„Die Analyse der Harze“, Verlag von Julius Springer, Berlin 1900, zusammengestellt und daselbst gezeigt, dass auch die von Rudling veröffentlichten Zahlen mit wenigen Ausnahmen nur als dankenswerthe Ergänzung bereits vorhandener gelten können. Vergleicht man die Rudling'schen Werthe mit denen in obengenanntem Werk von anderen Autoren und K. Dieterich gefundenen Zahlen, so ist fast in allen Theilen, wenn man die Grenzzahlen zusammenstellt, eine verhältnissmässig gute Uebereinstimmung zu constatiren. Vollkommen neu sind die von Rudling mitgetheilten Zahlen über die verschiedenen Akaroidharze. Betreffs Schellack sei auf eine in dieser Zeitschrift erschienene Arbeit von K. Dieterich verwiesen, welche im vergangenen Jahrgang zum Abdruck gekommen ist. Die Zahlen von Manila-Copal, von Sandarac, gewöhnlichem Harz, Terpentin, bewegen sich fast alle in bereits bekannten Grenzen. Bei Elemi fehlt leider eine Angabe, welche Sorte gemeint ist. Den von K. Dieterich angegebenen Zahlen nach scheint es sich um weiches Elemi zu handeln, welches die niedrigsten analytischen Werthe im Gegensatz zu den übrigen Sorten Elemi ergibt. Besonders hervorzuheben ist, dass die Arbeit von Rudling schon deshalb werthvoll ist, weil sie zur Analyse nicht Extracte verwenden lässt, sondern das naturelle Harz, wie es in den Handel kommt, eine Forderung, welche

in obengenannter „Analyse der Harze“ sozusagen als Leitmotiv angegeben wird. Auch ist es sehr richtig, dass die spiritusunlöslichen Theile und nicht die spirituslöslichen bestimmt werden, weil in letzterem Falle die flüchtigen Antheile bei der Bestimmung verloren gehen. Ueber den Werth der Jodzahlen möchte ich mich dahin äussern, dass bei den dunkel gefärbten Harzen der Umschlag doch ein verhältnissmässig so unsicherer ist, dass, worauf schon K. Dieterich hingewiesen hat, den Jodzahlen nur ein relativer Werth beizumessen ist. Bekanntlich sind auch früher schon Bromzahlen von den Harzen bestimmt worden.

Endlich möchte ich noch anempfehlen, bei den verschiedenen Arten der Bestimmung von jenen Abkürzungen Gebrauch zu machen, welche ohne Weiteres erkennen lassen, welches Verfahren eingeschlagen worden ist, d. h., die direct titrirte Säure-Zahl als S. Z. d., die heisse Verseifungszahl als V. Z. h. u. s. w. zu bezeichnen, wie es in der „Analyse der Harze“ von K. Dieterich, pag. 53, angegeben ist.

Wenn ich diese kleinen Bemerkungen zu der Arbeit von Rudling, welche zweifellos einen willkommenen Beitrag zur Analyse der Harze bildet, hier ausführe, so beabsichtige ich nur, zu zeigen, dass die Litteratur nicht so arm an Zahlen ist, wie es der Verfasser hinstellt und das auch seine Zahlen nicht als absolut neu gelten können.

Ueber erhitzte Fette und Oele.

Von Corps-Stabsapotheker Utz.

Soltsien hat (Ztschr. f. öff. Chemie 1899, Heft XIV., S. 306) nachgewiesen, dass Baumwollsaamenöl, welches kurze Zeit auf 200° C. erhitzt worden war, noch eine deutliche Becchi'sche Reaction giebt; ein 10 Minuten lang auf 200° C. erhitztes Cottonöl giebt kaum mehr eine Reaction, während bei einem 10 Minuten lang auf 250° erhitztem Oele nicht die geringste Reaction mehr wahrgenommen werden kann. Etwas abweichend verhält sich Baumwollsaamenöl gegenüber der Halphen'schen Reaction. Kurzes Erhitzen desselben soweit, dass es 1—2 Minuten rauchte, auf 200° C., verhindert das Eintreten der Halphen'schen Reaction nicht, ja diese Temperatur kann selbst 10 Minuten ohne grossen Nachtheil für die Reaction innegehalten werden; dagegen giebt 10 Minuten auf 250° C. erhitztes Cottonöl die Halphen'sche Reaction auch nicht mehr. (Soltsien, Ztschr. f. öff. Chemie 1899, Heft VII.) Es kann demnach ein 10 Minuten

lang auf 200° C. erhitztes Cottonöl, welches, wie erwähnt, die Becchi'sche Reaction nicht mehr oder kaum mehr giebt, durch die Halphen'sche Reaction sicher nachgewiesen werden. Dass dem Cottonöl auch durch Erhitzen im Kohlensäurestrom seine Einwirkungskraft auf chemische Reagentien entzogen werden kann, hat bereits F. Voigtländer (Ztschr. f. ang. Chem. 1898, 897) angegeben.

Sesamöl büsst seine Reactionsfähigkeit gegenüber dem Baudouin'schen und Soltsien'schen Reagens u. A. auch ein, wenn man es etwa 8 Tage lang auf dem Wasserbade stehen lässt (Bömer, Chem. Ztg. 1899, 23, 470), eine Beobachtung, welche auch ich auf Grund meiner Versuche bestätigen konnte (Chem. Ztg. 1902, 26, No. 29). Ich konnte damals u. A. bei einem Sesamöl, welches 2½ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt worden war, bereits eine erheblich geringere Baudouin'sche und Soltsien'sche

Reaction constatiren als bei dem unerhitzten Oele. Tortelli und Ruggeri (Annali del Laboratorio Chimico Centrale delle Gabelle Roma 1900, 4, 249—280) haben seiner Zeit für erhitzte Oele folgende Sätze aufgestellt:

1. Das 10 bis 20 Minuten lange Erhitzen der Oele auf 200 bis 250° C. verursacht eine geringe Sauerstoffaufnahme.
2. Die reducirende Substanz, an welcher das Baumwollsaamenöl nach den gewöhnlichen Methoden zu erkennen ist, wird grösstentheils zerstört.
3. Die färbende Substanz (Furfurol-Reaction) des Sesamöles bleibt unverändert.

Diese letzte Angabe von Tortelli und Ruggeri habe ich zunächst einer Nachprüfung unterzogen, und zwar mit folgenden Ergebnissen.

Bei 185 bis 190° C. fängt Sesamöl an zu rauchen. Nach 15 Minuten langem Erhitzen auf 200° C. war kein Unterschied in der Intensität der Soltsien'schen und Baudouin'schen Reaction gegenüber unerhitztem Oele wahrzunehmen, auch nicht nach 30 Minuten. Bei weiterem Erhitzen lässt das Rauchen allmählich nach; das Oel färbt sich jedoch immer dunkler; der Geschmack ist bis nach ca. 1 Stunde gar nicht oder kaum verändert. Nun beginnt die Soltsien'sche und Baudouin'sche Reaction abzunehmen, jedoch langsam. Nach 2½ Stunden, ja selbst nach 4 Stunden ist sie noch ziemlich kräftig, auch nach 5 Stunden noch; jetzt jedoch beginnt das Oel sich stark dunkel zu färben und einen kratzenden Geschmack anzunehmen. Beim Vermischen (Schütteln) des Oeles mit Zinnchlorürlösung bräunt sich dasselbe stark; beide Schichten trennen sich auch verhältnissmässig langsam von einander. Beim Erhitzen von Sesamöl auf 250° C. war nach 10 Minuten und auch nach 20 Minuten noch keine Minderung der Reactionsfähigkeit gegenüber dem Soltsien'schen und Baudouin'schen Reagens wahrzunehmen, dagegen gab ein 1 Stunde lang bei dieser Temperatur erhitztes Oel bereits eine bedeutend schwächere Reaction als unerhitztes Oel. Bei dieser Temperatur tritt auch der unangenehme kratzende Geschmack viel früher auf als bei 200° C.

Wie Tortelli und Ruggeri (l. c.) bereits bemerkt haben, finden derartig erhitzte Oele schon seit längerer Zeit Verwendung zu Speisezwecken. Der Nachweis derselben lässt sich naturgemäss in vielen Fällen, so z. B. wenn eine längere Zeit bei 100° C. erhitztes Sesamöl vorliegt, nur schwer oder gar nicht durch die be-

kannten Specialreactionen führen. Zu bedenken ist ferner noch, dass es sich meistens nicht um solche Oele allein, sondern um Gemische mit anderen Fetten und Oelen handeln wird. Ob hier die Bestimmung der Constanten der zu untersuchenden Oele sichere Anhaltspunkte giebt, ist für gewisse Fälle mindestens fraglich, um so mehr, als ich in der mir zur Verfügung stehenden Litteratur keine ausführlichen Angaben darüber finden konnte, ob und inwiefern die Constanten der Oele und Fette durch Erhitzen beeinflusst werden. Nur Spaeth (Zeitschr. f. Unters. der Nahrgrs.- und Genussm. 1898, 377) theilte seine Beobachtungen bei der Untersuchung von Butterschmalz- und anderen Fettproben wie folgt mit: Werden Butterschmalz, Fette überhaupt, stärker erhitzt oder gekocht, so wird die Verseifungszahl und die Refractometeranzeige eine höhere; die Reichert-Meissl'sche Zahl wird wenig oder gar nicht beeinflusst. Das Jodabsorptionsvermögen wird ein anderes. Derartig erhitzte Fette zeigen ein ähnliches Verhalten wie Fette, welche ranzig werden; in stark ranzigen Fetten wird nach dem Erhitzen derselben die Verseifungszahl wieder niedriger als in den nicht erhitzten, bleibt aber höher als in den normalen Fetten. Jodzahl und Brechungsindex werden in der bekannten Weise beeinflusst. Ein besonderer Einfluss auf die Reichert-Meissl'sche Zahl konnte beim ranzig gewordenen Butterschmalz nicht bemerkt werden.

Ich habe nun versucht, den Einfluss des Erhitzens bei verschiedenen Temperaturen auf den Brechungsindex verschiedener Fette und Oele festzustellen, und lasse das Resultat meiner Untersuchungen in nachstehender Uebersicht folgen; ausser dem Werte n_D habe ich jedesmal auch die entsprechenden Scalentheile des Zeiss'schen Butter-Refractometers beigefügt. Von der Angabe der Dispersion habe ich Abstand genommen, da dieselbe zum Theil gar nicht, zum Theil nur ganz unwesentlich durch das Erhitzen beeinflusst wird.

Wie man aus nachstehender Uebersicht ersieht, wird die Refraction der verschiedenen Fette und Oele durch Erhitzen derselben beeinflusst, und zwar nimmt dieselbe sowohl mit der Steigerung der Temperatur, wie mit der Dauer der Erhitzung zu. Allerdings scheint dieser Einfluss auf den Brechungsindex nicht bei allen Fetten und Oelen bei derselben Temperatur und in derselben Zeit in dem gleichen Grade zu erfolgen, sondern ein Theil scheint in höherem Maasse dadurch beeinflusst zu werden als der andere. Weitere Mittheilungen hierüber behalte ich mir vor.

	Unerhitzte Oele und Fette		Erhitzt 1 Stunde im Wassertrockenschrank		Erhitzt 3 Stunden im Wassertrockenschrank		Erhitzt 10 Stunden im Wassertrockenschrank		Erhitzt 2 Stunden bei 145° C.	
	n _D	Scalentheile d. Zeiss'schen Butter-Refr.	n _D	Scalentheile	n _D	Scalentheile	n _D	Scalentheile	n _D	Scalentheile
a. Refraction bei 20° C.										
Baumwollsaamenöl	1,4780	79,4	1,4780	79,4	1,4799	82,7	1,4813	85,2	1,4825	87,3
Leberthran (Dorsch) .	1,4778	79,1	1,4776	78,7	1,4804	83,6	1,4805	83,8	1,4823	86,9
Olivensöl	1,4688	64,5	1,4689	64,7	1,4696	65,7	1,4696	65,7	1,4698	66,1
Sesamöl	1,4730	71,1	1,4730	71,1	1,4731	71,3	1,4732	71,4	1,4738	72,4
b. Refraction bei 40° C.										
Butterschmalz, frisch .	1,4536	41,7	1,4535	41,5	1,4538	42,0	1,4539	42,1	1,4548	43,4
» alt	1,4533	41,3	1,4534	41,4	1,4540	42,3	1,4549	43,6	1,4554	44,3
Cacabutter	1,4537	41,8	1,4535	41,5	1,4570	46,6	1,4574	47,2	1,4583	48,5
Cocosöl	1,4497	36,3	1,4498	36,4	1,4493	35,7	1,4500	36,7	1,4505	37,4
Schweineschmalz	1,4606	51,9	1,4606	51,9	1,4605	51,7	1,4617	53,6	1,4625	54,8
Talg (Rinds-)	1,4551	43,9	1,4550	43,7	1,4570	46,6	1,4580	48,0	1,4586	48,9
» (Hammel-)	1,4550	43,7	1,4550	43,7	1,4568	46,3	1,4582	48,3	1,4588	49,2

Ueber Tetrachlorkohlenstoff.

Schon vor mehr als einem Jahrzehnt wurde von deutschen chemischen Fabriken, die erstmals den Tetrachlorkohlenstoff fabrikmässig darstellten und in den Handel brachten, auf die hervorragenden Eigenschaften dieses Produktes als Löse-, beziehungsweise Entfettungs- und Extraktionsmittel für Fette, Oele, Harze, Wachs, Guttapercha, Kautschuk u. s. w. hingewiesen. Der anfänglich verhältnissmässig hohe Preis gegenüber den bis dahin bekannten sonstigen Lösungsmitteln, welcher bei den hergestellten kleinen Quantitäten aber vollständig entsprechend war, liess eine industrielle Verwendung des Produktes in grossem Maassstabe nicht zu. Der Stoff blieb eben nur ein Laboratoriums-Produkt und trotz der günstigen Resultate, die damit erzielt werden konnten, scheiterte die Einführung in die verschiedenen Industrien. Erst der neuesten Zeit blieb es vorbehalten, diesem Stoffe ein grösseres Absatzgebiet zu erschliessen.

Hervorzuheben ist hier zunächst die Extraction von Wolle, Baumwolle, Jute (Putzlappen, Putzwolle), der Felle, Knochen und einer ganzen Reihe von pflanzlichen und thierischen Produkten behufs Gewinnung, beziehungsweise Entfernung der in denselben enthaltenen Fette und Oele, für welche Zwecke man bisher fast ausschliesslich Petroleum-Benzin, Petroleum-

Aether, Steinkohlen-Benzol oder Schwefelkohlenstoff verwandte, wenn man nicht, wie bei der alten Methode der Wollwäscherei, auf die Gewinnung des werthvollen Wollfettes ganz verzichtete. Ferner kommt in Betracht die Reinigung von Paraffin, Stearin, Talg, Vaseline, Wachs u. s. w.

Fragt man sich nun, welche Eigenschaften den Tetrachlorkohlenstoff bei den genannten Prozessen bevorzugen lassen, so ist vorerst auf die eminente Feuers- und Explosionsgefahr hinzuweisen, welche mit der Verwendung von Schwefelkohlenstoff, Steinkohlen-Benzol, Petroleum-Benzin oder anderen für diesen Zweck angewandten Kohlenwasserstoffen, wie Gasolin, Keroselen, Ligroin, Naphta, Rhigolen etc., verknüpft ist.

Da nun aber der Tetrachlorkohlenstoff weder entzündbar noch explosiv ist, so ist auch jede derartige Gefahr von vornherein vollständig ausgeschlossen, und bei der Errichtung oder dem Betriebe einer mit Tetrachlorkohlenstoff arbeitenden Extraktionsanlage dürften alle die Schwierigkeiten, welche bei der Concessionirung und seitens der Feuerversicherungsgesellschaften heute vielfach gemacht zu werden pflegen, in Wegfall kommen. Eine solche Anlage ist weder belästigend noch gefährlich für die Nachbar-