

Mit derartigen Lösungen, deren Helligkeit entweder durch Verdünnung oder Änderung der Schichtdicke verändert wurde, wurde die Empfindlichkeit des benutzten Photometers kontrolliert und festgestellt, daß es bei 100 ccm colorimetrierter Lösung möglich ist, einen Unterschied in der Farbe (Helligkeit), 0,015 ccm  $n_{10}$  Jod entsprechend, leicht und verläßlich nachzuweisen. Diesem Intervall entspricht im blauen Lichte der gewiß ansehnliche Unterschied von vier Teilstrichen am Millivoltmeter, d. h. 1,5% Absorption, im weißen Lichte von 2–3 Teilstrichen, d. h. etwa 0,7% Absorption. Diese Empfindlichkeit wird aber zumindest noch verdoppelt werden können, einerseits durch weitere Vergrößerung der zu messenden Schicht, andererseits durch die Bereitung von konzentrierteren Würzen, so daß man die Farben in Intervallen von 0,01 ccm  $n_{10}$  J, schon sehr gut wird unterscheiden können; das würde ein Verengen der bisherigen Empfindungsschwelle des subjektiven Colorimetrierens um mehr als die Hälfte bedeuten. Im Falle der Einführung dieses Colorimeters würde Votr. auf Grund von eigenen Versuchen und Versuchen von Windisch empfehlen, daß bei etwaigen neuen Vereinbarungen für die Malzanalyse eine Abänderung der bisherigen Konzentration der Laboratoriumswürzen erwogen werde, die den Methoden der Praxis so weit wie möglich nahekommte. Dadurch würde vielen Unstimmigkeiten zwischen den Ergebnissen der Laboratoriumsausbeute und der der Praxis vorgebeugt werden. Votr. beabsichtigt, sich mit der Verbesserung des Apparates und dessen zweckmäßiger Anpassung für das Brauerei- und Mälzereilaboratorium weiter zu befassen, und ist bestrebt, die gegenwärtige Empfindlichkeit des Apparates noch zu erhöhen und auch ein verläßliches Colorimetrieren von opalisierenden und trüben Lösungen zu ermöglichen.

Ing. Fr. Měštan, Institut für Gärungsindustrie bei der böhmischen technischen Hochschule in Brünn: „Über die Farbmessung von Malzwürzen mit einem den Empfindungsstufen des Auges tunlichst angepassten Stufenphotometer.“

Nachdem Votr. die Entwicklung der Art des Messens der Farbtöne von Malzwürzen auf Grund der Ostwaldschen Theorie entwickelt hat, erörtert er die Art der Messung mit dem neuen Farbmesser von Zeiss. Er bespricht zuerst eine Reihe von eigenen und fremden Versuchen, die sich mit der Bestimmung der Farbe, insbesondere der Farbe von Malzwürzen, befassen, weist auf eine Reihe von verschiedenen für diesen Zweck hergestellten und verwendeten Apparaten hin, zeigt die Entwicklung des neuen Stufenphotometers von Zeiss und kritisiert die Verwendung dieses Apparates, der für die Messung von Malzwürzen zweckmäßig modifiziert ist. Am Schlusse bringt Votr. anschauliche Beispiele von praktischen Versuchen mit diesem Apparate, um die Genauigkeit und Empfindlichkeit des Zeiss'schen Stufenphotometers bei der Bestimmung der Farbe von verschiedenen Malzwürzen nachzuweisen.

Prof. Dr. M. Rüdiger, Hohenheim: „Zur Kenntnis der Weinschönung mit Gelatine.“

Verschiedene auffallende Beobachtungen bei Weinschönungsversuchen veranlaßten den Votr. zu eingehender Beschäftigung mit diesem wenig geklärten Gebiet, besonders hinsichtlich der wichtigsten und praktisch meistverwendeten Schönung mit Gelatine. Durch Untersuchung einer Reihe von Gelatinesorten von feinsten Emulsionsgelatine bis zum Leim wurde zunächst (u. a. durch eine neuartige Ermittlung des Glutingerhaltes) eine zuverlässige Grundlage für das Studium des Schönungsvorganges selbst gewonnen. Die Beeinflussung der Schönung durch Herstellungsart- und Zusatzbedingungen der Gelatinelösungen, besonders auch durch die bei Blatt- und Leimgelatinelösungen auffallend unterschiedene Alterungswirkung, wurde an drei durch verschiedenen Glutingerhalt charakterisierten Gelatine- bzw. Leimtypen und einer Reihe von Obstweinen ermittelt. Für die Erklärung der Schönungswirkung lassen die Untersuchungsergebnisse die Gelatine-Tannin-Fällung als sekundären Vorgang erkennen, der hinter elektrochemischen, durch Ladung und Größe der Weintrübungs- und Gelatineteilchen und durch den Einfluß von Elektrolytionen bedingten Flockungswirkungen zurücktritt. Die wechselnden Gelatine-Tannin-Mengenverhältnisse im Schönungsstrub sowie eigenartige Beobachtungen beim Altern der Gelatinelösungen und bei Änderung des Säuregrades werden hierdurch erklärbar. Einen deutlichen Einblick in das Wesen des Schönungsvorganges vermittelte insbesondere der Nachweis

der Ladung der Weintrübungsteilchen und der Umladung bei Unter- und Überschönung zu beiden Seiten einer Klärungszone. Die in Gemeinschaft mit E. Mayr ausgeführten Untersuchungen geben neben praktisch wertvollen Ergebnissen eine weitgehende theoretische Klärung des Schönungsvorganges.

### VIII. Fachgruppe für Fettchemie.

Donnerstag, den 31. Mai 1928, 14 Uhr 45 Min.

#### Geschäftliche Sitzung:

Bei der satzungsgemäßen notwendigen Neuwahl des Vorstandes wurden gewählt:

Prof. Dr. K. H. Bauer, Leipzig, als Vorsitzender; Dr. Greitemann, Cleve, als stellvertr. Vorsitzender; Dr. Pflücke, Berlin, als Schriftführer; Dr. Schmiedel, Stuttgart, als Kassierer; Dr. Stadlinger, Berlin, und Dr. Davidsohn, Berlin, als Beisitzer.

#### Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. H. P. Kaufmann, Jena: „Weitere Versuche über die rhodanometrische Bestimmung der Fette.“

Votr. hat erstmals versucht, das Problem der Erforschung von Gemischen ungesättigter Verbindungen, insbesondere auf dem Gebiet der ätherischen Öle und der Fette, durch eine auf titrimetrischem Wege verfolgte selektive und partielle Halogen-Anlagerung mit Hilfe der vor zwei Jahren in Kiel beschriebenen Anwendung des halogen-ähnlichen Rhodans zu lösen, und kommt auf Grund zahlreicher Versuche zu der Ansicht, daß auch bei Fetten niedriger Jodzahl eine Diskrepanz von Jodzahl und Rhodanzahl vorhanden ist, daß also auch diese, wenn auch teils in kleinster Menge, Linolsäure enthalten. Diese konnte nach geeigneter Anreicherung auch präparativ sichergestellt werden. Votr. mißt diesem Befund zur Erklärung der Vorgänge des Fettstoffwechsels Bedeutung bei.

In Fällen, bei denen die Fette durch Säuren der gleichen Kohlenstoffzahl, aber verschiedenen Sättigungsgrades, gekennzeichnet sind, kann aus der Rhodanzahl direkt die Menge der gesättigten Anteile errechnet werden. Diese Möglichkeit hat Votr. bereits früher erwähnt, ihr aber keinen besonderen Wert beigemessen, da man aus Jodzahl und Rhodanzahl in früher beschriebener Weise auch die gesättigten Anteile errechnen kann. Jüngst wandten aber Steger und van Loon (Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 47, 471 [1928]) die Feststellung der Menge der gesättigten Bestandteile in einem Falle an, bei dem alle bisher üblichen Methoden der Zerlegung von Fettsäuren in feste und flüssige Fraktionen versagten, da eine isomere Ölsäure (die 6–7-Ölsäure, Petroselinssäure) Erschwernungen verursachte. Liegen in den oben beschriebenen Fetten feste Isomere vor, so gibt überhaupt nur die Rhodanzahl sofort einwandfrei Auskunft. Bei der Trennung mit Hilfe geeigneter Salze, z. B. der Bleisalze, gehen feste Isosäuren in die Fällung der gesättigten Säuren über und müssen dort erst bestimmt werden.

Die Arbeiten von Steger und van Loon geben bei dem Öl des Petersiliensamens und des Epheusamens auch ein Beispiel für die quantitative Erkennung eines Gemisches von drei ungesättigten Säuren mit Hilfe der Rhodanzahl (Ölsäure, Petroselinssäure, Linolsäure).

Auch bei Tranen führt die Rhodan-Anlagerung zu scharf ausgesprochenen Haltepunkten, die auf partielle Absättigung hinweisen. Bei der ungenügenden Kenntnis der qualitativen Zusammensetzung der Trane erscheinen Auslegungen der Rhodan-Anlagerung zu quantitativen Rückschlüssen verfrüht; immerhin ist auch hier die Rhodanzahl eine charakteristische Konstante. Die Diskrepanz zwischen dieser und der Jodzahl liefert sofort ein Bild über die Mengenverhältnisse gesättigter und ungesättigter Bestandteile, und Veränderungen durch Polymerisation und Hydrierung konnten messend verfolgt werden.

Bei linolensäurehaltigen Fetten, besonders Leinöl, liegen neben gesättigten Anteilen drei ungesättigte Säuren (Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure) vor, während durch die Einwaage, die Jodzahl und die Rhodanzahl nur drei Gleichungen gegeben sind. Es wurde daher zunächst eine Abtrennung der gesättigten Säuren vorgenommen und dann das Gemisch der ungesättigten titriert.

Rechnerische Behandlung der Frage der Möglichkeiten der Rhodan-Anlagerung an die Linolensäure des natürlichen Lein-

Öls, die vorerst direkt nicht beantwortet werden kann, führt zur Annahme einer Anlagerung des Rhodans an zwei der drei Doppelbindungen. Bei einem selbstextrahierten Leinöl ergaben sich so Werte, die gut übereinstimmen mit Befunden, die S. Coffey auf kompliziertem präparativem Weg erhielt. Andere Leinöle wichen davon beträchtlich ab und zeigten eine Zusammensetzung wie die von Eibner und Schmidinger analysierten Leinöle. Da mit Hilfe der Hexabromidzahl nur ein Teil des rhodanometrisch gefundenen Prozentsatzes an Linolensäure erfaßt wird, muß neben  $\alpha$ - auch  $\beta$ -Linolensäure vorliegen, die sich aber anscheinend im Verhalten gegenüber Rhodan nicht unterscheiden.

#### Diskussion:

Herr Holde weist darauf hin, daß das Hanus-Reagens bei der Eläostearinsäure nach einstündiger Einwirkung bei Zimmerwärme zur völligen Absättigung der drei Doppelbindungen, also zu einer Jodzahl etwa 270 bzw. bei Holzöl etwa 235, bei längerer Einwirkung und genügendem Halogenüberschuß zu noch höheren Werten führt. Über die Frage, inwieweit Substitutionen dieses Ergebnis beeinflussen, sind Versuche im Gange. Es wäre interessant, nachdem Votr. gezeigt hat, daß sich Rhodan an Ricinolsäure stärker anlagert als an weniger ungesättigten Säuren, auch das Hanus-Reagens heranzuziehen, obwohl andere Fettsäuren als Eläostearinsäure bisher nicht so ausgesprochene Zeitreaktionen gegenüber dem Hanus-Reagens zeigten wie diese Säure.

Ferner Herr Täufel.

Dr. H. Wolff, Berlin: „Die Entwicklung der Theorien über den Trockenprozeß fetter Öle.“

Die Gewichtsvermehrung von Aufstrichen trocknender Öle und die Feststellung, daß das getrocknete Öl mehr Sauerstoff enthielt als das ursprüngliche, mußten zunächst dazu führen, daß man Trocknung und Oxydation gleichsetzte. Die Reaktion wurde nach Fährions Untersuchungen lange für eine Autoxydation mit intermediärer Bildung von Peroxyden gehalten und die Entstehung von Keto-Hydroxysäuren als Endprodukt angenommen. Durch Marcussons Untersuchungen ist die Bildung eines Dioxanringes durch Zwischenlagerung von Sauerstoff zwischen zwei Fettsäuremoleküle wahrscheinlich gemacht. Die tiefgreifenden Zersetzungsreaktionen gehen nach neuen Versuchen von d'Ans mit Bildung reichlicher Mengen von Ameisensäure und Kohlensäure vor sich.

Bei aller Wichtigkeit der chemischen Reaktionen beim Trocknen der Öle an der Luft ist doch der kolloidchemische Vorgang, der nach früheren Andeutungen des Votr. zuerst von Slansky deutlich dargelegt wurde, mindestens von gleicher Bedeutung. Daß der Film ein kolloides Gebilde ist, ist heute unbestritten. Der Streit geht vielmehr darum, ob die Oxydation eine Ursache oder eine Folge der kolloidchemischen Reaktionen ist. Daß Trocknung auch ohne Sauerstoffgegenwart möglich ist, versuchten zuerst Wolff und Auer zu zeigen. Letzterer will sogar Trocknen im Vakuum beobachtet haben. Seine Theorie der Gasadsorption wird kurz dargelegt, sowie die Einwände von Eibner, Scheiber und Slansky. Eine andere Theorie stellte Blom auf, nach der Keimbildung und dadurch ausgelöste Hautbildung die Ursache des Trocknens ist, während die Oxydation erst die Folge dieser kolloidchemischen Veränderung darstellt. Eibners und Scheibers Darlegungen über die Notwendigkeit primärer Oxydation und den Unterschied zwischen Leinöl- und Holzöltrocknung werden erwähnt. Votr. legt dann dar, ohne sich selber auf eine Theorie festzulegen, daß man die Befunde von Eibner und Scheiber auch vom kolloidchemischen Standpunkte aus deuten könnte, und daß nicht unbedingt auf prinzipielle Verschiedenheit der Leinöl- und Holzöltrocknung geschlossen zu werden braucht. Die tatsächlich beobachteten Erscheinungen sind auch als prinzipiell gleicher Vorgang bei Annahme verschiedener Reaktionsgeschwindigkeit darstellbar. Die Entscheidung, ob chemische oder kolloidchemische Reaktion die primäre ist, läßt sich noch nicht treffen, aber es ist auch die Priorität der Kolloidreaktion nicht sicher widerlegt. Ein Zweifel an der Dispersoid-Natur des Leinöls kann nach Versuchen von Vollmann kaum mehr bestehen.

Es werden dann neue Versuche des Votr. an Kurvenbildern veranschaulicht, die zeigen, daß das Trocknungsproblem

doch wohl komplizierter ist, als es bisweilen erscheint. Die Veränderung der Trocknungskurven bei Holzöl, Holzölfirnis, Leinöl und Leinölfirnis auf verschiedenem Untergrund (Eisen, Zink) zeigt den Einfluß des Untergrundes. Ein und derselbe Untergrund kann bei verschiedenen Ölen die Trocknungskurve im entgegengesetzten Sinne beeinflussen. Eine Deutung der Versuche zu geben oder eine Theorie aufzustellen, versagt sich Votr. mit der Begründung, daß noch immer das Material viel zu gering ist, um das ganze Problem zu beleuchten. Keinesfalls darf man aber die Trocknung von Leinöl mit der Oxydation und der Gewichtszunahme identifizieren. Man sollte bis auf weiteres Gewichtszunahme, Oxydation und Trocknung scharf trennen, um Mißverständnisse zu vermeiden. Auch darf man sich nicht auf die Aufstellung der Gewichtskurven beschränken und nicht vom Leinöl auf Leinölfirnis schließen.

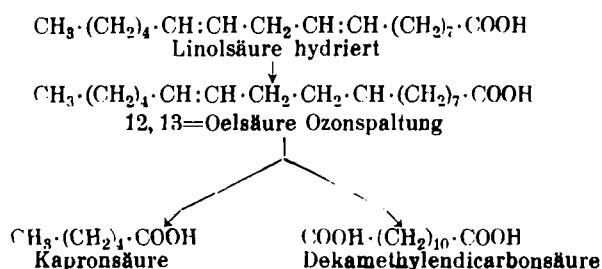
#### Diskussion:

Herr Blom: „Zu den Einwendungen des Herrn Scheiber gegen eine Auffassung der Öle als Isokolloide möchte ich auf die modernen Schmiermitteltheorien hinweisen. Wir können mit der Viscosität allein den Schmiereffekt nicht erklären, sondern müssen wohl die Öle als kolloide Gebilde betrachten. Ob nun beim Trockenvorgang chemische Prozesse eine Rolle spielen oder nicht, erscheint mir eine Frage von sekundärer Bedeutung. Die Keimbildungstheorie soll nicht mehr sein als eine heuristische Fiktion, um die Trockenvorgänge einigermaßen anschaulich und, wenn möglich, exakter mathematischer Behandlung zugänglich zu machen. Sie verfolgt lediglich praktische Ziele.“

Ferner Herr Scheiber und andere.

Prof. Dr. K. H. Bauer, Leipzig: „Über Isoölsäure.“

Unter Isoölsäuren verstehen wir alle isomeren Ölsäuren, die bei einer Kette von 18 Kohlenstoffatomen die Doppelbindung nicht, wie die Ölsäure, zwischen dem 9. und 10. Kohlenstoffatom enthalten, sondern an irgendeiner anderen Stelle der Kohlenstoffkette. Von den Isoölsäuren sind in den natürlichen Ölen bis jetzt nur die 6,7-Ölsäure als Petroselinsäure im Petersiliensamenöl gefunden worden. Die Konstitution dieser Säure ist durch die Arbeiten von Vongerichten und Eibner klargestellt worden. Die anderen Vertreter dieser Reihe sind meist auf synthetischem Wege hergestellt worden. Die Isoölsäuren haben dadurch erhöhtes Interesse erlangt, daß sie in den gehärteten Ölen nachgewiesen wurden. Sie unterscheiden sich von der Ölsäure dadurch, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur fest sind und infolgedessen bei der Trennung über die Bleisalze mit Alkohol oder Äther in den unlöslichen Bleisalzen enthalten sind. Votr. berichtet, daß er schon vor Jahren versuchte, die Isoölsäure durch Kombination des Twitchellschen Verfahrens der Trennung der flüssigen und festen Fettsäuren mit der Bromestermethode von Grün und Jankow zu isolieren. Diese Versuche wurden aber wieder aufgegeben. Er versuchte dadurch Aufschluß über die Konstitution der festen ungesättigten Fettsäuren eines gehärteten Erdnußöls zu erhalten, daß er gemeinsam mit J. Mitsotakis die nach der Twitchellschen Methode abgetrennten festen Fettsäuren in Form ihrer Methyl-ester der Ozonspaltung unterwarf. Bei der Aufarbeitung der Spaltprodukte wurde Dekamethylendikarbonsäure und Kapronsäure nachgewiesen, so daß die in dem gehärteten Erdnußöl vorkommende Isoölsäure als eine 12,13-Ölsäure anzusprechen ist. Eine solche Säure kann bei der Hydrierung aus der Linolsäure dadurch entstehen, daß nur die Doppelbindung in 9,10-Stellung hydriert wurde, während diejenige in 12,13-Stellung noch unverändert geblieben ist. Dies ist aus folgenden Formelbildern ersichtlich.



Vortr. weist darauf hin, daß dieser Befund eine Bestätigung der Beobachtung von Kaufmann ist, der auf ähnlichem Wege nachgewiesen hat, daß die Hydrierung der Öle zunächst auf Kosten der Linolsäure erfolgt.

#### Diskussion:

Herr Fincke fragt, ob etwas über das Vorkommen von Isoölsäuren im Milchfett bekannt ist, da diese Frage gegebenenfalls Bedeutung für den Nachweis von gehärteten Fetten im Fett von Milchsokoladen besitzen könnte.

Ferner die Herren Kaufmann, Normann und Holde.

Dr. F. Wilborn, Berlin: „Zur Sikkativwirkung der Metallverbindungen auf den Trockenprozeß des Leinöles.“ (Nach gemeinsam mit E. Baum im Institute für Lackforschung angestellten Versuchen.)

Roch<sup>1)</sup> hat m. W. als erster den Gedanken ausgesprochen, daß die Verbindungen der verschiedenen Metalle einen chemisch verschiedenen Einfluß auf das Trocknen des Leinöles ausüben; er teilte daher die wirksamen Metalle in zwei Gruppen ein; zur ersten gehören Blei und Barium, zur zweiten Kobalt und Mangan. Diese wenig beachteten Ausführungen finden auch in der Wirkung auf die physikalischen Eigenschaften des Filmes eine Stütze. Zur Bleigruppe treten noch Cer, dessen katalytische Wirkung von Ulzer und Deisenheimer zuerst erkannt worden ist, und Thor. Interessante Ergebnisse zeigen sich, wenn man bei einem Firnis, der zunächst nur ein Metall der einen Gruppe enthält, dieses durch äquivalente Mengen eines Metalles der anderen ersetzt. Daß Bleinangan- und Bleier-Firnisse wesentlich rascher trocknen als Firnisse mit äquivalenten Mengen nur eines Metalles, ist längst bekannt. Ersetzt man in einem Kobaltfirnis dieses Metall durch steigende äquivalente Mengen Cer, so findet zunächst nur ein sehr schwaches Absinken der Trockenzeit statt; ein ähnliches Bild erhält man, wenn man das Kobalt durch Blei oder Thor ersetzt. Die Verhältnisse liegen aber doch komplizierter, als Roch annahm, denn bei dem Ersatz des Kobalts durch Mangan erhält man ein Optimum der Wirkung, wenn auch hier die Kurve wesentlich anders verläuft.

In der Reihe: Ce — Pb — Th hat Blei die geringste, Thor die höchste Trockenkraft.

#### Diskussion:

Die Herren Wolff, Markowitz und Klement.

Prof. Dr. Joh. Scheiber, Leipzig: „Die Bestimmung von Holzöl.“

Die zahlreichen zum Nachweis und zur Bestimmung von Holzöl in fetten Ölen, Lacken usw. vorgeschlagenen Methoden beruhen teils auf direkter Abscheidung der  $\alpha$ -Eläostearinsäure selbst bzw. ihres Kalium- oder Magnesiumsalzes, teils aber auch auf der Überführbarkeit des Triglycerides in ausreichend schwer lösliche Polymerisationsprodukte. Die bisherigen Verfahren genügen indes praktischen Ansprüchen entweder gar nicht oder nur in unzureichendem Maße. Dies gilt auch für die Versuche, Ölgemische usw. auf Grund geeigneter Kennziffern, z. B. der Brechungsindizes, beurteilen zu wollen. Am brauchbarsten hat sich bislang die von Baughton zuerst angegebene Methode des qualitativen Nachweises durch Polymerisation mittels Jods in Chloroformlösung erwiesen, die vor kurzem von J. Marcoussou zu einem quantitativen Verfahren ausgebaut ist. Dennoch sind auch in diesem Fall die Fehlerquellen recht erheblich. Vor allem versagt das Verfahren bei verhältnismäßig an Holzöl armen Gemischen und bietet in seiner Anwendung auf nach modernen Gesichtspunkten präparierte Lacke Schwierigkeiten.

Durch eingehende Versuche zusammen mit F. Klinger ist festgestellt worden, daß das zuerst von H. Staudinger und H. A. Bruson als Polymerisationsmittel für Holzöl erkannte Zinnchlorid sich in ausgezeichneter Weise zum Nachweis und zur exakten Bestimmung selbst kleiner Holzölmengen in Produkten beliebiger Art eignet. Die Grenzen des Verfahrens liegen bei Zusatz des Reagens in der Kälte und nach einer Beobachtungszeit von etwa 10 Minuten um 8% herum, wenn man eintretende Gelatinierung zugrunde legt.

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 24, 80 [1911]

Unter Heranziehung der beträchtlichen Viscositätssteigerungen kann man indes noch geringere Mengen (bis zu 2%) mit Sicherheit erkennen. Wichtig ist, daß die Wirkung des Zinnchlorids lediglich auf Holzöl beliebiger Präparation beschränkt bleibt, während sich alle anderen fetten Öle bzw. auch Firnisse und Standöle sowie Harze praktisch indifferent verhalten. Man kann deshalb unter allen in Betracht kommenden Umständen das Holzöl auch mit großer Genauigkeit quantitativ bestimmen. Dies erfolgt prinzipiell durch Vermischen einer gewogenen Menge des Untersuchungsobjektes (etwa 5 g) mit der doppelten Menge reinen Sandes und Zufügung einiger Kubikzentimeter einer ätherischen Zinnchloridlösung (5- bis 10%ig) unter Umrühren. Das im Exsikkator aufbewahrte Gemisch wird nach hinreichender Verfestigung zerrieben und im Soxhlet mit Äther extrahiert. Aus dem Gewicht des Rückstandes kann die Menge des vorhandenen Holzöles leicht berechnet werden. Die Ergebnisse besitzen vielfach eine Genauigkeit von 1 bis 2%, bei Abweichungen bis höchstens 5%. Bei holzölarmeren Produkten empfiehlt sich vor Ausführung der Bestimmung eine Anreicherung mittels einer bekannten Ölmenge.

#### Diskussion:

Herr Baudrexel regt an, die Untersuchungen auf das Studium des Einflusses von Pigmentfarben und von mit den Ölen verkochten Metallen (Blei, Kobalt, Mangan) auszudehnen, weil es bekannt ist, daß nach den bisherigen üblichen Methoden ebenso wie Terpentinöl auch z. B. die Bleisalze erhebliche Störungen der Analyse hervorrufen können. Er bezeichnet diese neue Holzölbestimmungsmethode als einen erfreulichen bemerkenswerten Fortschritt der Analyse von Holzölprodukten.

Ferner die Herren Wolff und Klement.

Prof. Dr. B. M. Margosches, Brunn: „Die Jodzahlschnellmethode<sup>1)</sup>, ihre praktische Bedeutung und mannigfache Anwendbarkeit.“

Es wird ein Überblick über die Fortschritte auf dem Gebiete der Jodzahlschnellmethodik gegeben. Zunächst finden in kurzen Zügen die Fragen über Versuchsdauer, Aggregatzustand des zu untersuchenden Fettes, Fetteinwaage, Jodüberschuß und Wahl des Lösungsmittels, somit die Bedingungen, wie sie bei der Durchführung der Jodzahlschnellmethode in Betracht kommen, ihre Beantwortung. Besonders wird die einzuhaltende Methodik bei Reihentitrationen hervorgehoben. Die Ausführung in Form einer Halbmikromethode (Margosches und Neufeld) wie auch die Kombination der Schnellmethode mit der Umesterungsmethode (Grün und Czerny) werden erörtert.

Auf die im Anschluß an die Schnellmethode durchführbare jodometrische Säuremessung wird eingegangen, und einige extreme Fälle werden angeführt. Auch über die Einwirkung der alkoholischen Jodlösung auf fett- und harzsaure Alkalisalze wird kurz berichtet.

Der der Jodzahlschnellmethode zugrunde liegende Reaktionsmechanismus ist nicht nur auf analytischem Wege (Margosches, Hinner und Friedmann) und auf synthetischem Wege (Holde und Gorgas) festgelegt worden, sondern konnte noch weiterhin durch Studien über das Verhalten von Kaliumjodat-Jodwasserstoffsäure-Wasser gegen Fette (Margosches, Fuchs und Krakowetz) bestätigt werden. Nach diesem „Jodatverfahren“ gelingt es unter bestimmten Umständen, die „5-Minuten-Werte der Jodzahlschnellmethode“ bereits momentan zu erhalten.

Die Überjodzahl und die Differenzjodzahl der Fette werden ebenfalls gestreift und auf ihre Brauchbarkeit bei der Untersuchung von „Olivenöl-Ricinusöl“ bzw. „Leinöl-Tran“ hingewiesen.

Bezüglich der mannigfachen Anwendbarkeit der Schnellmethode wird zunächst gezeigt, daß diese auch zur Untersuchung von Harzsäuren (Harzen) mit Vorteil verwendet werden kann (Margosches, K. Fuchs u. W. Ruziczka). Ferner

<sup>1)</sup> Vgl. Margosches, Hinner u. Friedmann, Ztschr. angew. Chem. 37, 334 u. 982 [1924]. R. Ehrenstein, ebenda 39, 688 [1926]. Margosches u. Karl Fuchs, ebenda 40, 777 [1927]. Heller, ebenda 41, 144 [1928]. W. Böttger, ebenda 41, 461 [1928].

werden Vorschläge über die Bestimmung der Jodzahl der Mineralöle und Sterine gemacht, auf Studien über jodierte Phenole (Margosches u. M. Frischer) hingewiesen, und schließlich wird die Möglichkeit einer Anwendung der Jodzahl Schnellmethode auch auf dem Gebiete der Lebensmittelchemie in einem speziellen Falle besprochen (Margosches, K. Fuchs u. H. Klepetar).

#### Diskussion:

Herr Normann.

Dr. K. Löffl, Berlin: „Seifenherstellung in voller Fließarbeit unter Verwendung des Dispersoid-Druckverfahrens.“

Das Ideal der Herstellung eines Gegenstandes und noch dazu eines Massenverbrauchsartikels, wie Seife, ist die völlig automatische Herstellung. Es muß daher das Bestreben des Seifentechnikers sein, die Herstellung der Seife in Fließarbeit zu verwirklichen. Mit den bisherigen Einrichtungen und besonders nach den bisherigen Arbeitsweisen ist dies nicht möglich, wohl aber mit Hilfe des Dispersoid-Druckverfahrens.

Nach dem Dispersoid-Druckverfahren geschieht die Herstellung von Seifen folgendermaßen:

1. Sieden der Seife. Das Gemisch von Fett mit Lauge wird unter Druck dispersoid verseift. Die Verseifung jeden Fettes ist dadurch innerhalb einer Stunde möglich. Das Trennen von Kern und Unterlauge wird dadurch, daß die Verseifung im geschlossenen Kessel unter Druck vor sich geht, in Stunden, wie früher in Tagen, durchgeführt.

2. Kühlen und Trocknen der Seife ist nach den bisherigen Arbeitsweisen wärmetechnisch höchst unökonomisch und nimmt Tage in Anspruch. Nach dem Dispersoid-Druckverfahren wird Kühlen und Trocknen in einem Arbeitsgange unter voller Ausnutzung der Kochwärme des Seifenkerns vorgenommen. Wohl hat man bisher Seife durch Versprühen getrocknet, aber man hat nie Wert darauf gelegt, die Eigenwärme der Seifenlösung voll auszunutzen. Man hat entweder die Seife vorher eingedampft und dann durch Versprühen gekühlt oder man hat versprüht und mit erwärmter Luft getrocknet, letzteres nur bei Seife-Soda-Wasserglas-Gemischen.

3. Weiterverarbeitung der Seife auf Handelsware. Das erhaltene Pulver wird auf den üblichen Maschinen verarbeitet, a) auf Feinseife durch Mischen mit Farbe und Geruchstoff, Pillieren, Strang- und Stückpressen, b) auf Haushaltsstückseife, mit oder ohne Pillieren, nur durch Strang- und Stückpressen, c) auf Späne und Blättchen durch Strangpressen und sofort anschließendem Schnitzeln, evtl. mit einer Maschine nach D. R. P. 454 082, d) auf Seifenpulver dadurch, daß man sofort aus Seifenlösung, der bereits Soda und andere Zusätze vorher beigemischt sind, Pulver herstellt.

4. Das Konfektionieren der Seife. Das nackte, fertige Seifenprodukt in automatischer Fließarbeit für Transport und Kleinverkauf zu umhüllen, zu verpacken, ist in den U. S. A. längst durchgeführt, somit ist der Bau einer Anlage unter Verwendung des Dispersoid-Druckverfahrens, die durchweg fortlaufend in einem Tage vom Fett zum Karton Seife führt, möglich.

#### Diskussion:

Herr Stadlinger fragt, ob die amerikanischen Colgate-Patente auf Herstellung von Seifenperlen nach Art des Scheidemandel-„Perlenleimes“ bereits in größerem Maßstabe praktische Verwertung finden. Er glaubt, daß Seifenperlen, die z. B. durch Auftropfen von Seifenleim auf fortbewegte, gekühlte Metallflächen hergestellt werden, mancherlei technische Vorteile auch für den Verbraucher bieten müßten.

Herr Rietz unterstreicht die Löfflsche Bemängelung der Rührmethodik in den Seifenfabriken durch die Bemerkung, daß abgesehen von den größeren Industriebetrieben der weitaus größte Teil der deutschen Seifenfabriken bei Kernseifen nur mit direktem Dampf, bei Schmierseifen mit schwerfälligen, trägen Krückwerken, also unwirtschaftlich, rührt. Er konnte im Betriebe feststellen, daß kalt gerührte Kokosseifen, die heute gezwungenermaßen wieder viel hergestellt werden, bei Intensivrührern, z. B. Taifun-Rührwerken, nicht bis zum traditionellen „Auflegen“ gerührt zu werden brauchen, sondern bereits nach drei bis fünf Minuten beständig emulgiert sind und dünnflüssig abgefüllt werden können.

Ferner fragt Herr Rietz, ob bei der Löfflschen Arbeitsweise die empirischen Abrichtmethoden anwendbar bleiben. Ferner die Herren Davidsohn und Imhausen.

Dr. L. Zakarias, Prag: „Über die Vollseifen“ (Besprechung und Demonstration von fettsauren Salzen mit und ohne Physiol):

Um nur das Allernotwendigste wiederholen zu müssen, wird auf die wichtigste Literatur hingewiesen (Chem.-Ztg., Cöthen, Nr. 34, 1927; Allg. Öl- u. Fett-Ztg., Berlin, Nr. 9 u. 14, 1928; Seifensieder-Ztg., Augsburg, Nr. 51, 1927; Nr. 18 u. 19, 1928). Zwecks wiederholbarer Versuchsergebnisse vergleicht man am besten verlässliche Handelsprodukte mit und ohne Physiol. Schichtseife, Sunlichtseife usw. werden geschnitzelt, bis zum knetbaren Zustand erwärmt und je die Hälfte dieser Schnitzel mit und ohne Physiol verknetet. A. Bayrodt untersuchte die diversen Polysaccharide auf ihre Wasserretentionsfähigkeit in Vergleich mit Kernseife: Die Kernseife ist betreffend Wasserretention minderwertig, wogegen die Physiolprodukte die höchste Wasserretentionsfähigkeit besitzen. Dementsprechend halten die Vollseifen mehr Wasser als die fettsauren Salze zurück (Formbeständigkeit). Alkalische Physiole hüllen die fettsauren Salze proportional der Zugabe auf. Die Physiolseifen sind salzbeständiger als die gewöhnlichen Seifen. Das Physiol selbst wird durch Salze hydrolysiert (Peptisationswirkung). Die Vollseife geht rasch in Lösung (hohe Quellungskraft). Der Physiolseifenschaum ist kleinperlig, fest, beständig und hochsteigend, seidenweich (Vergrößerung der aktiven Seifenoberfläche). Da die Peptisationswirkung ein sicherer Maßstab der Waschkraft ist, wurde zu deren Nachweis die Salz-Rubinzahlmethode ausgebildet. Obzwar die obigen Kennzeichen schon grob küchenmäßig feststellbar sind, haben Bayrodt und Zakarias dieselben nach der Ausbildung von einfachen physikalisch-chemischen Prüfungsmethoden auch mit wiederholten, genau durchgeführten Versuchsreihen nachgewiesen, welche demonstriert werden. Demzufolge ergänzen die haltbaren Polysaccharidgele die Eigenschaften der Kernseifen und Toilette-Seifen derartig wesentlich, daß man heute von einer modernen erstklassigen Seife die charakteristischen Eigenschaften der Vollseifen verlangen muß.

#### Diskussion:

Herr Franck, Berlin, begrüßt es, daß der erste Vortrag von Herrn Zakarias über Physiol, den er persönlich zu hören die Möglichkeit hat, erfreulicherweise den Ton der letzten Publikationen der Polydyn-Werke vermissen läßt; er ist bereit, auf diesen Ton einzugehen, und faßt den Inhalt des Vortrages dahin zusammen, daß die Gummiharzlösung Physiol ein ausgezeichnetes Schutzkolloid für Seifen darstellen soll. Die Angaben des Vortragenden bedürfen exakter wissenschaftlicher Nachprüfungen; die wirtschaftliche Begründung und Berechtigung der Ausführungen erscheint zweifelhaft.

Im Namen der „Wizöff“ und als ihr erster Vorsitzender weist Herr Franck alle Angriffe auf die Objektivität dieser Institution und ihrer wissenschaftlichen Kommissionsmitglieder zurück. Ihre Stellungnahme zu technischen Verfahren oder wissenschaftlichen Methoden erfolgt stets nach rein sachlichen Gesichtspunkten, unbeeinflusst durch wirtschaftliche oder industrielle Interessen. Es wird erwartet, daß diese Haltung auch die ihr formal gebührende Achtung und Anerkennung derjenigen findet, die aus persönlichen Gründen mit der Stellungnahme der Wizöff nicht einverstanden sind.

Herr Stadlinger widerspricht zunächst der Annahme des Vortr., die Viscositätsprüfung habe für die praktische Prüfung und Beurteilung der Klebstoffe ebensowenig Bedeutung wie für jene der Seifenlösungen. Nach seinen langjährigen Erfahrungen in der Klebstoffindustrie hätten die Verbraucher von Leim in der Möbelfabrikation stets die Erzeugnisse bevorzugt, die die höchste Viscosität zeigten. Die Viscositätsbestimmung nach Engler sei in der Leimindustrie zur Handelsbewertung des Leimes allgemein üblich. In der Fugenfestigkeit eines Hautleimes mit Viscosität 6 (nach Engler), bei 40%, in 17½proz. Konzentration bestimmt, könne jeder Fachmann einen wesentlichen Unterschied gegenüber Hautleim mit einer Viscosität von nur 3 bis 4 feststellen. Auch bei den der-

zeitigen Arbeiten des deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik (DVM.) habe sich die Viscosität als ein wertvoller Maßstab zur Qualitätsprüfung der Leime erwiesen. Den Angaben des Vortr. über Schaumzahlen von physiolisierten und nichtphysiolisierten Seifenlösungen mißt Herr Stadlinger augenblicklich keine entscheidende Bedeutung bei, da die bisher geübte Methodik noch viel zu roh sei und z. B. den Einflüssen der Wasserstoffionenkonzentration oder der qualitativen Zusammensetzung des jeweiligen Seifenkörpers keine Rechnung trage. Vortr. müßte seine Methode noch wesentlich verfeinern; erst dann könne man die Frage entscheiden, ob Physiol wirklich die gerühmten Vorzüge für die Technik habe. Sodann berührt Herr Stadlinger noch die Frage des Wassergehaltes der Physiole, denn man müsse angesichts des hohen Wassergehaltes von rund 90% doch ernstlich fragen, ob es wirtschaftlich sei, derartig erhebliche Wasserbeträge auf den Eisenbahnen spazieren zu führen. Außerdem sei der tatsächliche Verkaufspreis des wasserfreien Physiols entscheidend und noch zu prüfen, ob der hohe Preis desselben mit dem tatsächlich erreichten technischen Effekt in Einklang gebracht werden kann.

Herr Rietz zeigt zwei Stück kaltgerührter Kokosseife, die zu gleicher Zeit unter denselben Bedingungen hergestellt worden sind. Das physiolhaltige Stück (mit 3% fetthaltigem Physiol BII) ist stark gebräunt, das physiolfreie fast weiß geblieben: eine Folge des qualitativ ungeeigneten Überfettungszusatzes (Vaseline-Produkt).

Schlußwort von Herrn Zakarias: „Herr Franck wiederholt mit der Betonung, daß die Schutzkolloidwirkung der Seife vor 17 Jahren untersucht war, meine vorgetragenen Angaben. Ich habe betont, daß die Zsigmondysche Goldzahl auch bei mir den Ausgangspunkt bildete, jedoch die Salz-Rubimethode bequemer ist. Weiter kommt es nicht darauf an, hier Standardwerte wiederzugeben, das wird Herr Beyrodt tun, sondern die einwandfreien Unterschiede zwischen denselben Seifen mit und ohne Physiol zu beweisen, und das ist mir vollkommen gelungen. Auch die einfachen Hausfrauen können die Physiolseifen sehr gut einschätzen. Beim Hinterlegen derselben Seifen mit und ohne Physiol auf den Waschtisch wurden bei vielen Familien zuerst die Physiolseifen verbraucht.“

Ich freue mich, zu hören, daß die Wizöff eine streng neutrale Institution sein will. Ich faßte die Kundgebung des Herrn Rietz als Wizöff-Kundgebung auf. Herrn Stadlinger kann ich nur wiederholen, daß z. B. Physiol A II enorm viscos ist und absolut nicht klebt und daß Bechhold die Klebstoffe nicht nach der Viscosität beurteilt. Die H-Ionenkonzentration bei den Handelsseifen zu messen, ist nicht möglich. Die Colorimeternmethode nach Wulf reicht nicht aus. Aber wir machen jetzt solche Farbstreifen, daß die Bestimmung der Alkalität der festen Seifen ähnlich der Wulfschen Methode ohne Auflösung der Seife möglich sein wird.

Das Paar-Verfahren für die Bestimmung der Schaumhöhe, -dichte und des Seifenverbrauches bei der Schaumbildung nach Boyrodt und Zakarias gaben einwandfreie Vergleichswerte, und die Einschaltung des Schüttelapparates nach Beyrodt wird Standardwerte liefern. Die aufgezählten Gesetze halte ich aufrecht und empfehle anstatt fruchtloser Vermutungen experimentelle Nachprüfung. Auf experimentell begründete Behauptungen gibt es nur eine korrekte Antwort: „Ich werde Ihre Experimente wiederholen.“

Ein Wassertransport ist nach den soeben vorgeführten Wasserretentionskurven der Physiole für die Seifenindustrie bedeutend leichter zu tragen als die Kosten einer schwierigen Entwässerung und Wiederauflösung. Wenn das Physiol A II 10–15% der fertigen Seife ohne Benachteiligung ersetzen kann, so ist die Vollseife verbilligt (Physiol A II kostet 0,44 M. das Kilo). — Herr Rietz muß nochmals ordentliche Versuche ausführen. Die Kalkbeständigkeit der Physiolseifen wurde noch nicht geprüft. — Herrn Imhausen erwidere ich, daß mich nur die physikalisch-chemische Untersuchung der Handelsseifen interessiert. — Papakostantinou hat bereits die reinen Seifen auf ihre Goldzahl geprüft.“

Dr. J. D'Ans, Oranienburg: „Einiges über die Oxydation und Verwitterung von Leinölanstrichfarben.“

Bei der Oxydation von Leinöl bzw. Leinölfirnis können zwei Stadien unterschieden werden. Im ersten findet eine

Aufnahme von Sauerstoff durch die Doppelbindungen statt, wobei nebenher die Filmbildung und das Trocknen verlaufen, und eine zweite Periode, in welcher der aufgenommene Sauerstoff noch weiter ständig, aber immer langsamer vom getrockneten Film aufgenommen wird, um diesen unter Bildung teils von flüchtigen Verbindungen wie Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Ameisensäure, Formaldehyd, teils von höher molekularen Säuren wie Propionsäure, Azelainsäure und eines Säuregemisches, in dem Kapronsäure, Kaprylsäure und Pelagonsäure zu suchen sind, zu oxydieren. In 14 Tagen werden als flüchtige Verbindungen etwa 4%, in acht Wochen etwa 8% der Kohlenstoffatome weg oxydiert. Licht beschleunigt den Oxydationsvorgang. Die Pigmente hemmen den Einfluß des Lichtes, am wenigsten Bleiweiß, am stärksten Titandioxyd. Feuchtigkeit beeinflusst den Oxydationsvorgang nur wenig. Dagegen ist für die Wetterbeständigkeit von Anstrichfarben das Quellvermögen der Anstriche von Bedeutung. Es gibt Pigmente, die die Quellfähigkeit des Leinöls bzw. Firnisses so gut wie nicht verändern, wie Bleiweiß, Mennige, Titandioxyd, Blanc fixe, und solche, die sie wesentlich erhöhen, wie Zinkoxyd und Lithopone. Verunreinigungen der Pigmente verändern die Quellfähigkeit natürlich sehr stark. In dieser Beziehung gibt es im Handel Blanc-fixe-Sorten, die recht wenig befriedigen. Es ist nun ferner gefunden worden, daß Pilze (Penicillium-Arten) unter günstigen Entwicklungsbedingungen befähigt sind, in ganz kurzer Zeit einen Anstrich zu zerstören. Dies läßt sich sowohl im Laboratorium, wie unter natürlichen Bedingungen reproduzieren. Im allgemeinen hemmen Pigmente die Entwicklungsgeschwindigkeit der Pilze auf dem Ölanstrich; Bleiweiß, Mennige, Titandioxyd, Blanc fixe, Lithopone relativ wenig, Zinkweiß und einige Buntpigmente stärker. Es muß deshalb bei der Prüfung der Wetterbeständigkeit auf die Zerstörung durch Pilze Rücksicht genommen werden, die je nach den zufälligen Versuchsbedingungen ganz verschieden ausfallen kann. Stark quellende Anstriche sind der Pilzinfektion leichter unterworfen als wenig quellende; es müßten daher Zinkweißanstriche rascher zerfallen als Bleiweißanstriche, wenn nicht die Hemmung des Pilzwachstums durch das Zinkoxyd dazu käme. Diese Tatsachen können eine Erklärung für die so sehr widersprechenden Angaben über die Wetterbeständigkeit von Zinkweiß- bzw. Bleiweißanstrichen abgeben.

#### Diskussion:

Herr Holde macht bezüglich des negativen Befundes von freiem Glycerin im Leinölfilm darauf aufmerksam, daß auch in ranzigen Ölen, spontan sauer gewordenen Fetten freies Glycerin in der Regel nicht gefunden wurde, und mit Hinblick auf die Zerstörung der Leinölfarbenanstriche durch Pilze, daß es analog auch eine sogenannte Pilzranzidität neben der durch chemische Ursachen hervorgerufenen Ranzidität gibt. Bei der Darstellung des Trockenprozesses des Leinöls durch den Herrn Vortr., der die ausschließliche Einwirkung des Sauerstoffs als Ursache des Trocknens diskutierte, vermißt Holde die Erwähnung der Polymerisation, die doch nach allen bisherigen Erfahrungen neben der Sauerstoffwirkung eine nicht zu vernachlässigende chemische Rolle beim Trockenprozeß zu spielen scheint. Ferner regt Herr Holde an, die bedeutsamen und grundlegenden Feststellungen des Vortr. durch induktiv gedachte Versuche an reinen chemischen Individuen, wie Linol-Linolen- und Ölsäure bzw. deren neutralen Estern zu ergänzen, da solche Versuche vielleicht ein noch klareres Bild über die Trockenvorgänge vermitteln als Versuche an natürlichen, wechselnden Gemischen.

Ferner die Herren Bauer, Wolff, Klement, Hold, Windhorn und andere.

#### IX. Fachgruppe für Chemie der Erd-, Mineral- und Pigmentfarben.

Vorsitzender: Dr. Bopp.

(Anwesend 32 Mitglieder und Prof. Klages von der Geschäftsstelle des Vereins.)

#### Geschäftliche Sitzung:

1. Der Vorsitzende erstattet den Jahresbericht.
2. Der Kassenwart Dr. Wagner erstattet den Rechnungsbericht, der von Dr. Theurer und Dipl.-Ing. Beringer