Kaviarbereitung verwendet, so ist diesen Produkten eine Deklaration beizufügen, durch welche die Fischart, von welcher der verarbeitete Rogen stammt, kenntlich gemacht wird.

C. Mai.

Butter, Speisefette und Öle.

A. A. Shukoff und **P. J. Schestakoff**: Über die Konstitution der Oxystearinsäuren. (Journ. prakt. Chem. 1903, [NF] **67**, 414—419; Chem. Centralbl. 1903, I, 825 und 1404.) — Die Verff. geben eine Übersicht der Arbeiten, welche über die Konstitution der Oxystearinsäuren und ihres Ausgangsmateriales, der Ölsäure und Isoölsäure, handeln. Während die Struktur der letzteren als endgültig aufgeklärt angesehen werden kann, ist diejenige der ersteren noch nicht mit Sicherheit entschieden. Von den Verff. wurden Untersuchungen angestellt: 1. Über die sogenannte β -Oxystearinsäure vom Schmelzpunkt $83-85^{\circ}$, welche aus Sulfo- oder Jodderivaten der Ölsäure gewonnen wird. 2. Über die sogenannte α -Oxystearinsäure vom Schmelzpunkt $84-85^{\circ}$, welche aus Isoölsäure zu erhalten ist. — 3. Über das γ -Stearolaktone vom Schmelzpunkt $51-52^{\circ}$, welches durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Zinnchlorür auf Ölsäure darstellbar ist. — 1,10-Oxystearinsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CHOH} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH}$, früher β -Oxystearinsäure genannt, wird am besten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Ölsäure gewonnen. Zum Konstitutionsnachweis löst man die Säure in Eisessig und oxydiert mit Chromsäure. Es ergeben sich dabei neben unverändertem Ausgangsmaterial Sebacinsäure, Azelainsäure, Ketostearinsäure, welche mit der von Baruch aus Stearolsäure erhaltenen identisch ist, Spuren von Korksäure und flüssige einbasische Säuren in geringer Menge. Um die Ketostearinsäure mit der Verbindung von Baruch zu identifizieren, wurde sie nach dessen Methode gespalten. Zunächst erhält man mit Hydroxylamin die beiden Ketoximsäuren, welche bei 100° mit Schwefelsäure die Beckmann'sche Umlagerung erleiden. Die erhaltenen Produkte spaltet man mit Salzsäure und erhält hieraus die vier Spaltungsprodukte: Oktylamin, Pelargonsäure, Sebacinsäure und 9-Aminononansäure. Die Produkte, welche man bei der Oxydation der Oxystearinsäure erhält, und die sichergestellte Konstitution der Ketostearinsäure weisen mit Gewißheit auf die oben aufgestellte Strukturformel für die Oxystearinsäure aus Ölsäure und Schwefelsäure. — 1,11-Oxystearinsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH}$ (früher α -Oxystearinsäure). Zu ihrer Darstellung wird Ölsäure nach dem Verf. von Saytzeff in Isoölsäure übergeführt, und diese mit Schwefelsäure behandelt. Zum Konstitutionsnachweis dient die Oxydation mittels Chromsäure in Eisessig. Es resultieren hierbei Sebacinsäure, Nonomethylen-dikarbonsäure, Ketostearinsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$. Die letztere ist eine weiße krystallinische Substanz vom Schmelzpunkt 65° , löslich in Alkohol, Äther, Eisessig. $\text{Ca}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_3)_2$ wurde aus dem Natriumsalz der Säure und Chlorkalcium dargestellt. Dieselbe Ketostearinsäure wird auch erhalten, wenn man Isoölsäure in die betreffende Dibromstearinsäure überführt, diese mit alkoholischem Kali und die hierbei entstehende Isostearolsäure mit konz. Schwefelsäure behandelt. Wird die Ketosäure analog derjenigen aus 1,10-Oxystearinsäure der Reihe nach mit Hydroxylamin, konz. Schwefelsäure und konz. Salzsäure, wie oben angedeutet, behandelt, so entstehen entsprechende Spaltungsprodukte, die jedoch nicht zu trennen waren. Aus diesen Daten und einigen Überlegungen ziehen die Verff. den Schluß, daß die Oxysäure und Ketosäure die obige Struktur haben mußten und der Isoölsäure die Formel $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ zukomme. — γ -Oxystearinsäure existiert nur als Laktone $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$.

Dieses wurde durch Erhitzen von Ölsäure mit wasserfreiem Zinkchlorid dargestellt. Zur Aufklärung der Konstitution, für welche die

Fähigkeit der Laktombildung allein nicht ausschlaggebend ist, wurde mit Chromsäure in Eisessig oxydiert. Die Reaktionsprodukte bestehen aus γ -Ketostearinsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, flüssigen einbasischen Säuren und geringen Mengen von zweibasischen Säuren, von denen in reinem Zustand nur die Bernsteinsäure isoliert werden konnte. Die γ -Ketostearinsäure bildet glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 97° ; unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol und Äther, Eisessig. Mit Hydroxylamin gibt sie das Oxim der γ -Ketostearinsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{N}$, ein fein krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 85° , unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol und Äther. Der Beckmann'schen Umlagerung durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure unterworfen, geht das Oxim in das Tetradeceylamid der Bernsteinsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 123° , löslich in Alkohol, Äther, Eisessig unlöslich in Wasser, über. Ein zweites Isomeres bildet sich nicht, wie auch die Produkte der Zersetzung mit Salzsäure dartun. Dieselben bestehen aus Bernsteinsäure und Tetradeceylamin $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{NH}_2$, einer zuerst von Kraft dargestellten Verbindung vom Schmelzpunkt 37° . Diese Versuche bestätigen die obige Konstitutionsformel der γ -Oxystearinsäure. Die betreffenden Oxsäuren wurden vorsichtig oxydiert, wobei sich der größte Teil in Ketosäuren verwandelte. Der Rest bestand aus einem Gemisch von ein- und zweibasischen Säuren. Die Untersuchungen ergaben 1. Oxsäure, erhalten aus Sulfo-, bezw. Jodölsäure, β -Oxystearinsäure nach Saytzeff, α -Oxystearinsäure nach Geitel zeigte die Konstitution einer 1,10-Oxystearinsäure. 2. Oxystearinsäure, erhalten aus Sulfo- bezw. Jodosölsäure nach Saytzeff, zeigte die Konstitution einer 1,11-Oxystearinsäure. 3. Das Stearolaktone zeigte die Konstitution eines 1,4-Laktone. Diese Resultate stimmen sehr gut mit der zentralen Stellung der Doppelbindung in der Ölsäure; auch der Ort der Doppelbindung in der Isoölsäure wäre demnach in der 10, 11-Stellung anzunehmen, da die betreffende Oxsäure die Hydroxylgruppe am 11. Kohlenstoffatom trägt. Diese Auffassung würde auch die Verschiedenheit der Saytzeff'schen β -Oxystearinsäure von der β -Säure von Hell und Sadomsky erklären, sowie auch die Abwesenheit von Oxlaktone bei den bisher bekannten Dioxystearinsäuren. 1,10-Oxystearinsäure, Schmelzpunkt $83,5^\circ$ nach Saytzeff hergestellt, lieferte bei vorsichtiger Oxydation in essigsaurer Lösung mit Chromsäure neben anderen Produkten eine Ketosäure vom Schmelzpunkt 72° , die sich trotz ihres um 4° niedrigeren Schmelzpunktes in ihren Reaktionen als die Ketostearinsäure von Baruch erwies. Neben dieser Ketosäure wurden noch Sebacin- und Azelainsäure neben kleinen Spuren von Korksäure isoliert. — 1,11-Oxystearinsäure. Die zur Darstellung dieser Säure notwendige Isoölsäure wurde nach Saytzeff durch Destillation der 1,10-Oxystearinsäure hergestellt. Die Trennung der erhaltenen Isoölsäure und Ölsäure gelingt am besten durch Krystallisation aus Petroläther. Die aus der Sulfoisoölsäure gewonnene Oxsäure vom Schmelzpunkt 84° ergab in essigsaurer Lösung mit Chromsäure Sebacinsäure und eine Nonamethylendikarbonsäure (Schmelzpunkt 124°) und eine Ketostearinsäure. Letztere wurde auch durch Bromierung der Isoölsäure, Abspalten von Brom zur Isostearinsäure und Behandlung dieser Säure mit Schwefelsäure erhalten. Die Konstitution der Ketosäure als 1,11-Säure folgt aus der Isoölsäure, die gemäß ihrer Bildung bei der Destillation der 1,10-Oxystearinsäure die Doppelbindung nur in der 9,10- oder 10,11-Stellung enthalten kann. Die aus ihr dargestellten Oxy- oder Ketosäuren, die von der 1,10-Säure verschieden sind, können nur 1,9 oder 1,11-Säuren sein; eine 1,9 Ketostearinsäure ist aber von Behrend beschrieben worden. Auch die übrigen Spaltungsprodukte, Sebacin- und Nonamethylendikarbonsäure, stehen mit dieser Auffassung im Einklang. — 1,4 Stearolaktone. Bei dem Erhitzen von Ölsäure mit Chlorzink nach von Schmidt erhielten Verff. als Höchstausbeute entgegen Benedikt nur 8–9% reinen Laktone. Bei der Oxydation in essigsaurer Lösung mit Chromsäure entstand neben Bernsteinsäure fast ausschließlich eine Ketostearinsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$. Dieselbe, liefert entgegen der 1,10-

und 1,9 Ketostearinsäure, nur ein Oxim $C_{19}H_{35}O_3N$, Schmelzpunkt 85° , das bei einstündigem Erhitzen auf 70° mit 5 Tln. Schwefelsäure nur ein Produkt, das Tetradecylamid der Bernsteinsäure $C_{18}H_{35}O_3N$, aus Alkohol lange Nadeln, Schmelzpunkt 123° ergab. Mit rauchender Salzsäure gibt dieses Amid beim Erhitzen Bernsteinsäure und das Chlorhydrat des entsprechenden Amins $C_{14}H_{32}NCl$. Das freie Amin $C_{14}H_{31}N$ schmilzt unter den von Kraft angegebenen Vorsichtsmaßregeln bei 37° . Diese Spaltungsprodukte ergeben die Konstitution der Ketosäure als einer 1,4 Ketostearinsäure, also auch der ursprünglichen Oxysäure bezw. ihres Laktons. *A. Hasterlik.*

Hans Kreis und August Hafner: Über natürlich vorkommendes und synthetisches Palmitodistearin. (Ber. Deutsch. chem. Ges. 1903, **36**, 1123—1128.) — In einer vorläufigen Mitteilung (*Z.* 1902, **5**, 1122) haben Verff. über Fettsäureglyceride berichtet, die durch häufiges Umkrystallisieren von Schweinefett, Rindsfett und Hammelfett aus Äther gewonnen worden waren und die merkwürdige Eigenschaft des doppelten Schmelzens besaßen. Verff. gaben damals mit Vorbehalt an, daß die erhaltenen Körper gemischte Glyceride seien, gegenwärtig sind sie in der Lage, mit Sicherheit behaupten zu können, daß sie aus Palmitodistearin bestehen und zwar auf Grund eines Vergleiches mit synthetisch dargestelltem Material, welches auf folgendem Weg erhalten wurde: Nach der Berthelot'schen Vorschrift wurden gleiche Gewichtsteile Stearinsäure (Schmelzp. $69,2^{\circ}$) und chemisch reines Glycerin vom spezifischen Gew. 1,26 unter vermindertem Druck während 8 Stunden in einem Sandbade auf 200° erhitzt. Das erhaltene Produkt war nicht das erwartete Monostearin, sondern Distearin vom Schmelzpunkt $74,2^{\circ}$. 8 g dieses Körpers wurden mit 3,6 Palmitinsäure vom Schmelzpunkt $62,5^{\circ}$ 16 Stunden lang unter vermindertem Druck auf 200° im Sandbade erhitzt. Das erhaltene Palmitodistearin krystallisiert aus Äther in zu Büscheln vereinigten Nadelchen; aus dem Schmelzfluß erstarrt, zeigt es zwei Schmelzp. 52° und $63,2^{\circ}$, im krystallinischen Zustande schmilzt es nur bei $63,2^{\circ}$. Kochen mit Amylalkohol führte keine Veränderung der Substanz mit sich, wiewohl Hansen für sein Palmitodistearin angibt, daß beim Umkrystallisieren aus siedendem Amylalkohol der Schmelzpunkt auf $66,8^{\circ}$ stieg; er erklärt diese Erscheinung damit, daß er annimmt, das Palmitodistearin habe sich bei der Siedehitze des Amylalkoholes in Tristearin und Tripalmitin umgelagert. Guth, der sich in einer Arbeit: „Über synthetisch dargestellte, einfache und gemischte Glycerinester fetter Säuren“ mit dem gleichen Gegenstande beschäftigt, weiß über die obengenannten Spaltungserscheinungen nichts zu berichten. Die Darstellung von Palmitodistearin aus tierischen Fetten gelingt nicht durch bloßes Umkrystallisieren aus Alkohol, Äther, Benzol, vielmehr muß die vorhandene Oleinmenge auf andere Weise entfernt werden. Den Weg hierzu liefert die Hübl'sche Jodadditionsmethode und ließen sich in der Tat die Chlorjodprodukte durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Äther entfernen. Das aus Rindsfett und Hammelfett erhaltene Palmitodistearin stimmt in seinen Eigenschaften mit dem synthetisch erhaltenen überein, dagegen unterschied sich aus Schweinefett erhaltenes Glycerid wesentlich. Die aus Äther und Petroläther erhaltenen Krystalle bilden große Blättchen mit schief abgeschnittenen Enden. Aus dem Schmelzfluß erstarrt schmilzt es bei $51,8^{\circ}$, dann 66° , in krystallisiertem Zustande bei $66,2^{\circ}$. Verff. glauben, das synthetisch noch nicht dargestellte β -Palmitodistearin vor sich zu haben. Jedenfalls ergaben die Untersuchungen, daß die von Hansen als Palmitodistearin bezeichnete Substanz nicht einheitlich war. *A. Hasterlik.*

Aristides Kanitz: Beiträge zur Titration von hochmolekularen Fettsäuren. (Ber. Deutsch. chem. Ges. 1903, **36**, 400—404.) — Über die Titrierbarkeit der in Wasser unlöslichen Fettsäuren sind verschiedene Ansichten geäußert worden, die Verf. veranlaßten, auch seinerseits diese Frage zu studieren. Die diesbezüglichen Versuche wurden mit reinen Präparaten von Palmitin-, Stearin- und Olein-

säure angestellt. Um den Versuchsfehler möglichst klein zu machen, sind davon Mengen abgewogen worden, die zur Neutralisation etwa 30 ccm $\frac{1}{10}$ N-Natronlauge bedurften. Die Fettsäuren wurden in 5 ccm absolutem Alkohol, wenn nötig durch Erwärmen gelöst. Als Indikator wurde ein Tropfen einer alkoholischen Lösung von Phenolphthalein (1:30) zugegeben. Bei der Titration tritt bereits, ehe die theoretische Menge Alkali verbraucht ist, ein rosa Schein auf, der sofort verschwindet, wenn man neuen Alkohol zusetzt. Durch Versuche von Kahlenberg und Schreiner weiß man, daß die Seifen in wässrigen Lösungen hydrolytisch gespalten sind. Die vom Verfasser angestellten Versuche zeigen, daß die Hydrolyse erst durch recht bedeutende Alkoholzusätze völlig aufgehoben wird. Denn die Erscheinung, daß bei der Titration der Säuren in schwächeren als 4% ige alkoholischen Lösungen Phenolphthalein schon Hydroxylionen anzeigt, ehe noch die ganze Säure neutralisiert worden ist, ist darauf zurückzuführen, daß die durch die Neutralisation von Fettsäure und Natronlauge entstandene Seife hydrolytisch gespalten wird. Die hydrolytische Spaltung wird am meisten durch Amylalkohol beeinflusst, indem schon die kleine Menge, welche in einer 15% igen wässrig alkoholischen Lösung löslich ist genügt um die Hydrolyse völlig aufzuheben.

A. Hasterlik.

J. Lewkowitsch: Zur Theorie des Verseifungsprozesses. (Ber. Deutsch. chem. Ges. 1903, **36**, 175—176.) — Verf. widerlegt die von Balbino vorgebrachten Gründe gegen die Theorie der stufenweisen Verseifung. Balbino fand bei einem mit 3,3515 g Tribenzoin angestellten Versuch 0,4 g Glycerin, ein Befund, der dagegen spricht, daß die Verseifung stufenweise erfolgt, da er annimmt, daß, wenn man den Verseifungsprozeß vor seiner Beendigung unterbricht, sich der neuen Theorie entsprechend kein Glycerin vorfinden dürfte. Verf. ist hingegen der Ansicht, daß im Falle einer stufenweisen Verseifung die miteinander konkurrierenden Phasen nebeneinander verlaufen; es ist also direkt eine Forderung der neuen Anschauung, daß bei vorzeitiger Unterbrechung des Versuches sich freigewordenes Glycerin neben unverseiftem Fett vorfinden muß.

A. Hasterlik.

F. Pastrovich und F. Ulzer: Über den Einfluß der Gegenwart verschiedener Eiweißkörper auf Fette. (Ber. Deutsch. chem. Ges. 1903, **36**, 209—211.) — Vor einigen Jahren hat Dieterich die bedeutende Spaltbarkeit des nicht ausgeschmolzenen Schweinefettes und Rindertalg bei Temperaturen von 30—35° nachgewiesen, jedoch konnte er nicht die Annahme bestätigen, daß die Säurebildung in den frischen Rohfetten vor dem Ausschmelzen auf die Einwirkung vorhandener, besonderer Fermente zurückzuführen sei. Duclaux kommt in seinen Principes de laiterie (vgl. Milch-Ztg. 1893, **27**, 757 u. 774) zu dem Schluß, daß zwischen den Umsetzungen des Butterfettes und denen des Kaseins gegenseitige Beziehungen und Einwirkungen bestehen. Durch die Bakterien wird nach seiner Meinung Ammoniak aus dem Kasein gebildet, durch welches die Käsemasse alkalische Reaktion erhält, darauf folgt die Verseifung. Duclaux führt weiter aus, daß die Veränderungen des Milchfettes im reifenden Käse sich vornehmlich auf die Glyceride der flüchtigen Fettsäuren erstrecken. Diese Angabe könnte vielleicht darauf hindeuten, daß, nachdem gerade Glyceride flüchtiger Fettsäuren fermentativ schwieriger gespalten werden, wenigstens in diesem speziellen Falle die Veränderungen des Fettes durch die Eiweißkörper beeinflusst werden. Die Verff. konnten bei ihren vorliegenden Versuchen die von Duclaux angegebene Ammoniakbildung nicht bestätigen. Die Verfasser verwandten bei ihren Versuchen Oleomargarine, die bei möglichst niedriger Temperatur eingeschmolzen wurde und nunmehr einen Zusatz verschiedener reiner Eiweißkörper (Globulin, Serumalbumin, Albumose, Alkalialbumin, Acidalbumin und Kasein) in wechselnden Prozentsätzen erhielt. Bei den Versuchen, die bei Gegenwart von Wasser ausgeführt wurden, wurde auch dieses in verschiedenen Mengen hinzu-

gegeben. Darauf wurde das Ganze bis zum Erstarren durchgerührt, so daß die Mischungen möglichst homogen waren. Jede Probe wurde doppelt ausgeführt, sowohl im Dunkelen, als auch im zerstreuten Tageslicht. Aus den Ergebnissen ist in erster Linie die Wirkung der Gegenwart von 0,5% Kasein auf das mit 1% Wasser versetzte Fett hervorzuheben, das einen recht merklichen, befördernden Einfluß auf die Fettspaltung ausübt. So stieg die Säurezahl a) im Dunklen von 0,888 nach 1 Woche auf 1,259, nach 4 Wochen auf 3,265, nach 10 Wochen auf 7,796 und nach 14 Wochen auf 10,270; b) im zerstreuten Tageslicht auf 1,089, 2,983, 5,339 und 8,448. Die Reichert-Meißl'sche Zahl betrug nach 14 Wochen 0,38 bzw. 0,91, während die des Oleomargarins 0,10 betrug. Außerdem scheint Serumalbumin bei Gegenwart von Feuchtigkeit neue spaltungsbefördernde Wirkung auszuüben; dagegen trat ohne die Gegenwart von Wasser in keinem der angestellten Versuche eine augenfällige Spaltung ein. Dunkelheit und Belichtung scheinen einen wesentlichen Unterschied in der Spaltung nicht herbeizuführen. Die Reichert-Meißl'schen Zahlen endlich waren stets bei den belichteten Proben gegenüber den im Dunkelen aufbewahrten merklich erhöht.

Max Müller.

A. Menozzi: Identität des Cholesterins der Milch mit dem der Galle. (Atti R. Acad. dei Lincei Roma 1903, 12, I, 126—131.) — Ein Beweis für die Identität dieser beiden Cholesterine war bisher noch nicht erbracht worden. Verf. zeigt die völlige Übereinstimmung in den optischen Eigenschaften dieser beiden Präparate. $[\alpha]_D$ war bei den wasserhaltigen Cholesterinen bei 14° etwa -34° , bei den (durch Erhitzen auf 70—80°) wasserfreien etwa -35° . In gleicher Weise identisch erwiesen sich die entsprechenden Ester: 1. Der Ameisensäureester hatte einen Schmp. von 96° und bei 14° $[\alpha]_D = -51,6^\circ$. 2. Der Essigsäureester, der aus dem Milchcholesterin durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid gewonnen wurde, bildet lange nadel-förmige monokline Prismen vom Schmelzpunkt 114° und $[\alpha]_D = -42,6^\circ$. 3. Der Benzoesäureester, der aus den beiden wasserfreien Cholesterinen durch mehrstündiges Erhitzen mit Benzonsäureanhydrid bei 160° erhalten wurde, bildet tetragonale Krystalle vom Schmelzpunkt 146° und $[\alpha]_D = -15,2^\circ$.

W. Roth.

Iwan Schirokich: Zur Frage über die Methoden zur Analyse und den Gehalt flüchtiger und nichtflüchtiger Fettsäuren in der Kuhbutter. (Milch-Ztg. 1903, 32, 171—173.) — Die Bestimmung der nichtflüchtigen Säuren nimmt Verf. so vor, daß er das Butterfett in einem Erlenmeyer-Kolben von 200 ccm Inhalt verseift und nach der Verseifung und dem Verjagen des Alkohols die Seife in 20—30 ccm destilliertem Wasser löst. Nach erfolgter Lösung wird die Seife mit 30—40 ccm Weinsteinsäurelösung (10%) zersetzt und von neuem solange erwärmt, bis die nichtflüchtigen Säuren nicht mehr auf der Oberfläche in Gestalt einer durchsichtigen Schichte schwimmen. Die Entfernung der flüchtigen Säuren geschieht dadurch, daß das ganze im Kolben befindliche Wasser durch Eindampfen direkt über dem Brenner unter häufigem Umschwenken vertrieben wird, was in 8—10 Minuten der Fall ist. Im Kolben bleiben neben einem krystallinischen Bodensatz von sauerem, weinsteinsauerem Kali eine Schicht fetter Säuren, freie Weinsteinsäure und Spuren von Wasser zurück. Letzteres wird durch Trocknen im Dampftrockenschrank entfernt und nach dem Erkalten der Rückstand mit Äther erschöpft. Die Lösung wird in einen trockenen gewogenen Kolben filtriert, abdestilliert, der Rückstand nach dem Trocknen gewogen und der Gehalt an nichtflüchtigen Säuren bestimmt. In der ganzen Menge oder in einem bestimmten Teil derselben wird die Säurezahl bestimmt. Die flüchtigen Säuren werden nach folgendem Verfahren bestimmt: Die Verseifung wird auf die gewöhnliche Weise vorgenommen, zur Zersetzung der Seife die erforderliche Menge 10%-iger Weinsteinsäurelösung hinzugefügt. Der Kolben wird mit einem Pfropfen, durch welchen zwei Röhren gehen, geschlossen; die kürzere vereinigt den Kolben mit

einem Kühler, die längere, bis nahe auf den Kolbenboden reichende dient zur Dampfleitung. Um das Destillat durchsichtig und nicht opalisierend zu machen, darf man den Dampf anfangs nur schwach einströmen lassen und ebenso den Kolben nur schwach erwärmen. Das Destillat, welches etwa 400 ccm betragen muß, wird mit $\frac{1}{4}$ N.-Baryumhydroxyd-Lösung titriert. Den Rückstand im Kolben verwendet man zur Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren. Neben diesen Werten bestimmte Verf. auch die Jodzahl des Fettes und der nichtflüchtigen Säuren. Fütterungsversuche, welche bezweckten, festzustellen, auf welche Weise die Verabreichung einer großen Menge leicht assimilierbarer Kohlenhydrate an Milchtier im Säuregehalte der Milch dieser Tiere zum Ausdruck komme, ergaben folgendes: 1. Eine Erhöhung der Verseifungszahl des Fettes; 2. eine Steigerung des Gehaltes an flüchtigen Säuren und besonders der Menge der Lauge, welche zur Verseifung der Säuren erforderlich ist, und zwar zur Verseifung der nichtflüchtigen Säuren, was seinen Grund nicht darin hat, daß die Oleinmenge zurücktritt, sondern daß der Gehalt an nichtflüchtigen Säuren mit einem geringen Molekulargewicht wächst; 3. mit der Steigerung des Gehaltes an Fettsäuren mit einem kleineren Molekulargewicht ist eine Steigerung des Gehaltes an Glycerin und eine Erhöhung des spezifischen Gewichtes des Fettes verbunden. Wenn man demnach nach obigen Methoden die flüchtigen und nichtflüchtigen Fettsäuren und die Verseifungszahl des Fettes bestimmt, so erhält man in der Tat eine Reihe von Zahlen, die einander zu kontrollieren im stande sind. Durch Bestimmung der nichtflüchtigen Säuren und der zu ihrer Verseifung notwendigen Laugenmenge ist es leichter wie bisher, den Gehalt des untersuchten Fettes an Naturbutter festzustellen.

A. Hasterlik.

A. Beythien, H. Hempel und P. Bohrisch: Butteruntersuchungen. (Bericht des chemischen Untersuchungsamtes Dresden 1902, 13—14.) — Alle Proben werden in kleinen Gläsern geschmolzen und zunächst auf Klarheit geprüft, da hierdurch in vielen Fällen brauchbare Anhaltspunkte zur Erkennung von Verfälschungen erlangt werden. Zum mindesten lassen sich grobe Zusätze von Margarine oder deren Unterschiebung an trübem Abschmelzen unschwer erkennen. Das geschmolzene und filtrierte Fett wird der Untersuchung im Refraktometer und der Sesamöl-Reaktion unterzogen. Die früher festgesetzte Refraktometer-Grenzzahl von 52,5 bei 25° kann nicht immer aufrecht erhalten werden; unter 480 unverdächtigen Butterproben waren 68 mit Refraktometerzahlen über 52,5, die also am Indikator-Thermometer eine positive Differenz zeigten. In den Monaten Januar bis Juni wurden derartig hohe Refraktionen nicht beobachtet, während die Zahl der Butterproben mit positiver Differenz im Juli 30, August 51, September 49, Oktober 40, November 11 und im Dezember 10 % aller Proben betrug. Der von Baier vorgeschlagenen Erhöhung der Refraktometer-Grenzzahl auf 54,5 für die kritische Jahreszeit, die für jede Gegend eigens zu ermitteln ist, kann einstweilen zugestimmt werden. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse wird das Refraktometer auch in Zukunft mit Erfolg zur Auslese der unverdächtigen Proben herangezogen werden können. In allen Fällen ist zur Unterstützung die Baudouin'sche Reaktion auszuführen; von 480 unverdächtigen Proben nahm keine einzige auf Zusatz von Furfurol oder von Zinnchlorür Rotfärbung an, während die sieben Proben, die diese Reaktion gaben, auch sicher Margarine enthielten, ein Beweis dafür, daß eine Rotfärbung nur bei Sesamöl oder mit sesamöhlaltiger Margarine verfälschter Butter eintritt. — Zur raschen Schätzung des Wassergehaltes wird die oben erwähnte Schmelzprobe in kleinen, nach unten schwach verjüngten Glasmessuren (bei Alt, Eberhard & Jäger erhältlich) vorgenommen, die mit einer Graduierung versehen sind und bis zum oberen Teilstrich 30 g fassen. Unter Berücksichtigung der Ausdehnungskoeffizienten von Butterfett und Wasser kann aus dem Volumen der unten abgeschiedenen wässerigen Schicht mit ziemlicher Genauigkeit auf den Wassergehalt geschlossen werden. Was die Untersuchungsergebnisse

bei den entnommenen Butterproben betrifft, so erwiesen sich von den behördlicherseits eingelieferten Butterproben nur zwei als mit Margarine verfälscht, dagegen waren fünf als reine Naturbutter an Bäckereien verkaufte Proben in größter Weise damit verfälscht. Es ist dies ein Anzeichen dafür, daß die verfälschten Lebensmittel mit zunehmender Verschärfung der Überwachung mehr und mehr aus den Geschäftsräumen verschwinden, dafür aber unter der Hand an Gewerbetreibende abgesetzt werden.

C. Mai.

K. Farnsteiner, K. Lendrich, J. Zink und P. Buttenberg: Abnorme Butter. (4. Bericht des Hygienischen Instituts Hamburg 1900—1902, 43.) — Bei den zahlreich ausgeübten Revisionen von Butterbackereien wurde am 26. Oktober 1901 aus einem Originaldrittel holsteinischer Meiereibutter eine Probe gezogen, welche folgende Befunde ergab: Aussehen, Geruch, Geschmack normal, Konsistenz sehr fest, Refraktometerzahl bei 40° 40,0, Verhalten gegen Salzsäure von 1,125 und 1,19 spez. Gewicht negativ, Reaktion mit Furfurol und Salzsäure auf Sesamöl negativ, Reichert-Meißl'sche Zahl 43,0, Verseifungszahl 239,15, Wasser 11,06 %. Leider konnte von der Butter nichts mehr erhalten werden, da sie zu Einschlagbutter verarbeitet war und auch der Großhändler die Bekanntgabe der Herkunft ablehnte. Es scheint hier eine seltene Abnormität vorzuliegen.

C. Mai.

M. Mansfeld: Kaiserbutter. (15. Bericht der Untersuchungs-Anstalt des allgem. österr. Apoth.-Vereins 1902/03, 4.) — Ein so bezeichnetes Erzeugnis war eine Mischung ungefähr gleicher Teile gerösteter Butter und Honig.

C. Mai.

K. Dieterich: Schweinefett und Talg. (Helfenberger Annalen 1902, 15, 57—63.) — Bei 17 Proben selbstausgelassenem Schweinefett lagen die Schmelzpunkte zwischen 39 und 42°, Säurezahl direkt 0,28—0,89, Jodzahl 46,97—55,49; bei 22 Proben amerikanischen Schweinefettes die Schmelzpunkte 36—42°, Säurezahl 0,86—3,64, Jodzahl 47—64,8. — Bei 19 Proben Rindstalg lagen die Schmelzpunkte zwischen 43 und 49,5, Säurezahl 0,56—1,79, Jodzahl 36,09—41,96. — 34 Proben Hammeltalg zeigten Schmelzpunkte von 46,0—51,0°, Säurezahlen von 0,52—1,96, Jodzahlen von 35,58—41,78.

C. Mai.

G. Fendler: Zur Kenntnis der Früchte von *Elaeis guineensis* und der daraus gewonnenen Öle, des Palmöles und Palmkernöles. (Ber. Deutsch. Pharm. Ges. 1903, 13, 115—128.) — Die Herstellung des Palmöles, welches zu 46—66,5 % im Fleisch der Frucht enthalten ist geschieht im Produktionsgebiet in folgender Weise: Ein großer Kessel wird fast bis zum Rande mit Früchten gefüllt, dann wird soviel Wasser zugegossen, daß die Früchte eben davon bedeckt sind. Nun wird das Ganze 1½—2 Stunden gekocht. Durch das Kochen lockert sich das faserige Fruchtfleisch und wird in einen Zustand versetzt, in welchem es sich sowohl leicht von der harten Samenschale löst, als auch das Öl weniger schwer abgibt. Er scheint der Kochprozeß vollendet, so gießt man das Wasser fort, wirft die Früchte in einen hölzernen oder metallenen Behälter und zerstampft sie mit hölzernen Keulen so lange bis das ganze Fruchtfleisch von den Samenschalen gelöst erscheint. Mit den Händen sondert man nun die ölhaltige faserige Masse von dem Samen, und preßt, ebenfalls mit den Händen, soviel Öl wie möglich heraus. Alsdann werden sowohl die Samen als auch das schon teilweise ausgepreßte Fruchtfleisch in einen Behälter mit viel kaltem Wasser geworfen und tüchtig durchgerührt. Die Samen liest man dann aus und wirft sie auf einen Haufen, um aus ihnen später Palmkerne zu gewinnen. Das Fruchtfleisch preßt man nochmals mit den Händen tüchtig aus, wobei man aber die ausgepresste Flüssigkeit in den Behälter mit kaltem Wasser zurücklaufen läßt, und wirft es dann fort. Natürlich enthält es noch eine gewisse Menge und zwar große Menge Öl, welches auf diese Weise verloren geht. Um das in dem

Behälter befindliche Öl schnell von dem Wasser zu sondern, wird die Flüssigkeit mit einem rohen Quirl, der aus einem am Ende mehrfach gespaltenen Quirl besteht, tüchtig und andauernd durchgequirlt. An der Oberfläche bildet sich ein gelber Schaum. Dieser wird abgeschöpft und in den Kochkessel geworfen. Sobald die Bildung des ölhaltigen Schaumes zu schwach wird, gießt man die gesamte, in dem Behälter befindliche Flüssigkeit fort, wobei natürlich auch wieder gewisse, wenn auch nur geringe Mengen Öl verloren gehen. Der in den Kochtopf geworfene Schaum, aus dem sich Öl und Wasser absetzen, wird noch einmal eine halbe Stunde lang gekocht. Hierbei scheidet sich das Öl von dem Wasser, es wird abgeschöpft und zu dem anfangs ausgepreßten Öl getan. Bei dieser Gewinnungsart gehen mehr als $\frac{2}{3}$ des wirklich vorhandenen Palmöles verloren. Das frische Palmöl besitzt bei mittlerer Temperatur Butterkonsistenz, ist lebhaft gefärbt und besitzt einen charakteristischen Geruch. Von den Eingeborenen wird es als Speisefett, in Europa zur Seifen- und Kerzenfabrikation verwendet. Das Palmkernöl wird fast ausschließlich in Europa gewonnen, zu welchem Zwecke die Palmkerne, d. h. die von den harten Schalen befreiten Samen, in großen Mengen eingeführt werden. Die Gewinnung erfolgt seitens der Eingeborenen durch Aufklopfen der Samen mit Steinen oder Hämmern, da es an Maschinen fehlt. Ein großer Teil der Samen verrottet ungenutzt. Das Palmkernöl wird in Europa durch Extraktion oder Auspressen der Kerne gewonnen, welche etwa 43 bis 50 % davon enthalten; es ist je nach der Gewinnungsweise weiß oder gelblich, von fester Konsistenz und ähnelt dem Kokosfett. Die Untersuchung der am Gewinnungs-ort mit De, De-de bakui, Sede und Afade bezeichneten Sorten gab folgende Zahlenwerte:

Bezeichnung		Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Freie Säure (Ölsäure)	Reichert-Meißl'sche Zahl	Jodzahl
Palmöl	{ De	42 ^o	38 ^o	205,52	54,06 ^o / _o	0,857	53,38
	{ De-de bakui . .	43 ^o	39 ^o	203,78	55,07 „	0,742	53,18
	{ Sede	41 ^o	37 ^o	201,9	55,38 „	1,87	57,44
	{ Afa	35 ^o	31 ^o	200,8	57,18 „	0,90	55,68
Palmkernöl	{ De	300 ^o	23 ^o	248,77	18,2 „	5,85	14,9
	{ De-de bakui . .	285 ^o	24 ^o	249,4	13,2 „	6,34	16,8
	{ Sede	290 ^o	23 ^o	250,0	12,6 „	6,22	15,6
	{ Afade	280 ^o	24 ^o	246,3	11,7 „	6,82	15,4

C. E. Zay und G. Musciacco: Beitrag zu den Untersuchungen über den chinesischen Pflanzentalg. (Staz. sperim. agrar. Ital. 1903, **36**, 169 bis 170.) — Der bei der optischen Prüfung inaktive, danach von Stillingiaöl freie Pflanzentalg zeigte bei der Untersuchung folgende Konstanten:

Spez. Gew. bei 15 ^o	0,9816	Wollny'sche Zahl (für 5 g) . . .	0,69
„ „ „ 100 ^o (Wasser = 1) . . .	0,8600	Hübl'sche Jodzahl	19,0
Absoluter Wärmegrad	30 ^o	Absolute Jodzahl	97,04
Spez. Reaktionstemperatur	83 ^o	Acetylzahl	43,5
Refraktometergrade (Zeiß) bei 50 ^o .	38 ^o	Verseifungszahl der unlöslichen Fettsäuren	240,1
Schmelzpunkt	52,5 ^o	Gesamt-Fettsäuren	95,3 %
Erstarrungspunkt	37,7 ^o	Unlösliche Fettsäuren (Hehner) . .	93,45 „
Fettsäuren { Schmelzpunkt	55,0 ^o	Mittleres Molekulargewicht { Unlösliche Fettsäuren . .	231,4
„ { Erstarrungspunkt	53,0 ^o		Lösl. und flücht. Fettsäuren 132,8
Säurezahl (mg KOH)	22,5		
Verseifungszahl	231,0		

W. Roth.

A. Funaro: Über ein neues Verfahren zur Extraktion von Olivenöl. (Staz. spermin. agrar. Ital. 1902, **35**, 916—921.) — Das vom Verf. in Gemeinschaft mit C. Tanquerel ausgearbeitete Verfahren zur Gewinnung von Olivenöl schließt sich an das franz. Patent 219559 von A. Kueß an. Es arbeitet in der Weise, daß die vorbereiteten Oliven mit einer sehr verdünnten Soda-Lösung angefeuchtet, darauf bei 40° unter Einleiten von komprimierter Luft mit Ätzalkalien, dann unter gleichzeitigem Durchleiten eines elektrischen Stromes mit einer verdünnten Alaunlösung versetzt werden. Das Verfahren wurde bereits im großen durchgeführt. Es ergab bei Oliven mit 26,85% Fett eine Ausbeute von 25,15% an Öl und dürfte es weitere Verbreitung finden. *W. Roth.*

Utz: Über den Einfluß der Baumwollsaamenmehl- und Sesamkuchenfütterung auf die Beschaffenheit des Butterfettes. (Milch-Ztg. 1903, **32**, 196—197.) — Die Mitteilung wiederholt Bekanntes. Verf. kommt auf eine früher von ihm ausgesprochene Behauptung zurück, daß die die Baudouin'sche und Soltzien'sche Reaktion bewirkende Substanz des Sesamöles bei der Verfütterung von Sesamkuchen in das Milch- bzw. Butterfett übergehen kann, nicht muß. *A. Hasterlik.*

P. Soltzien: Ausführung der Halphen'schen Reaktion auf Baumwollsaamenöl. (Pharm. Ztg. 1903, **48**, 19.) Dieselbe ist wie folgt vorzunehmen: In ein 20 mm weites Reagensrohr, welches mit einem Luftkühlrohr verbunden wird, bringt man 5 g des zu prüfenden Öles oder geschmolzenen Fettes, 3 ccm Amylalkohol und 1 ccm Schwefelkohlenstoff, der 1% Schwefel gelöst enthält, und hängt das Reagensrohr in einen, zur Hälfte mit Wasser gefüllten, zum Sieden erhitzten Erlenmeyer-Kolben. Der Inhalt des Reagensröhrchens muß dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt sein. Nach 5 Minuten beginnt vorhandenes Baumwollsaamenöl sich zu zeigen, sofern es in erheblicheren Mengen vorhanden ist und ist sodann nach 15 Minuten die Reaktion als beendet anzusehen. Bei geringen Baumwollsaamenölmengen tritt die Reaktion später ein und ist erst in $\frac{3}{4}$ Stunden beendet. Durch weiteren Zusatz von schwefelhaltigem Schwefelkohlenstoff wird die Reaktion in keiner Weise gefördert. Die in den amtlichen Vorschriften angegebene Zeit ($\frac{1}{4}$ Stunde) ist zu kurz, falls man Wasserbäder benutzt, die keinen Lichtzutritt ermöglichen. *A. Hasterlik.*

F. Seiler und A. Verda: Über die Welmans'sche Reaktion. (Schweizer. Wochenschr. Chem. und Pharm. 1903, **41**, 63—65.) — Die Ursache der von Welmans angegebenen Reaktion ist eine noch wenig erforschte. Welmans glaubt, daß diejenigen Körper, welche im Öl mit Natriumphosphatmolybdat reagieren, Alkaloide oder Amine sind. Die beiden Verff. glauben, daß diese Ansicht von Welmans eine irrite sei, da die Reaktion, bei Lebertran angestellt, sofort verschwindet, wenn man die Mischung auf 60—70° erhitzt. Würden alkaloidartige Körper die Ursache der Reaktion sein, so dürfte ein Verschwinden der Färbung nicht eintreten, da Alkaloide durch diese Temperaturen nicht beeinflusst werden. Mehr Wahrscheinlichkeit hat hingegen die Annahme, es liegen hier Amine oder Lecithine vor, umsomehr als Amine in der Weise, wie sie die Reaktion vorschreibt, behandelt, prächtige Blaufärbungen zeigen, während diese Erscheinung bei den von Verff. geprüften Alkaloiden ausblieb. *A. Hasterlik.*

T. Klobb: Anthesterin, ein neues pflanzliches Cholesterin. (Bull. Soc. Chim. Paris, 1902, [3] **27**, 1229—1233; Chem. Centrbl. 1903, I, 237.)

G. A. Canello: Der Sonnenblumensamen als Futter. (Staz. sperim. agrar. Ital. 1902, **35**, 753—765; Chem. Centrbl. 1903, I, 93.)

J. Zellner: Über das fette Öl von *Sambucus racemosa*. (Monatshefte für Chemie 1902, **23**, 937—941; Chem. Centrbl. 1903, I, 296.)

Patente.

Anton Hehle in Berlin: Verfahren zur Herstellung von Butter aus Rahm. D.R.P. 141470 vom 21. September 1902. (Patentbl. 1903, **24**, 868.) — Man setzt dem von der Centrifuge kommenden Rahm etwa 5% Kochsalz zu und bewahrt ihn dann in geschlossenen Gefäßen auf, um auch nach längerer Zeit noch frische Butter daraus herstellen zu können.

Reeser Margarine-Fabrik G. m. b. H. und Carl Fresenius in Rees a. Rh.: Verfahren zur Verbesserung naturbutterähnlicher Speisefette. D.R.P. 142397 vom 12. August 1902. (Patentbl. 1903, **24**, 1053.) — Um das Ansetzen der künstlichen Speisefette beim Braten in der Pfanne zu verhindern und ihnen das Bräunen der Naturbutter zu verleihen, werden den Fetten sehr geringe Mengen Lecithin zugesetzt. *A. Oelker.*

Kaffee, Kakao, Thee.

Lebbin und H. Cohn: Beiträge zur Kenntnis des Röstkaffees mit besonderer Berücksichtigung des Kaffeearomas. (Zeitschr. öffentl. chem. 1903, **9**, 41—48, 53—62 und 73—85.) — Da Lebbin in einer Nachschrift (Zeitschr. öffentl. Chem. 1903, **9**, 84—85) selbst empfiehlt, die von seinem früheren Mitarbeiter Cohn ermittelten Zahlen bis auf weiteres einer Beurteilung nicht zu Grunde zu legen, so glauben wir auch von einer Besprechung der umfangreichen Arbeit absehen zu können. *J. Mayrhofer.*

Otto von Czadek: Beitrag zur Beurteilung von Feigenkaffee. (Zeitschr. landw. Versuchswesen Österreich 1902, **5**, 761—763.) — Verf. untersuchte mehrere Sorten Feigenkaffee, die aus verschiedenen Feigensorten hergestellt waren, mit folgendem Ergebnis:

Feigenkaffee aus	Wasser %	In der Trockensubstanz				
		Extrakt	Zucker	Rohfaser	Asche	Sand
Ausgewählten Kranzfeigen . .	9,18	89,55	48,83	9,79	2,50	0,16
Eßkranzfeigen	7,30	88,93	49,51	8,00	2,43	0,05
„ mit tauben Flecken	10,58	84,42	36,87	12,31	3,58	0,22
Teils taube, teils normal ge- reifte Feigen	7,32 10,20	71,75 75,16	24,71 26,22	16,91 18,78	4,54 4,34	0,51 0,23
Taube Feigen	3,41	53,04	14,29	24,29	4,98	0,27
Große Strohfeigen, ungebrannt	22,77	45,57	11,51	22,84	6,49	0,61
Kleine „ „	14,67	—	7,04	26,02	—	—

Als „taube“ oder „Strohfeigen“ bezeichnet man in der Entwicklung zurückgebliebene Feigen; dieselben verleihen dem Feigenkaffee einen unangenehmen Geruch und Geschmack und machen ihn minderwertig. Zur Erkennung eines hohen Gehaltes an tauben Feigen im Feigenkaffee kann der hohe Rohfasergehalt herangezogen werden; eine Grenzzahl wäre noch festzustellen. Für die Wertbestimmung des Feigenkaffees sind Geschmack, Färbekraft und Extrakt in erster Linie maßgebend; der Extraktgehalt soll mindestens 60% betragen. Auch die tauben Feigen geben ein sehr färbekräftiges Produkt. Die Asche soll nicht mehr als 4% betragen. Von 20 untersuchten Feigenkaffeeproben des Handels der niedrigsten Preislage, waren 18 frei von fremden Beimischungen. Der Wassergehalt betrug 6,00—13,06%, in einem Falle 17,08%, im Mittel 8,7%. Die Rohfaserbestimmung wurde nach dem Weender Verfahren, die Extrakt-Bestimmung indirekt durch Wägen der ausgekochten und ausgelaugten Substanz ausgeführt. *K. Windisch.*