

Da für jedes Äquivalent des sich bildenden Chlorammoniums ein Äquivalent Natriumcarbonat als Bicarbonat gefällt wird, zeigen die Analysen Nr. 2 und 3 deutlich, daß etwas bessere Resultate ohne als mit Salzzusatz erhalten werden.

Zum Schluß gebe ich Analysen von nach diesem Verfahren erzeugtem Natriumbicarbonat. Nr. 1 nach dem Solvay'schen System, Nr. 2 nach einem inzwischen wieder aufgegebenen System, worin eine große Quantität Wasser gebraucht wurde zum Waschen des Bicarbonats. Diese Operation wurde aber so unvollkommen ausgeführt, daß das Produkt einen beträchtlichen Gehalt an Chloriden aufwies, die schließlich in der fertigen Soda als Chlornatrium gefunden wurden.

	Nr. 1	Nr. 2
Natriumbicarbonat	78,60	74,80
Ammoniak	0,49	0,63
Chloride, berechnet als NaCl . .	0,01	5,05

Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1909.

Von Dr. W. FAHRION.

(Schluß von Seite 450.)

Unverseifbares.

Heiduschka und Gloth⁷³⁾ haben die Bömersche Methode dahin abgeändert, daß die Seifenlösung in einem besonderen Apparat kontinuierlich mit Äther ausgezogen wird. Zur Isolierung des Cholesterins behandelt H. Cappenberg⁷⁴⁾ das Unverseifbare (des Eieröls) mit heißem Methylalkohol, setzt zum Filtrat 20% Wasser und engt bis zur beginnenden Krystallisation ein, worauf sich das Cholesterin quantitativ abscheidet.

Butterfarben enthalten nach M. Fritzsche⁷⁵⁾ bis zu 60% Mineralöl. G. Boucharad⁷⁶⁾ wendet sich gegen die Forderung, daß die tierischen Fette des Handels nicht über 1,5% Unverseifbares enthalten sollen, besonders Abfallfette können beträchtlich mehr enthalten. In den Handelseoleinen finden Dafert und Kornauth⁷⁷⁾ bis zu 9,5%. Noch ungleich mehr enthalten die Wollfettsoleine. Zu ihrer Unterscheidung von Mineralölen kann nach Lewkowitsch⁷⁸⁾ ihre optische Aktivität, ihre hohe Jodzahl (ca. 60) und die bekannte Farbenreaktion auf Cholesterin dienen. Nach den Erfahrungen des Ref. zeigen sie außerdem stets einen charakteristischen, süßlichen Geruch. Auf den Zollämtern wird zum Nachweis von fettem Öl in Mineral- und Harzöl die Probe mit festem NaOH erwärmt, wenn sie alsdann beim Erkalten gallertartig erstarrt, ist die Gegenwart von fettem Öl wahrscheinlich. Sie wird durch Erwärmen wieder verflüssigt, von NaOH abgegossen und mit Petroläther behandelt. Die unlösliche Seife wird in Alkohol gelöst und diese Lösung mit CaCl_2 -Lösung versetzt, ein Niederschlag von Kalkseife beweist endgültig

die Gegenwart von fettem Öl. F. Zetzsche⁷⁸⁾ weist nun darauf hin, daß für obigen Zweck ein einfaches Schütteln mit 20%iger, alkoholischer Natronlauge genügt, schon bei 3—5% fetten Öls tritt innerhalb zwei Stunden Gallertbildung ein. A. Ferraro⁷⁹⁾ will Fett in der Handelsvaseline durch Rotfärbung entfärbter Fuchsinslösung nachweisen.

In einer ganzen Anzahl pflanzlicher Fette und Öle, nämlich Cocosfett⁸⁰⁾, Kakaofett⁸¹⁾, Lorbeerfett⁸²⁾, Baumwollsamenöl⁸³⁾, Rüböl⁸⁴⁾, Petersilienöl⁸⁵⁾ wurde das Unverseifbare näher untersucht. Außer den schon bekannten wurden verschiedene neue Phytosterine gefunden, deren Einheitlichkeit aber noch nicht durchweg feststeht. Ferner wurden isoliert feste und flüssige Kohlenwasserstoffe und aus Lorbeer- und Petersilienöl Melissylalkohol, F. 88°. Der flüssige Anteil des Baumwollsamenöls enthält 0,5% Schwefel, gibt aber keine Bechische Reaktion. Unter den mit Wasserdampf flüchtigen Bestandteilen des Cocosfettes findet sich auch ein Keton, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$, F. 8°, Kp. 105—106⁸⁶⁾, im Unverseifbaren der Shea-butter ein in Petroläther lösliches, wohlriechendes Harz⁸⁷⁾.

N. H. Cohen⁸⁸⁾ findet im sog. Afrika Rubber das auch im Wolfett vorkommende Isocholesterin, F. 141°. Er glaubt daher, daß zwischen tierischen und pflanzlichen Cholesterinen überhaupt kein prinzipieller Unterschied besteht, und will den Namen Phytosterin ganz aufgegeben wissen. Über die Konstitution des Cholesterins wird andauernd gearbeitet, doch dürfte bis zur endgültigen Lösung der Frage noch einige Zeit vergehen. Die menschlichen Hautfette enthalten nach den Untersuchungen von R. Goldet⁸⁹⁾ kein Isocholesterin, sind also mit dem Lanolin nicht verwandt. Wohl aber enthalten sie in wechselnden Mengen Cholesterin, Cholesterinester und Oxycholesterin. Walrat enthält nach H. C. Braenderhorst⁹⁰⁾ von Natur aus 49% Unverseifbares, er wird aber oft mit Paraffin verfälscht. Zum Nachweis des letzteren versetzt man die alkoholische Seifenlösung mit Wasser, bei Abwesenheit von Paraffin bleibt sie klar.

Über die besten Methoden zur Unter-

⁷³⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II, 1278.

⁷⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II, 941.

⁷⁵⁾ Matthes und Ackermann, Berl. Berichte 41, 2000; diese Z. 21, 2226 (1908).

⁷⁶⁾ Matthes und Rohdich, Berl. Berichte 41, 19, 1591; diese Z. 21, 1800 (1908).

⁷⁷⁾ Matthes und Sander, Ar. d. Pharm. 246, 165; diese Z. 21, 1324 (1908).

⁷⁸⁾ Wagner und Clement, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 17, 266; diese Z. 22, 984 (1909); Matthes und Heinz, Ar. d. Pharmacie 247, 161; diese Z. 22, 1729 (1909).

⁷⁹⁾ Windaus und Welsch, Berl. Berichte 42, 612; diese Z. 22, 787 (1909).

⁸⁰⁾ Matthes und Heinz, Chem. Zentralbl. 1909, II, 1137.

⁸¹⁾ Haller und Lassieux, Ref. Chem.-Ztg. 33, 623 (1909).

⁸²⁾ J. E. Southcombe, Chem. Zentralbl. 1909, II, 302.

⁸³⁾ Chem. Zentralbl. 1909, I, 31.

⁸⁴⁾ Chem. Revue 16, 233 (1909).

⁸⁵⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II, 1278.

⁷³⁾ Chem. Zentralbl. 1909, I, 2024.

⁷⁴⁾ Chem.-Ztg. 33, 985; diese Z. 22, 2294 (1909).

⁷⁵⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 17, 528; diese Z. 22, 1365 (1909).

⁷⁶⁾ Ref. Chem. Revue 16, 202 (1909).

⁷⁷⁾ Chem.-Ztg. 33, 760 (1909).

scheidung von Petrolprodukten, Harzessenz und Terpentinöl wurde verschiedenes publiziert⁹¹⁾. Das Unverseifbare des Montanwachses ist ein einheitlicher Körper von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_{42}H_{86}O$, F. 63,5°⁹²⁾.

F a r b r e a k t i o n e n.

Bekanntlich können auch reine Olivenöle die Baudoinsche Reaktion geben. Die betreffenden Substanzen verschwinden aber beim Stehen und Ranzigwerden allmählich, beim Schütteln mit $NaHCO_3$ -haltigem Wasser sofort⁹³⁾. Verdünnt man die salzaure Farbstofflösung mit Wasser, so verschwindet die Rotfärbung bei reinen Olivenölen in einigen Minuten, bei sesamöhlhigen erst nach einer halben Stunde⁹⁴⁾. Die abgeschiedenen Fettsäuren geben bei reinem Olivenöl niemals eine Reaktion⁹⁵⁾.

Das Fett von Backwaren gibt, auch wenn nur reine Butter verwendet wurde, stets eine positive Soltsiensche Reaktion, dagegen ist die Baudoinsche Reaktion zum Nachweis von Sesamöl brauchbar⁹⁶⁾.

Sesamöl, mit H und Pd reduziert (s. später), Jodzahl 2, gibt noch eine ganz schwache Baudoinsche Reaktion, nach 8 Monaten aber wieder eine starke, dagegen gibt reduziertes Baumwollsamenöl auch nach 10 Monaten keine Bechich- und keine Halphenische Reaktion mehr⁹⁷⁾.

Eine neue, angeblich für Sesamöl sehr charakteristische Farbenreaktion teilt P. Guarneri⁹⁸⁾ mit: 1 ccm Öl wird mit 2–3 Tropfen einer ätherischen H_2O_2 -Lösung und 2 ccm HNO_3 der D. 1,4 geschüttelt, worauf eine Blaufärbung eintritt.

Einer gewissen Beliebtheit scheint sich neuerdings die Reaktion von Bellier zu erfreuen, sie soll ganz allgemein zum Nachweis von Pflanzenölen im Schweinefett dienen⁹⁹⁾, ebenso zum Nachweis von Erdnußöl im Olivenöl¹⁰⁰⁾. Daß für letzteren Zweck auch die Kreissche Modifikation geeignet sei¹⁰¹⁾, wird bestritten¹⁰²⁾.

⁹¹⁾ J. Marcusson, Chem.-Ztg. **33**, 966; diese Z. **22**, 2344 (1909); H. Herzfeld, Chem.-Ztg. **33**, 1081; diese Z. **22**, 2345; A. E. Paul, Chem. Zentralbl. 1909, I, 694; J. H. Coste, Analyst **34**, 148; diese Z. **22**, 1321 (1909).

⁹²⁾ K. Eisenreich, Chem. Revue **16**, 211; diese Z. **22**, 2344 (1909).

⁹³⁾ R. Marcille, Chem. Zentralbl. 1909, II, 1084.

⁹⁴⁾ Zag a und Todorovic, Chem.-Ztg. **33**, 103; diese Z. **22**, 452 (1909).

⁹⁵⁾ L. Hoton, Ref. diese Z. **22**, 452 (1909). Imbert und Durand, Ref. Chem. Revue **16**, 255 (1909).

⁹⁶⁾ E. Hofstädter, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **17**, 436; diese Z. **22**, 1365 (1909)..

⁹⁷⁾ Paal und Roth, Berl. Berichte **42**, 1548f. (1909).

⁹⁸⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II, 869.

⁹⁹⁾ Olig und Brust, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **17**, 561; diese Z. **22**, 1507 (1909).

¹⁰⁰⁾ H. Gütth, Chem. Zentralbl. 1909, I, 206.

¹⁰¹⁾ H. Krüger, Chem. Zentralbl. 1909, II, 70.

¹⁰²⁾ F. Dietze, Chem. Zentralbl. 1909, I, 1609; P. Västerling, Ref. diese Z. **22**, 1809 (1909).

R. Lindner²⁸⁾ findet bestätigt, daß eine Rotfärbung mit sirupöser Phosphorsäure die Gegenwart von Tran in anderen Fetten nicht beweist.

Harz in Fettsäuren und Harzöl in Mineralöl will P. Förster¹⁰³⁾ in der Art nachweisen, daß er die Probe in einem Gemisch von 1 T. Phenol und 2 T. CCl_4 löst und zu dieser Lösung eine solche von 1 T. Br in 2 T. CCl_4 setzt. Es tritt Blau- oder Violettfärbung ein. Nach J. S a n s¹⁰⁴⁾ gibt Kolophonium beim Erwärmen mit Dimethylsulfat eine Rosa- oder Violettfärbung.

C. K r a n z¹⁰⁵⁾ bestreitet, daß die Rotfärbung der Mineralöle durch Pikrinsäure (1908) auf eine Verunreinigung der ersten zurückzuführen sei.

R a n z i g k e i t, F e t t o x y d a t i o n, F i r n i s c h e m i e.

Dornie und Daire¹⁰⁶⁾ finden, daß das Ranzigwerden der Butter weniger durch die Bakterien der Milch, als durch diejenigen des zum Ausbuttern verwendeten Wassers veranlaßt wird. Dieses Wasser kann durch die ultravioletten Strahlen der Quarz-Quecksilberlampe sterilisiert werden, die Butter selbst nicht.

C. Harries¹⁰⁷⁾ hält gegenüber Molinari (1908) seine früheren Angaben über die Einwirkung des Ozons auf Ölsäure vollkommen aufrecht.

Die petrolätherunlöslichen Oxyssäuren, welche Ref. zuerst als Autoxydationsprodukte stark ungesättigter Fettsäuren erkannte, wurden von verschiedenen Seiten untersucht. M. Tsujimoto¹⁰⁸⁾ konstatierte, daß ihre Menge bei der Belichtung von Tranen stark zunimmt, und daß sie beim Erhitzen auf 100° in Alkohol schwer löslich werden. Bei der Analyse einer petrolätherunlöslichen, harzartigen Substanz, welche sich bei längrem Stehen aus den Gesamt fettsäuren des japanischen Sardinen-, Herings- und Waltrans ausschied, fand er die Zusammensetzung einer Tetraoxycyclanodonsäure, $C_{18}H_{28}O_6$. Durch Einleiten von Luft in die Fettsäuren konnte aber obiges Oxydationsprodukt nicht erhalten werden. E. Lorenz¹⁰⁹⁾ hat aus alten Sulfurolivenölen petrolätherunlösliche Oxyssäuren abgeschieden, d. h. sie sind in wenig Petroläther löslich, auf Zusatz von weiterem Petroläther trübt sich die Lösung. Ferner sind sie schwer aussalzbar. J. Marcusson¹¹⁰⁾ hat weitere Versuche über geblasene Öle (1905) angestellt. Zur Unterscheidung von geblasenem Rüb- und Baumwollsamenöl scheidet er die Oxyssäuren ab, führt die petrolätherlöslichen Säuren in die Bleisalze über und behandelt diese mit Äther. Im ersten Falle sind sie fast vollständig löslich, weil das Rüböl nur ganz wenig gesättigte Fettsäuren enthält.

¹⁰³⁾ Chem. Revue **16**, 88; diese Z. **22**, 984 (1909).

¹⁰⁴⁾ Ref. diese Z. **22**, 1854 (1909).

¹⁰⁵⁾ Chem.-Ztg. **33**, 409 (1909).

¹⁰⁶⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II, 1001.

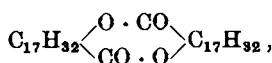
¹⁰⁷⁾ Berl. Berichte **42**, 446; diese Z. **22**, 600 (1909).

¹⁰⁸⁾ J. of the College of Eng. Tokio, **4**, 193, 197; diese Z. **22**, 1900 (1909).

¹⁰⁹⁾ Chem. Revue **16**, 45; diese Z. **22**, 891 (1909).

¹¹⁰⁾ Seifensiederztg. **36**, 290; diese Z. **22**, 891 (1909).

Auch die Oxydation der ungesättigten Fettsäuren nach Hazura wurde wiederholt ausgeführt. M. Tsujimoto¹¹¹⁾ erhielt aus Chrysalidenöl eine Tetraoxystearinsäure vom F. 154°, R. Krzizan⁵⁷⁾ aus Johannisbeer kernöl eine solche vom F. 157—158°, P. Hartley¹¹²⁾ aus dem Fett der Leber, der Niere und des Herzens zwei Tetraoxystearinsäuren vom F. 175° und 160°, während Hazura bekanntlich den F. 173—174° für seine Sativinsäure angibt. Es kann daher kaum mehr einem Zweifel unterliegen, daß in den natürlichen Fetten verschiedene Linolsäuren, $C_{18}H_{32}O_2$, vorkommen. Im Leberfett fand Hartley auch eine von der normalen verschiedene Ölsäure von der wahrscheinlichen Formel $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH \cdot CH \cdot (CH_2)_{10} \cdot COOH$, die entsprechende Dioxystearinsäure, F. 129,5°, unterscheidet sich stark von der normalen (F. 134°). Linolensäure scheint Hartley in den obigen Fetten nicht gefunden zu haben, wohl aber eine vierfach ungesättigte Fettsäure $C_{20}H_{32}O_2$, bei der Hazura schen Oxydation eine Octooxyarachinsäure, $C_{20}H_{40}O_{10}$, F. 195°, liefernd. Ob eine durch Vongerichten und Köhler¹¹³⁾ im Petersilienöl aufgefundene Ölsäure, die Petroselinsäure, mit der Hartley'schen identisch ist, bleibt abzuwarten, die Verff. schreiben ihr dieselbe Formel zu, geben aber ihren F. zu 32°, denjenigen der betreffenden Dioxystearinsäure zu 122° an. L. M. Tolman¹¹⁴⁾ hat die Tranfettsäuren nach Hazura oxydiert und gefunden, daß keine Hydroxysäuren gebildet werden, sondern weitergehende Zersetzung eintritt. Dies gilt indessen, wie Ref. schon vor Jahren zeigte, nur für die stark ungesättigten Tranfettsäuren, aus denen mit nur einer Doppelbindung wurde eine Dihydroxysäure, $C_{17}H_{34}O_4$, erhalten, welche wahrscheinlich als ein molekulares Gemisch von Dioxystearin- und Dioxypalmitinsäure aufzufassen ist. Andererseits hat B. Lindner²⁸⁾ aus Japantran eine Säure $C_{18}H_{32}O_4$ erhalten und schließt daraus auf Hypogässäure, $C_{18}H_{30}O_2$. Zu bemerken ist, daß Lindner die Vorschrift Hazuras nicht genau eingehalten hat. Von Bedeutung für die Hazura sche Oxydation ist der von A. d. Grün¹¹⁵⁾ geführte Nachweis, daß die hochmolekularen Oxyäuren stark zur Bildung innerer Ester neigen. Schon die Ricinolsäure, $C_{17}H_{32}(OH)(COOH)$, geht bei längerem Lagern teilweise in den Ricinolsäure-ricinolester, $COOH \cdot C_{17}H_{32} \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{32} \cdot OH$, und beim Kochen mit Mineralsäure teilweise in das Ricinolsäurelactid,



über. Noch ausgeprägter ist die obige Neigung bei der 9,12-Dioxystearinsäure, und auch die 9,10,12-Trioxystearinsäure spaltet beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Wasser ab. Die inneren Ester

¹¹¹⁾ J. of the College of Eng. Tokio, 4, 73; diese Z. 22, 125 (1909).

¹¹²⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II, 920.

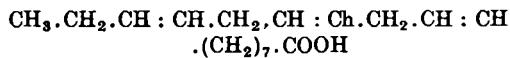
¹¹³⁾ Berl. Berichte 42, 1638; diese Z. 22, 1423 (1909).

¹¹⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II, 2184.

¹¹⁵⁾ Berl. Berichte 42, 3759; vgl. a. H. Wetterkamp, Dissertation, Zürich 1909.

sind in der Regel zähflüssige, amorphe Substanzen. Vielleicht lassen sich auch bei den Di-, Tetra- und Hexaoxystearinsäuren, welche bei der Oxydation der ungesättigten Fettsäuren in alkalischer Lösung erhalten werden, gewisse Schmelzpunktsdifferenzen und andere Unstimmigkeiten durch partielle innere Esterbildung erklären. Daß ferner nach Grün auch das Essigsäureanhydrid aus den Oxysäuren Wasser abspaltet, ist für die Bestimmung der Acetylzahl von Wichtigkeit.

Über das Leinöl, diesen unentbehrlichen Rohstoff der Firnis- und Lackindustrie, liegen wertvolle Untersuchungen vor. Erdmann und Bedford¹¹⁶⁾ haben durch Reduktion der Hexabromlinolensäure die Linolensäure, $C_{18}H_{30}O_2$, als dünnes Öl erhalten. Beim Bromieren liefert sie nur wenig festes Hexabromid, weil sie nur teilweise aus der im Leinöl enthaltenen α -Linolensäure, zum anderen Teil aus der stereoisomeren β -Linolensäure besteht, welch letztere nur ein in Äther lösliches Tetrabromid gibt. Durch die Harrisesche Ozonmethode gelang es dann Erdmann, Bedford und Raspe¹¹⁷⁾ die Konstitution der beiden Linolensäuren als



zu ermitteln. A. Rollett¹¹⁸⁾ bestätigt, daß die aus dem krystallisierten Hexabromid gewonnene Linolensäure beim Wiederbromieren nur 20% festes Bromid liefert, aber auch das flüssige Bromid ist ein Hexabromid und gibt bei der Reduktion dieselbe Linolensäure wie das feste. R. glaubt daher nicht an die Existenz der Hazura schen Iso- und der Bedford'schen β -Linolensäure. Aus Mohnöl isolierte er krystallisiertes Linolensäuretetrabromid, das bei der Reduktion die freie Linolensäure als hellgelbes, dünnes Öl ergab. Sie liefert beim Wiederbromieren ein sirupförmiges Tetrabromid, letzteres aber bei der Reduktion wiederum echte Linolensäure. Amerikanische Chemiker¹¹⁹⁾ haben für das Leinöl folgende Grenzwerte aufgestellt: D. 15,6 0,932—0,936, Säurezahl bis 6,0, Verseifungszahl 189—192, Unverseifbares bis 1,5%, Jodzahl nach Hanus 178 bis 190, Refraktionsindex bei 25° 1,4790—1,4805.

Daß beim Trocknen des Leinöls Peroxyde entstehen, findet J. Desalme¹²⁰⁾ bestätigt. Er behauptet, daß man die mineralischen Sikkative durch organische Peroxyde ersetzen könne. S. Fokin⁶⁶⁾ kommt bei seinen Versuchen über den Trockenprozeß zu anderen Resultaten als Genth¹²¹⁾ (1906), er hält ihn für eine hemimolekulare Autoxykatalyse. Außer Licht- und Temperaturerhöhung wirkt auch höherer Druck beschleunigend, wahrscheinlich ist die Sauerstoffaufnahme direkt proportional dem Gasdruck. Über die fabrikmäßige Herstellung der Sikkative, speziell der Metallresinate, machte J. Pardeller¹²²⁾ eingehende Mitteilungen. Nach Meister¹²²⁾ befördern alle Metalle den Trockenprozeß, und zwar

¹¹⁶⁾ Berl. Berichte 42, 1324 (1909).

¹¹⁷⁾ Berl. Berichte 42, 1334 (1909).

¹¹⁸⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II, 1984, 1985.

¹¹⁹⁾ Seifensiederzg. 36, 1030 (1909).

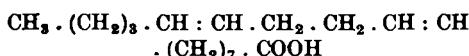
¹²⁰⁾ Ref. Chem. Revue 16, 169 (1909).

¹²¹⁾ Seifensiederzg. 36, 1256 (1909).

¹²²⁾ Farben-Ztg. 1908, 153; 1909, 731.

in der Reihenfolge: Mn, Pb, Zn, Ca, Cu, Co, Fe, Pt, Ag, Sr, Cd, Ni, Au, Al, Mg, Ba, Sn, Cr, Hg, Bi. Das Optimum liegt für Mn, bei 0,12, für Pb bei 0,45%, was genau dem Verhältnis der Molekulargewichte entspricht. Entgegen anderen Angaben findet M. für Firnisse höhere Sauerstoffzahlen als für Leinöl. Speziell für Lacke empfiehlt M. Pb-Zn-Firnisse, weil sie eine Rötung der Lacke verhindern. Th. A. Davidson¹²³⁾ findet die rein katalytische Wirkung der Sikkative bestätigt, Mennige hilft nicht mehr als Bleiglätte. Die Resinate sind wirksamer als die Linoleate. Je saurer ein Leinöl, desto langsamer trocknet es. Zur Bestimmung der Trockenkraft benutzt D. einen Heizschrank mit konstanter Temperatur, durch welchen beständig ein Luftstrom streicht. E. Täuber¹²⁴⁾ vermutet als Ursache der Rißbildung in Ölgemälden schwache elektrische Ströme, welche in der Oberfläche Spannungsscheinungen hervorrufen, aber auch die Unterlage ist von Einfluß. Das Leinöl ist in bezug auf Rißbildung dem Nuß- und Mohnöl überlegen, andererseits beeinträchtigt es aber die Reinheit zarter Farbtöne und gibt beim Trocknen oft Runzeln. A. Eibner¹²⁵⁾ konstatierte, daß gewisse Farbstoffe, z. B. Thioindigo, im Gemisch mit Leinöl ausbleichen. Als Ursache vermutet er Aldehyde, welche durch Oxydation des Öles entstehen. Nach E. Täuber¹²⁶⁾ dagegen trägt lediglich die Löslichkeit des Farbstoffes im Leinöl die Schuld, führt man den Thioindigo in sulfosaure Salze über, so wird er unlöslich und daher beständig. Das Altern und Vergilben der Ölgemälde röhrt nach M. Toch¹²⁷⁾ daher, daß das in gebleichtem Leinöl erhaltenen Xanthophyll unter dem Einfuß von Blei- und Zinkfarben zu Chlorophyll reduziert wird. Durch Besonnung läßt sich die ursprüngliche Farbe zurückbilden. A. Genth¹²⁸⁾ hat sich ein Verfahren zum Verdicken (Polymerisieren) von Leinöl schützen lassen, bei welchem die Luft durch einen Schwimmer abgehalten wird. J. Schmitz¹²⁹⁾ hält die bei der Herstellung von Dicköl entstehenden Destillationsprodukte für schädlich und läßt sie durch Filz aufsaugen.

Auch die ungeättigte Fettsäure des Holzöles (Eläomargarinsäure, $C_{18}H_{32}O_2$) wurde nach der Harrieschen Ozonmethode untersucht und ihre Konstitution als



ermittelt¹³⁰⁾. Nach A. Rathje³²⁾ soll die Holzfettsäure zu etwa 25% aus gewöhnlicher Ölsäure bestehen. Bei der Verwendung des Holzöls zu Firnissemuß man bekanntlich sehr vorsichtig sein, weil es bei raschem Erhitzen infolge Polymerisation

¹²³⁾ Farben-Ztg. 1909, 536; diese Z. 22, 309 (1909).

¹²⁴⁾ Chem.-Ztg. 33, 85 (1909).

¹²⁵⁾ Chem.-Ztg. 33, 229; diese Z. 22, 1040 (1909).

¹²⁶⁾ Chem.-Ztg. 33, 417; diese Z. 22, 1326 (1909).

¹²⁷⁾ Ref. Chem.-Ztg. 33, 583 (1909).

¹²⁸⁾ D. R. P. 215 348; diese Z. 22, 2437 (1909).

¹²⁹⁾ D. R. P. 215 349; diese Z. 22, 2437 (1909).

¹³⁰⁾ R. Majima, Berl. Berichte 42, 674; diese Z. 22, 751 (1909).

gallertartig erstarrt. Letzteres will Meffert¹³¹⁾ durch Röhren vermeiden. P. Steinitzer¹³²⁾ will die Polymerisation durch konz. H_2SO_4 bewirken, das Produkt verseifen und das so erhaltene braunrote Öl an Stelle von Leinöl verwenden. Da es aber ausschließlich aus freien Fettsäuren besteht, so dürfte es dafür kaum geeignet sein. Zum Nachweis von Holzöl im Leinöl erhitzt man nach E. W. Boughton¹³³⁾ die Probe mit Jod im Ölbad auf 200°, wobei reines Leinöl flüssig bleibt, andererfalls Gallertbildung eintritt. Dasselbe ist der Fall, wenn man die Probe mit demselben Volumen konz. HNO_3 schüttelt und eine Stunde in Eiswasser stellt.

Angesichts der hohen Leinölpreise des letzten Jahres ist die Frage nach Ersatzmitteln von erhöhter Bedeutung. In Japan und China wird schon seit Jahrhunderten Perillaöl verwendet, in Südfrankreich sollen Anbauversuche mit der betreffenden Pflanze im Gange sein. Nach Krause und Diebelhorst¹³³⁾ enthalten die Nüsse einer in Kamerun wachsenden Burseracee, Plukenetia conophora, ein dem Leinöl sehr ähnliches Öl mit der Jodzahl 177. Auch das Öl der Johannisbeerkerne gehört nach den Untersuchungen von Krizan¹³⁷⁾ zu den trocknenden.

Die Untersuchung der Ölacke ist eine schwierige Aufgabe, weil es sich um die Bestimmung von Terpentinöl, teilweise oxydiertem Leinöl, Kolophonium und Kopal nebeneinander handelt. P. C. McHiney¹³⁴⁾ hat einen Analysengang ausgearbeitet. Die Preise des Terpentinöls sind bekanntlich enorm gestiegen, weshalb eine Reihe von Ersatzmitteln, in der Hauptsache Kienöl und Petroleumdestillate, auf den Markt kamen. Die letzteren werden von manchen durchaus verworfen, von anderen verteidigt. Die Verwendung von Leinölfettsäure an Stelle von Leinöl (Livache 1908) wird von verschiedenen Seiten als durchaus ungeeignet erachtet. Livache¹³⁵⁾ empfiehlt nunmehr, die — nicht erhitzen — Kopale in einem Gemisch von Amylalkohol und etwas HNO_3 zu lösen und ersteren wieder abzutreiben. Nach C. Coffignier¹³⁶⁾ läßt sich die trockene Destillation der Kopale dadurch vermeiden, daß man sie unter Druck mit Naphthalin behandelt.

Fettspaltung.

Auf eine lesenswerte, aus dem Englischen übersetzte Abhandlung über die historische Entwicklung der wissenschaftlichen Anschauungen über den Verseifungsprozeß sei verwiesen¹³⁷⁾ ebenso auf einen zusammenfassenden Artikel von J. Camo¹³⁸⁾ über die fermentative Fettspaltung.

Wertvolle praktische Arbeiten über die Verseifungsvorgänge verdanken wir J. Kellner³³⁾. Er prüfte die partiell gespaltenen Fette auf Mono- und Diglyceride in der Weise, daß er einerseits das Glycerin aus Säure- und Verseifungszahl berech-

¹³¹⁾ D. R. P. 211 405; diese Z. 22, 1558 (1909).

¹³²⁾ D. R. P. 200 746; diese Z. 21, 2046 (1908).

¹³³⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II, 1476.

¹³⁴⁾ Ref. Farben-Ztg. 1908, 1712.

¹³⁵⁾ Ref. Chem.-Ztg. Rep. 1909, 300, 320.

¹³⁶⁾ Ref. Chem.-Ztg. 33, 611 (1909).

¹³⁷⁾ Seifensieder-Ztg. 36, 981 (1909).

¹³⁸⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II, 482.

niete, andererseits quantitativ bestimmte. Wenn die Bestimmung mehr Glycerin ergibt als die auf Triglyceride basierte Rechnung, so müssen Mono- und Diglyceride vorhanden sein. Am meisten wurden bei der Autoklavenspaltung gefunden, weniger bei der Twitchell-, noch weniger bei der fermentativen Spaltung und gar keine bei der Verseifung mit wässrigem KOH. Als Resultat der Kellnerschen Arbeiten wird man annehmen dürfen, daß die Spaltung in allen Fällen stufenweise verläuft, daß die Zwischenprodukte aber nicht immer zu fassen sind.

Barbe, Garelli und de Paoli¹³⁹⁾ haben auf ihr Spaltverfahren mit Ammoniak (1907) auch ein deutsches Patent erhalten. G. Bottaro¹⁴⁰⁾ will bei der Fettspaltung den Wasserdampf ganz entbehrlich machen, indem er die Fette mit Kalk verseift, die Seifen bei 30—40° mit schwefliger Säure zersetzt und die Fettsäuren durch ein Lösungsmittel auszieht.

Nach W. P. H. van den Driessens-Mareeuw¹⁴¹⁾ befördert Na₂CO₃ die Spaltwirkung der Kolanoüllipase, KCN ist ohne Einfluß (vgl. Mastbaum 1907).

E. Baur¹⁴²⁾ hat die Fettspaltung mit Pankreas näher studiert, sie hat vor denjenigen mit Ricinuslipase einige Vorteile, ist aber für die Praxis zu teuer. Auch E. F. Terroine¹⁴³⁾, sowie Morel und Terroine¹⁴⁴⁾ haben über die Pankreasfaltung gearbeitet.

S. Bergel¹⁴⁵⁾ findet in den Lymphocyten ein fettspaltendes Ferment, das nicht an die lebenden Zellen gebunden, sondern auch noch bei 53 bis 54° wirksam ist.

Seifen.

Die Zahl der in der Seifenindustrie beschäftigten Chemiker nimmt andauernd zu, doch wird oft darüber geklagt, daß dieselben nur im Laboratorium beschäftigt und dem Betriebe fern gehalten werden. Andererseits wird eine vermehrte chemische Betriebskontrolle für wünschenswert erachtet, weil die alten Methoden der Praktiker, z. B. die Ermittlung des Alkaliüberschusses durch den sog. Zungenstich große Übung erfordern und trotzdem zuweilen im Stiche lassen¹⁴⁶⁾. O. Bäuning er¹⁴⁷⁾ bespricht eingehend die chemischen Arbeiten im Dienste der Seifenfabrik. Lesenswert ist eine aus dem Französischen übersetzte, längere Abhandlung von W. Petersmann¹⁴⁸⁾ über die Fettkörper, weil das Thema durchweg vom Standpunkt der Seifenindustrie aufgefaßt wird. G. Hauser¹⁴⁹⁾ steht in bezug auf Wesen und Wirkung der Seife vollständig auf dem Standpunkte von

¹³⁹⁾ D. R. P. 209 537; diese Z. 22, 1729 (1909).
¹⁴⁰⁾ D. R. P. 211 969; diese Z. 22, 1729 (1909).
¹⁴¹⁾ Chem. Zentralbl. 1909, I, 1585.
¹⁴²⁾ Diese Z. 22, 97 (1909).
¹⁴³⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II, 997.
¹⁴⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II, 1633.
¹⁴⁵⁾ Chem. Zentralbl. 1909, I, 1343.
¹⁴⁶⁾ F. Goldschmidt, Seifensiederzg. 36, 889, 1125; Wn., Seifensiederzg. 36, 1200 (1909).
¹⁴⁷⁾ Seifenfabrikant 29, 5; diese Z. 22, 890 (1909).
¹⁴⁸⁾ Seifensiederzg. 36, 1247 (1909).
¹⁴⁹⁾ Seifensiederzg. 36, 1122 (1909).

F. Krafft (1905) und verlangt, daß dessen Arbeiten mehr als seither für die Herstellung und Verwendung der Seifen nutzbar gemacht werden. Andererseits sucht C. Stiepel¹⁵⁰⁾ in seinem Artikel: Über das Verhalten der Seifen gegen Salzlösungen die Ideen von Merklen (1906, 1907) mehr zu popularisieren. W. Spring¹⁵¹⁾ entwickelt eine neue Anschauung über die Seifenwirkung, die er einer chemischen Substitution vergleicht.

J. W. Loveland¹⁵²⁾ bespricht Neuerungen in der Seifenfabrikation. F. Goldschmidt¹⁵²⁾ ist gegen den Vorschlag von Stiepel (1907), Seifen aus Neutralfetten unter Druck herzustellen. B. Lach¹⁵³⁾ empfiehlt, zum Bleichen der Fettsäuren Decrolin (1907) schon vor der Autoklavenspaltung zuzusetzen. G. Lutz¹⁵⁴⁾ beschreibt eine Krebitz'sche Glyceringewinnungs- und Verseifungsanlage. E. Luksch¹⁵⁵⁾ hat eine einfache Carbonatverseifung zum Patent angemeldet. Die Spaltung der Neutralfette erfolgt im Autoklaven, anstatt mit MgO oder ZnO mit 0,5—1% NaOH oder, wenn die Öle mindestens 10% freie Fettsäuren enthalten, mit Na₂CO₃. Zur ev. Bleichung wird vor der Spaltung etwas Peroxyd zugesetzt. L. hofft, daß das so erhaltene „Seifengut“ Handelsartikel werde. Zur weiteren Verarbeitung wird es getrocknet, und die zur Neutralisation der freien Fettsäuren erforderliche Soda menge trocken eingerührt. Erst zum Schluß wird Wasser mit der zur Verseifung des Neutralfettes notwendigen Menge NaOH zugefügt. Cördier¹⁵⁶⁾ äußert sich eingehend über Zusammensetzung und Bewertung der Cocosseifen. J. Leimdörfer¹⁵⁷⁾ hat interessante Versuche über die Eschweiger Seifen angestellt. Die Salze (Elektrolyte) bewirken eine Fraktionierung, so daß der Kern vorwiegend die hochmolekularen und ungesättigten, der Leim vorwiegend die niedrigmolekularen und gesättigten Fettsäuren enthält.

Das Baumwollsamenöl wurde seither für die Zwecke der Seifenindustrie mit 0,1% Rosmarinöl denatriuiert. Da dieser Zusatz nicht zu genügen scheint und ein höherer zu teuer wäre, soll anscheinend, trotz des Widerspruchs der Seifensieder, in Zukunft wiederum die Denaturierung mit NaOH oder KOH vorgeschrieben werden¹⁵⁸⁾. Noch viel schwieriger als die Verarbeitung von soap stock zu Seifen (Wesson, 1907) ist diejenige von black grease, d. h. den Rückständen von der Raffinierung des Baumwollsamenöls mit H₂SO₄¹⁵⁹⁾. In einem Artikel: Praktische Winke für die Herstellung desinfizierender Seifen weist W. Schrauth¹⁶⁰⁾ auf die Mängel der seitherigen Verfahren hin, bei welchen die Wirkung

¹⁵⁰⁾ Seifensiederzg. 36, 1433 (1909).
¹⁵¹⁾ Ref. diese Z. 22, 1558 (1909).
¹⁵²⁾ Seifensiederzg. 36, 178; diese Z. 22, 890 (1909).
¹⁵³⁾ Seifensiederzg. 36, 1498 (1909).
¹⁵⁴⁾ Seifensiederzg. 36, 97 (1909).
¹⁵⁵⁾ Seifensiederzg. 36, 1436 (1909).
¹⁵⁶⁾ Chem. Zentralbl. 1909, I, 876.
¹⁵⁷⁾ Seifensiederzg. 36, 730 (1909).
¹⁵⁸⁾ Vgl. G. Winterfeld, Chem.-Ztg. 33, 37; diese Z. 22, 367 (1909).
¹⁵⁹⁾ E. Lach, Seifensiederzg. 36, 1440 (1909).
¹⁶⁰⁾ Seifensiederzg. 36, 1437 (1909).

der Zusätze oftmals ganz illusorisch wurde. Über Darstellung und Untersuchung von Kresolseifen sind eine ganze Anzahl von Mitteilungen erschienen¹⁶¹⁾. Naphthensaures Natrium (Myloin) wird in steigenden Mengen zu Seifen verwendet. Nach J. Davidsohn¹⁶²⁾ sind alle seither bekannt gewordenen Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung der Naphthensäuren unbrauchbar. Sie sind in Wasser ziemlich löslich und mit Wasserdampf teilweise flüchtig. Die Mg-Salze sind ebenfalls in Wasser ziemlich löslich, die Fe-Salze lösen sich in Petroläther mit brauner Farbe, doch zeigt abietinsaures Fe ein ähnliches Verhalten. Die Na-Salze werden durch Wasser dissoziiert, sobald der Alkoholgehalt unter 18% sinkt. G. Hauser¹⁶³⁾ äußert sich eingehend über den Wirkungswert der in der Praxis gebräuchlichen Zusätze und Füllmittel für Seifen und seifenhaltige Marktartikel (Kartoffelmehl, Stärke, Dextrin, Pflanzenschleim, Albumin, Alkohol, Glycerin, Phenol, Kresol, Salicylsäure, Terpentinöl). Über die Darstellung flüssiger Textilseifen berichtet ein Unbenannter¹⁶⁴⁾.

H. Stadlinger¹⁶⁵⁾ verbreitet sich über die modernen, sauerstoffhaltigen Waschmittel. F. Fuhrmann¹⁶⁶⁾ macht Mitteilung über die Bestimmung des aktiven Sauerstoffes in Seifen, Peroxyden und Persalzen. R. F. Wölffenstein¹⁶⁷⁾ behauptet, daß durch Erhitzen von Stearin-, Palmitin- und Ölsäure mit Natriumperborat auf dem Wasserbad Seifen mit aktivem O und ohne freies Alkali erhältlich seien. F. Gruner¹⁶⁸⁾ will die Gefährlichkeit des Na_2O_2 dadurch beseitigen, daß er es mit CCl_4 und ev. noch mit $NaHCO_3$ mischt. Das Gemisch soll in Aluminiumhülse in den Handel kommen. Krais¹⁶⁹⁾ weist auf die großen Schädigungen hin, welche gefärbte Stoffe beim Waschen mit soda- und peroxydhaltigen Waschmitteln erleiden können. Nach einem Unbenannten¹⁷⁰⁾ greifen Oxydationsmittel, wie Natriumperborat in schwach saurer Lösung die Pflanzenfaser nicht an, wohl aber in schwach alkalischer unter Bildung von Oxycellulose. Letztere entsteht auch schon bei wiederholtem Waschen mit gewöhnlicher Seife, und der Verf. regt den Zusatz von Reduktionsmitteln an.

Ölsäures Natrium soll Tuberkelbakterien abtöten¹⁷¹⁾. Seine hämolytische Wirkung (1908) wird durch Cholesterin aufgehoben oder wenigstens

¹⁶¹⁾ O. Schmatolla, Chem. Ztg. 33, 284; diese Z. 22, 879; W. Spalteholz, Ref. diese Z. 22, 879; A. Roos, Chem. Zentralbl. 1909, I, 1179; E. Richter, Chem. Zentralbl. 1909, I, 1361; R. Rapp, Ref. diese Z. 22, 2145 (1909).

¹⁶²⁾ Seifensiederzg. 36, 1552 (1909).

¹⁶³⁾ Seifensiederzg. 36, 1275 (1909).

¹⁶⁴⁾ Seifensiederzg. 36, 421 (1909).

¹⁶⁵⁾ Seifensiederzg. 36, 653 (1909).

¹⁶⁶⁾ Seifensiederzg. 36, 122; diese Z. 22, 891 (1909).

¹⁶⁷⁾ Engl. Pat. 16 828; Amer. Pat. 917 828.

¹⁶⁸⁾ Seifensiederzg. 36, 465 (1909).

¹⁶⁹⁾ Diese Z. 22, 1967 (1909).

¹⁷⁰⁾ Seifensiederzg. 36, 593 (1909).

¹⁷¹⁾ H. Noguchi, Chem. Zentralbl. 1909, II, 814; W. Zennner, D. R. P. 213 629; diese Z. 22, 2054 (1909).

vermindert¹⁷²⁾. Über die Analyse konsistenter Fette haben W. Norman¹⁷³⁾ und H. W. Gille¹⁷⁴⁾ gearbeitet. O. Fallada¹⁷⁵⁾ konstatierte in Luftpumpenzylindern die Bildung und Zersetzung von Eisenseifen.

Einzelne Fette und Öle.

Butter, Margarine. M. Popp¹⁷⁶⁾ hat einige von den neuerdings im Handel vorkommenden Milchpulvern untersucht. Das Vollmilchpulver erwies sich als wenig haltbar, das Fett wird rancig. Dagegen ist das Magermilchpulver für Backwaren usw. sehr zu empfehlen. Durch das Backen werden nach E. Hofstaedter¹⁷⁷⁾ Reichert-Meißzahl, Polenskezahl und Refraktionszahl der Butter derart verändert, daß sie zum Nachweis nicht mehr geeignet sind. Wenigstens für „Buttergebäck“ sollte reine Butter vorgeschrieben werden. Andererseits spricht sich H. Limburg¹⁷⁷⁾ gegen eine Deklaration der Margarine in Backwaren aus. Über die Veränderung des Butterfettes durch Fütterung von Rübenblättern wurde wiederum verschiedene veröffentlicht¹⁷⁸⁾. Der sog. „Rübengeschmack“ der Butter röhrt wahrscheinlich von PH_3 her, letzterer von Mycelpilzen¹⁷⁹⁾, der „Fischgeschmack“ der Butter von einem zu hohen Säuregehalt des Rahms¹⁸⁰⁾. Ein geringer Eisengehalt der Butter ist unschädlich¹⁸¹⁾. Holländische Butter soll immer noch gefälscht werden, und zwar durch eine Margarine aus Oleomargarin, Neutrallard und Cocosfett, wobei die Konstanten normal bleiben¹⁸²⁾. W. Winkler¹⁸³⁾ zeigt, wie Butter und Margarine durch das Mikroskop, H. Kreis¹⁸⁴⁾, wie sie durch das Polarisationsmikroskop unterschieden werden können.

Schweinfett. A. Seal¹⁸⁵⁾ krystallisiert 2 g Fett aus 5 ccm Äther, der F. der ausgeschiedenen Krystalle liegt bei reinem Schweinfett über 60°. Y. Nakada¹⁸⁶⁾ findet in allen Fetten des tierischen Fettgewebes 0,4—0,7% wasserlösliche und mit Dampf flüchtige Fettsäuren.

Cocosfett. Mit dem Nachweis kleiner Mengen von Erdnußöl im Cocosfett haben sich

¹⁷²⁾ H. Iscovesco, Chem. Zentralbl. 1909, II, 1141; W. Meyerstein, Chem. Zentralbl. 1909, II, 920.

¹⁷³⁾ Chem. Revue 16, 99; diese Z. 22, 1900 (1909).

¹⁷⁴⁾ Ref. Chem.-Ztg. Rep. 1909, 407.

¹⁷⁵⁾ Ref. diese Z. 22, 1725 (1909).

¹⁷⁶⁾ Chem.-Ztg. 33, 647; diese Z. 22, 1644 (1909).

¹⁷⁷⁾ Chem.-Ztg. 33, 801; diese Z. 22, 2147 (1909).

¹⁷⁸⁾ M. Siegfeld, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 17, 177; diese Z. 22, 741 (1909); M. Fritzsch, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 17, 528; diese Z. 22, 1365 (1909); Lührig, H. Eppner und Blaau, Chem. Zentralbl. 1909, I, 1900.

¹⁷⁹⁾ Weigmann und Wolff, Ref. Chem.-Ztg. Rep. 1909, 350.

¹⁸⁰⁾ A. A. Rogers, Chem. Zentralbl. 1909, II, 140.

¹⁸¹⁾ H. Höft, Chem. Zentralbl. 1909, II, 141.

¹⁸²⁾ L. Hutton, Chem. Zentralbl. 1909, II, 937.

¹⁸³⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II, 393.

¹⁸⁴⁾ Ref. diese Z. 22, 712 (1909).

¹⁸⁵⁾ Chem. Zentralbl. 1909, I, 1782.

¹⁸⁶⁾ Chem. Zentralbl. 1909, I, 202.

Münz, Paulmeyer und Revals¹⁸⁷⁾ eingehend beschäftigt. Neuerdings enthält es auch zuweilen geringe Mengen Mineralöl, in der von der Raffinierung herrührenden Cocosölfettsäure findet sich oft viel Kalkseife¹⁸⁸⁾.

Kakaoft. Surrogate werden so geschickt hergestellt, daß fast alle Konstanten stimmen. Hauptsächlich Cocosstearin wird als Fälschungsmittel vielfach verwendet. Zu empfehlen ist eine Prüfung der abgeschiedenen Fettsäuren auf F. und Refraktion¹⁸⁹⁾.

Olivenoöl. In Frankreich und Italien werden große Anstrengungen gemacht, um durch rationelle Kultur- und Düngeversuche, durch Bekämpfung der Schädlinge usw. den Rückgang der Olivenoölproduktion aufzuhalten. Nach H. Kreis¹⁹⁰⁾ kann die Verwendung von Javaolivenöl (Wedemeyer, 1906) an Stelle von echtem in der Seidenfärberei zu großen Schäden führen.

Rüböl soll neuerdings vielfach mit Leinöl verfälscht werden.

Über die Gewinnung des Palmöls in den deutschen Kolonien berichtet ein Unbenannter¹⁹⁰); in Kamerun wird über Raubbau geklagt¹⁹¹).

Infolge andauernder Fettknappheit sollen im letzten Jahre große Mengen von Sojabohnen aus der Mandschurei nach Europa eingeführt und — hauptsächlich in England — auf Öl verarbeitet worden sein. Das Bohnenöl ähnelt dem Maisöl und soll sich hauptsächlich zur Fabrikation von Schmierseifen eignen. Aber auch als Brenn- und Schmieröl soll es geeignet sein und sich schließlich auch zu einem guten Speiseöl raffinieren lassen¹⁹²⁾. L. Hoffmann¹⁹³⁾ empfiehlt, die Bohnen auch nach Deutschland einzuführen und entweder vor dem Pressen zu entschälen — die Preßkuchen sind ein wertvolles Futtermittel — oder das Öl durch Extraktion zu gewinnen. Von der westafrikanischen Küste soll Sheabutter in großen Mengen nach Europa verfrachtet werden¹⁹⁴⁾.

Synthese und Resorption.

O. Makowska¹⁹⁵⁾ hat gefunden, daß Palladiumacetylen beim Schmelzen mit Alkali Buttersäure liefert, als Zwischenprodukt vermutet er Crotonaldehyd. Bei der Buttersäuregärung entsteht nach Buchner und Meisenheimer¹⁹⁶⁾ sowohl aus Glycerin als aus Glucose n-Butylalkohol und n-Buttersäure, als Zwischenprodukt wahrscheinlich Acet- oder Crotonaldehyd. Die Verff. vermuten daher, daß auch Palmitin- und Stearinäsure aus Zucker durch eine fortgesetzte Aldolkondensation entstehen. H. St. Raper¹⁹⁷⁾ ist ähn-

licher Ansicht, weil er durch Kondensation von Alde n-Octylaldehyd erhielt.

Grün und Skopnik¹⁹⁸⁾ geben eine Methode zur Synthese gemischter Glyceride an. Monochlorhydrin wird mit dem Chlorid der ersten, dann mit dem Kaliumsalz der zweiten und schließlich mit dem Chlorid der dritten Fettsäure behandelt. Stearolauromyristin, Lauromyristostearin und Stearomyristolaurin wurden auf diesem Wege erhalten. „Die Fettsynthese darf im Prinzip als erledigt gelten.“

Jordan¹⁹⁹⁾ ist überzeugt, daß Milch- und Körperfett fast ausschließlich aus den Kohlehydraten entstehen. In Übereinstimmung hiermit schließt E. P. Cathcart²⁰⁰⁾ aus Harnuntersuchungen, daß die Fette bei der Verdauung zunächst in Kohlehydrate übergehen. Andererseits behauptet Weinland²⁰¹⁾ daß die Larven von Calliphora aus Eiweiß nicht flüchtige Fettsäuren bilden können.

Im Magen wird nur das Eidotterfett weitergehend gespalten²⁰²⁾. Im Darm werden gelöste Fette leichter resorbiert als emulgierte²⁰³⁾, flüssige leichter als feste²⁰⁴⁾. Die Resorption geschieht ausschließlich in Form von Seifen²⁰⁵⁾. Die Leber vermag Fette umzuwandeln, der Gehalt an ungesättigten Fettsäuren nimmt zu²⁰⁶⁾.

Ersetzt man die verdaulichen Kohlehydrate des Viehfutters durch Fett, so steigt zwar der Fettgehalt der Milch, die Menge der letzteren sinkt aber, so daß ein wirtschaftlicher Vorteil nicht erzielt wird²⁰⁷⁾.

Theoretisches.

Über die Reduktion der Fettsäuren und Fette nach der Methode Sabatier-Senderens liegen interessante Arbeiten vor. S. Fokin²⁰⁸⁾ hatte als erster das Ni durch Pt und Pd ersetzt, wodurch die Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur möglich wird. Willstätter und Meyer²⁰⁹⁾ haben auf demselben Wege den Ölsäureester quantitativ in Stearinäureester, F. 33°, übergeführt, ferner den Oleinalkohol²¹⁰⁾ in Octadecylalkohol, F. 57—58°. Paul und Roth²¹¹⁾ erhielten unter Anwendung von kolloidalem Pd (1908) aus ölsaurem K in wässriger Lösung 60% stearinäures K. Durch zweimalige Hydrierung ge-

¹⁸⁷⁾ Ref. Chem. Revue 16, 87 (1909).

¹⁸⁸⁾ Cowie und Brander, Ref. Seifensiederzg. 36, 1133 (1909).

¹⁸⁹⁾ Chem.-Ztg. 33, 349; diese Z. 22, 711 (1909).

¹⁹⁰⁾ Seifensiederzg. 36, 1079 (1909).

¹⁹¹⁾ Diese Z. 22, 751 (1909).

¹⁹²⁾ Vgl. Seifensiederzg. 36, 814, 865, 1191,

1334, 1407 (1909).

¹⁹³⁾ Seifensiederzg. 36, 1357 (1909).

¹⁹⁴⁾ Vgl. diese Z. 22, 1895 (1909).

¹⁹⁵⁾ Berl. Berichte 41, 828 (1908).

¹⁹⁶⁾ Berl. Berichte 41, 1410; diese Z. 21, 1665,

2102 (1908).

¹⁹⁷⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, 223.

¹⁹⁸⁾ Berl. Berichte 42, 3750 (1909).

¹⁹⁹⁾ Ref. Chem.-Ztg. 33, 231 (1909).

²⁰⁰⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II, 1934.

²⁰¹⁾ Ref. diese Z. 22, 1636 (1909).

²⁰²⁾ S. J. Levites, Chem. Zentralbl. 1909,

II, 1359.

²⁰³⁾ O. H. Plant, Chem. Zentralbl. 1909, I, 95.

²⁰⁴⁾ A. Noll, Chem. Zentralbl. 1909, I, 453.

²⁰⁵⁾ R. H. Whitehead, Chem. Zentralbl.

1909, II, 48.

²⁰⁶⁾ V. H. Mottram, Chem. Zentralbl.

1909, I, 1592.

²⁰⁷⁾ O. Kellner, Ref. diese Z. 22, 112

(1909).

²⁰⁸⁾ Chem. Zentralbl. 1906, II, 758; 1907, II,

1324.

²⁰⁹⁾ Berl. Berichte 41, 1475 (1908).

²¹⁰⁾ Aus dem Ester durch Na und absoluten Alkohol, vgl. Bouveault und Blanc, Chem. Zentralbl. 1903, II, 710.

²¹¹⁾ Berl. Berichte 41, 2282 (1908); 42, 1541

(1909).

lang es ihnen, Ricinus-, Croton-, Oliven-, Sesam-, Baumwollsamen-, Leinöl, Butterfett, Schweinfett, Oleomargarine, mit Hilfe von Gummi in Wasser suspendiert, bis zur Jodzahl 0 zu reduzieren. Die interessanten Reduktionsprodukte sind durchweg hochschmelzende, pulverisierbare Massen. Der Verbrauch an H ist höher als berechnet, es finden noch tiefer greifende Reduktionsprozesse statt. Auch die unverseifbaren Anteile werden reduziert. Die hydrierten Fette geben keine Farbreaktionen mehr (s. früher) und werden nicht mehr ranzig, hydriertes Crotonöl ist nicht mehr giftig. Grün und Woldenberg²¹²⁾ konnten die Ricinolsäure durch H nicht reduzieren, wohl aber lieferte ihr Methylester in ätherischer Lösung mit H und Platinmohr 12-Oxystearinsäuremethylester, F. 58°. S. Fokin⁶⁶⁾ berichtete neuerdings eingehend über die katalytische Reduktion der Fette, indem er allgemeine Grundsätze für die spezifische Wirkungsweise der Katalysatoren und die Auswahl der Lösungsmittel aufstellte. Die Reduktion verläuft seiner Ansicht nach, wie die Aautoxydation, monomolekular.

H. Quensel⁷⁶⁾ hat die bis jetzt nicht bekannten Mono-, Di- und Tryglyceride der Stearol- und Behenolsäure dargestellt. Bistrzycki und Landtwing²¹³⁾ haben Palmitylchlorid, $C_{15}H_{31} \cdot COCl$, im CO_2 -Strom erhitzt. HCl wird abgespalten, und es entsteht eine neutrale Verbindung ($C_{16}H_{30}O_3$), wahrscheinlich ein trimeres Keten. Analog verhalten sich Lauryl- und Pelargonylchlorid.

Die Vorgänge bei der Bildung des Türkischrotöls dürften durch Grün und Woldenberg²¹²⁾ endgültig aufgeklärt sein. Es entsteht ein Salz $C_{17}H_{32} (OH \cdot H_2SO_4) \cdot COOH$, das aber schon beim Titrieren zersetzt wird. Alsdann findet Wasserabspaltung und Veresterung statt, und erst dann tritt auch H_2SO_4 an die Doppelbindung, und es entsteht 9,12-Dioxystearinsäure. Bei der praktischen Verwendung des Türkischrotöls ist dessen Lösungsvermögen für Glyceride (hauptsächlich Tournanteöl) von Bedeutung. F. Erbahn²¹⁴⁾ hat hierüber Versuche angestellt und gefunden, daß dieses Lösungsvermögen wahrscheinlich von einem Gehalt an Diglyceriden abhängig ist. [!]

B. F. Chonowsky²¹⁵⁾ hat auch über die Ricinolsäure gearbeitet. Durch PJ_3 läßt sie sich zu einer Dijodstearinsäure, letztere in bekannter Weise zu Stearinsäure reduzieren. Mit alkoholischem KOH, sowie mit $ZnCl_2$ bei 180° liefert sie eine bis jetzt nicht bekannte Linolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, welche bei der Hazuraoxydation nur Azelainsäure gibt. Die Angaben Chonowsky über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Ricinolsäure hat A. Grün¹¹⁶⁾ richtig gestellt (s. o.). Von Dioxystearinsäuren entstehen vier verschiedene, nämlich eine optisch aktive vom F. 90°, zwei inaktive vom F. 69,5 und 108° und schließlich eine, in Petroläther, Äther und kaltem Wasser ganz unlösliche vom F. 126°.

M. Tsujimoto²¹⁶⁾ hat die Clupano-

donsäure (1906) noch in weiteren Tranen nachgewiesen. Er glaubt, daß der spezifische Traneruch ausschließlich von Fettsäuren der Reihe C_nH_{2n-8} herrührt, und eine Desodorisierung nur möglich ist, wenn die betreffenden Glyceride entfernt oder chemisch verändert werden. S. Fränkel²¹⁷⁾ hat eine neue Methode zur Differenzierung der verschiedenen Phosphatide (1908) ausgearbeitet. Im Gehirn findet sich als wesentlicher Bestandteil das Kephalin, ein ungesättigtes Phosphatid, welches Palmitin- und Glycerinphosphorsäure enthält. S. Bondi²¹⁸⁾ hat Verbindungen von Fettsäuren mit Aminosäuren (Lipoproteide) dargestellt, z. B. Laurylglycin, F. 117,5°. Das Natriumsalz wird durch Pepsin, Trypsin und Pankreasall nicht gespalten, wohl aber durch die Leber und besonders durch die Niere.

Technisches.

Ein weiteres Verfahren zur Hydrierung ungesättigter Fettsäuren wurde E. Erdmann²¹⁹⁾ geschützt. Die Kontaktsubstanz ist wiederum fein verteiltes Ni, die flüssigen Fettsäuren werden ihr bei höherer Temperatur zerstäubt zugeführt und die festen Fettsäuren in dem Maße ihrer Bildung entfernt. G. Imbert²²⁰⁾ hat auf sein Verfahren zur Überführung der flüssigen Fettsäuren in Dioxystearinsäure (1908) zwei deutsche Patente erhalten. Sehr abfällig beurteilt O. Kulka²²¹⁾ das bekannte Liebreichsche Verfahren zur Darstellung von Fettsäureamiden und -aniliden²²²⁾, sowie die damit zusammenhängenden Verfahren zur Erhöhung des Schmelzpunktes von Vaseline und Paraffin²²³⁾ (1904) und Herstellung haltbarer Emulsionen für Schmierzwecke²²⁴⁾. Sie werden samt und sonders für undurchführbar erklärt. E. Berliner²²⁵⁾ will die Knochen von der Extraktion durch Erwärmen mit Talg entwässern. Aus einem Artikel von P. Pick²²⁶⁾ über die Raffinierung der Neutralfette sei erwähnt, daß neuerdings die hydraulischen Pressen mit Vorteil durch Zentrifugen ersetzt werden. Über das Raffinieren des Cocosfettes berichtet ein Unbenannter²²⁷⁾. A. van de Kerkhove²²⁸⁾ hat sich ein umständliches Verfahren schützen lassen, durch welches pflanzliche Öle die Eigenschaften von tierischen erhalten sollen. Die Vereinigten Chemischen Werke A.-G. Charlottenburg²²⁹⁾ haben auf das Bleichen von Ölen und Fetten mit Peroxyden ein Patent erhalten. Planowsky und Philipoff²³⁰⁾ scheiden aus den Seifenwässern der Färbereien und Druckereien die Fettsäuren ab und reinigen sie durch

²¹⁷⁾ Ref. diese Z. 22, 1932 (1909).

²¹⁸⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II, 269.

²¹⁹⁾ D. R. P. 211 669; diese Z. 22, 1729 (1909).

²²⁰⁾ D. R. P. 208 699, 214 154; diese Z. 22, 2343 (1909).

²²¹⁾ Chem. Revue 46, 30 (1909).

²²²⁾ D. R. P. 136 274; diese Z. 15, 1226 (1902).

²²³⁾ D. R. P. 136 917; diese Z. 16, 65 (1903).

²²⁴⁾ D. R. P. 188 712; diese Z. 21, 172 (1908).

²²⁵⁾ D. R. P. 208 443; diese Z. 22, 890 (1909).

²²⁶⁾ Seifensiederzg. 36, 369; diese Z. 22, 2342 (1909).

²²⁷⁾ Seifensiederzg. 36, 1079 (1909).

²²⁸⁾ D. R. P. 209 128; diese Z. 22, 984 (1909).

²²⁹⁾ D. R. P. 214 937; diese Z. 22, 2343 (1909).

²³⁰⁾ D. R. P. 217 708; diese Z. 22, 1813.

Erwärmten mit Zinkstaub oder Eisenspänen, Sulfurieren und Destillieren. Über elektrolytische Entfettung berichtet A. Barth²³¹), über die technische Fettgewinnung aus Küchenabfällen ein Ungeannter²³².

Über Gegenstände der Stearinfabrikation ist viel veröffentlicht worden. H. Dubowitz²³³) will die Stearinabreute durch langsames Abkühlen der Kuchen auf 7° vor dem Kaltpressen verbessern. Ferner empfiehlt er schwefelsaure Tonerde als Klärmittel für Stearin- und Kerzenmassen. E. Luksch²³⁴): Neuerungen in der Stearinindustrie. M. Bauer²³⁵): Die Tätigkeit des Betriebschemikers in der Stearinfabrikation. Eisenstein und Rosauer²³⁶): Mitteilungen aus der technischen und analytischen Praxis der Stearinindustrie. Dieselben²³⁷): Rohfette der Stearinindustrie. O. Rosauer²³⁸): Zweckmäßige Einrichtung des Klärsaaals einer Kerzenfabrik. Eisenstein und Rosauer²³⁹) berichten über die Analyse von Kompositionskerzen, welchen zur Verhinderung der Krystallisation öfters auch etwas Neutralfett (Cocosfett) zugesetzt wird. Auch E. d. Graefe²⁴⁰) bringt Beiträge zur Analyse der Kerzen. Von einer russischen Firma sollen Kerzen ausschließlich aus Baumwollsamenöl hergestellt werden²⁴¹.

Nach Wittels und Welwart²⁴²) enthalten die nach neueren Methoden gewonnenen Destillatoleine keine Kohlenwasserstoffe mehr. Wenn zu ihrer Darstellung auch Rückstände der Baumwollsamenölfabrikation angewendet werden, so können sie hohe Jodzahlen zeigen. Auch flüssige Maisölfettsäure kommt als Olein in den Handel. Oleine aus Wollfett, Tranen, halbtrocknenden oder trocknenden Ölen sind als Spickmittel zu verwerfen. Nach J. Päbler²⁴³) werden Schuhhosen aus Messing oder Zn durch die im Leder enthaltenen freien Fettsäuren stark angegriffen. Gegen Ölsäure ist Al am widerstandsfähigsten. C. Fehling²⁴⁴) schlägt vor, anstatt bei der Alizarindruckerei die Gewebe mit Türkischrotöl zu behandeln, dem Farbstoff Ricinolsäure oder Polyrinicolsäuren direkt zuzufügen.

[A. 13.]

²³¹) Diese Z. 22, 498 (1909).

²³²) Seifensiederzg. 36, 211 (1909).

²³³) Seifensiederzg. 36, 315, 1077; diese Z. 22, 891, 2342 (1909).

²³⁴) Seifensiederzg. 36, 1277 (1909).

²³⁵) Seifensiederzg. 36, 1381 (1909).

²³⁶) Chem. Revue 16, 28; diese Z. 22, 1900 (1909).

²³⁷) Seifensiederzg. 36, 151; diese Z. 22, 29, 890 (1909).

²³⁸) Seifensiederzg. 36, 413; diese Z. 22, 1900 (1909).

²³⁹) Chem. Revue 16, 165 (1909).

²⁴⁰) Seifensiederzg. 36, 1279 (1909).

²⁴¹) Chem.-Ztg. 33, 1247 (1909).

²⁴²) Seifensiederzg. 36, 5; diese Z. 22, 368, 596 (1909).

²⁴³) Collegium 1909, 252; diese Z. 22, 1485 (1909).

²⁴⁴) Chem. Zentralbl. 1909, I, 1204; diese Z. 22, 944 (1909).

Über Richters Methode, das Uraniummetall aus der Pechblende zu erhalten.

So lautete das Thema einer Vorlesung des Jenenser Professors Dr. Fr. Chr. Fuchs in der Kurfürstl. Mainzl. Akademie nützlicher Wissenschaften, welche im Dezember 1792 stattfand. In welch primitiver Weise damals, vor mehr als hundert Jahren, von den Chemikern Experimente angestellt wurden, dürfte sicher interessieren, zumal es sich um die Pechblende handelt, die durch die Radiumgewinnung im Vordergrunde des Interesses steht und andererseits, um Versuche, die überhaupt nicht weiter bekannt geworden sind.

Das betreffende Manuskript hat folgenden Wortlaut:

,,§ 1.

Man hat von jeher die Pechblende denen übrigen Blendenarten zugeteilt, bis der geschickte Herr Professor Klaproth zeigte, daß sie ein eignes Halbmetall enthalte, welchem er den Namen Uranius gab, und nun nannte er sie Uraniterz, welches nach ihm $5/16$ Bley, $21/12$ bis $27/24$ Schwefel, $31/4$ Kieselerde und das übrige Uranitkalk enthält.

,,§ 2.

Herr Richter machte neuerlich ein Verfahren bekannt, auf eine leichte Art das Uranium aus seinem Erz zu scheiden. Er läßt hierzu die Pechblende (Uraniterz) entweder in koncentrirter Vitriolsäure oder Salpetersäure auf, gießt in diese Auflösung so lange eine Auflösung von Alkali, bis der entstehende Niederschlag nicht wieder verschwindet, dann schlägt man alles mit einer Auflösung des sogenannten Tartarus tartarisatus¹) nieder, bis die Mischung sich nicht mehr trübt. Wenn sich aller Niederschlag zu Boden gesetzt hat, süßt man den Bodensatz so oft mit wenigem Wasser aus, bis letzteres mit phlogistisirtem Alkali²) vermischt, keinen ins Blaue fallenden Niederschlag gibt. Man trocknet den citrongelben Bodensatz und sucht durch Abdampfen der Salzlauge noch ähnlichen Bodensatz zu erhalten. Aller Bodensatz wird itzt gut ausgeglüht, mit eben so viel getrocknetem Rindsblut vermischt in einen Schmelzriegel gethan, der Raum des Tiegels mit Kohlenpulver ausgefüllt und eine Stunde in starkem Feuer gehalten, wo man nach Richter ein Metall erhält, welches an Farbe dem Koboltkönig³) gleich kommt, das spröde und mit einer braunen Schlacke bedeckt ist, welche die Feuchtigkeit der Luft anzieht.

,,§ 3.

Da ich eine ziemliche Menge Pechblende erhielt, so machte ich vorzüglich über die Richtersche Reduktion des Uraniumkalchs⁴) einige Versuche, welche ich einer löslichen Akademie zur Probe hiermit darlege.

Erster Versuch. Ich übergoß 3 Unzen 1 Loth Pechblende mit 3 Unzen Salpetersäure, deren spezifische Schwere sich zum destillierten Wasser wie

¹) Neutrales weinsaures Kalium.

²) Ferrocyanikalium.

³) Metallisches Kobalt.

⁴) Uranoxyd.