

und wirtschaftliche Selbständigkeit bewahren, aber aller Gewinn in eine gemeinsame Kasse getan und zu je 43% an die beiden größeren rheinischen Fabriken und zu 14% an die Agfa ausgeteilt wird. Es ist nicht jedem gegeben, sich als der Schwächere mit zwei stärkeren Partnern eines solchen Vertrages zu trauen. Der Entschluß ist kennzeichnend für die Oppenheimische Denkweise, die im wirtschaftlichen Streit die Verständigung zum gemeinsamen Nutzen vor die deutlich gesehenen Gefahren einer so großen Kombination voranstellt und sich getraut, die eigene Selbständigkeit zu wahren und die bisher gegeneinander arbeitenden Kräfte zum Zusammenarbeiten zu bringen. In der Tat erweist sich bald, daß die verbündeten Heere keineswegs von selber miteinander marschieren wollen, und der Kampfruf hie Elberfeld, hie Agfa tönt laut unter der Decke der neuen Verständigung. Die Protokolle des Aufsichtsrates aus dem Jahre 1906 bewahren einen Teil dieser Auseinandersetzungen und stellen Franz Oppenheim und Carl Duisberg ein gleich ehrenvolles Zeugnis für Verständnis und Verständigungswillen aus. Die Geschichte der folgenden 20 Jahre bis zum Aufgehen der Firmen in der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft aber lehrt, daß die Agfa in der Interessengemeinschaft Entwicklungsspielraum, technische Ausbreitung und wirtschaftliche Größe in einem Ausmaß erreicht hat, das sie in wettbewerbender Isolierung schwerlich gefunden hätte.

Wer sich in Berlin eine große Stellung erwirbt, an den kommen viele Menschen und Interessen, und es ist charakteristisch für ihn, was er übernimmt und wie er am Übernommenen mitarbeitet. Franz Oppenheim war der gesuchte und der bereitwillige Mann für die leitende Mitarbeit an den allgemeinen Aufgaben der Chemie. Sein wissenschaftliches Interesse ließ ihn 18 Jahre lang, und darunter die schwersten Jahre der Geschäftsführung in den Zeiten der Inflation und der Wiederherstellung der Währung, die Ar-

beit des Schatzmeisters im Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft tun. Sie gab ihm immer Zeit für die Angelegenheiten der drei wissenschaftlichen Stützvereine, der Emil-Fischer-Gesellschaft, der Adolf-Baeyer-Gesellschaft und der Justus-Liebig-Gesellschaft, die von der Industrie unseres Faches unter seiner wichtigen Mitwirkung ins Leben gerufen waren, und für das Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, zu dessen Kuratoren er zählte. 25 Jahre lang hat er als Vorstandsmitglied und Schatzmeister im Wirtschaftsverband seiner Industrie in der mühevollsten Position führend mitgewirkt. Seine besondere Liebe galt der sozialen Fürsorge im Beruf, die er seit 1902 im Vorstande und seit 1915 als 1. Vorsitzender des Vorstandes der Berufsgenossenschaft betätigte. Die hygienischen Maßnahmen in den Betrieben der chemischen Industrie und die Ausdehnung der Unfallversicherung auf Berufskrankheiten haben seinem Wirken besondere Fortschritte zu danken. Es war nichts von politischem Sozialismus in seinem Wesen, aber auch keiner der plutokratischen Züge jener Zeit. Zum Herren gehörte die Fürsorge für seine Leute, und reich werden gab Pflichten gegen die anderen.

Aus seinem Munde kam nie ein niedriges Wort, und in seiner Rede verschwand seine Person immer hinter einem sachlichen Interesse, das ihn erfüllte. Nie verließ ihn der Respekt vor der Geistigkeit im Menschen. In seinem Berufsleben war er von selbständiger Art. Im Streit zwischen der Wahrheit und dem Geschäftsinteresse optierte er mit ungewöhnlicher Bestimmtheit für die erstere. Immer war er mit der etwas spröden Liebenswürdigkeit des alten Berlins auf die Durchführung eines unverkünstelten Rechtes gestellt und unermüdlich in seiner Arbeit. In seinem Hause aber war er ein Ritter und in beiden Lebensbereichen voll Schlichtheit und Würde. So war er als Mann und Mensch der großen Stelle gewachsen, die die Zeit ihm gegeben hatte, und die er mit seinem Können und Wesen ausfüllte! [A. 19.]

## Die neuere Entwicklung der Lebensmittelchemie. (4. Bericht<sup>1)</sup>.)

Von Priv.-Doz. Dr. KURT TÄUFEL,

Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.

(Eingeg. 10. Oktober 1929.)

Zwei nach Inhalt und Richtung verschiedene Hauptziele sind der Lebensmittelchemie gesteckt. Auf der einen Seite gilt es, das Rüstzeug für die Durchführung der im Interesse des Volksganzen liegenden Lebensmittelkontrolle auszubauen. Zum andern sollen durch Erforschung der Zusammensetzung der Lebensmittel sowie der sich bei ihrer Gewinnung, Veredlung, Aufbewahrung, Haltbarmachung und Zubereitung abspielenden Vorgänge die Grundlagen der Ernährung und der Ernährungslehre verbreitert werden. Dieser Zielsetzung entsprechend tritt in der Lebensmittelchemie die analytische Seite in den Vordergrund. In den letzten Jahren wird das Bestreben augenfällig, an die Stelle der bisher vielfach summarischen Ermittlung der Stoffklassen die genauere Kenntnis der Bestandteile zu setzen, um dadurch über Herkunft, Art, Reinheit usw. eines Produktes zu entscheiden. Diese verfeinerte und ins einzelne gehende Betrachtungsweise hat sich als außerordentlich fruchtbar erwiesen und Anhaltspunkte für die Beurteilung an die Hand gegeben, wo bisher Schwierigkeiten und Hemmungen empfunden wurden. Hierzu kommt, daß heute in zunehmendem Maße die Methoden der physikalischen, physiologischen und Kolloidchemie dem Lebensmittelchemiker neue Wege

der Forschung erschließen und ihm die Ausarbeitung zweckentsprechender, auf die Eigenart der Lebensmittel abgestimmter Untersuchungsverfahren ermöglichen. Dabei treten auch die mannigfachen Beziehungen deutlicher hervor, welche die Lebensmittelchemie mit ihren Schwesterndisziplinen, insbesondere mit der physiologischen und der Biochemie, verbinden.

Wie schon in früheren Berichten soll an Hand ausgewählter Beispiele ein Überblick über die geleistete Arbeit gegeben und die Richtung gekennzeichnet werden, in der sich die neuere Lebensmittelchemie entwickelt.

### 1. Fette und Öle.

Bei den Fetten ist man zum Zwecke der Kennzeichnung ihrer Herkunft, Reinheit, Unverdorbenheit usw. vielfach auf die Anwendung konventioneller, angenäherter Arbeitsmethoden angewiesen. Aus der Vielheit der anwesenden Stoffe wird der eine oder andere bzw. eine im Verhalten übereinstimmende Gruppe qualitativ und quantitativ ermittelt. Je nach den angewandten Verfahren können dabei die Ergebnisse der Untersuchungen verschieden ausfallen, ein besonders in der Praxis sehr unangenehm empfundener Mißstand. Das Streben nach Einheitlichkeit in der Fettanalyse wird daher verständlich. Schon in der Vorkriegszeit setzten diese Bemühungen ein; sie haben aber erst in

<sup>1)</sup> 3. Bericht vgl. Ztschr. angew. Chem. 39, 413 [1926].

den letzten Jahren greifbare Gestalt angenommen. Unter Beteiligung der interessierten wissenschaftlichen und industriellen Kreise hat die Deutsche Kommission zur Schaffung einheitlicher Untersuchungsmethoden für die Fettindustrie (Fettanalysen-Kommission) derartige Normen geschaffen<sup>2)</sup>. Durch Zusammenarbeit von Industrie und Wissenschaft ist auf diese Weise aus der Vielheit der Verfahren eine Auswahl getroffen worden, die entsprechend ihrer Bestimmung auf übertriebene Anforderungen in der Genauigkeit verzichtet, aber auf der Grundlage strenger wissenschaftlicher Kritik den Bedürfnissen der Praxis Rechnung trägt.

In mehrfacher Beziehung ist in den letzten Jahren die theoretisch und praktisch gleich wichtige Frage nach den Vorgängen beim Verderben der Fette bei ihrer Aufbewahrung gefördert worden. Auf der einen Seite hat man einen tiefer gehenden Einblick in den Mechanismus dieser verwickelten Reaktionen erlangt; auf der andern liefern die umfassenden Untersuchungen von Ch. Mourou und Ch. Dufraisse<sup>3)</sup> sowie ihren Mitarbeitern experimentelle Erfahrungen für die katalytische Beeinflussung dieser Prozesse, wodurch die Möglichkeit einer Haltbarmachung der Fette nähergerückt erscheint.

Trotz der Ungeklärtheit der Sachlage besteht heute Übereinstimmung der Anschauungen darüber, daß der Weg der sich abspielenden Reaktionen und damit die Art der gebildeten Stoffe mannigfaltig sein können, daß die Beschaffenheit des Fettes und die Milieubedingungen dafür richtunggebend sind. Schon der Sprachgebrauch, der zwischen Sauer-, Ranzig- und Talgigwerden unterscheidet, weist auf diese Vielheit hin. Eine scharfe Um schreibung und damit Differenzierung dieser drei Begriffe ist kaum zu geben; dies scheitert auch daran, daß sich die darunter zu verstehenden Änderungen der Eigenschaften vielfach nebeneinander einstellen, wobei je nach den Umständen das Sauer-, Ranzig- oder Talgsein besonders sinnfällig wird. Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich dadurch, daß jeweils nur ein geringer Bruchteil der Fettsubstanz beim Verderben in Mit leidenschaft gezogen wird.

Sieht man aus Gründen einer einfachen Betrachtungsweise von jenen Möglichkeiten des Verderbens ab, wie es sich unter dem Einfluß von Mikroorganismen bei wasserhaltigen Fetten, z. B. bei Butter und Margarine, vollzieht, läßt man ferner die vor allem unter dem Einfluß von Schimmelpilzen bei Fetten der Cocos- und Palmkerngruppe beobachtete Parfüm- oder Ketonranzigkeit<sup>4)</sup> außer Betracht, so ist der Begriff des Ranzigwerdens vielleicht am besten durch das Aufkommen eines spezifisch unangenehmen Geruches und Geschmackes zu umschreiben. Dementsprechend wären das Sauerwerden durch das Ansteigen des Säuregehaltes (hervorgerufen durch Verseifung oder durch oxydative Bildung von Säure) und das Talgigwerden durch Viscositätserhöhungen (Bildung von Polymerisationsprodukten, von Oxysäuren, oxydative Bildung von höher schmelzenden Fettsäuren<sup>5)</sup>), definiert.

<sup>2)</sup> Einheitliche Untersuchungsmethoden für die Fettindustrie. Wissenschaftl. Verlags-Gesellschaft m. b. H., Stuttgart 1927; Neuauflage in Vorbereitung.

<sup>3)</sup> Engl. Pat. Nr. 181 365. Compt. rend. Acad. Sciences 174, 258 [1922]; 175, 127 [1922]. Vgl. auch O. M. Smith und R. E. Wood, Ind. Engin. Chem. 18, 691 [1926].

<sup>4)</sup> M. Stärkle, Biochem. Ztschr. 151, 370 [1924].

<sup>5)</sup> Vgl. hierzu B. Scheifele, Ztschr. angew. Chem. 42, 787 [1929].

Am Zustandekommen der Ranzidität sind nach den heutigen Anschauungen vor allem Oxydationsvorgänge beteiligt, wobei dem Licht, der Feuchtigkeit und gewissen katalytischen Faktoren (Metalle) eine besondere Rolle zukommt<sup>6)</sup>. Nach A. Tschirch und A. Barben<sup>7)</sup> sowie nach W. C. Powick<sup>8)</sup> handelt es sich dabei um nicht reversible Autoxydationsvorgänge, die schließlich einen Molekelerfall nach sich ziehen. Angriffspunkt für den Sauerstoff sind die reaktionsfähigen Lückenbindungen der ungesättigten Fettsäureglyceride. Es steht im Einklang mit diesen Anschauungen, daß Neutralfette ohne ungesättigte Glyceride im vorher definierten Sinne nicht ranzig werden. Je nach dem Weg des sich an die Oxydation anschließenden Molekelerfalls kann die Art der gebildeten Produkte sehr verschieden sein. Hierfür kommen vor allem in Betracht: Aldehyde und Ketone, niedrigmolekulare Fettsäuren. Welche dieser möglichen Abbaustoffe an den sinnlich wahrnehmbaren Eigenschaften der Ranzidität beteiligt sind, darüber besteht noch keine Klarheit; A. Scala<sup>9)</sup> sowie W. C. Powick<sup>8)</sup> machen vor allem den Heptylaldehyd dafür verantwortlich, der geruchlich an ranzige Fette erinnert.

Den eben entwickelten Anschauungen entsprechend lassen sich die bisher vorgeschlagenen chemischen Reaktionen zum objektiven Nachweis der Ranzidität in drei Gruppen einteilen. Abgesehen von der Feststellung einer Veränderung der Kennzahlen, in erster Linie der Säurezahl, kommen hierfür einmal solche Reaktionen in Betracht, die sich auf die Oxydierbarkeit der beim Verderben entstehenden Stoffe durch Permanganat<sup>10)</sup> gründen. Des weiteren werden hierzu die Reaktionen der bei der freiwilligen Oxydation der Fette gebildeten Peroxyde benutzt (Titansulfatreaktion, Jodabscheidung aus Jodkalium, ammoniakalische Bleiacetatlösung usw.). Hierher wäre auch die von W. L. Davies<sup>11)</sup> vorgeschlagene Reaktion mit Methylenblau und Milch zu rechnen. Schließlich besteht die Möglichkeit, die gebildeten Aldehyde durch die gebräuchlichen Aldehyd reagenzen nachzuweisen, z. B. mit ammoniakalischer Silberlösung, mit fuchsinschweißiger Säure<sup>12)</sup>, mit m-Phenyldiamin, mit p-Bromphenylhydrazin, mit Diphenylcarbacid<sup>13)</sup>, mit Nitrophenylhydrazin usw. Allen diesen Reaktionen ist gemeinsam, daß sie jeweils auf ganze Stoffklassen ansprechen. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei der sogenannten Verdorbenheitsreaktion nach Kreis um eine spezifische Aldehydreaktion. Nach den Untersuchungen von W. C. Powick<sup>14)</sup> sowie J. Pritzker und R. Jungkunz<sup>15)</sup> ist es der Epihydraldehyd (bzw. ein Acetal desselben), der den Träger der charakteristischen Farbreaktion darstellt. Wenn auch die Entstehung dieses Stoffes in ihrem Reaktionsmechanismus noch ungeklärt ist, so ist doch durch diese Erkenntnis der Weg für weitere Forschungen vorgezeichnet. J. Pritzker und R. Jung-

<sup>6)</sup> E. Holm, R. Greenbank und E. F. Deysher, Ind. Engin. Chem. 19, 156 [1927]. J. Wittka, Seifensieder-Ztg. 54, 740 [1927]. W. Rogers jr. u. H. St. Taylor, Journ. physical Chem. 30, 1334 [1926].

<sup>7)</sup> Schweiz. Apoth.-Ztg. 62, 281 [1924].

<sup>8)</sup> Journ. agricult. Res. 26, 323 [1923].

<sup>9)</sup> Staz. sperim. agrar. Ital. 30, 613 [1897].

<sup>10)</sup> Issoglio, Annali Chim. appl. 22, 117 [1917].

<sup>11)</sup> Journ. Soc. chem. Ind. 47, T, 185 [1928].

<sup>12)</sup> Th. von Fellenberg, Mitteilg. Lebensmitteluntersuchg. u. Hygiene d. Schweiz. Gesundheitsamtes 15, 198 [1924].

<sup>13)</sup> Apotheker-Ztg. 42, 1486 [1927].

<sup>14)</sup> Journ. agricult. Res. 26, 323 [1923].

<sup>15)</sup> Ztschr. Unters. Lebensmittel 52, 195 [1926]; 54, 242 [1927].

kunz<sup>16)</sup>) machen neuerdings den Versuch, durch die angenäherte quantitative Ermittlung des Epiphydrinaldehydes in ranzigen Fetten zum weiteren Ausbau der Kreis-Reaktion beizutragen. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß ein Fett bei einem Gehalt von 0,01% Epiphydrinaldehyd bereits ungenießbar ist. Legt man zugrunde, daß in jahrealten Fetten pro 100 g zwischen 20 bis 400 mg Epiphydrinaldehyd nachweisbar waren, und bucht man diese Menge auf das Konto der Zersetzung eines Moles Ölsäure aus Triolein, dann berechnet sich überschlagsmäßig, daß etwa 0,3 bis 5% des Fettes in Mitteidschaft gezogen worden sind. Man erhält auf diese Weise einen wenigstens angenäherten Einblick in dieses verwickelte Kapitel der Selbstzersetzung der Fette.

So lehrreich diese Betrachtungen auch sind, so wenig darf man sie aber verallgemeinern, da eine Reihe anderer Gesichtspunkte noch zu berücksichtigen ist. Es bedarf einmal die Grundfrage einer näheren Aufklärung, ob Gehalt an Epiphydrinaldehyd einerseits und Grad der Ranzidität anderseits einander parallel gehen. Dies scheint nach früheren und eigenen, noch nicht veröffentlichten Versuchen nicht der Fall zu sein. Es wurde beobachtet, daß mit zunehmendem Verderben zwar die Intensität der Kreisfarbe zunächst allmählich zunimmt, daß sie aber in weiter fortgeschrittenen Stadien wieder zurückgeht. Der Grund hierfür dürfte darin liegen, daß der primär gebildete Epiphydrinaldehyd sekundär (vielleicht durch Oxydation) wieder zersetzt wird. Hinzu kommt, daß die Kreisreaktion durch die Gegenwart anderer Aldehyde aus der Fettsäurerreihe, wie sie sich in ranzigen Fetten immer finden und mit dem zunehmenden Grad des Verderbens anreichern, von einer gewissen Konzentration ab gestört wird<sup>17)</sup>). Es kann dann zur Bildung von wenig oder nicht gefärbten, schwer löslichen Kondensationsprodukten aus Phloroglucin und Aldehyden kommen, wodurch ersteres der eigentlichen Farbreaktion entzogen wird.

Aus diesen Darlegungen erhellt, daß das Kapitel des Ranzigwerdens der Fette trotz der in neuerer Zeit erzielten Fortschritte nur recht unvollständig aufgeklärt ist. Auf Grund der bisherigen Kenntnisse sind wenigstens zwei Phasen voneinander zu unterscheiden. In erster Stufe führt die Autoxydation über Zwischenprodukte vorzugsweise zu Aldehyden, deren charakteristischster der Epiphydrinaldehyd ist. Hierbei tritt die Bildung von freier Säure noch zurück. In zweiter Stufe erstreckt sich die Oxydation wesentlich auf die entstandenen Aldehyde: der Säuregrad steigt an, die Aldehydreaktionen gehen zurück. Beide Vorgänge vollziehen sich nebeneinander, im verdorbenen Fett liegt ein von den Bedingungen abhängiges Gemisch von Abbauprodukten vor.

Unter Berücksichtigung dieser Umstände wird es verständlich, daß die zahlreichen Vorschläge, das Verderben der Fette durch gewisse antioxygene Zusätze, z. B. Phenol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol, Hydrochinon, Chinon, Pyrogallol, Brenzcatechin, Thymol, Benzoësäure, Guajakol, Zimtsäure, Salicylsäure, Acetylsalicylsäure, Amine usw.<sup>18)</sup>, zu hemmen oder hintanzuhalten, bislang zu recht wenig befriedigenden Ergebnissen geführt haben.

<sup>16)</sup> Ztschr. Unters. Lebensmittel 57, 419 [1929].

<sup>17)</sup> Ztschr. angew. Chem. 42, 615 [1929].

<sup>18)</sup> Vgl. hierzu u. a. W. J. Husa u. L. M. Husa, Journ. Amer. pharmac. Assoc. 15, 1071 [1926]; 18, 243 [1928]. Ch. Moureau u. Ch. Dufraisse, Engl. Pat. Nr. 181 365. W. Rogers jr. u. H. St. Taylor, Journ. physical Chem. 30, 1334 [1926]. O. M. Smith u. R. E. Wood, Ind. Engin. Chem. 18, 691 [1926].

Wertvolle Methoden zur Erkennung von Herkunft, Reinheit, praktische Eignung von Fetten für gewisse Zwecke usw. gründen sich auf die Bestimmung des Grades ihres ungesättigten Charakters. In der Thermozahl, Mackey-Probe, Hydrierzahl, Hexabromidzahl, vor allem aber in der Jodzahl, findet diese Eigenschaft ihren Ausdruck. In den letzten Jahren hat sich den halogenometrischen Verfahren ein weiteres hinzugesellt, das geeignet erscheint, die Untersuchung der Fette und die Aufklärung ihrer Zusammensetzung wesentlich zu fördern. Es ist dies die von H. P. Kaufmann<sup>19)</sup> ausgearbeitete Methode der Rhodanometrie.

Während den bisherigen halogenometrischen Verfahren der Gedanke einer vollständigen Absättigung der Lückenbindungen zugrunde liegt<sup>20)</sup> und man durch Auswahl der Versuchsbedingungen bei Vermeidung von Substitutionsreaktionen die Reaktionszeit abzukürzen bestrebt ist<sup>21)</sup>), gründet sich das rhodanometrische Verfahren auf die bewußte partielle Absättigung von Lückenbindungen. Seit G. Ponzio und C. Gastaldi<sup>22)</sup> ist bekannt, daß sich die olefinischen Doppelbindungen je nach ihrer Lage in der Molekel verschieden verhalten, und die Ermittlung des dreifach ungesättigten Charakters der Eläostearinsäure<sup>23)</sup>, die man vorher als ein Isomeres der Linolsäure ansah, hat dafür einen weiteren Beweis geliefert. Von dieser Tatsache ausgehend, erreicht H. P. Kaufmann durch die Benutzung des hinsichtlich seiner Reaktionsfähigkeit zwischen Brom und Jod stehenden Rhodans eine Differenzierung der Lückenbindungen. Während Öl-, Elaidin-, Eruka-, Brassidinsäure und ihre Glyceride Rhodan quantitativ anlagern, die dreifach ungesättigte Stearol- und Behenolsäure damit überhaupt nicht reagieren, ist die rhodanometrische Jodzahl (angelagertes Rhodan als Jod berechnet) der Linolsäure die Hälfte der eigentlichen Jodzahl, d. h. bei der Linolsäure wird unter den gewählten Versuchsbedingungen nur eine Doppelbindung abgesättigt. Neuerdings gelang es H. P. Kaufmann<sup>24)</sup> darzutun, daß bei der dreifach ungesättigten Linolensäure zwei Doppelbindungen Rhodan addieren; die rhodanometrische Jodzahl beträgt also zwei Drittel der eigentlichen Jodzahl.

In der rhodanometrischen Jodzahl ist somit eine weitere Kennzahl gefunden, die im Verein mit der eigentlichen Jodzahl bei der Charakterisierung der Fette mit Vorteil benutzt werden kann. Die Diskrepanz zwischen beiden gewährt unmittelbar einen Einblick in die Zusammensetzung und ermöglicht damit an Stelle der zeitraubenden direkten Analyse eine bequeme titrimetrische und damit rechnerische Ermittlung der anwesenden Komponenten. Wissenschaft und Praxis sind daran sehr interessiert: Der Verlauf des Prozesses der Ölhärtung<sup>25)</sup>, die Wertbestimmung des Holzöles, die

<sup>19)</sup> Ztschr. Unters. Lebensmittel 51, 15 [1926].

<sup>20)</sup> Vgl. aber H. P. Kaufmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 392 [1929].

<sup>21)</sup> J. J. A. Wijs, Ztschr. Unters. Lebensmittel 56, 448 [1928].

<sup>22)</sup> Gazz. chim. Ital. 42, 92 [1912].

<sup>23)</sup> J. Boeseken u. J. Ravenswaay, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 44, 241 [1925]. H. P. Kaufmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1393 [1926]. J. Scheiber, Farbe u. Lack 1927, 646; 1928, 147. A. Eibner u. E. Rommann, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 35, 197 [1928]. K. H. Bauer, ebenda 35, 53 [1928].

<sup>24)</sup> Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 35, 139 [1928].

<sup>25)</sup> Vgl. H. P. Kaufmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 50 [1927]. H. J. Waterman u. S. H. Bertram, Journ. Soc. chem. Ind. 48, T, 79 [1929].

jenige der feineren, z. B. für die Schmierung von Uhren bestimmten Öle, die Untersuchung der in der Textilindustrie verwendeten Oleine, die fettchemischen Untersuchungen des Lebensmittelchemikers sind Gebiete, wo sich die Rhodanometrie ihren Platz schon erworben hat bzw. noch erwerben wird<sup>26).</sup>

Was die Erweiterung der Kenntnisse über die Zusammensetzung und den Aufbau der natürlichen Fette anlangt, so liegt eine große Anzahl von Arbeiten vor, auf die nur auswahlweise verwiesen werden kann. T. P. Hilditch<sup>27)</sup> gibt einen Überblick über die neueren Ergebnisse der Forschungen über Cocos- und Palmkernfett, Palmöl, Kakaobutter, Hammeltalg und Butterfett. Weiterhin berichtet er im Verein mit seinen Mitarbeitern<sup>28)</sup> über die Cruciferenöle Rapsöl, Rüböl und Senfsamenöl. Es wird festgestellt, daß die vermeintliche Rapinsäure dieser Produkte, wie schon J. Zellner<sup>29)</sup> sowie A. Grabner<sup>30)</sup> dargelegt haben, lediglich normale Ölsäure ist, daß die sogenannte Cheiranthussäure des Goldlacksamenöles ebenfalls normale Ölsäure darstellt. Es sei ferner auf die zahlreichen Untersuchungen insbesondere japanischer Forscher über das Verhalten hochgesättigter Fettsäuren<sup>31)</sup> hingewiesen, wie sie sich vor allem in den Tränen finden. D. Hold e, W. Ble yberg sowie J. Rab i nowic z<sup>32)</sup> lieferten einen wertvollen Beitrag zur Aufklärung der bisher umstrittenen Struktur der Arachinsäure aus Erdnußöl. Danach findet sich darin eine n-Behensäure, ferner eine Säure von der Formel  $C_{20}H_{40}O_2$ . Die von D. Hold e und G o d b o l e als höchstmolekulare Fettsäure des Erdnußöles festgestellte Säure mit einem Schmelzpunkt von 78—79°, die bisher als Isohexakonsäure angesprochen wurde, dürfte ein Gemisch von n-Tetrakosansäure (Lignocerinsäure) und n-Hexakosansäure sein. Von K. Täufel und Cl. Bauschinger<sup>33)</sup> wurde die Zusammensetzung des Rübols aufgeklärt; sie ermittelten einige am Aufbau desselben beteiligte Glyceride, nämlich Trierucin, Oleodierucin und Oleolinolenoerucin. Es gelang ihnen außerdem, ein einfaches Verfahren zur Darstellung reiner Erukasäure aus Rüböl auszuarbeiten<sup>34)</sup>. C. Amberg e r und E. Wheeler-Hill<sup>35)</sup> beschäftigten sich eingehend mit dem Haferöl unter gleichzeitiger Nachprüfung der Verfahren zur Trennung der flüssigen von den festen Fettsäuren nach der Bleisalz-Äther-, der Twitchell- sowie der

<sup>26)</sup> Vgl. H. Stadlinger u. E. Tschirch, Chem.-Ztg. 51, 607, 686, 706 [1927]. H. P. Kaufmann u. E. Hansen-Schmidt, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 50 [1927]. H. P. Kaufmann, Ztschr. angew. Chem. 41, 19 [1928]. H. P. Kaufmann, Ztschr. angew. Chem. 41, 1046 [1928]. A. Steger u. J. van Loon, Ztschr. Unters. Lebensmittel 56, 365 [1928]; Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47, 471 [1928]. H. P. Kaufmann, Ztschr. angew. Chem. 42, 615 [1929]. H. P. Kaufmann u. M. Keller, ebenda 42, 20, 73 [1929].

<sup>27)</sup> Journ. Soc. chem. Ind. 48, T, 212 [1929].

<sup>28)</sup> Ebenda 46, T, 457, 462, 467 [1927].

<sup>29)</sup> Monatsh. Chem. 17, 309 [1896]. <sup>30)</sup> Ebenda 42, 287 [1921].

<sup>31)</sup> Vgl. u. a. M. Tsujimoto u. K. Kimara, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 33, 252, 285 [1926]. Y. Toyama, ebenda 33, 293 [1926]. M. Tsujimoto, Journ. Soc. chem. Ind. Jap. Suppl. 1927, 227, 229; 1928, 38; Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 35, 225, 227, 317 [1928]. Y. Toyama u. T. Tsuchiya, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 36, 45, 49 [1929]; Journ. Soc. chem. Ind. Jap. Suppl. 1927, 58.

<sup>32)</sup> Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 36, 245 [1929]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 177 [1929].

<sup>33)</sup> Ztschr. Unters. Lebensmittel 56, 253 [1928].

<sup>34)</sup> Ztschr. angew. Chem. 41, 157 [1928].

<sup>35)</sup> Ztschr. Unters. Lebensmittel 54, 435 [1927].

Thallium-Methode. Zur quantitativen Bestimmung der gesättigten neben ungesättigten Fettsäuren ist neuerdings von E. Bertram<sup>36)</sup> das schon früher von E. Twitchell sowie von W. Fahrion angegebene Oxydationsverfahren zweckentsprechend ausgestaltet worden. Man führt das Fettsäuregemisch in die Kaliseifen über und oxydiert diese unter Kühlung mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Hierauf erfolgt die Abtrennung der gesättigten Fettsäuren von den gebildeten Oxsäuren sowie den durch oxydative Spaltung gebildeten Fettsäuren durch Extraktion mit Petroläther. Die gesättigten Säuren werden dann zweimal über die Magnesiumsalze gereinigt. Diese Methode hat sich bisher als recht brauchbar erwiesen<sup>37)</sup>. Allerdings versagt sie bei Gemischen von Fettsäuren, unter denen sich solche finden, wo nach der Lage der Doppelbindung in der Molekel bei der Oxydation Monocarbon-säuren entstehen, die mehr als 10 Kohlenstoffatome enthalten. Dies ist z. B. bei der Petroselinsäure, Oktodecen-(6)-Säure (1), sowie bei der Oktodecen-(2)-Säure (1) der Fall, die als Spaltprodukte Laurinsäure bzw. Palmitinsäure liefern<sup>38)</sup>.

Auf Grund eingehender Untersuchungen berichten K. Täufel und M. Rusch<sup>39)</sup> über die Zusammensetzung der Fette von Gerste, Malz, Malzkeimen und -trebern unter gleichzeitiger Verfolgung des Einflusses des Mälzungs- und des Brauprozesses. Insbesondere wird der Keimvorgang in dieser Richtung studiert. Es stellt sich heraus, daß der dabei durch Veratmung ein-tretende Verlust an Trockensubstanz (rund 11%) etwa zum achten Teil davon (etwa 12%) zu Lasten der Fettkomponente geht. Dieser Verlust erstreckt sich hauptsächlich auf die Ölsäure, der demnach eine besondere Rolle beim Auskeimen zufallen dürfte. Bemerkenswert erscheint ferner, daß eine Neubildung von Unverseifbarem und Anreicherung desselben in den Keimen erfolgt. Man gelangt zu der Ansicht, daß dieser Stofffraktion eine besondere biologische Bedeutung zukommt, womit eine Brücke zu den an späterer Stelle dargelegten Ausführungen über Sterine und Vitamine geschlagen ist.

Über die Glyceride der Laurin- und Myristinsäure sowie diejenigen des Lorbeeröles und der Muskatbutter berichten A. Bömer und K. Ebach<sup>40)</sup>.

Zur Aufklärung des Aufbaues des durch seine pharmakologischen Eigenschaften charakteristischen Chaulmugraöles unternehmen A. Bömer und H. Engel<sup>41)</sup> umfassende Untersuchungen. Es liegt darin ein unter dem Einfluß der Luft (Oxydation) sich rasch veränderndes Produkt vor, das durch Härtung stabilisiert werden kann. Die auffallenden physikalisch-chemischen Eigenschaften des gehärteten Chaulmugraöles, nämlich niedriger Schmelzpunkt, hohe Refraktion, Leichtlöslichkeit, ließen sich auf die cyclische Natur der Fettsäuren zurückführen.

Einen Beitrag zur indirekten Analyse von Fettsäuregemischen liefern K. Täufel und M. Rusch<sup>42)</sup>. Sie beweisen auf Grund mathematischer Überlegungen, daß die rechnerische Behandlung von Systemen aus Öl-, Linol- und Linolensäure unter Benutzung von Jod- und Verseifungszahl nicht durchführ-

<sup>36)</sup> Ebenda 55, 179 [1928].

<sup>37)</sup> Vgl. H. P. Kaufmann, Ztschr. angew. Chem. 41, 1046 [1928].

<sup>38)</sup> A. Steger u. J. van Loon, Ztschr. Unters. Lebensmittel 56, 365 [1928].

<sup>39)</sup> Ebenda 57, 422 [1929]; Biochem. Ztschr. 209, 55 [1929].

<sup>40)</sup> Ztschr. Unters. Lebensmittel 55, 501 [1928].

<sup>41)</sup> Ebenda 57, 113 [1929]. <sup>42)</sup> Ebenda 57, 216 [1929].

bar ist, da diese beiden Kennzahlen durch eine einfache Beziehung miteinander verknüpft, also voneinander nicht unabhängig sind. Unter Ausnutzung dieser Beziehung geben sie einen Weg an, aus der Jodzahl eines solchen Gemisches die Neutralisationszahl zu berechnen und umgekehrt. Wichtige Arbeit ist auch auf dem Gebiete der Fettuntersuchung zum Zwecke der Feststellung von Reinheit und Verfälschung geleistet worden. Es sei hingewiesen auf die von J. Großfeld und Mitarbeitern angegebene vereinfachte Vorschrift zur Ermittlung der Buttersäurezahl<sup>43</sup>), auf diejenige des Nachweises von Cocos- und Palmkernfett durch Prüfung auf Laurinsäure<sup>44</sup>), die sich auch in alkoholischen Getränken findet<sup>45</sup>), auf die von A. v. Raalte<sup>46</sup>) vorgeschlagene Xylol- und Xylolprozentzahl. Mit den Bromjodzahlen der Butter hat sich W. V a u b e l<sup>47</sup>) beschäftigt. Im Anschluß an die Baudoinsche Reaktion des Sesamöles berichtet W. Adriani<sup>48</sup>), daß darin eine Substanz vorhanden ist, die unter Einwirkung starker Salzsäure Sesamol abspaltet und auf Grund dieser Eigenschaft die charakteristische Farbreaktion liefert; er bezeichnet sie als Sesamolin. Daneben findet sich eine zweite Substanz, das Sesamin, das keine Baudoinsche Reaktion gibt. H. P. Kaufmann<sup>49</sup>) weist darauf hin, daß sich die

<sup>43)</sup> Ztschr. Unters. Lebensmittel 53, 381 [1927]; 54, 352 [1927].

<sup>44)</sup> Ebenda 56, 423 [1928].

<sup>45)</sup> Ebenda 56, 167 [1928].

<sup>46)</sup> Ebenda 53, 236 [1927].

<sup>47)</sup> Ebenda 53, 151 [1927].

<sup>48)</sup> Ebenda 56, 187 [1928].

<sup>49)</sup> Ztschr. angew. Chem. 41, 1123 [1928].

Messung der Lumineszenz von Fetten mit dem von Pulfrich konstruierten Stufenphotometer bei der Unterscheidung von gepreßter und extrahierter Kakao-Butter bewährt hat. Auch die interferometrische Methode, ausgeführt mit dem Haber-Löweschen Flüssigkeitsinterferometer, erwies sich bei Fettuntersuchungen als sehr geeignet. Auf dem Wege des spektroskopischen Nachweises gelang ihm der Nachweis der sehr kleinen Mengen von Nickel in gehärteten Fetten.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die auf Grund rein wissenschaftlicher Versuche festgestellte leichte Austauschbarkeit der Komponenten der Glyceride, sowohl des Glycerins als auch der Fettsäuren, auch für die Lebensmittelindustrie von Bedeutung werden kann. Es wird dadurch möglich, in relativ einfacher Operation die Fettsäuren der Glyceride natürlicher Fette gegen andere auszutauschen<sup>50</sup>) und dadurch bewußt die Eigenschaften der Ausgangsstoffe zu verändern. Diese Möglichkeiten dürften u. a. insbesondere für die Margarineindustrie von Bedeutung werden. Man hat es dadurch in der Hand, Kunstprodukte herzustellen, die sogar ähnliche gemischtsäurige Glyceride enthalten wie die natürlichen Nahrungsfette<sup>51</sup>).

(Fortsetzung folgt.)

<sup>50)</sup> Vgl. W. Normann, D.R.P. Nr. 407 180. G. Schicht A.-G. u. Ad. Grün, D.R.P. Nr. 402 121.

<sup>51)</sup> Ad. Grün, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 32, 225 [1925]. K. Täufel u. W. Preiß, Dtsch. Margarine-Ztschr. 18, 348 [1929].

## Zur Kenntnis einiger neuer technischer Calciumlegierungen.

Von JULIUS MEYER und RUTH GORALCZYK,

Anorganische Abteilung des Chemischen Institutes der Universität Breslau.

(Eingeg. 4. November 1929.)

Die Verwendung reinen Calciummetalls ist wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit nicht leicht, denn das Calcium hat eine große Neigung, sich nicht nur mit Sauerstoff, sondern auch mit Stickstoff, Kohlenstoff, Schwefel und anderen Nichtmetallen zu verbinden. Calcium findet deshalb in der Technik kaum Verwendung. Es lag nun nahe, die allzu große und störende Reaktionsfreudigkeit des Calciums durch Zusätze anderer geeigneter Metalle zu vermindern. Vom phasentheoretischen Standpunkte aus sind die Legierungen des Calciums mit den meisten anderen Metallen von Donski<sup>1)</sup> bereits eingehend untersucht worden. Aber über die technische Brauchbarkeit dieser Legierungen ist wenig bekannt. 1919 wird eine Ca/Al/Mg-Legierung von Watts und Suhm<sup>2)</sup> bei aluminothermischen Arbeiten erwähnt. Ashcroft<sup>3)</sup> berichtet 1919 von einer Ca/Pb- und von einer Ca/Mg-Legierung, von denen letztere als Reduktionsmittel für organische Verbindungen benutzt werden sollte. Im Jahre 1921 veröffentlichte die Metallbank A.-G.<sup>4)</sup> eine Notiz über Ca/Al-Legierungen, die in ihren Stahlwerken als Desoxydationsmittel verwendet werden sollten. Auch Schwefel und Kohlenstoff sollten dadurch entfernt werden. Seit mehreren Jahren hat sich eine Blei-Calcium-Legierung mit sehr wenig Calcium auch als Lagermetall bewährt.

Für unsere Untersuchungen standen uns Legierungen des Calciums mit Magnesium, Aluminium und Zink

zur Verfügung, die wir von der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Elektron Nord in Bitterfeld bezogen hatten. Es waren technische Produkte, die also durch kleine Mengen Eisen, Kohlenstoff, Phosphor usw. verunreinigt waren und den angegebenen Zusammensetzungen nicht genau entsprachen.

Die acht zu untersuchenden technischen Legierungen enthielten in 100 Teilen neben den entsprechenden Mengen Calcium 37,5, 30 und 20% Mg; 40% Al; 50, 35 und 30% Zn; 15% Mg und 15% Zn.

Die Legierungen wurden als grauweiße Pulver von verschiedener Korngröße geliefert, je nachdem ihre Sprödigkeit ein weiter gehendes Pulverisieren zuläßt oder nicht. Die Sprödigkeit hängt stark von der Zusammensetzung der Legierungen ab. Für eine Pulverisierung zur Feinheit von Bronze oder Emaille oder Pyroschliff usw. kommen nur ganz wenige, bestimmte Legierungen in Frage. Die Pulvergröße bewegte sich zwischen der Größe von Sand- und von Mehlteilchen.

Infolge des Calciumgehaltes sind diese Pulver gegen Luft und Feuchtigkeit nicht unempfindlich. Bei höheren Ca-Gehalten tritt infolge der Oxydation an der Luft, vor allem an feuchter Luft, eine Erwärmung ein, die bis zur Selbstentzündung gehen kann. Auch durch Bespritzen mit wenig Wasser kann die Entzündung herbeigeführt werden. Diese Calciumlegierungen verbrennen an der Luft unter Entwicklung dicken, weißen Rauches. Ein Löschen größerer brennender Mengen der gepulverten Calciumlegierungen durch Wasser ist kaum möglich und kann zu schweren Explosionen führen, da das Wasser durch die Umsetzung mit den glühenden Massen

<sup>1)</sup> Donski, Ztschr. anorgan. Chem. 57, 201 [1908].

<sup>2)</sup> Watts u. Suhm, Chem. News 99, 257 [1909].

<sup>3)</sup> Ashcroft, Trans. Faraday Soc. 14, 271 [1919].

<sup>4)</sup> D. R. P. 334 475 und 359 784.