

unter Bildung von Proteinsalzen, ist im neutralen oder alkalischen neben der Adsorption wahrscheinlich bei bestimmten Farbstoffen noch den Molekülverbindungen eine Rolle zuzuschreiben.

Bei basischen Farbstoffen liegen die Verhältnisse in entsprechendem Sinne abgeändert analog. In Abbildung 4 sind die Ergebnisse beim Färben von beschwerter sowie unbeschwerter Naturseide mit Rhodamin 3 B extra als Beispiel angeführt. Die Versuchsbedingungen wurden genau so, wie oben bei den Sulforhodaminfarbungen angegeben, gewählt.

Die Farbstoffkonzentration wurde bei diesen Versuchen von 0,00115 Mol. pro Liter bis 0,00207 Mol. pro Liter variiert.

Bei allen Versuchen nimmt die beschwerte Seide entsprechend dem geringeren Proteingehalt weniger Farbstoff auf als die unbeschwerte. Betont sei, daß die gewählten Farbstoffe keine Beizenfarbstoffe waren.

Für die chemische Auffassung der Färbevorgänge ist es beachtenswert, daß desaminierte Seide weniger sauren und mehr basischen Farbstoff aufnimmt (vgl. Tab. II). Die durch das Desaminieren erfolgende Verminderung der Amino- und Vermehrung der Karboxyl-Gruppen würde im Sinne der Salzbildung zwischen den entsprechenden Farbstoffionen und den Amino- bzw. Karboxylgruppen der Seide diese Befunde zwanglos erklären lassen. Der isoelektrische Punkt der desaminierten Seide verschiebt sich nach Entfernung von etwa  $\frac{1}{8}$  des Gesamtstickstoffs, wie zu erwarten war, gegen die saure Seite zu, und zwar von  $p_H = 5,1$  auf  $p_H = 4,0$ . Aus der Tabelle II sind die mit dieser desaminierten Seide ausgeführten Versuche zusammengestellt.

Die Farbstofflösung enthielt 0,00115 Mol. Sulforhodamin pro Liter.

Eine ebenso weitgehend desaminierte Seide (nach Entfernung von  $\frac{1}{8}$  ihres Gesamtstickstoffs) nahm aus einer 0,0005 Mol. Äthylviolett pro Liter enthaltenden Lösung bei einem Flottenverhältnis von 1:50 und

einem End- $p_H$ -Wert von 6,8 nach wiederholter Behandlung bei  $90^\circ$  30 mg Farbstoff auf, während unter denselben Bedingungen eine unbehandelte (nicht desaminierte) Seide nur 20 mg desselben basischen Farbstoffs binden konnte.

Tabelle II.

pH-Werte der Farbstofflösungen vor dem Färben	nach dem Färben		Farbstoffaufnahme Mole pro g Seide	
	unbe- han- delt e Seide	des- ami- nierte Seide	unbe- han- delt e Seide	des- ami- nierte Seide
3,08	3,90	3,87	$0,322 \cdot 10^{-4}$	$0,064 \cdot 10^{-4}$
4,08	5,11	4,22	$0,198 \cdot 10^{-4}$	$0,055 \cdot 10^{-4}$
4,42	5,14	4,20	$0,175 \cdot 10^{-4}$	$0,028 \cdot 10^{-4}$
5,97	5,11	4,51	$0,124 \cdot 10^{-4}$	$0,018 \cdot 10^{-4}$

Verschiedene Autoren, wie Paddon, Trottman u. a., fanden<sup>7)</sup>, daß das Desaminieren ohne Einfluß auf die Aufnahme von Farbstoffen durch die tierischen Faserstoffe ist. Dieser gegenteilige Befund erklärt sich durch die bisherige mangelhafte Definition der Ausführung der Desaminierung. (In den meisten Arbeiten ist der restliche bzw. entfernte Stickstoffgehalt nicht angeführt [z. B. bei Paddon loc.].) Ausführliche Untersuchungen über diese Fragen sind bei uns im Gange und werden a. a. O. mitgeteilt.<sup>8)</sup>

Für die Bewilligung apparativer Hilfsmittel sind wir der Karlsruher Hochschulvereinigung zu besonderem Dank verpflichtet. [A. 126.]

<sup>7)</sup> Journ. physical. Chem. 26, 384 [1922].

<sup>8)</sup> Bei desaminiertener Wolle ist die erhöhte Aufnahme von basischen Farbstoffen, sowie die verminderde von sauren Farbstoffen, wie Versuche gemeinsam mit Dr.-Ing. W. Stoll zeigten, ebenfalls sehr deutlich, falls durch das Desaminieren mindestens ein Sechzehntel des Gesamtstickstoffs der Wolle entfernt wird. Mit steigendem Desaminierungsgrad steigt auch die Veränderung der Farbstoffaufnahme in obigem Sinne.

### Analytisch-technische Untersuchungen.

## Über die Prüfung von Oleinen auf rhodanometrischem Wege.

Von Prof. Dr. H. P. KAUFMANN.

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Jena.

(Eingeg. 8. Dezember 1927.)

Unter Oleinen oder Elaiinen versteht der technische Chemiker ein Gemisch von Ölsäure und gesättigten Säuren, das kleine Mengen unverseifbarer Anteile und Neutralfett enthält. Da die Menge der Ölsäure bei weitem überwiegt, kann man Olein auch als „technische Ölsäure“ definieren. Es ist ein Produkt der Fettspaltung. Seine Beschaffenheit wechselt, je nachdem von den festen Fettsäuren (Stearin) kalt oder warm abgepreßt und je nachdem es nach dem Abpressen destilliert wird oder nicht. Das nichtdestillierte Saponifikatolein enthält noch etwas Neutralfett, das Destillatolein dagegen nicht, ist aber charakterisiert durch einen höheren Gehalt an Unverseifbarem, dessen Menge meist durch Vorgänge bei der Säurespaltung und Destillation (Bildung kleiner Mengen von Kohlenwasserstoffen und Ketonen) gegenüber dem ursprünglichen Fett etwas erhöht ist. Außerdem finden sich im Destillatolein geringe Anteile von 10,11-Ölsäure und Laktonen.

Die größten Mengen der Oleine werden zur Herstellung von Seifen, z. B. Spezialseifen zur Entbastung der Seide an Stelle der Marseiller Seife (aus Olivenöl)

oder für die Wollwäscherei und in der Spinnerei und Kunstwollfabrikation verbraucht. Um die bei dem Waschprozeß fettarm gewordene Wolle wieder geschmeidig zu machen, wird sie vor dem Verspinnen mit einer „Schmälze“ behandelt, die aus Olein und wäßrigem Alkali oder Ammoniak bereitet wird. Die Hauptmenge des Oleins bleibt dabei unverändert und wird in der gebildeten Seifenlösung feinst emulgiert. Geeignete Zusätze erhöhen die Emulgierfähigkeit. Die Kunstwollfabriken benötigen das Olein in unveränderter Form, um bei der Auflösung der Lumpen in Wollfasern und Fäden die Arbeit der Zerreißmaschine durch Einfetten und die damit verbundene Herabsetzung der Reibungswärme zu erleichtern.

Nachdem das Olein anfangs ein Abfallprodukt der Stearinfabrikation gewesen war, hat seine Gewinnung infolge des steigenden Bedarfs ständig an Bedeutung gewonnen. So ging man dazu über, neben den früher im Hinblick auf die Stearinfabrikation benutzten ölsäurearmen Fetten (Talgen, Knochenfetten, Palmkernfett usw.) auch Rohstoffe mit überwiegend ungesättigten Bestandteilen, „fette Öle“, zu verwenden. Daneben wur-

den besondere Arten von Oleinen (z. B. Wollfettsoleine, Tranoleine), auf die in nachstehenden Untersuchungen nicht eingegangen werden soll, sowie „Ersatzoleine“ in den Handel gebracht. Die mit der Mannigfaltigkeit der Rohstoffe wechselnde Beschaffenheit der Oleine veranlaßte führende Männer der Fettindustrie, Schutz des Namens Olein und Normung seiner Zusammensetzung zu verlangen [siehe z. B. Stadlinger, „Olein“<sup>1)</sup>].

Für die Textilindustrie von Wichtigkeit ist die Verwendung eines nicht zu dunklen, nicht unangenehm riechenden und leicht emulgier- und auswaschbaren Oleins, das einen nicht zu hohen Gehalt an Neutralfett, an Unverseifbarem und an gesättigten Säuren hat. Die Menge der letzteren muß so gering sein, daß bei normaler Temperatur (etwa oberhalb +10°) keine Ausscheidungen eintreten. Darüber geben die in der Fettanalyse üblichen Untersuchungsmethoden (besonders Säurezahl — Verseifungszahl — Esterzahl, Gehalt an Unverseifbarem Erstarrungspunkt) genügende Auskunft. Durch zahlreiche Untersuchungen, z. B. von Herbig<sup>2)</sup>, Stadlinger<sup>3)</sup>, Stiepel<sup>4)</sup>, Naphthali<sup>5)</sup>, Davidsohn<sup>6)</sup>, Kehren<sup>7)</sup>, sind Grenzwerte der Konstanten aufgestellt worden. Nachstehend sei nur die Analyse von zwei Oleinproben angeführt. Stadlinger fand beim Vergleich eines erstklassigen holländischen Oleins (Marke „Gouda“) und eines führenden deutschen Oleins (Marke „Motard“) — die Tatsache der Ebenbürtigkeit der deutschen Oleine ist in Anbetracht der starken Einfuhr ausländischer Oleine wichtig — folgende Kennzahlen:

	Säurezahl	Vers.-Zahl	Esterzahl	Jodzahl
„Gouda“ . . .	179	187	8	82,5
„Motard“ . . .	195	200	5	87
	Unverseifbares	Refraktion (40°)		Mackey-Zahl
„Gouda“ . . .	4,8%	43,6		96°
„Motard“ . . .	4,5%	45,0		97°

Diese Konstanten sind bis auf die Jodzahl zur Kennzeichnung ausreichend. Die Jodzahl, die bei Fetten wichtigste Kennzahl, genügt jedoch nicht, da sie über eine bisher nicht genannte Eigenschaft mancher Oleine, nämlich die Feuergefährlichkeit, keinen einwandfreien Aufschluß gibt. Deshalb ist die in obiger Aufstellung an letzter Stelle angeführte Prüfung mit dem Mackey-Apparat empfohlen worden.

Die Feuergefährlichkeit von Oleinen, besser gesagt: die Selbstentzündlichkeit der mit Oleinen gefetteten Faser, ist eine Frage von einschneidender Wichtigkeit. Kehren und Vater beschäftigten sich kürzlich mit ihr eingehender<sup>8)</sup>). Selbstentzündung kann eintreten, wenn die Oleine mehrfach ungesättigte Fettsäuren, vor allem Linolsäure und Linolensäure, enthalten. Diese, in feinster Verteilung auf der Faser befindlich, nehmen durch Autoxydation an der Luft Sauerstoff unter derartiger Wärmeentwicklung auf, daß das Fasermaterial sich entzünden kann. Natürlich spielen dabei auch die Art des Faserstoffs, sein Feuchtigkeitsgehalt, die Menge des Oleins, die Stapelung usw. eine Rolle. Nun gibt zwar die Jodzahl für die Anwesenheit mehrfach ungesättigter Säuren einen Anhaltspunkt. Sie soll nach Stiepel und Naphthali höchstens 90, nach Herbig 78—86, nach Stadlinger 78—92 be-

<sup>1)</sup> Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. 43, 129 u. 147 [1923].

<sup>2)</sup> Die Öle und Fette in der Textilindustrie 1923, 38.

<sup>3)</sup> Ztschr. ges. Textilind. 1923, Nr. 10.

<sup>4)</sup> Seifensieder-Ztg. 1923, 228; Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. 1923, Nr. 17. <sup>5)</sup> Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. 1924, 619.

<sup>6)</sup> Untersuchungsmethoden der Öle, Fette und Seifen, Verlag Gebr. Bornträger, Berlin 1926.

<sup>7)</sup> Mellands Textilber. 1926, Nr. 4—10. <sup>8)</sup> loc. cit.

tragen. Kehren gibt 80 als oberste Grenze an, aber mit der Einschränkung, daß eine höhere Jodzahl erlaubt ist, wenn die gleichzeitig vorzunehmende Prüfung im Mackey-Apparat zur Zufriedenheit ausfällt. Die Verwertung der Jodzahl ist aber deshalb unsicher, weil sie in der Hauptsache von drei Faktoren abhängig ist — gesättigten Säuren (einschließlich Unverseifbarem), Ölsäure, mehrfach ungesättigten Säuren —, die bei wechselnden Mengen gleiche Jodzahlen liefern können. So kann ein Gehalt an mehrfach ungesättigten Säuren (z. B. Linolsäure) bei entsprechend geringerer Ölsäuremenge durch einen Mehrgehalt an gesättigten Bestandteilen ausgeglichen werden und die gleiche Jodzahl finden lassen, wie sie ein an Linolsäure freies, an Ölsäure reicheres und an gesättigten Bestandteilen ärmeres Olein hat. Nach Kehren und Vater ist ein 20% Cottonölsäuren enthaltendes Olein der J. Z. 85 hochfeuergefährlich [Cottonöl enthält nach G. H. J. Jamieson und W. F. Baughman als ungesättigte Bestandteile 30,5% Ölsäureglycerid und 44,8% Linolsäureglycerid<sup>9)</sup>], während die Gegenwart von 10% dieser Fetsäuren schon bedenklich ist. Bei Leinöl genügen bereits 5%, doch würde sogar ein von Kehren bereitetes, 10% Leinöl enthaltendes Olein, das sehr feuergefährlich ist, auf Grund der Jodzahl 86,8 nicht zu bestanden sein.

Um ein Urteil über die Feuergefährlichkeit zu haben, führte man daher eine von Mackey<sup>10)</sup> angegebene Prüfung ein. In einem Metall-Luftbad besonderer Konstruktion werden 7 g mit 14 ccm Olein gleichmäßig benetzte Baumwolle durch siedendes Wasser erwärmt. An einem in die Baumwolle eingesetzten Thermometer wird die Temperatursteigerung abgelesen, die durch die Oxydation des feinverteilten Oleins zu bestimmten Zeiten erreicht wird. Bei einwandfreien Oleinen steigt die Temperatur in einer Stunde nicht bis auf 100°, in 1½ Stunden überschreitet sie 100° nicht wesentlich. Bei Untersuchung verschiedener Oleine fanden Kehren und Vater nach 1½ Stunden folgende Werte:

Pflau-Olein	Destillatolein von Overbeck & Sohn	Stern-Olein Rehmsdorf	Hammonia-Destillatolein
101°	104°	100°	99°

Die obengenannten Proben mit 10% Cottonölfettsäuren bzw. 5% Leinöl erreichten aber nach 1½ Stunden schon 116 bzw. 111°, die Probe mit 20% Cottonölsäuren 190°. Gleich hohe Werte zeigten andere feuergefährliche Oleine.

Diese Bestimmung nach Mackey fußt auf dem verschiedenen Grad der Oxydierbarkeit einfach und mehrfach ungesättigter Fettsäuren. So mag eine für technische Zwecke ausreichende Unterscheidung feuergefährlicher und nichtfeuergefährlicher Oleine möglich sein. Herbig<sup>11)</sup> lehnt allerdings die Methode ab, da sie nicht den Bedingungen des Schmelzens gerecht wird. Stadlinger<sup>12)</sup>, der sie im allgemeinen günstig beurteilt, betont, daß während des Versuchs Feuchtigkeit sorgfältig auszuschließen ist, da andernfalls plötzliche Temperatursteigerungen zu gewärtigen seien. Da aber nach Beobachtungen der Praxis Selbstentzündung gerade bei Zutritt von Wasserdampf beobachtet wurde, so scheint die Methode der Prüfung im Mackey-Apparat allerdings weniger den Verhältnissen des Zustandekommens der gefährlichen Autoxydationen zu ent-

<sup>9)</sup> Journ. Oil Fat Ind. 4, 131 [1927]; Chem. Ztrbl. 1927, II, 186.

<sup>10)</sup> Journ. Soc. chem. Ind. 15, 90 [1896].

<sup>11)</sup> Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. 46, 1707 [1928].

<sup>12)</sup> Ebenda 48, 148 [1929].

sprechen als vielmehr nur den ungefähren Vergleich der Mengen an ungesättigten Fettsäuren zu gestatten<sup>12a)</sup>.

Da die Feuergefährlichkeit ihre Ursache in den mehrfach ungesättigten Bestandteilen der Oleine hat, so erfordert die exakte analytische Prüfung einfach die quantitative Bestimmung der Ölsäure und der mehrfach ungesättigten Säuren nebeneinander. Hierzu liefert die rhodanometrische Analyse die Möglichkeit. Da das Verfahren an anderer Stelle ausführlich beschrieben ist, sei hier nur das Grundsätzliche der Methode kurz angeführt.

Ungesättigte organische Stoffe unterscheiden sich, wie lange bekannt, häufig durch die verschiedene Aktivität der mehrfachen Bindungen gegenüber manchen Einflüssen, z. B. gegenüber der Halogenanlagerung. Dieser Umstand wurde in Form einer einfachen bromometrischen Bestimmung des Gemisches addierender und nicht-addierender ungesättigter Verbindungen, und zwar erstmalig bei der Untersuchung des Gemisches isomerer Enole quantitativ ausgewertet<sup>13)</sup>. Auch mußte versucht werden, die Aktivität ungesättigter Stoffe in einem Gemisch durch die Auswahl geeigneter Versuchsverhältnisse so zu regeln, daß eine Differenzierung im Verhalten gegenüber Halogenen eintritt. Zu dieser selektiven Addition trat bei der Beschäftigung mit Fetten die Frage der partiellen Addition an mehrfach ungesättigte Verbindungen. Wenn es z. B. gelang, höher ungesättigte Fettsäuren in quantitativ leicht kontrollierbarer Weise mit Brom partiell abzusättigen, so mußte unter gleichzeitiger Verwertung der die völlige Absättigung erzielenden Jodzahlbestimmung sich die Möglichkeit eröffnen, einfach und mehrfach ungesättigte Bestandteile auch im Gemisch mit indifferenten Stoffen zu bestimmen. Das Ziel ist auf halogenometrischem Wege — die Versuche sind noch nicht abgeschlossen — erst zum Teil erreicht worden.

Schnellere Erfolge erzielte man mit dem halogenähnlichen Rhodan ( $\text{SCN}_2$ ). Nachdem es Söderbäck<sup>14)</sup> in einer trefflichen Experimentaluntersuchung geglückt war, dieses Radikal zu isolieren, mußte im Sinne der geschilderten Gedankengänge der Nachweis der Addition an mehrfache Bindungen und der Bestimmung auf titrimetrischem Wege erbracht werden. Diese ist unter Einhaltung geeigneter Versuchsbedingungen ohne Schwierigkeiten durchführbar<sup>15)</sup>. Additionsreaktionen des Rhodans waren in zahlreichen Fällen nachzuweisen<sup>16)</sup>, und auch die Erwartung einer titrimetrisch feststellbaren partiellen Anlagerung an ungesättigte Stoffe mit mehreren Doppelbindungen erfüllte sich, und zwar zunächst bei der Linolsäure<sup>17)</sup>, dann bei der  $\beta$ -Elaestearinsäure, schließlich bei der Linolensäure und den Tranfetsäuren<sup>18)</sup>. So eröffnete die Rhodanometrie der Fette in vielen Fällen

<sup>12a)</sup> Dittmer (Textilchemiker u. Colorist 1927, S. 21) schlägt eine auf d. Sauerstoffaufnahme der stärker ungesättigten Säuren beruhende „Verharrungsprobe“ vor. (Vgl. J. Davidssohn, Chem.-Ztg. 51, 921 [1927]).

<sup>13)</sup> H. P. Kaufmann und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 2255 [1922]; LIEBIGS Ann. 429, 247 [1922]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 2521 [1923]; 58, 216 [1925].

<sup>14)</sup> LIEBIGS Ann. 419, 217 [1918].

<sup>15)</sup> H. P. Kaufmann u. P. Gärtner, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 925 [1924].

<sup>16)</sup> H. P. Kaufmann u. J. Liepe, Ber. Dtsch. pharm. Ges. 33, 139 [1922]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 2514 [1923]; 57, 923, 928 u. 934 [1924].

<sup>17)</sup> H. P. Kaufmann u. H. Wette, Ber. Dtsch. pharm. Ges. 35, 675 [1925]. <sup>18)</sup> Noch unveröffentlichte Versuche.

durch die quantitative Bestimmung der ungesättigten Bestandteile nebeneinander einen Einblick in die feinere Struktur dieser Naturstoffe.

Für die Zwecke der technischen Anwendung dieser Versuche war zunächst die Kenntnis der Mengenverhältnisse der ungesättigten Säuren in trocknenden Ölen von Belang, z. B. der Elaeostearinsäure im Holzöl<sup>19)</sup>. Stadlinger und Tschirch ermittelten rhodanometrisch in eingehenden Untersuchungen den Linolsäuregehalt der Knochenfette<sup>20)</sup>. Die von ihnen erzielte Genauigkeit von  $\pm 1\%$  ist für die Fettanalyse befriedigend. Auch die Fethärtung wendet die neue Methode an, denn durch die Bestimmung der verschiedenen ungesättigten Bestandteile der Fette läßt sich der Verlauf des Hydrierungsprozesses kontrollieren<sup>21)</sup>. Über die genauere Zusammensetzung der menschlichen Körperfette und daraus sich ergebende Rückschlüsse auf den Fettstoffwechsel soll später berichtet werden.

Die vorliegende Frage der Beurteilung von Oleinen war rhodanometrisch leicht zu lösen. Keine Ölsäure lagert Rhodan in gleicher Weise an wie Brom. Die bromometrisch ermittelte Jodzahl ist also gleich der rhodanometrischen Jodzahl. (Unter „rhodanometrischer Jodzahl“ oder kurz „Rhodanzahl“ ist die Menge Rhodan, ausgedrückt in der äquivalenten Menge Jod, zu verstehen, die von 100 g Fett verbraucht wird<sup>22)</sup>). Zur Jodzahlbestimmung wurde das früher beschriebene bromometrische Verfahren [Bromi gelöst in Methylalkohol, der mit Natriumbromid gesättigt ist<sup>23)</sup>], das sich in sehr zahlreichen Titrationen bewährte, benutzt. Auch in bezug auf Einzelheiten der Rhodanzahlbestimmung muß auf frühere Veröffentlichungen hingewiesen werden<sup>24)</sup>.

Bemerkt sei nur, daß das Zurücktitrieren des von dem Fett nicht verbrauchten Rhodans jetzt in der Weise geschieht, daß man zu der Eisessig-Rhodan-Lösung die Kaliumjodid-Lösung hinzufügt und nicht, wie früher, umgekehrt verfährt. Es hat sich gezeigt, daß ein Hydrolysenfehler nicht eintritt, wenn die Kaliumjodid-Lösung auf einmal und schnell zu der Rhodan-Lösung gegeben wird.

Die in der folgenden Tabelle angegebenen Werte wurden bei der Untersuchung einiger Handelsoleine, für deren Überlassung wir den nachstehend genannten Firmen danken, ermittelt. Die Versuche sind von Herrn cand. chem. Robert Walther ausgeführt worden.

Die Diskrepanz zwischen Jodzahl und Rhodanzahl zeigt durchweg einen Gehalt an ungesättigten Säuren an. Beruht die Selbstentzündung gefetteten Fasermaterials auf deren Gegenwart, so kann jetzt gesagt werden: Je kleiner die Diskrepanz

<sup>19)</sup> H. P. Kaufmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1390 [1926]. <sup>20)</sup> Chem.-Ztg. 1927, Nr. 69.

<sup>21)</sup> H. P. Kaufmann u. E. Hansen-Schmidt, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 50 [1927].

<sup>22)</sup> Es ist zweckmäßiger, den durch Titration mit Rhodanlösungen ermittelten Rhodanverbrauch auf Jod umzurechnen (also nicht g SCN auf 100 g Fett, vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1391 [1926]), da auch die bromometrisch ermittelten Jodzahlen den Verbrauch von Brom, umgerechnet auf Jod, für 100 g Fett angeben. So ist ein sofortiger Vergleich des Verbrauchs bei Absättigung aller Doppelbindungen (bromometrisch ermittelte Jodzahl) und bei partieller Absättigung (rhodanometrisch ermittelte Jodzahl) möglich. Über die Ausrechnung der Prozentgehalte an ungesättigten Säuren siehe meine Arbeit: „Die Einführung des Rhodans in die Maßanalyse“, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 35, 712 [1925].

<sup>23)</sup> Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 35, 32 [1925]; Ztschr. Unters. Lebensmittel 51, 3 [1926].

<sup>24)</sup> Das freie Rhodan und seine Anwendung in der Maßanalyse, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharm. Ges. 265, 675 [1925].

Tabelle 1. Bromometrische und rhodanometrische Bestimmung verschiedener Oleine.

Olein		Bromometr.		Rhodanometr.	
		Jodzahl a)	b)	Jodzahl a)	b)
Laborat. Dr. C. Stiepel, Charlottenburg	I	84,50	84,59	75,29	75,61
	II	85,99	86,00	76,89	77,04
Jacoby & Meier, Nachf., Magdeburg	Ia redest., weißlich	86,60	86,34	78,22	78,02
	Ia dest., hellblond	89,36	89,79	81,65	81,45
A. Motard & Co., Spandau	Ia sap., dunkelbl. Ersatz	81,55	81,70	73,42	73,32
	weiß blond	106,2	106,1	76,59	77,17
Overbeck & Sohn, Neuß	Destillat, weiß " , blond	86,17	85,10	77,03	77,97
	" , blond	85,98	86,01	76,46	76,93
Hammonia Stearinfabrik, Hamburg	techn., weiß	84,71	84,57	76,70	75,62
	techn., einf. dest.	85,32	86,19	76,35	75,86
Joh. Gottfr. Siebert & Sohn, Neuwied	Olein	85,13*	84,70	75,88	76,53

zwischen Jodzahl und Rhodanzahl eines Oleins ist, desto geringer ist seine Feuergefährlichkeit. Wenn die reine Ölsäure für die Zwecke der Textilindustrie (Fettung, Emulgierbarkeit, Auswaschbarkeit, Ungefährlichkeit) die günstigsten Eigenschaften bietet, so kann zu obigem Satz hinzugefügt werden: Je näher die beiden Werte an 89,9 (theoretische Jodzahl der Ölsäure) liegen, desto höherwertiger ist ein Olein.

Will man nun einen Einblick in die quantitative Zusammensetzung der geprüften Oleine erhalten, so wäre zunächst zu entscheiden, ob diese neben Linolsäure auch Linolensäure enthalten. Dies ist bei Verwendung der üblichen Rohstoffe, zumal bei Destillatoleinen, nicht der Fall. Die Hexabromidreaktion verlief in der Tat bei allen Oleinen negativ. Bei dem „Olein-Ersatz“ jedoch zeigte sich ein starker Niederschlag von Hexabromid. Unter Verzicht auf eine nähere Untersuchung dieses „Ersatzes“ wurden die Jod- und Rhodanzahlwerte auf Ölsäure und Linolsäure bezogen und deren Mengen errechnet. Wollte man auf die kleinen Mengen von Kohlenwasserstoffen Rücksicht nehmen, so müßte die bromometrische und rhodanometrische Bestimmung nach Abtrennung des Unverseifbaren erfolgen<sup>24a</sup>); auch der das Ergebnis nicht wesentlich beeinflussende Gehalt an unverseiftem Fett läßt sich ohne Schwierigkeiten in Rechnung stellen. Isoölsäure, die auch Rhodan quantitativ addiert, ist als Ölsäure mitbestimmt. Die Angabe der Gehalte in Bruchteilen von Prozenten in nachstehender Tabelle gibt das rechnerische Ergebnis wieder.

<sup>24a)</sup> Die Menge des Unverseifbaren betrug bei dem weißen Hammonia Destillat-Olein 2%. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe — deren Verhalten gegenüber Rhodan noch geprüft werden soll — könnten also das Ergebnis nicht wesentlich beeinflussen.

Tabelle 2. Zusammensetzung verschiedener Oleine.

Olein	Mittelwerte d. Jodzahlen	Prozente					
		bro-	rhoda-	Linols.			
	mom.	nom.	Diatropau-	Olein, ges. Säu- ren u. Unver- seifbar-			
laborat. Dr. C. Stiepel, Charlottenburg	I II	84,54 85,84	75,45 76,96	8,09 8,88	10,03 9,91	73,79 75,59	16,18 14,50
Jacoby & Meier Nachf., Magdeburg	Ia red., weißlich Ia dest., hellblld. Ia sap., Dunkelblond Ersatz	86,47 89,57 81,55 106,15	78,12 81,55 80,02 76,88	8,35 8,25 8,27	9,22 9,11 32,31	77,58 72,41 52,94	13,20 18,48 14,75
A. Motard & Co., Spandau	weiß blond	87,52 86,58	78,83 76,72	8,69 9,88	9,59 10,89	78,00 74,35	12,41 14,76
Overbeck & Sohn, Reuß	Destillat, weiß " , blond	85,03 83,99	77,50 76,69	8,13 9,30	8,98 10,27	77,14 74,94	13,88 14,79
Hammonia Stearin Fabrik, Hamburg	techn., weiß " , einf. dest.	84,64 83,75	76,16 76,10	8,48 9,65	9,38 10,65	75,26 73,89	15,38 15,46
Joh. Gottfr. Siegert & Sohn, Neuwied	Olein	84,91	76,20	8,71	9,82	75,05	15,33

Linolsäure ist also in allen Oleinen vorhanden, und zwar in einer Menge von etwa 8–10%. In den ursprünglich verarbeiteten Fetten ist der Linolsäuregehalt viel geringer, steigt aber natürlich nach Abtrennung der gesättigten Anteile an. Dafür sollen zwei Talge als Beispiel dienen:

Rindertalg zeigte in einer jüngst geprüften Probe die Jodzahl 42,18, die Rhodanzahl 39,39. Daraus berechnet sich ein Gehalt von 4,07% Linolsäure und 38,06% Ölsäure. Gelänge es, die ungesättigten Säuren rein abzupressen, so hätte das so gewonnene Olein einen Gehalt an 9,44% Linolsäure.

Hammertalg der Jodzahl 42,79 und Rhodanzahl 38,46 enthält 5,0% Linolsäure und 39,68% Ölsäure. Das Gemisch der Säuren müßte 11,19% Linolsäure enthalten.

Vor kurzem berichteten russische Forscher, daß der Zusatz bestimmter Stoffe (z. B. von  $\beta$ -Naphthol) die Oxydation mehrfach ungesättigter Fettsäuren aufhebt und damit die Feuergefährlichkeit beseitigt<sup>25a</sup>). Diese Wirkung wird als negative Katalyse gedeutet. Aber auch, wenn sich in dieser Weise dargestellte Oleine praktisch bewähren sollten, so dürfte die rhodanometrische Prüfung nicht überflüssig sein. Man wird um so mehr den Wunsch haben, zu wissen, wie derartige Oleine zusammengesetzt sind, als nach der Beseitigung der Feuergefährlichkeit durch Zusätze fette Öle in größerem Ausmaß zur Fabrikation herangezogen werden könnten.

Zusammenfassend darf man wohl sagen, daß wir heute in der Lage sind, Oleine durch ihre Kennzahlen in jeder Beziehung genügend zu charakterisieren, und daß der nach Stadlinger<sup>26</sup>) in Textilkreisen geradezu zum Axiom gewordene Satz „Oleinkauf ist Vertrauenssache“ in chemisch-analytischer Beziehung eine Einschränkung erfolgen muß.

[A. 141.]  
<sup>25a)</sup> A. Bag, Masslobojno-Shirowoje djelo 1926, Heft 12; K. Nowokow, ebenda 1927, 17; Chem. Ztrbl. 1927, I, 3155. Vgl. auch J. Davidsohn, Chem.-Ztg. 51, 921 [1927].

<sup>26)</sup> Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. 43, 129 [1923].

## Luftuntersuchungen zur Feststellung von Rauchschäden.

Von M. BAMBERGER und J. NUSSBAUM.

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien.

Eingeg. am 14. Sept. 1927.

Der Bestimmung von Schwefeldioxyd in der Luft zur Feststellung von Rauchschäden kommt besondere Bedeutung zu. Prinzipiell kommen hierfür zwei Gruppen von Untersuchungsmethoden in Betracht, von welchen als typische Vertreter einerseits der Rauchluftanalytator von Gerlach<sup>1)</sup> und anderseits die Barytlappennmethode von Ost erwähnt seien. Beide Methoden

führen zu prinzipiell verschiedenen Beurteilungsgrundlagen.

Naturgemäß schwankt der Schwefeldioxydgehalt der Luft mit der Schwefeldioxydentwicklung der Rauchquelle sowie auch mit der Windrichtung und der Windstärke.

<sup>1)</sup> Über eine zweckmäßige Modifikation berichtet neuerdings R. Heilingötter in der Chem.-Ztg. 51, 429 [1927].