaunt sein, wie wenig dieser den Anforderungen auf Dichtigkeit gerecht wird. Die Schuld daran trifft in den seltensten Fällen die Farbe oder den Lack (meist nur, wenn sie nicht streichrecht sind, oder zu wenig decken), sondern den Anstreichen, oder, besser gesagt, das beim Auftragen geübte Verfahren. Es ist durchaus nicht gleichgültig, ob man mit dem Pinsel streicht oder taucht oder spritzt. Auch die Art der Trocknung ist nicht nebensächlich, besonders bei Anstrichen, die im Ofen gehärtet werden.

Die vielfach ungenügende Dichtigkeit von Schutzanstrichen ist in der Anstrichstechnik bisher noch viel zu wenig beachtet worden, wohl deshalb, weil es an einer einfachen Methode zur Prüfung, ohne Anstrich und Gegenstand zu schädigen, fehlt. Daß das vorher beschriebene Verfahren der Anäzung mit Säuren dafür ganz ungeeignet ist, liegt auf der Hand.

Man kann die Dichtigkeit von Anstrichen auf Metall nun auf eine sehr einfache Weise ohne Beschädigung des Überzuges und der Unterlage prüfen, wenn man den Gegenstand leitend mit dem einen Pol einer galvanischen Batterie verbindet, während man den anderen an einem Metallpinsel oder eine Metallbürste aus feinem Draht anschließt und damit über den Anstrich langsam unter sanftem Aufdrücken hinfährt. An den Stellen, wo er Lücken oder Poren zeigt, geht bei der Berührung mit dem Metallpinsel ein Strom hindurch, den man nur auf

Önanthaldehyd oder ähnliche Produkte, sondern ich nehme an, daß aus dieser ungesättigten Fettsäure die normalen Abbauprodukte: Nonylaldehyd, Pelargonsäure und Azaleinsäurealdehyd gebildet werden. Es ist nicht einzusehen, wieso sich überhaupt der Önanthaldehyd bilden könnte, und es wäre einmal diese Verbindung rein zu isolieren.