CHEMISCHE UMSCHAU

auf dem Gebiete der Fette, Oele, Wachse und Harze
(früher: Chemische Revue über die Fett- und Harz-Industrie).

Zentral-Organ

für die Industrien der Speise- und der technischen Fette und Oele, der Mineralöle und Schmiermittel, des Stearins und Glycerins, der Kerzen, der Seifen, der Firnisse und Lacke.

Nachdruck der Originalartikel nur mit Genehmigung der Schriftleitung u. mit vollständiger Quellenangabe gestattet.

XXIII. Jahrgang.

Stuttgart, Oktober 1916.

Heft 10.

Inhaltsverzeichnis von Heft 10.

Originalarbeiten: W. Fahrion. Fortschritte der theoretischen Fettchemie im Jahre 1915. — J. Davidsohn. Die Bestimmung des Unverseifbaren in Oelen und Fetten. — W. Normann und E. Hugel. Zur Analyse gehärteter Oele II. (Nachweis von gehärtetem Tran und Rüböl). — L. Singer. Ueber Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölindustrie im Jahre 1915 (Fortsetzung). — **Berichte:** A. Theorie. B. Analyse. — C. Technologie: Allgemeines. — Fettgewinnung, Fettwirtschaft. — Harzgewinnung. — Industrie der Speisefette. — Seifenindustrie. — Mineralöl-Industrie. — Firnis- u. Lackindustrie. — Sonstiges. **Gesetze, Verordnungen u. dergl. — Wirtschaftliche und vermischte Nachrichten.**

Fortschritte der theoretischen Fettchemie im Jahre 1915.

Von W. Fahrion.

Der gegenwärtige Krieg hat uns die hohe Bedeutung der Fette für die menschliche Ernährung und für die Technik deutlich vor Augen geführt. Angesichts dieser Bedeutung ist es einigermassen beschämend, dass wir über die Zusammensetzung der natürlichen Fette noch verhältnismässig wenig wissen, trotzdem Chevreul schon vor 100 Jahren die Grundlagen der wissenschaftlichen Fettchemie geschaffen hat. Bei uns in Deutschland war es der ungeheure Aufschwung der Teerfarbenindustrie, welcher jahrzehntelang nicht nur eine einseitige Bevorzugung der organischen Chemie gegenüber der anorganischen, sondern auch eine solche der aromatischen gegenüber der Fettchemie im Gefolge hatte. Aber auch in den andern Ländern befassten sich von den rein wissenschaftlich arbeitenden Chemikern immer nur wenige mit den Fetten. Ihre Zahl wurde naturgemäss durch den Krieg noch mehr vermindert, trotzdem ist die Fettchemie wenigstens nicht stehen geblieben und auch im abgelaufenen Jahre sind beachtenswerte Arbeiten veröffentlicht worden.

Die wichtigsten Fettsäuren: Stearin-, Palmitin- und Oelsäure hat uns schon Chevreul kennen gelehrt. Auch eine Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$, isolierte er aus dem menschlichen Fett, er erkannte sie aber schon 1820 als ein Gemisch von Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, und Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$. Trotzdem wurde seither eine Fettsäure $C_{17}H_{34}O_2$ erneut in verschiedenen pflanzlichen Oelen gefunden und neuerdings erhielten Klimont, Meisl und Mayer¹⁾ durch oft wiederholte Kristallisation des Pferdefettes aus Aceton-Chloroform ein Glycerid vom Schmelzpunkt 60°, das bei der Verseifung ausschliesslich Margarinsäure, $C_{17}H_{34}O_2$, vom Schmelzpunkt 57,5–58° lieferte.

Die Ficocerylsäure, $C_{13}H_{26}O_2$, welche nach den Angaben der Lehrbücher im Gondangwachs enthalten ist, beantragt A. J. Ultee²⁾ auf Grund einer Experimentaluntersuchung aus der Literatur zu streichen.

Die Heneicosylsäure, $C_{21}H_{42}O_2$, haben Le Sueur und Withers³⁾ aus der Erucasäure dargestellt, sie schmilzt bei 72–74°.

Nach Versuchen von J. Jegorow⁴⁾ wird die Doppelbindung der Oelsäure schon bei der Einwirkung von Aetzkali (im Vakuum

¹⁾ Monatsh. Chem. 35, 1115; diese Z. 22, 41.

²⁾ Chem. Zentralbl. 1915, II, 794.

³⁾ Chem. Zentralbl. 1915, II, 392.

⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1915, I, 934.

bei 220–230°) verschoben, es entsteht eine feste 5,6-Oelsäure, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{11} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{COOH}$, vom Schmelzp. 42–43°, daneben Palmitinsäure, $\text{C}_{16} \text{H}_{32} \text{O}_2$, und eine Oxystearinsäure, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{11} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{COOH}$, vom Schmelzp. 54–55°.

Beim Erhitzen von Ricinolsäuretri-glycerid mit Chlorzink oder Phosphorsäure im Einschmelzrohr erhielt S. Fokin⁵⁾ zwei verschiedene Linolsäuren, nämlich die 11,12-Linolsäure, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, und die 12,13-Linolsäure, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$. Dagegen entstanden bei der analogen Entwässerung der freien Ricinolsäure innere Ester.

Die Erucasäure, Schmelzp. 33–34°, die Brassidinsäure, Schmelzp. 59–60°, und die Isoerucasäure, Schmelzp. 52–53°, haben sämtlich die Formel $\text{C}_{22} \text{H}_{42} \text{O}_2$. Aus ihrem kryoskopischen Verhalten, mit Behensäure als Lösungsmittel, schliesst A. Mascarelli⁶⁾, dass der Erucasäure die cis-, den beiden anderen die trans-Form zukommt. Aber auch die Isoerucasäure hat eine normale Kette und die Doppelbindung in der 13,14-Stellung.

Auch im Gänsefett fanden Klimont und Mayer⁷⁾ Margarinsäure und zwar in Form eines gemischten Glycerides vom Schmelzpunkt 60,5°, das sie für Dipalmitomargarin oder Dimargaropalmitin halten.

Es kann heute kaum mehr einem Zweifel unterliegen, dass normale Triglyceride, in welchen alle 3 Hydroxylgruppen des Glycerins mit derselben Fettsäure verestert sind, in den natürlichen Fetten nur in geringer Menge vorkommen, dass vielmehr die letzteren in der Hauptsache aus gemischten Glyceriden bestehen. Dagegen fiel es einigermassen auf, dass unter diesen gemischten Glyceriden bis jetzt keine optisch aktiven gefunden wurden. Nach E. Abderhalden⁸⁾ ist dieser Umstand wahrscheinlich dadurch zu erklären, dass optisch aktive Glyceride sehr stark zur optischen Umkehrung und zur Inaktivierung neigen. Es gelang ihm, 3 Glyceride mit, allerdings geringer, Linksdrehung synthetisch darzustellen, nämlich je ein Lauro-, Stearo- und Oleodibutyryn.

Dass alle natürlichen Fette ausser Glycerin noch andere Alkohole, wenn auch in geringer Menge enthalten, und zwar die tierischen Cholesterin, die pflanzlichen Phytosterin, wissen wir schon seit längerer Zeit.

Während aber das Cholesterin bis jetzt nur in einer Form bekannt ist, gibt es allem Anschein nach eine ganze Anzahl pflanzlicher Phytosterine. Neuerdings fanden Heiduschka und Wallenreuter⁹⁾ im Unverseifbaren des fetten Oeles der Brechnussamen ein Phytosterin vom Schmelzp. 158° (beim normalen Phytosterin 132–134°) und der Zusammensetzung $\text{C}_{27} \text{H}_{44} \text{O} + \text{H}_2 \text{O}$ oder $\text{C}_{27} \text{H}_{46} \text{O} + \text{H}_2 \text{O}$, ferner einen Alkohol $\text{C}_{35} \text{H}_{57} \text{OH}$ oder $\text{C}_{35} \text{H}_{59} \text{OH}$, vom Schmelzp. 188°, ohne Doppelbindung in der Seitenkette, und einen dritten Alkohol $\text{C}_{32} \text{H}_{54} \text{O} + \frac{1}{2} \text{H}_2 \text{O}$, Schmelzp. 90°.

Auch Kohlenwasserstoffe wurden in minimaler Menge schon im Unverseifbaren fetter Oele nachgewiesen. Neu und von hohem Interesse ist aber der Befund von H. Mastbaum¹⁰⁾, dass das Leberöl zweier marokkanischen Fische fast ausschliesslich aus Kohlenwasserstoffen besteht.

Mit den Vorgängen bei der Oxydation des Leinöls, wie sie zum Zweck der Linoleumfabrikation vorgenommen wird, hat sich seit einigen Jahren besonders F. Fritz befasst. Er konnte neuerdings¹¹⁾ nachweisen, dass der Oxydationsprozess durch die Luftfeuchtigkeit tatsächlich gehemmt wird, sowie, dass die von Hertkorn über obigen Prozess geäusserten Ansichten nicht zutreffen. Hertkorn hatte behauptet, dass die saure Reaktion des Leinöls notwendig sei, dass bei neutralem Oel die Oxydation langsam verlaufe, dass sie durch Erdalkalien gehemmt, durch Alkalien vollkommen aufgehoben werde.

Auch die Angaben Genthès, dass die Autoxydation des Leinöls als eine Autoxykatalyse aufzufassen und dass die Sikkative im Uviollicht unwirksam seien, fand N. J. A. Taverne¹²⁾ bei einer grossen Anzahl von Versuchen mit Sojabohnenöl nicht bestätigt. Er erhielt zwar bei der graphischen Darstellung des Oxydationsprozesses auch S-förmige Kurven, welche aber nach seiner Meinung eine Antoxykatalyse nicht beweisen. Er glaubt daher, wie Ref., dass der Trockenprozess auf direkter Autoxydation beruht und die Sikkative nicht Pseudo-, sondern echte Katalysatoren sind. Auch nimmt er neben der Autoxydation Polymerisation und Kondensation an.

⁵⁾ Arch. Pharm. 253, 202; diese Z. 22, 63.

¹⁰⁾ Chem.-Ztg. 39, 889; diese Z. 23, 9. Mastbaum war seit Jahren in Lissabon tätig, er wurde von den Portugiesen schon vor ihrer Kriegserklärung sehr schlecht behandelt.

¹¹⁾ Diese Z. 22, 19, 60.

¹²⁾ Holländische Dissertation; Z. angew. Chem. 28, I, 249; diese Z. 22, 64.

⁶⁾ Chem. Zentralbl. 1915, I, 935.

⁷⁾ Chem. Zentralbl. 1915, I, 1199.

⁸⁾ Monatsh. Chem. 36, 281.

⁹⁾ Ber. 48, 1847.

Eine wertvolle Arbeit über die Polymerisation des Leinöls (beim Erhitzen unter Luftabschluss) hat R. S. Morell¹³⁾ geliefert. Seine Annahme, dass die wirksamen Bestandteile linolensäurehaltige, gemischte Glyceride seien, liegt nahe, interessant ist seine weitere Annahme, dass die Fettsäuren dieser verschiedenen Glyceride während des Prozesses austauschbar seien.

Dass auch das Festwerden des Holzöls auf Polymerisation beruht, kann heute nicht mehr zweifelhaft sein. Ware und Schumann¹⁴⁾ fanden es erneut bestätigt. Ihre Angabe, dass bei der Polymerisation auch unverseifbare Stoffe entstehen, bedarf der Nachprüfung.

Ueber den Ranzigkeitsprozess herrschen bekanntlich verschiedene Anschauungen, immerhin scheint der Luftsauerstoff unbedingt notwendig zu sein, wenigstens spricht hierfür die Angabe von Vintilescu und Popescu¹⁵⁾, dass ranzige Fette regelmässig Peroxyde enthalten, nachweisbar durch die Hämoglobin-Guajak-Reaktion.

Das Verhalten der Fette und der ungesättigten Fettsäuren bei der katalytischen Hydrierung ist neuerdings, im Hinblick auf die verschiedenen Arten der technischen Fetthärtung, von hoher patentrechtlicher Bedeutung geworden. Bekanntlich herrscht ein Streit darüber, ob neben dem metallischen Nickel das Nickeloxyd, bezw. ein bei dessen Reduktion entstehendes Suboxyd, als ein selbständiger Katalysator anzusehen ist. Für die Existenz des Nickelsuboxyds führte E. Erdmann¹⁶⁾ folgende Gründe an: Nickeloxyd verteilt sich unter dem Einfluss des Wasserstoffs im Oel mit schwarzer Farbe, metallisches Nickel tut dies nie. Nickeloxyd wirkt in Mengen, welche beim Nickel ganz unwirksam sind. Gebrauchte Nickeloxyd-Katalysatoren zeigen keine elektrische Leitfähigkeit. Wenn sie die Carbonylreaktion geben, so beweist dies nicht die Gegenwart metallischen Nickels, sondern seine Neubildung gemäss der Reaktion: $\text{Ni}_2\text{O} + \text{CO} = 2\text{Ni} + \text{CO}_2$. Im übrigen steht die Formel des Suboxyds noch nicht fest und wenn ein gebrauchter Katalysator mit Schwefelsäure mehr Wasserstoff entwickelt, als sich für das Suboxyd berechnet, so kann dies auch durch die Bildung eines Hydrürs, etwa $\text{H}-\text{Ni}-\text{O}-\text{Ni}-\text{H}$,

erklärt werden. Auch das niedrige spez. Gewicht gebrauchter Nickeloxyd-katalysatoren spricht gegen die Anwesenheit erheblicher Nickelmengen. — Dem gegenüber vertrat W. Normann¹⁷⁾ seinen Standpunkt: Keine Fetthärtung ohne freies Metall! durch folgende Argumente. Mangelnde Leitfähigkeit ist kein Beweis für die Abwesenheit von Nickelmetall, ein gebrauchter Katalysator kann 12% davon enthalten und doch nicht leiten, es sind besondere Massnahmen notwendig, um die Leitfähigkeit zur Erscheinung zu bringen. Dasselbe gilt für die Carbonylreaktion. Die schwarze Farbe beweist lediglich die feine Verteilung des Nickels, aber nicht die Gegenwart eines Nickelsuboxyds. — Auf Seiten von Erdmann stellten sich auf Grund einer Experimentaluntersuchung Siegmund und Suida¹⁸⁾, auf Seiten Normanns Bosshard und Fischli¹⁹⁾ und besonders W. Meigen²⁰⁾. Letzterer betonte auf Grund seiner Versuche, dass der hohe elektrische Widerstand und das niedrige spezifische Gewicht gebrauchter Nickeloxyd-katalysatoren durch deren organische Verunreinigungen zu erklären sind, Nickelmetall ist immer zugegen. Die Bildung eines Nickelsuboxyds oder eines Hydrürs desselben ist durchaus unbewiesen. Die von Erdmann zur Erklärung der Carbonylreaktion herangezogene Reaktion (s. o.) tritt nicht ein, vielmehr ist die beobachtete Kohlensäure auf eine andere, bekannte Reaktion: $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ zurückzuführen.

Sehr umfangreich, aber voller Widersprüche ist die Literatur über die Türkischrotöle. W. Fahrion²¹⁾ kam bei Sichtung dieser Literatur und durch eigene Versuche zu der Ansicht, dass das Wesentliche nicht die Sulfo-derivate, sondern die Polyricinolsäuren sind. Als Primärprodukt der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Ricinolsäure nimmt er eine sulfonierte Diricinolsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{32}(\text{OSO}_3\text{H})_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{32} \cdot \text{COOH}$, an, ausserdem wirkt die Schwefelsäure aber auch wasserabspaltend.

Fettpaltende Fermente finden sich, wie man wohl heute annehmen darf, wenn auch in sehr verschiedener Menge, in allen Pflanzensamen. Aber auch im Tierkörper scheinen sie sehr verbreitet zu sein, A. E.

¹³⁾ Chem. Zentralbl. 1915, I, 1187.

¹⁴⁾ J. Ind. Eng. Chem. 7, 571.

¹⁵⁾ J. Pharm. Chim. 12, 318; diese Z. 23, 37.

¹⁶⁾ Sfs-Ztg 42, 3, 75, 239, 288; Chem.-Ztg. 39, 576; J. pr. Chem. 91, 469.

¹⁷⁾ Sfs-Ztg. 42, 46, 191, 460; Chem.-Ztg. 39, 577; diese Z. 22, 15.

¹⁸⁾ J. pr. Chem. 91, 442.

¹⁹⁾ Z. angew. Chem. 28, I, 365.

²⁰⁾ J. pr. Chem. 89, 190; 92, 390.

²¹⁾ Sfsbr. 35, 365; diese Z. 22, 63.

Porter²²⁾ fand solche in Pankreas, Leber, Thymus, Lymphdrüsen, Nebennieren, Schilddrüse, Knochenmark des Ochsen und sogar in der Haut des Menschen. — K. G. Falk²³⁾ fand in der Sojabohne eine Lipase, welche von derjenigen des Rizinussamens nicht zu unterscheiden ist. Er konnte aber mit Hilfe der Sojabohne auch Fettsäure und Glycerin verestern und er dürfte darin Recht haben, dass er diese synthetisierende Wirkung nicht demselben, sondern einem besonderen, zweiten Ferment zuschreibt.

Der endgiltigen Aufklärung bedürfen auch

²²⁾ Chem. Zentralbl. 1915, I, 955.

²³⁾ J. Amer. Chem. Soc. 37, 649.

noch die Anschauungen über das Wesen der wässrigen Seifenlösungen, ihre Leitfähigkeit steht der rein kolloidalen Erklärung im Wege. Man ist davon abgekommen, diese Leitfähigkeit dem hydrolytisch abgespaltenen Alkali zuzuschreiben²⁴⁾, auch von Fettsäurejonen kann sie nicht herrühren und so nimmt man heute, besonders auf Grund der Arbeiten Mc Bains, eine neue Art von elektrizitätsführenden Aggregaten oder Micellen an, welche in konzentrierter Lösung existenzfähig sind und beim Verdünnen der Lösung in Ionen zerfallen.

²⁴⁾ Vgl. H. Pick: Neuere Forschungen über die Konstitution der Seifenlösungen, Sffbr. 85, 255.

Die Bestimmung des Unverseifbaren in Oelen und Fetten.

Von J. Davidsohn.

(Aus dem chemischen Laboratorium Dr. J. Davidsohn & G. Weber, Berlin-Schöneberg).

Für die Bestimmung des Unverseifbaren in Oelen und Fetten kommen bekanntlich zwei Methoden zur Anwendung: 1. Extraktion der aus dem Fett durch Verseifung mit Lauge erhaltenen Seife in wässriger Lösung und 2. Extraktion der Seife in trockenem Zustande. In beiden Fällen bekommt man aber selten eine reine unverseifbare Masse, vielmehr enthält diese mehr oder weniger erhebliche Mengen Seife, die das angewandte Lösungsmittel — Aether oder Petroläther — gelöst hat.

Um also exakte Resultate zu erzielen, ist es erforderlich, den ätherischen Auszug wiederholt mit Wasser oder verdünntem Alkohol zu waschen. Ein- bis dreimaliges Waschen genügt in den meisten Fällen nicht. Um die ätherische Lösung vollständig von der Seife zu befreien, ist ein mehrmaliges Waschen erforderlich.

Soll durch die Verwendung grösserer Mengen Wasser oder Alkohol kein Verlust an den unverseifbaren Bestandteilen entstehen, so muss der Scheidetrichter nach jedesmaligem Durchschütteln längere Zeit der Ruhe überlassen werden, damit die Schichten sich scharf trennen. Dadurch wird die Bestimmung umständlich und zeitraubend.

Da jetzt im Kriege Petroläther, weil schwer erhältlich, als Lösungsmittel bei der Bestimmung des Unverseifbaren nicht in Frage kommt, wird ziemlich allgemein Aether angewendet. Beim Arbeiten mit diesem Lösungsmittel ist

eine gute Trennung der Schichten schwer zu erzielen. Um dieses zu erreichen, setzt man etwas Alkohol zu. Dadurch vergrössert sich aber das Lösungsvermögen des Aethers für Seife erheblich.

Ich habe nun experimentell festgestellt, dass sich das lästige Waschen der Aetherschicht zwecks Entfernung der Seife umgehen lässt, wenn man den zum Schluss der Analyse resultierenden Extrakt, der noch Seife enthält, mit Salzsäure unter Verwendung von Methylorange als Indikator titriert.

Bekanntlich verhält sich Seife Methylorange gegenüber wie ein Alkali, so dass der Umschlag von gelb in rötlich erfolgt, wenn alles Alkali der Seife sich mit der Salzsäure umgesetzt hat.

Die Arbeitsweise ist die folgende: 5 g Fett oder Oel werden mit 50 ccm $\frac{1}{2}$ normal alkoholischer Lauge auf dem Wasserbade verseift und fast bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, in einen Scheidetrichter übergeführt, mit Wasser nachgewaschen und mit Aether geschüttelt. Trennen sich die Schichten nicht gleich, so fügt man etwas Alkohol zu und schwenkt den Scheidetrichter leicht um, ohne die beiden Schichten durcheinander zu mischen. Nach erfolgter Trennung lässt man die untere Seifenlösung in einen zweiten Scheidetrichter ab und schüttelt wiederum mit Aether aus, um die von der Seifenlösung zurückgehaltene