CHEMISCHE REVUE

ÜBER DIE FETT- UND HARZ-INDUSTRIE

Wissenschaftliches Centralorgan

für die Industrien der Fette, Oele und Mineralöle, der Seifen-, Wachs-, Kerzen- und Lackfabrikation, sowie der ätherischen Oele und Harze.

Begründet von Dr. J. Klimont.

Herausgegeben von

Dr. Rob. Henriques, Berlin S.W., Kommandantenstr. 18.

Verlag und Expedition: **EDUARD BALDAMUS (Baldamus & Mahraun) in Leipzig.**

Erscheint monatlich einmal. Preis halbjährlich M. 6.—. Einzelne Hefte M. 1.50. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post, sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen.

Inserate: Die dreimal gespaltene Petitzeile kostet 20 Pfg., bei Wiederholungen entsprechender Rabatt.

Berechnung für $\frac{1}{11}$, $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{9}$ Seite nach Specialtarif.

Inserate auf den Umschlagseiten um die Hälfte theurer. Beilagen nach Uebereinkunft.

Nachdruck der Originalartikel nur mit Genehmigung der Redaktion und mit Quellenangabe gestattet.

V. Jahrgang.

Leipzig, 1. September 1898.

Heft 9.

Inhalt: Ueber die flüchtigen und die unlöslichen Fettsäuren der Butter von Dr. Rob. Henriques. — Ueber Gummi, Copale und andere Harze Afrikas von Dr. E. Gilg (Schluss). — **Technologie.** Die galizische Rohölproduction. — Die Naphtaländer zwischen Baku und Petrowsk. — Ueber die Verdampfungswärme einiger Fractionen des Erdöls von Kleozanys. — Petroleumbohrungen in Frankreich. — Die californischen Petroleumfelder. — Farben und Farbmateriale. — **Patentauszüge.** — **Wissenschaftliches.** Ueber partielle Verseifung von Oelen und Fetten. — Zur Prüfung der Fette auf Rancidität. — Ueber das Vorkommen von Methylpentamethylen im kaukasischen Petroleumäther. — Nachweis von Diisopropyl im Petroläther aus Baku. — **Analyse.** Die Gewinnung des Cholesterins und Phytosterins aus Thier- und Pflanzenfetten. — Ueber die Untersuchung des Leberthrans. — Nachweis von Robbenöl im Leberthran. — Bestimmung von Erdnussöl in Oelgemischen. — Ueber Acetylproducte und Acetylzahlen einiger Harze. — Ueber die technische Analyse des Asphalts. — **Patentrechtliches.** — **Litteratur.** — **Patentliste.** — **Handelsnotizen.**

Ueber die flüchtigen und die unlöslichen Fettsäuren der Butter.

Von Dr. Rob. Henriques.

(Vorläufige Mittheilung.)

So zahlreich auch die Arbeiten der letzten Jahre auf dem Gebiete der Speisefette sind, so gross sind doch noch immer die Lücken unserer Kenntniss auf diesem wichtigen Felde. Begnügen sich doch leider die meisten Autoren damit, den Fussstapfen ihrer Vorgänger in möglichst genauer Weise oder doch nur unter Anbringung geringer, mehr oder weniger glücklicher Modificationen zu folgen und lediglich bekannte Methoden in umfangreichstem Maasse immer wieder anzuwenden, statt ihrerseits den Versuch zu machen, mit neuer Forschung fördernd da einzugreifen, wo unsere Erfahrungen bisher nur Stückwerk geblieben sind. Nicht zum Mindesten gilt das Gesagte für die Untersuchung der Butter und für deren Unterscheidung von den Surrogaten, die sich immer wieder in den alten Bahnen bewegt hat, und deren letztes Resultat auf ein non possumus hinaus läuft. Möglich, dass dasselbe berechtigt ist, möglich, dass es uns nie gelingen wird, kleine Zusätze von Margarine in Naturbutter auf chemischem Wege mit Sicherheit zu erkennen — denn die Ein-

führung einer obligatorischen „latenten“ Färbung ist und bleibt doch nur ein klägliches Nothbehelf —; um aber zu diesem negativen Resultat zu kommen, müssen wir doch vorher versuchen, alle irgend gangbaren Unterscheidungswege einzuschlagen, und uns so weit in die Chemie des Butterfettes vertieft haben, als dies eben zur Zeit angängig ist; das ist aber bisher noch keineswegs geschehen.

Ueberlegungen dieser Art haben zu den folgenden Versuchen geführt, die noch allerdings nicht sehr weit gediehen sind, und die ich jetzt nur veröffentlichte, um mir die ruhige Weiterarbeit in der angedeuteten Richtung noch auf einige Zeit zu sichern.

Wie viel leicht flüchtige und leicht lösliche Fettsäuren sind im Butterfett enthalten, und wie gross ist das mittlere Moleculargewicht derselben? Diese Frage ist bisher nur von sehr wenig Autoren behandelt und von diesen sehr verschiedenartig beantwortet worden. Die Reichert-Meissl'sche Zahl, die wichtigste Constante der Butterchemie, giebt

nur ein Maass für diese Fettsäuren an, entspricht aber unter der Annahme von Säuren von wechselndem mittleren Moleculargewicht bei verschiedenen Butterfetten natürlich auch ganz verschiedenen Säuremengen. Würde beispielsweise nach der Reichert-Meissl'schen Methode aus einer Butter nur Buttersäure, aus einer anderen nur Capronsäure abdestillirt, so würden derselben R.-M.'schen Zahl, sagen wir 29,0, in einem Falle 5,10 %, im anderen 6,73 % flüchtiger Fettsäuren entsprechen. Wäre es nun nicht denkbar, dass bei denjenigen unverfälschten Buttersorten, deren R.-M.'sche Zahl eine anormal niedrige ist, der Grund hierfür weniger in der Menge der flüchtigen Fettsäuren, als vielmehr in ihrem höheren mittleren Moleculargewicht zu suchen wäre? Wäre dies aber der Fall, wäre also die Menge der im R.-M.'schen Verfahren abdestillirten Säuren bei unverfälschten Buttern annähernd constant, so würde sich auf diese Weise Butter mit anormaler R.-M.'scher Zahl von Mischbutter unterscheiden lassen, bei der selbstverständlich die Menge der flüchtigen Fettsäuren eine geringere sein muss.

Die quantitative Bestimmung der im R.-M.'schen Verfahren abdestillirten Säuren ist nun eine höchst einfache. Braucht man doch nur die neutrale Seifenlösung, wie man sie beim üblichen Titiren des Destillats erhält, einzudampfen, zur Gewichtconstanz zu trocknen und zu wägen. Aus dem Gewicht der so erhaltenen Seife lässt sich alsdann, unter Zuhilfenahme der Reichert-Meissl'schen Zahl, das Gewicht der freien Säuren sowohl als auch deren mittleres Moleculargewicht berechnen. Den nach dieser einfachen Methode bestimmten Procentgehalt an Kaliseife bezeichne ich als Seifenzahl. Ist diese a, die Reichert-Meissl'sche Zahl aber b, so ergibt sich, wie ohne Weiteres einzusehen, der Procentgehalt an flüchtigen, leicht löslichen Säuren zu $a - \frac{76b}{1000}$ und das mittlere Moleculargewicht derselben zu $\frac{1000a}{2b} - 38$.

Bei einer Anzahl von reinen Butterfetten, darunter einigen unverfälschten Fetten von anormaler R.-M.'scher Zahl, die ich der Güte von Herrn Dr. K. Farnsteiner verdanke, habe ich nun nach dieser Methode die angeführten Constanten bestimmt, und hierbei allerdings einstweilen ein für die practische Analyse negatives Resultat erhalten. Es hat sich nämlich gezeigt, dass das mittlere Moleculargewicht der löslichen Fettsäuren für diese letzteren Proben im Durchschnitt fast dasselbe ist wie bei den normalen Fetten, dass dagegen die Menge dieser Säuren eine geringere ist. Eine Methode zur Erkennung von Mischbutter lässt sich auf diese Weise demgemäss wahrscheinlich nicht auffinden, doch soll das

Versuchsmaterial noch erheblich erweitert werden, bevor ein endgültiges Urtheil gefällt wird. In der am Schluss gegebenen Tabelle finden sich die erhaltenen Zahlen, die „Seifenzahlen“, sowie der Procentgehalt der leicht löslichen Säuren und deren mittleres Moleculargewicht zusammengestellt; zugleich ist die Verseifungszahl der Butterfette, die Reichert-Meissl'sche Zahl, sowie der Procentgehalt an unlöslichen Säuren (Hegner'sche Zahl) und deren mittleres Moleculargewicht bestimmt worden, und zwar wurden alle diese Zahlen mit denselben 5 gr Butterfett auf folgende Weise festgestellt:

5 gr Fett werden mit 25 cc annähernd n-Alkali in der Wärme oder Kälte verseift, alsdann 10 cc Wasser zugesetzt und mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure der Alkaliüberschuss zurücktitirt (Verseifungszahl). Nun macht man mit 3—4 Tropfen Alkali deutlich alkalisch und destillirt den Alkohol möglichst vollständig ab. Ich habe übrigens niemals constatiren können, dass geringe zurückbleibende Mengen Alkohol unter der Einwirkung so verdünnter Schwefelsäure, wie sie hier in Frage kommt, zu einer auch noch so minimalen Esterbildung Veranlassung gegeben hätten. Man setzt nun 100 cc Wasser und 40 cc verdünnte Schwefelsäure (1:5) hinzu und destillirt in bekannter Weise 110 cc ab, filtrirt und titirt 100 cc mit etwa $\frac{n}{10}$ -Kalilauge. Dieselbe wird, um kohlen-saures Salz nach Möglichkeit zu vermeiden, durch Lösen von festem Aetzalkali in 96-proc. Alkohol, Abfiltriren der ungelösten Salze und Verdünnen mit Wasser hergestellt. Man erhält so durch Multiplication der gefundenen Anzahl cc $\frac{n}{10}$ -Alkali mit 1,1 die Reichert-Meissl'sche Zahl. Die neutrale Seifenlösung wird zuerst in einer geräumigen Porzellanschale eingedampft und die auf ein geringes Volumen gebrachte Flüssigkeit schliesslich in einem kleinen gewogenen Schälchen im Trockenschrank bei 105—110° zum Trocknen und zur Gewichtconstanz gebracht. Multiplicirt man die gefundenen Milligramm Kaliseifen mit 2,2 und dividirt durch 100, so erhält man direct die Seifenzahl und daraus auf bereits erwähnte Art den Procentgehalt an freien Säuren und deren Moleculargewicht.

Die unten gegebene Zusammenstellung zeigt, dass an leicht flüchtigen und löslichen Säuren in Butter von normaler R.-M.'scher Zahl 5—6 %, von anormaler 4—5 % enthalten sind, dass deren mittleres Moleculargewicht aber in allen bisherigen Fällen zwischen 93,3 und 99,8 schwankt. Nur bei ranziger Butter ist das Moleculargewicht dieser Säuren ein bedeutend niedrigeres (87,4—88,7), was sich leicht verstehen lässt.

Von älteren Autoren sind Angaben über die

flüchtigen Säuren der Butter meines Wissens nur von Duclaux, Bell, Spalanzani, Violette, Winther-Blyth und Benedikt gemacht. Von diesen sind einzig diejenigen von Duclaux zuverlässig. Nach ihm enthält die Butter 2—2,26 % Capron- und 3,38—3,65 % Buttersäure. Es würde das insgesamt einer Menge von 5,38—5,91 % und einem mittleren Moleculargewicht von 98,5 entsprechen, Zahlen, die sich den von mir gefundenen sehr nähern. Violette will dagegen nach einer an sich schon nicht sehr Vertrauen erweckenden Methode in guten Buttersorten $8\frac{1}{2}$ — $9\frac{1}{2}$ % Butter- und Capronsäure neben fast 3 % fester flüchtiger Säuren gefunden haben, in weniger guten Sorten $7\frac{1}{2}$ —8 % jener, neben $2\frac{1}{2}$ —3 % dieser, Angaben, die schon mit der Reichert-Meissl'schen und der zu rund $87\frac{1}{2}$ bestimmten Hehner'schen Zahl der Butter sich im Widerspruch befinden. Nach Bell's Zahlen und auch nach denen von Blyth ergeben sich ebenfalls viel zu hohe Gesamtgewichte der leicht löslichen Säuren, und nach denen Spallanzani's ein zu niedriges mittleres Moleculargewicht dieser Säuren, wenigstens gegenüber dem von mir Gefundenen. Der grösste Irrthum ist aber Benedikt's untergelaufen. Derselbe berechnet aus der Hehner'schen Zahl 87,5 und dem zu 270 angenommenen mittleren Moleculargewicht der unlöslichen Säuren den Gehalt an löslichen Säuren zu 7,62 %. Aus dieser Zahl und einer mittleren Reichert-Meissl'schen Zahl von 28,78 berechnet er das mittlere Moleculargewicht der löslichen Säuren zu ca. 139 (oder, falls man einen Rechenfehler berichtigt, der sich durch alle drei Auflagen des Benedikt'schen Werks hindurchzieht, zu 132,4). Er hat hierbei nicht bedacht, dass die R.-M.'sche Zahl nicht auf alle löslichen Säuren sich bezieht, sondern nur auf jene leicht destillirbaren und leicht löslichen Antheile derselben, die in den zuerst übergehenden 110 cc Wasser sich in der Kälte zu lösen vermögen. Deren Sättigungszahl aber mit der Gesamtmenge der wasserlöslichen Säuren zu combiniren, ist natürlich unzulässig. Dass ein derartig hohes mittleres Moleculargewicht nicht richtig sein kann, ergibt auch schon eine einfache Ueberlegung. Das Moleculargewicht der Buttersäure beträgt 88, das der Capronsäure 116, der Caprinsäure 144 und der Caprylsäure 172. Wenn nun auch die Möglichkeit zugegeben werden kann, dass die beiden letzteren an sich in Wasser unlöslichen Säuren in kleiner Menge sich in einer mehrprocentigen Lösung der beiden ersteren lösen können, so kann doch nimmermehr angenommen werden, dass die so in Lösung gehaltene Menge so bedeutend sei, dass das mittlere Moleculargewicht sich demjenigen der Caprinsäure nähert.

Die Bestimmung der Mengen der leicht löslichen Säuren und des mittleren Moleculargewichts derselben hat, wie schon betont, in practischer Beziehung brauchbare Resultate mir bisher nicht zu Tage gefördert. Es bleibt zu überlegen, ob nicht durch die analogen Bestimmungen bei den unlöslichen Säuren mehr zu erreichen wäre. Der Destillationsrückstand von der Reichert-Meissl-Bestimmung wurde benutzt, um einerseits die Hehner-Zahl, andererseits die Säurezahl oder, was dasselbe sagt, das mittlere Moleculargewicht der unlöslichen Säuren zu bestimmen. Die erstere Constante wurde, wie aus der Tabelle hervorgeht, zu 86,5—89,1 bei normalen, zu 88,96—90,68 bei anormalen reinen Butterfetten gefunden. Bei der Bestimmung des mittleren Moleculargewichts dieser unlöslichen Säuren aber ergaben sich Schwierigkeiten. Dasselbe wird zu 267 bis 270 angegeben (Säurezahl 208—210). Ungefähr dieselben Zahlen fand ich, als ich die Säuren im Trockenschrank bei 105—110° zur annähernden Gewichtsconstanz trocknete. Als aber dieselben ohne Temperaturerhöhung im Vacuumexsiccator zur Constanz getrocknet wurden — die so gewonnenen Säuren gaben im Gegensatz zu den anderen fast farblose alkoholische Lösungen — erhielt ich bei allen frischen Butterfetten mittlere Moleculargewichte von 256,3—263,0; nur ranzige Butter ergiebt höhere Zahlen (267,4).

Bis zu diesem Punkte sind meine Versuche einstweilen gelangt. Es geben aber diese Zahlen manches zu denken. Nach allgemeiner Annahme enthält die Butter grössere Mengen Oelsäure. Deren Moleculargewicht ist 282, dasjenige der Stearinsäure 284, der Palmitinsäure 256. Wenn also das mittlere Moleculargewicht der unlöslichen Butterfettsäuren so niedrig ist, wenn ferner unter diesen Oelsäure in grösseren Mengen vorhanden ist, so muss den Haupttheil unter den gesättigten unlöslichen Säuren des Butterfetts eine Säure von niedrigerer Moleculargrösse als der der Palmitinsäure ausmachen. Auf die Isolirung dieser Säure muss also zunächst das Bestreben gerichtet sein. Ferner aber müssen die gesättigten und ungesättigten unlöslichen Säuren des Butterfetts getrennt werden, wozu wir bereits einige allerdings verbesserungsbedürftige Methoden besitzen. Bewährt sich alsdann die Annahme eines sehr niedrigen mittleren Moleculargewichts der gesättigten Säuren, so erscheint es nicht ganz ausgeschlossen, dass sich die Gegenwart der an Stearin- und Palmitinsäure reichen Buttersurrogate durch ein erlöchteres mittleres Moleculargewicht dieses gesättigten Theils der unlöslichen Säuren zu erkennen geben wird. Ob und in wie weit dies der Fall ist, werden, wie ich hoffe, meine weiteren Versuche ergeben.

Tabelle.

	Ver-seifungs-zahl	Reichert-Meissl'sche Zahl	Seifen-zahl	Lösliche Säuren Proc.	Mittleres Mol.-Gew. derselben	Unlösliche Säuren Proc.	Mittleres Mol.-Gew. derselben	Be-merkungen
Butterfett No. 1	226,9	29,5	8,02	5,78	98,0	87,95	268,5	erhitzt
„ „ 2	225,6	27,6	7,23	5,13	97,2	87,57	265,6	„
„ „ 3	226,8	28,2	7,54	5,40	95,7	87,87	272,1	„
„ „ 4	225,8	27,7	7,57	5,46	98,6	86,49	258,9	nicht erhitzt
„ „ 5	227,1	26,4	7,10	5,10	96,6	88,02	263,0	?
„ „ 6	229,4	30,3	8,15	5,85	96,5	88,05	260,8	nicht erhitzt
„ „ 7	231,9	29,0	7,88	5,68	97,9	87,35	259,7	„
„ „ 8	231,0	30,6	8,19	5,86	95,8	89,16	258,0	„
„ „ 9	230,7	31,1	8,21	5,96	99,7	87,61	259,7	„
„ „ 10	234,7	31,1	8,22	5,86	94,2	87,81	260,1	„
Ranziges Butterfett	231,8	29,8	7,56	5,34	88,7	85,48	267,4	„
„ „	233,7	27,1	6,80	4,74	87,4	87,80	267,4	„
Verdächtiges Butterfett No. 1	224,9	25,7	6,98	5,03	97,9			
„ „ „ 2	223,8	25,3	6,97	5,07	99,8	88,96	256,2	„
Anormales Butterfett 1 F . .	219,3	22,1	5,86	4,18	94,6	90,68	261,7	„
„ „ 2 F . .	219,7	21,5	5,64	4,01	93,3	90,17	258,7	„

Ueber Gummi, Copale und andere Harze Afrikas.

Von Dr. E. Gilg.

(Schluss.)

Wir wenden uns nun den Harzen zu, deren Entstehungsweise wir ja schon besprochen haben.

Die uns an dieser Stelle interessirenden Harze können wir in drei getrennten Gruppen behandeln. In der ersten könnten wir diejenigen zusammenfassen, welche medicinisch von Bedeutung, in der zweiten diejenigen, die in Folge ihres Gehaltes an ätherischen Oelen von Wichtigkeit sind, in der dritten endlich die Harze, welche ohne complicirtere Beimengungen sind und technisch verwerthet werden.

Von medicinisch verwerthbaren Harzen Afrikas kommt für den Welthandel nur ein einziges in Betracht, die Aloë. Die Aloë ist kein echtes Harz, sondern sie nimmt eine Mittelstellung ein zwischen Harzen und Extractstoffen und weicht besonders darin von der Mehrzahl der Harze ab, dass sie in Wasser löslich ist.

Aloë wird gewonnen aus den Blättern vieler Arten der Gattung Aloë, welche ausschliesslich in der alten Welt heimisch und mit besonders zahlreichen Arten in Afrika vertreten ist. Ausgeführt wird Aloë jetzt besonders vom Cap der guten Hoffnung. Aber auch von Socotra, den Canarischen Inseln und von Westindien, wohin eine Aloë-Art eingeführt wurde, gelangt dieselbe zum Export.

Auffallend ist, dass noch von keiner unserer Colonien, auch nicht aus Ostafrika, wo sehr zahlreiche Arten und zwar stellenweise in grosser Menge vorkommen, Nachrichten über die Gewinnung von Aloë vorliegen. Es ist auch zweifellos, dass einzelne der grösseren Arten Ostafrikas, z. B. Aloë Volkensii, Aloë liefern werden, denn wir wissen ja, dass das Vorkommen dieses Harzes nicht an eine einzige Pflanze gebunden ist, sondern dass dasselbe von verschiedenen Arten und in den verschiedensten Gegenden und Klimaten gewonnen wird.

Die medicinische Aloë wird auf sehr verschiedenartige Weise gewonnen. Die roheste Art der Gewinnung ist die, dass die Aloë-Blätter angeschnitten werden, worauf der austretende Saft gesammelt und durch Verdunstung oder Einkochen in die feste Aloë des Handels verwandelt wird. An anderen Orten werden die Aloë-Blätter ausgekocht und ausgepresst, nachdem sie vorher zerschnitten worden sind, oder aber man verwendet zum Auskochen nur den äusseren, grünlich gefärbten Theil der Blätter, während die weisse, schmierig-schleimige Markpartie weggeworfen wird. Diese letztere Methode verdient zweifellos vor allen übrigen den Vorzug, denn die mikroskopische Untersuchung der