

Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1908.

Von Dr. W. FARRION.

(Eingeg. d. 2./3. 1909.)

Nachdem in dieser Zeitschrift über die einschlägigen Arbeiten größtenteils referiert wird, kann der vorliegende Jahresbericht für die Zukunft kürzer gefaßt werden. Auf Einzelheiten soll nur noch ausnahmsweise eingegangen, ferner sollen Arbeiten, die nichts wesentlich Neues bringen, nicht mehr erwähnt werden. Daß derartige Arbeiten trotzdem wertvoll sein können, braucht wohl nicht besonders betont zu werden.

Literatur, Allgemeines.

Von G. Hefters Technologie der Fette und Öle ist der zweite Band¹⁾, von dem ebenfalls auf vier Bände berechneten Werk L. Ubbelohdes: Handbuch der Chemie und Technologie der Fette und Öle, der erste Band²⁾, und von dem ältesten Spezialwerk: Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsorten ist eine neue, die fünfte, Auflage³⁾ erschienen. J. Freundlich⁴⁾ verdanken wir einen zusammenfassenden Aufsatz über die Analyse in der Stearinfabrikation. Der I. internationale Kongreß zur Unterdrückung der Verfälschungen der Nahrungsmittel und pharmazeutischen Produkte in Genf (8.—12./9. 1908) hat bezüglich der Unterscheidung zwischen Fetten und Ölen die Temperatur von 15° als maßgebend angenommen⁵⁾.

Fettextraktion, Fettbestimmung.

Der Soxhletapparat ist wieder von verschiedenen Seiten abgeändert worden, auch in der Richtung nach einer höheren Extraktionstemperatur. Übrigens soll die übliche, kalte Extraktion in manchen Fällen höhere Resultate liefern als die heiße⁶⁾. Zellner⁷⁾ ist der Ansicht, daß ein dreimaliges Auskochen pflanzlicher Stoffe mit Petroläther eher völlige Entfettung garantiert als die Soxhletextraktion. Nach den Erfahrungen des Ref. ist diese Ansicht im Prinzip richtig, besonders wenn man nach jeder Extraktion verlustfrei abpreßt. Aber das Prinzip gilt nur für ein und dasselbe Lösungsmittel, und die pflanzlichen und tierischen Substanzen enthalten in der Regel chemisch verändertes Fett, das in Petroläther nicht mehr löslich ist. Wenn daher auf die Extraktion mit Petroläther eine solche mit

Äther folgt, so ergibt dieselbe mit ziemlicher Sicherheit neue Substanzmengen. Bekanntlich sind eine Reihe von Methoden vorgeschlagen worden, um auch das schwer ausziehbare Fett zu erhalten. Zwei derselben werden neuerdings in etwas abgeänderter Form empfohlen, Prinzip: Extraktion mit Äther, dann mit Alkohol⁸⁾, bzw. Aufschließen mit alkoholischem Alkali⁹⁾. Wie speziell die Lecithine, für welche er den Sammelnamen Phosphatide vorschlägt, aus Pflanzensamen zu isolieren sind, hat E. Schulze¹⁰⁾ eingehend dargelegt.

Was die technische Fettextraktion betrifft, so wird über die Vor- und Nachteile der neueren Extraktionsmittel¹¹⁾ noch gestritten. Daß das „Tetra-knochenfett“ zuweilen aschenreiche Glycerine liefert, gibt die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron¹²⁾ zu, der Übelstand läßt sich aber durch Enteisung der Knochen vermeiden. Den chlorierten Äthanen und Äthylenen werden verschiedene Nachteile zugeschrieben, welche aber das Konsortium für elektrochemische Industrie¹³⁾ bestreitet.

Es wird immer das Verdienst N. Gerbers bleiben, in der Acidbutyrometrie das erste, für Massenanalysen geeignete Verfahren zur Fettbestimmung in der Milch ausgearbeitet zu haben. Dieses Verfahren wurde bekanntlich vielfach abgeändert¹⁴⁾, nach dem letzten diesbezüglichen Vorschlag der Gerber Co. selbst¹⁴⁾ soll der Amylalkohol durch Ketone ersetzt werden. Viele halten immer noch die Originalmethode für die beste, nach den Untersuchungen von M. Siegfeld¹⁵⁾ werden dabei 12,1% des MilCHFetts in freie Säuren, 17,3% in Amylester übergeführt.

Nichtfette.

Das Prinzip, wasserhaltige Substanzen mit hochsiedenden Flüssigkeiten zu erhitzen und das Wasser im Destillat zu messen — zuerst vorgeschlagen von J. F. Hoffmann¹⁶⁾ — will W. Thörner¹⁷⁾ unter Anwendung von Petroleum auch zur Wasserbestimmung in der Butter benutzen. Indessen dürften auch noch diese Destillationsmethoden für die Praxis zu umständlich und das direkte Wegkochen des Wassers, unterstützt durch Rühren, Schütteln usw. besser geeignet sein. Auch in dieser Richtung wurden einige neue Vorschläge

⁸⁾ E. A. Bogdanow, Chem. Zentralbl. 1908, I, 1307.

⁹⁾ Kumagawa und Suto, Chem. Zentralbl. 1908, I, 1494.

¹⁰⁾ Chem.-Ztg. **32**, 981; diese Z. **21**, 1125 (1908).

¹¹⁾ Vgl. d. vorjährl. Ber., diese Z. **21**, 1125 (1908).

¹²⁾ Seifensiederztg. **35**, 40; Chem.-Ztg. **32**, 256; diese Z. **21**, 1029 (1908).

¹³⁾ Chem.-Ztg. **32**, 529; diese Z. **21**, 1805 (1908).

¹⁴⁾ D. R. P. 192 767; diese Z. **21**, 599 (1908).

¹⁵⁾ Chem. Zentralbl. 1908, II, 909.

¹⁶⁾ Vgl. diese Z. **21**, 2095 (1908).

¹⁷⁾ Diese Z. **21**, 148 (1908).

¹⁾ Diese Z. **21**, 763 (1908).

²⁾ Diese Z. **21**, 1428 (1908).

³⁾ Diese Z. **21**, 1288 (1908).

⁴⁾ Chem. Revue **15**, 224.

⁵⁾ Diese Z. **21**, 2202 (1908).

⁶⁾ Schulze, Schlicht und Bialon, Chem. Zentralbl. 1908, II, 825.

⁷⁾ Diese Z. **21**, 254 (1908) (Fußnote).

gemacht¹⁸⁾. Wenn von verschiedenen Seiten¹⁹⁾ behauptet wird, daß eine Wasserbestimmung in der Butter durch direktes Erhitzen unmöglich sei, so ist dem entgegenzuhalten, daß bei obigen Verfahren die Butter nur kurze Zeit auf die Temperatur des siedenden Wassers erhitzt wird. In teilweise flüchtigen Fettsäuren bestimmt C. Stiepel²⁰⁾ das Wasser in der Weise, daß in das auf 105–110° erwärmte Material Kohlensäure eingeleitet wird. Die mitübergegangenen Fettsäuren werden titriert und vom Gesamtverlust abgezogen. Die von P o l e n s k e²¹⁾ vorgeschlagene Methode zur Bestimmung kleiner Wassermengen ist wohl für Schweinefett, aber nicht für Talg geeignet²²⁾.

Nach W. G l i k i n²³⁾ enthalten die natürlichen und pflanzlichen Fette allgemein geringe Mengen Eisen, und zwar bei jungen Tieren viel mehr als bei alten. In wässrigen, alkoholfreien Lösungen will S. K. K a h n²⁴⁾ Kupfer oder Eisen noch in einer Verdünnung von 1 : 800 000 durch Erwärmen mit einer Scheibe Stearinsäure nachweisen. Die erkaltete Scheibe ist durch Kupfer bläulichgrün, durch Eisen gelb gefärbt.

Zum Nachweis von Benzoesäure²⁴⁾ und von synthetischen Butterfarbstoffen²⁵⁾ in der Butter, sowie von Saccharin in fetten Ölen²⁶⁾ werden Methoden angegeben.

Physikalische Konstanten.

U b b e l o h d e s Tropfpunktapparat ist auch zur Bestimmung der Durchsichtigkeit konsistenter Fette geeignet²⁷⁾. Mittels der Differenzzahl²⁸⁾ läßt sich auch Schweinefett im Gänsefett nachweisen, der Nachweis von Schweinefett im Butterfett läßt sich oft durch Zusatz von Talg verschärfen²⁸⁾. Die Beziehungen zwischen Refraktion und Jodzahl scheinen, speziell beim Schweinefett, nicht so regelmäßig zu sein, als seither angenommen wurde²⁹⁾. W. T h ö r n e r³⁰⁾ beschreibt einen Apparat zur Bestimmung des Ausdehnungsvermögens von Ölen. Ein besonderes Verhalten zeigen Ricinus-, Oliven-, Rüböl, Kakaofett (vgl. dagegen W r i g h t³¹⁾). G. C e s a r o³¹⁾ gibt an, wie die kritische Lösungstemperatur eines sauren auf diejenige des neutralen Fettes umgerechnet werden kann.

¹⁸⁾ W i n g l e r und v. S u r y, Chem.-Ztg. **32**, 1140; diese Z. **21**, 2508; P. F u n c k e & Co., Chem.-Ztg. **32**, 1176.

¹⁹⁾ F. B e n g e n, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **15**, 587; diese Z. **21**, 1655 (1908); A. S c h o o n j a n s, Chem. Zentralbl. 1908, II, 1132.

²⁰⁾ Seifensiederztg. **35**, 886. D. Z. **22**, 124 (1909).

²¹⁾ F i s c h e r und S c h e l l e n s, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **16**, 161; diese Z. **21**, 2226 (1908).

²²⁾ Berl. Berichte **41**, 910.

²³⁾ Chem. Revue **15**, 90.

²⁴⁾ G. H a l p h e n, Chem. Zentralbl. 1908, II, 1129; L. R o b i n, daselbst II, 2041.

²⁵⁾ R. W. C o r n e l i s o n, J. Am. Chem. Soc. **30**, 1478; diese Z. **21**, 2278 (1908).

²⁶⁾ B i a n c h i, und d i N o l a, Chem. Zentralbl. 1908, I, 1950.

²⁷⁾ D. H o l d e, diese Z. **21**, 2140 (1908).

²⁸⁾ Arb. Kais. Ges.-Amt **29**, 272; diese Z. **21**, 2584 (1908).

²⁹⁾ G. H a l f p a a p, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **15**, 65; diese Z. **21**, 594 (1908).

³⁰⁾ Chem.-Ztg. **32**, 509.

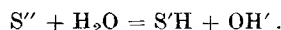
³¹⁾ Chem. Zentralbl. 1908, II, 431.

Glycerin.

Die Veresterung mit Hilfe von Naphthalinstearosulfosäure³²⁾, angewandt auf wässrige Glycerinlösungen und Stearin, soll auch zur Glycerinbestimmung geeignet sein³²⁾.

Gesamtfettsäuren, freie Fettsäuren.

Die Rotfärbung alkalischer Flüssigkeiten durch Phenolphthalein³³⁾ rührt von einem roten Ion S'' einer zweibasischen Säure her. Die Hydrolyse dieser Säure verläuft zunächst nach dem Schema:



Das Ion SH' ist farblos³³⁾.

Ein umfangreicher Meinungsaustausch fand statt über die Herstellung einer haltbaren alkoholischen Kalilauge³⁴⁾. Mit Recht wurde der Vorschlag S i e g f e l d s, eine konzentrierte wässrige Lauge abzuwägen und dann erst den Alkohol zuzufügen, allseitig abgelehnt. Im übrigen bringen die Mitteilungen nichts wesentlich Neues, sie zeigen nur, daß die Herstellung einer brauchbaren Lauge kaum besondere Schwierigkeiten bietet. Auch die Ansicht S i e g f e l d s, daß „man sich ganz allgemein sklavisch an die alte K ö t t s t o r f e r s c h e Vorschrift halte“, trifft nicht zu. Ein Vorschlag von N. R u s t i n g³⁵⁾, der Lauge Seife zuzusetzen, ist nicht nur überflüssig, sondern insofern schädlich, als er eine Fortsetzung der Analyse mit demselben Fettquantum unmöglich macht.

Eisenstein und Rosauer³⁶⁾ finden, daß beim Palmöl mit steigender Säurezahl auch die Verseifungs- und Hehnerzahl steigt. Letzteres ist natürlich, bei der Verseifungszahl ist das Ansteigen durch die Bildung von niedrigmolekularen Fettsäuren oder von Oxyfettsäuren zu erklären.

An Stelle der Acetylzahl bestimmt E. T w i t c h e l l³²⁾ die Hydroxylzahl — in mg KOH pro 1 g Substanz — durch Veresterung des betreffenden Öls (hauptsächlich Ricinusöl) mit Stearinsäure und Naphthalinstearosulfosäure.

Trennung der Fettsäuren.

R i v a l s³⁷⁾ empfiehlt zur Identifizierung des Cocosfetts die Ferrierzahl, d. h. die Anzahl von Kubikzentimetern Normalnatronlauge, welche zur Neutralisation der in Wasser unlöslichen Fettsäuren aus 5 g Fett erforderlich sind. Da er aber zur Isolierung obiger Fettsäuren die alte H e h n e r s c h e Methode anwendet und die Fettsäuren zum Trocknen auf 105° erhitzt, so dürfte obige Konstante in Wirklichkeit variabel sein. Der Verf. gibt denn auch selber zu, daß die Fettsäuren nicht zu lange aus-

³²⁾ E. T w i t c h e l l, J. Am. Chem. Soc. **92**, 506; Seifensiederztg. **35**, 22.

³³⁾ R. W e g s c h e i d e r, Chem. Zentralbl. 1908, II, 1206.

³⁴⁾ M. S i e g f e l d, Chem.-Ztg. **32**, 13; diese Z. **21**, 1759; F. Z e t z s c h e, Chem.-Ztg. **32**, 222; H. M a s t b a u m, Chem.-Ztg. **32**, 378; F. R a b e, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **15**, 730; diese Z. **21**, 1990; H. W. C o w l e s, Seifensiederztg. **35**, 1026; A. H a l l a, Chem.-Ztg. **32**, 890.

³⁵⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, 1992; diese Z. **21**, 1799 (1908).

³⁶⁾ Chem. Zentralbl. 1908, II, 110.

³⁷⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, 1495.

gewaschen werden dürfen. Der Nachweis mittels der flüchtigen Fettsäuren ist sicher genauer. Die Reichert-Meißlzahl des Butterfetts wird durch den Übergang von der Trocken- zur Grünfütterung nicht immer erhöht³⁸⁾. Auch durch Fütterung von Rübenblättern (vgl. B e m e l m a n s)⁴¹⁾ wird sie nicht erhöht, wohl aber können dadurch Verfälschungen vorgetäuscht werden³⁹⁾. Zusatz von Benzoesäure zur Butter erhöht die R.-M.-Z., dagegen wird letztere durch Zusatz von mehr als 0,05% Salicylsäure erniedrigt⁴⁰⁾. Aus China soll neuerdings ein als „Butteröl“ bezeichnetes Samenöl mit der R.-M.-Z. 34,85 eingeführt werden. Seine Verwendung in der Margarinefabrikation würde die R.-M.-Z. illusorisch machen⁴¹⁾.

Bei der Verseifung nach L e f f m a n - B e a m wird das NaOH zweckmäßig durch KOH ersetzt⁴²⁾. Übrigens gibt die Verseifung mit alkoholischem KOH dieselben Resultate. Das Destillat enthält stets wägbare Mengen Schwefel. Eine De- und Repolymerisation der Fettsäuren durch die analytischen Arbeiten findet nicht statt⁴³⁾. Die Ansichten über die Tragweite der Methode P o l e n s k e gehen immer noch auseinander, über Einzelheiten der Ausführung wurde verschiedenes publiziert⁴⁴⁾. R. K. D o n s⁴⁵⁾ hat seine Methode zur Bestimmung der Caprylsäurezahl¹¹⁾ noch vereinfacht, H e i d u s c h k a und H e r b⁴⁶⁾ haben dieselbe auf Kakaofett angewendet und keine Caprylsäure darin gefunden. H a n u s und S t e k l⁴⁷⁾ geben nunmehr eine genau einzuhaltende Vorschrift zur Bestimmung der Äthyl-esterzahl¹¹⁾. Die Methode gestattet den sicheren Nachweis von Cocos- im Schweine- und Kakaofett, im Butterfett erst, wenn die Verfälschung 15% beträgt.

J. F r e u n d l i c h⁴⁸⁾ glaubt, daß die Löslichkeit der alkalischen, glycerinhaltigen Seife, wie sie bei der Verseifung von 1 g Fett mit 20 ccm $\frac{1}{2}$ -n. alkoholischer Kalilauge entsteht, zur Unterscheidung der Fette und zu einer rohen Trennung von Fettsäuren dienen kann. D. H o l d e⁴⁹⁾ hat ähnliches schon früher veröffentlicht. M. S i e g f e l d⁵⁰⁾ bestätigt, daß die Methode F a r n s t e i n e r nicht quantitativ arbeitet, sie ließ in den

³⁸⁾ S. P a r a s c h t s c h u k, Chem. Zentralbl. 1908, I, 302.

³⁹⁾ L ü h r i g und H e p n e r, Chem. Zentralbl. 1908, I, 415.

⁴⁰⁾ C. G r i m a l d i, Chem.-Ztg. 32, 794; diese Ztg. 21, 2226 (1908).

⁴¹⁾ P. B u t t e n b e r g, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 15, 334; diese Z. 21, 1365 (1908).

⁴²⁾ M. S i e g f e l d, Chem.-Ztg. 32, 1128.

⁴³⁾ A. B r ü n i n g, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 15, 661; diese Z. 21, 1654 (1908).

⁴⁴⁾ M. F r i t z s c h e, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 15, 193; diese Z. 21, 891 (1908); J. W a u t e r s, Chem. Zentralbl. 1908, I, 302; L ü h r i g u. H e p n e r, Chem. Zentralbl. 1908, I, 415; W. A r n o l d, Chem. Zentralbl. 1908, I, 1578.

⁴⁵⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 15, 75; diese Z. 21, 1595.

⁴⁶⁾ Chem. Zentralbl. 1908, II, 90.

⁴⁷⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 15, 577; diese Z. 21, 1655 (1908).

⁴⁸⁾ Chem. Revue 15, 133; diese Z. 21, 2379.

⁴⁹⁾ Chem. Revue 15, 191.

⁵⁰⁾ Chem. Zentralbl. 1908, II, 259; diese Z. 21, 1854 (1908).

gesättigten Butterfettsäuren 5% Ölsäure zurück. G. F e n d l e r⁵¹⁾ hat die an sich unbrauchbare Methode V a n d a m (Trennung der Fettsäuren durch 60%igen Alkohol) verbessert und eine weitere Trennungsmethode, beruhend auf der verschiedenen Flüchtigkeit der Fettsäureäthylester, ausgearbeitet. Beide Methoden sollen bei der Butterprüfung, speziell zum Nachweis von Cocosfett, Verwendung finden. Zur Trennung von Stearin- und Palmitinsäure empfiehlt R. B e r g⁵²⁾ Aceton. Der seither angewandte Alkohol ist deshalb nicht geeignet, weil er beim Umkrystallisieren die Säuren teilweise verestert. Auch W. H. E m e r s o n⁵³⁾ findet, daß wiederholtes Abdampfen mit Alkohol die Löslichkeit der Stearinsäure erhöht, ob infolge Esterbildung, wurde nicht festgestellt. Alle seitherigen Angaben über die Löslichkeit der Stearin- und Palmitinsäure in Alkohol sind zu hoch, Verf. hat die Methode H e h n e r und M i t c h e l l entsprechend abgeändert. Ob eine von E. M o r e l l i⁵⁴⁾ mitgeteilte Methode zur Überführung der Glyceride in Hydroxamsäuren, $C_nH_{2n-1}(NOH)(OH)$, für die Fettanalyse nutzbar gemacht werden kann, muß abgewartet werden. Die Hydroxamsäuren der Stearin- und Palmitinsäure zeigen nur eine Schmelzpunktsdifferenz von 5° (104 bzw. 99°), diejenige der Ölsäure schmilzt bei 61°. Nach längerer Pause wurde auch wieder ein gemischtes Glycerid isoliert, und zwar von H. O k a d a⁵⁵⁾ aus dem Japantran durch fraktionierte Krystallisation aus Alkoholäther. Die Formel $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)(C_{18}H_{35}O_2)(C_{15}H_{29}O_2)$ bedarf indessen der Bestätigung, nach den Erfahrungen des Ref. enthalten die Trane wohl Palmitinsäure, dagegen Stearinsäure höchstens in Spuren.

Ungesättigte Fettsäuren.

H. I n g l e⁵⁶⁾ hält an seinem Vorschlag⁵⁷⁾, bei der Jodzahlbestimmung nach W i j s das Wasser vor der Jodkaliumlösung zuzusetzen, fest und führt die Einwendungen auf Mißverständnisse zurück. Interessant sind die Versuche von W a k e und I n g l e⁵⁸⁾ über das Verhalten der Phenole gegen Jodlösung. S c h w a r z und M a r c u s s o n⁵⁹⁾ haben in den Naphthensäuren wiederum Substanzen gefunden, welche nach W a l l e r und nach W i j s sehr stark differierende Jodzahlen liefern, z. B. 30,7 und 51,5. M. S i e g f e l d⁶⁰⁾ konstatierte, daß von den nichtflüchtigen Butterfettsäuren der krystallisierte Anteil fast dieselbe Jodzahl zeigt wie der flüssig gebliebene. Ähnliches wurde auch bei Tranen wiederholt beobachtet.

M o l i n a r i und F e n a r o l i⁶¹⁾ haben ihre Methode zur Bestimmung der Ozonzahl⁶¹⁾ vereinfacht und schlagen die Jodzahl der Ozonide als neue Konstante vor, die sich aber von der gewöhnlichen

⁵¹⁾ Chem. Zentralbl. 1908, II, 911; diese Z. 21, 1854 (1908).

⁵²⁾ Chem.-Ztg. 32, 779.

⁵³⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, 618.

⁵⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1908, II, 1019.

⁵⁵⁾ Chem.-Ztg. 32, 1199.

⁵⁶⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, 2060.

⁵⁷⁾ Vgl. den Bericht für 1904, diese Z. 18, 369.

⁵⁸⁾ Chem. Revue 15, 165; diese Z. 21, 2384.

⁵⁹⁾ Chem.-Ztg. 32, 505.

⁶⁰⁾ Berl. Berichte 41, 2789, 2792.

⁶¹⁾ Vgl. den Bericht für 1906, diese Z. 20, 817.

Jodzahl dadurch unterscheidet, daß nicht das absorbierende, sondern das durch den aktiven Sauerstoff aus Jodkalium freigemachte Jod gemessen wird. Praktische Bedeutung dürfte die Methode kaum erlangen, denn bei viel größerer Umständlichkeit gibt sie schließlich, wie die bekannten Methoden, auch nur ein Maß für die Anzahl der Doppelbindungen.

S. Fokin⁶²⁾ hat eine neue Methode zur Bestimmung der Wasserstoffzahl ausgearbeitet. Anstatt Nickel, wie Bedford¹¹⁾, benutzt er Platin als Katalysator.

Unverseifbares.

Schicht und Halpern⁶³⁾ verteidigen die Anwendung des Petroläthers zur Isolierung des Unverseifbaren aus Seifenlösungen. Die für denselben Zweck von E. Salkowski⁶⁴⁾ gegebene Vorschrift ist der Bömerschen ähnlich: Ausschütteln der alkalischen, wässrig-alkoholischen (15–20% Alkohol) Seifenlösung mit Äther. Auf einen Nachteil dieser Methode hat Ref. hingewiesen¹¹⁾.

E. Twitchell³²⁾ will die Hydroxylzahl auch zur Untersuchung von Wachsalkoholen anwenden. A. Windaus⁶⁵⁾ legt den heutigen Stand unserer Kenntnisse über das Cholesterin dar. Es ist ein einwertiger, einfach ungesättigter, sekundärer Alkohol der Formel $C_{27}H_{46}O$. Dagegen schließen Molinari und Fenaroli⁶⁶⁾ aus den Ozonzahlen, daß die Cholesterine und Phytosterine je zwei Doppelbindungen enthalten. Das Cocosfett⁶⁷⁾ enthält außer dem gewöhnlichen ein zweites Phytosterin mit einem bei 180–183° schmelzenden Acetatdibromid. Das Unverseifbare des Kakaofetts⁶⁸⁾ besteht aus zwei Phytosterinen vom F. 162–163° bzw. 139°, aus einem Kohlenwasserstoff Amyrilen, $C_{30}H_{48}$, und aus einem nach Hyazinthen riechenden Öl. Das Lorbeeröl⁶⁹⁾ enthält Phytosterin, Melissylalkohol, $C_{30}H_{62}O$, Lauran, $C_{20}H_{42}$, Kp. 69°, und ein dickes aromatisches Öl. Im Unverseifbaren des Chrysalidenöls findet J. Lewkowitsch⁷⁰⁾ außer Cholesterin einen Kohlenwasserstoff. Menozzi und Moreschi⁷¹⁾ finden als Hauptbestandteil Bombicesterin, $C_{26}H_{43}OH \cdot H_2O$, und zwei Kohlenwasserstoffe vom F. 62,5 bzw. 41–42°. Dagegen behauptet M. Tsujimoto⁷²⁾, daß das Chrysalidenöl, trotz seiner animalischen Herkunft, Phytosterin enthalte. Interessant ist auch eine Angabe von R. A. Gortner⁷³⁾, laut welcher im Weizenöl eine unverseif-

bare, stickstoffhaltige Substanz vorkommt: weiße Kryställchen vom F. 96,5°. R. Berg⁵²⁾ hat im Bienenwachs 0,6% Cholesterinester nachgewiesen. Nach P. G. Unna⁷⁴⁾ verdanken Wollfett und Lanolin ihre Mischbarkeit mit Wasser nicht den Cholesterinestern, sondern den freien Cholesterinen und Oxycholesterinen. Auch das Fett der menschlichen Haut enthält freies Cholesterin.

Zum Nachweis von Mineralöl in Harzöl und Harzessenz ist die H_2SO_4 -Methode von Herzfeld nicht geeignet, wohl aber die HNO_3 -Methode von Burton⁷⁵⁾. Aber auch letztere ist nicht genau. Benzin ist in Harzessenz in technisch belangreichen Mengen nicht vorhanden, wenn die zwischen 120 und 150° übergehenden Anteile mit Anilin und Essigsäureanhydrid in jedem Verhältnis mischbar sind⁷⁶⁾. Auch zur Unterscheidung von Petroleum und Terpentinöl ist Anilin geeignet, ersteres ist darin ganz unlöslich⁷⁷⁾. Für denselben Zweck wird auch Antimontrichlorid empfohlen, mit welchem Terpentinöl unter meßbarer Wärmeentwicklung reagiert⁷⁸⁾.

C. Neuberg⁷⁹⁾ erhielt aus rechtsdrehender Capron- und Valeriansäure, entstanden bei der Eiweißfäulnis, durch Druckdestillation mit Ölsäure rechtsdrehendes Petroleum. Interessante Versuche über die Druckdestillation von Stearin und Olein mit kohlen-saurem Kalk haben Künckler und Schwedhelm⁸⁰⁾ angestellt. Bei 270–320° und 13 Atm. entstehen Paraffin, Ceresin und viscoese Öle. Auch bei normalen Druck- und Temperaturverhältnissen, besonders in Gegenwart von Wasser, reagieren Fette und fette Öle mit kohlen-saurem Kalk. Ton und Kochsalz begünstigen die Reaktion, ebenso Temperaturerhöhung. Als Primärprodukte entstehen Ketone. Die Verf. nehmen auf Grund ihrer Versuche an, daß die Erdölbildung über die fettsauren Erdalkalien geht.

Farbreaktionen.

K. Lendrich⁸¹⁾ hat bei Fütterungsversuchen mit Kaninchen gefunden, daß der Träger der Halphenreaktion nicht ins Körperfett übergeht, bei Schweinen ist bekanntlich das Gegenteil bewiesen. Der im Baumwollsamensöl enthaltene, schwefelhaltige Farbstoff ist nicht der Träger der obigen, wohl aber derjenige der Beccischen Reaktion⁸²⁾. Vgl. dagegen Petkow¹¹⁾. H. Sprinkmeyer⁸³⁾ erhielt mit ranzigem Baumwollsamensöl die Halphensche Reaktion nicht mehr¹¹⁾.

⁶²⁾ Chem. Zentralbl. 1908, II, 2039.

⁶³⁾ Chem. Revue 15, 112; diese Z. 21, 1021 (1908).

⁶⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1908, II, 1878.

⁶⁵⁾ Ar. d. Pharmacie 246, 117; diese Z. 21, 1416.

⁶⁶⁾ Berl. Berichte 41, 2785.

⁶⁷⁾ Matthes und Ackermann, Berl. Berichte 41, 2000; diese Z. 21, 2226 (1908).

⁶⁸⁾ Matthes und Rohdich, Berl. Berichte 41, 19 und 1591; diese Z. 21, 1800 (1908).

⁶⁹⁾ Matthes und Sander, Ar. d. Pharmacie 246, 105; diese Z. 21, 1324 (1908).

⁷⁰⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 13, 552.

⁷¹⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, 1377; Chem.-Ztg. 32, 334.

⁷²⁾ The Journal of the College of Engineering, Tokio 4, 63.

⁷³⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, 1899.

⁷⁴⁾ Chem.-Ztg. Rep. 32, 48.

⁷⁵⁾ R. Adan, Chem. Zentralbl. 1908, II, 1749; vgl. dagegen Utz⁶¹⁾.

⁷⁶⁾ J. Marcussen, Chem. Zentralbl. 1908, II, 206; diese Z. 21, 2184 (1908).

⁷⁷⁾ H. C. Frey, J. Am. Chem. Soc. 30, 420; diese Z. 21, 1618 (1908).

⁷⁸⁾ Richardson und Bowen, J. Soc. Chem. Ind. 27, 613; diese Z. 21, 2185 (1908).

⁷⁹⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, 1321.

⁸⁰⁾ Seifensiederztg. 35, 166 u. 1287; diese Z. 21, 2378 (1908).

⁸¹⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 15, 326; diese Z. 21, 1365 (1908).

⁸²⁾ Wagner und Clement, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 15, 145; diese Z. 21, 2226 (1908).

⁸³⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 15, 20; diese Z. 21, 597 (1908).

Nach W. Arnold⁸⁴⁾ gibt es Sesamöle mit so starker Baudouinscher Reaktion, daß weniger als 10% genügen, um der Margarine die vorgeschriebene Reaktion zu verleihen. H. Kreis⁸⁵⁾ verwirft den Vorschlag von Lauffs und Huismann¹¹⁾, bei der Baudouinschen Reaktion Baumwollsaamenöl zuzusetzen, es wird dadurch nur die Nuance der Färbung beeinflusst. Derselben Ansicht ist Utz⁸⁶⁾. Er erhielt auch mit ranziger Margarine immer die Soltsiensche Reaktion, dagegen kann die Baudouinsche Reaktion ausbleiben, wenn ein vorhandener Farbstoff durch öfteres Ausschütteln mit Salzsäure entfernt wurde. Andererseits behauptet H. Sprinkmeyer⁸⁷⁾ wiederum, daß bei Gegenwart ranzigen Sesamöls sowohl die Baudouinsche als die Soltsiensche Reaktion ausbleiben. König und Schluckebier⁸⁸⁾ finden, daß der Träger der Baudouinschen Reaktion zwar nicht in das MilCHFett der Kühe, wohl aber in das Körperfett der Schweine übergeht. Vgl. Engel⁶¹⁾.

Th. Merl⁸⁹⁾ erhielt mit Acetohauszügen von Senf-, Mandel- und Leinsamen die Soltsiensche Reaktion. Die Ursache ist ein geringer Zucker-gehalt obiger Samen. P. Soltsien⁹⁰⁾ bestreitet eine Angabe von Lewkowitsch, wonach ein auf 250° erhitztes Baumwollsaamenöl, welches die Halphensche und Becchische Reaktion nicht mehr gibt, durch die Hauchecornesche Reaktion — Braunfärbung mit HNO₃ der D. 1,4 — identifiziert werden könne. Die Braunfärbung hat mit obiger Reaktion gar nichts zu tun, sie tritt bei allen auf 250° erhitzten Ölen auf. Derselbe⁹¹⁾ erhielt die Belliersche Reaktion⁹²⁾ mit verschiedenen Samenölen nicht, wohl aber mit einem Fruchtfleischfett, dem Palmöl.

Ludwig und Haupt⁹³⁾ empfehlen eine neue Farbenreaktion zur Unterscheidung von Butter- und Cocosfett. Das Reagens ist eine alkoholische Lösung von salzsaurem Anilin, Furfurol, Phenol und Ammoniak. Butterfett gibt keine, Cocosfett eine rote Färbung.

Nach A. Manea⁹⁴⁾ soll Ölsäure mit konz. H₂SO₄, Cellulose und Wasser eine Rotfärbung geben, mit tierischen Fasern nicht. Die Reaktion soll sowohl zur Unterscheidung pflanzlicher und tierischer Fasern, als auch zum Nachweis von Ölsäure geeignet sein.

F. Hart⁹⁵⁾ erhielt die Lipochromreaktion

⁸⁴⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **15**, 280; diese Z. **21**, 1365 (1908).

⁸⁵⁾ Chem.-Ztg. **32**, 87; diese Z. **21**, 1510 (1908).

⁸⁶⁾ Chem. Revue **15**, 83; diese Z. **21**, 1510 (1908).

⁸⁷⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **15**, 19; diese Z. **21**, 597 (1908).

⁸⁸⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **15**, 641; diese Z. **21**, 1655 (1908).

⁸⁹⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **15**, 528; diese Z. **21**, 1510 (1908).

⁹⁰⁾ Chem. Revue **15**, 29.

⁹¹⁾ Chem. Revue **15**, 28.

⁹²⁾ Vgl. den Bericht für 1902, diese Z. **16**, 73 (1903).

⁹³⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **13**, 605; diese Z. **21**, 73 (1908).

⁹⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1908, II, 1702.

⁹⁵⁾ Chem.-Ztg. **32**, 819.

auch mit dem Tran des Schweinfisches. Vgl. Thomson und Dunlop⁶¹⁾.

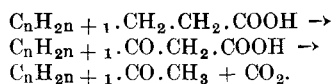
J. Lifschütz⁹⁶⁾ weist Cholesterin in der Weise nach, daß er es in Eisessiglösung durch Benzoylsuperoxyd zu Oxycholesterin oxydiert und dann konz. H₂SO₄ zusetzt. Es tritt sofortige Grünfärbung ein. Nach L. Golodetz⁹⁷⁾ gibt Cholesterin mit Trichloressigsäure und Formaldehyd eine Blaufärbung.

F. Schulz⁹⁸⁾ glaubt, Mineral- und Harzöl in fetten Ölen durch eine Rotfärbung mit einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol nachweisen zu können. Es wurde ihm aber von verschiedenen Seiten⁹⁹⁾ bedeutet, daß die obige Reaktion bei raffinierten Mineralölen ausbleibt.

Ranzigkeit, Fettoxydation, Firnischemie.

A. Scala¹⁰⁰⁾ meint, der ranzige Geruch und Geschmack seien hauptsächlich auf Oenanth- und Pelargonaldehyd zurückzuführen. Er konnte diese mit Wasserdampf flüchtigen Aldehyde durch KMnO₄ in die entsprechenden Säuren überführen. Von schon vorhandenen Säuren fand er Capryl- und Caprinsäure. Vgl. Cohn¹¹⁾. Coste und Shelbourn¹⁰¹⁾ glauben, daß bei der Belichtung der Öle die Ölsäure teilweise polymerisiert wird, teilweise in Stearolacton übergeht, daher die langsame Säurebildung. Ein weiterer Teil der Ölsäure soll zu Azelainsäure und vielleicht auch zu niedrigmolekularen Fettsäuren oxydiert werden.

Nach H. D. Dakin¹⁰²⁾ lassen sich die Ammoniumsalze der gesättigten Fettsäuren durch H₂O₂ leicht oxydieren, wobei u. a. Ketone entstehen, gemäß folgendem Schema:



J. Lifschütz¹⁰³⁾ erhielt bei der Oxydation der Ölsäure in Eisessiglösung mit KMnO₄ cholesterinartige Derivate, mit CrO₃ + H₂SO₄ ein Derivat, das zum spektroskopischen Nachweis der Ölsäure geeignet ist. A. Ley¹⁰⁴⁾ hat die Ölsäure in Eisessiglösung durch Mercuriacetat oxydiert. Als Endprodukt entsteht ein Diketon, das an Stelle der früheren Doppelbindung die Gruppe CO·CO enthält. R. Krzizan¹⁰⁵⁾ hat anlässlich einer Untersuchung des Brombeerkernöls auch die Hazurasche Oxydationsmethode angewendet. Für die Tetraoxystearinsäure findet er den F. 161°; Hazura gab 173° an, Ref. fand bei einer Tetraoxystearinsäure aus Schweinefett nur den F. 152°. Dagegen werden bezüglich der Linusin- und Isolinusinsäure die Angaben Hazuras bestätigt gefunden, immerhin

⁹⁶⁾ Berl. Berichte **41**, 252.

⁹⁷⁾ Chem.-Ztg. **32**, 160; diese Z. **21**, 1753 (1908).

⁹⁸⁾ Chem.-Ztg. **32**, 345.

⁹⁹⁾ P. Schwarz, Seifensiederztg. **35**, 623; Charitschkoff und Golubintzoff, Chem. Ztg. **32**, 1153.

¹⁰⁰⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, 2085.

¹⁰¹⁾ Seifensiederztg. **35**, 978.

¹⁰²⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, 1259.

¹⁰³⁾ Z. physiol. Chem. **55**, 1; **56**, 446; diese Z. **21**, 1420 (1908).

¹⁰⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1907, II, 388.

¹⁰⁵⁾ Chem. Revue **15**, 7; diese Z. **21**, 893 (1908).

bedürfen dieselben angesichts der neueren Arbeiten Bedfords einer Nachprüfung. Molinari und Barosi¹⁰⁶⁾ erhielten bei der Zersetzung des Ölsäureozonids auch Aldehyde¹¹⁾, nämlich Paronylaldehyd, $(C_9H_{18}O)_3$, Azelainsäurehalbdehyd in Form von Oxydations- und Kondensationsprodukten und Azelainsäurealdol, $C_{18}H_{32}O_6$. Dagegen liefert nach Molinari und Fenaroli¹⁰⁷⁾ das Ozonid des Trioleins, $C_{57}H_{104}O_{15}$, bei der Zersetzung mit KOH nur Spuren von Aldehyden, dagegen Nonylsäure, Azelainsäure, eine teigige Oxyssäure, $C_{18}H_{36}O_3$, und eine ölige Säure, $C_{18}H_{32}O_6$, durch $KMnO_4$ quantitativ zu Azelainsäure oxydierbar.

E. Lorentz¹⁰⁸⁾ fand in einem Leinöl 2% Mineralöl (3,7% Unverseifbares mit der Jodzahl 24,6), herrührend von dem zum Speisen der hydraulischen Pressen verwendeten Öl. Vgl. Thoms und Fendler⁵⁷⁾. A. Genthe¹⁰⁹⁾ hat sich auf Grund seiner Studien über den Trockenprozeß⁶¹⁾ ein Verfahren zur Voroxydation von Leinöl mit Hilfe von Oberflächenentwicklung, Luftsauerstoff, kurzwelligem Licht (Uviollampe) und Elektrolyse patentieren lassen. Nach A. Livache¹¹⁰⁾ kann man das Erhitzen des Kopals sparen, wenn man anstatt Leinöl ein Gemisch desselben mit Leinölfettsäuren zu den Kopallacken verwendet. W. Schmidt¹¹¹⁾ hat gefunden, daß der in Druckfarben enthaltene trocknende Leinölfirnis eine Art Fernwirkung, ähnlich der Solarisation, ausübt. Besonders kolloidale Körper werden leicht durchstrahlt, wobei z. B. Gummi arabicum in eine unlösliche Modifikation übergeht. Auch die photographische Platte wird beeinflusst.

L. Hoffmann¹¹²⁾ beschreibt, wie das Holzöl in China gewonnen und verwendet wird. Er plädiert für die Einfuhr der Nüsse und die Fabrikation des Öls in Deutschland. Ein dem Holzöl ähnliches Öl (Jodzahl 147,4, Erstarrungspunkt 35,7°), das in einem Tag zu einer wachsartigen Masse eintrocknet, soll aus Südnigeria eingeführt werden.

K. Rebs¹¹³⁾ bestreitet, daß die günstige Wirkung des Terpentinöls als Verdünnungsmittel für Lacke auf dessen sauerstoffübertragender Wirkung beruhe, vgl. Bornemann¹¹⁾. Nach E. Pyhala¹¹⁴⁾ sind die Salze der Naphthensäuren, z. B. das Aluminiumsalz, gelöst in Benzin oder Terpentinol, in der Lackindustrie verwendbar.

K. Künkler und Schwedhelm¹¹⁵⁾ finden, daß Gemische von Mineral- und fetten Ölen, auch nichttrocknenden, in dünner Schicht an der Luft Neigung zum Verharzen zeigen. Die Ursache kann nicht der Luftsauerstoff sein, denn eine Gewichtszunahme erfolgt erst nach dem Verharzen. Gemische von Olein und russischem Mineralöl verharzen nicht, zeigen aber starke Gewichtszunahme.

¹⁰⁶⁾ Chem.-Ztg. **32**, 699.

¹⁰⁷⁾ Berl. Berichte **41**, 2789; diese Z. **21**, 1095 (1908).

¹⁰⁸⁾ Chem.-Ztg. **32**, 819.

¹⁰⁹⁾ D. R. P. 195 663; diese Z. **21**, 1245 (1908).

¹¹⁰⁾ Chem.-Ztg. **32**, 533.

¹¹¹⁾ Chem. Zentralbl. 1908, II, 1667.

¹¹²⁾ Seifensiederztg. **35**, 169; diese Z. **21**, 2378 (1908).

¹¹³⁾ Chem. Revue **15**, 13.

¹¹⁴⁾ Chem. Revue **15**, 291.

¹¹⁵⁾ Seifensiederztg. **35**, 341.

Fettpaltung.

J. Marcusson¹¹⁶⁾ hält die experimentellen Grundlagen, auf welche Lewkowitsch¹¹⁾ seine Annahme der stufenweisen Verseifung gründete, für endgültig widerlegt. Auch Fanto und Stritar¹¹⁷⁾ geben zu, daß die Verseifung der Fette im heterogenen System, also z. B. durch wässrige Alkalien, praktisch direkt erfolgt. Dagegen ist die Umwandlung der Glyceride in die Äthylester eine stufenweise, es gelang, bei der Verseifung von Talg und Tripalmitin in Benzollösung mit ungenügenden Mengen alkoholischer Kalilauge Di- und Monoglyceride zu fassen. Mit steigendem Wassergehalt der Lauge nähert sich die Verseifung mehr und mehr der direkten. R. Kremen¹¹⁸⁾ konstatiert, daß durch Hydroxylionen nicht nur die Verseifung der Ester mehrwertiger und höherer einwertiger Alkohole, sondern umgekehrt z. B. auch die Bildung von Triacetin aus Äthylacetat und überschüssigem Glycerin beschleunigt wird.

W. Schrauth¹¹⁹⁾ empfiehlt Bleioxyd und Wasserdampf zur praktischen Fettpaltung. Die Bleisalze werden durch H_2SO_4 zersetzt, das $PbSO_4$ durch Erhitzen mit Kohle zu PbO reduziert. E. de Grousseau¹²⁰⁾ findet, daß die Fette in Kohlenwasserstoffen wie Petroleum, Terpentinol usw. unter Zusatz von Seife gelöst, so fein verteilt sind, daß sie bei 100 bis 110° schon durch Alkalicarbonat gespalten werden. Die Spaltung mit Hydroxylamin (Morelli⁵⁴⁾) hat natürlich nur theoretisches Interesse.

M. Nielloux¹²¹⁾ erreicht durch Benzol eine noch bessere Isolierung des Cytoplasmas¹¹⁾. Die Olivenkerne enthalten zwar ein fettspaltendes Ferment, aber in so geringer Menge, daß das Mitzerquetschen derselben bei der Olivenölgewinnung unbedenklich ist¹²²⁾. Die Spaltung des Olivenöls durch Pankreassaft wird durch freie Ölsäure und ölsaures Natrium gehemmt, dagegen durch Glycerin beschleunigt¹²³⁾. Die Kopra enthält kein fettspaltendes Ferment, dagegen wachsen auf ranziger Kopra verschiedene Schimmelarten, welche Fett zu spalten vermögen. Der Luftsauerstoff und freie Fettsäuren begünstigen die Spaltung, das Licht, sowie Bakterien sind ohne Einfluß¹²⁴⁾. Im Widerspruch hiermit beschreibt E. de Kruyff¹²⁵⁾ „Lipobakterien“, welche die Fähigkeit haben, Fett zu spalten und zu oxydieren. Auch H. Hub¹²⁶⁾ hat in Milch und der entsprechenden Butter eine fettspaltende Bakterie gefunden. Ebenso teilt P. Saxl¹²⁷⁾ mit, daß bei Ausschluß von Bakterien von der postmortalen Autolyse das Neutralfett nur in geringem Grade gespalten wird. Er hält die seitherigen Angaben für

¹¹⁶⁾ Diese Z. **22**, 124 (1909).

¹¹⁷⁾ Chem. Zentralbl. 1908, II, 390.

¹¹⁸⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, 1157.

¹¹⁹⁾ Seifensiederztg. **35**, 441; diese Z. **21**, 2378 (1908).

¹²⁰⁾ Chem. Zentralbl. 1908, II, 354.

¹²¹⁾ D. R. P. 197 444; diese Z. **21**, 1421 (1908).

¹²²⁾ R. Marcille, Seifensiederztg. **35**, 644.

¹²³⁾ Kalabukow und Terroine, Chem. Zentralbl. 1908, II, 1784.

¹²⁴⁾ H. S. Walker, Chem. Zentralbl. 1908, II, 1783.

¹²⁵⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, 752.

¹²⁶⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, 1409.

¹²⁷⁾ Chem. Zentralbl. 1908, II, 1192.

unsicher, weil bei kurzer Versuchsdauer die Spaltung sehr gering ist, und bei längerer auch anderweitig Säure gebildet wird.

Seifen.

Auch F. Goldschmidt¹²⁸⁾ ist nicht mit Rohland¹¹⁾ einverstanden. Hydroxylionen wirken auf Seife peptisierend, die Koagulation durch überschüssiges Alkali hat ihre Ursache im Kation, sowie in der Zurückdrängung der Hydrolyse. Mayer, Schäffer und Terroine¹²⁹⁾ veröffentlichten eine physikalisch-chemische Untersuchung über die Seifen als Kolloide. Unter den Seifenlösungen unterscheiden sie wahre, kolloidale, gallertartige und körnige. Nach W. D. Richardson¹³⁰⁾ ist die gewöhnliche Handelsseife kein Kolloid, sondern besteht in der Hauptsache aus einer kompakten Masse von Seifenkrystallen, welche in eine nicht krystallinische Seifenphase eingebettet sind. Die transparente Seife ist als eine unterkühlte Lösung aufzufassen, sie enthält Substanzen, die infolge ihres Lösungs- oder Gelatinierungsvermögens die Krystallisation verhindern. Bei den sogenannten konsistenten Fetten wirkt nach D. Holde¹³¹⁾ die Kalkseife in der Weise, daß zwischen dem seifenhaltigen Öl und dem Wasser eine hohe äußere Reibung besteht, wodurch ersteres am Fließen verhindert wird.

Über das Wesen des Waschprozesses sind eine Reihe bemerkenswerter Abhandlungen erschienen. S. Bein¹³²⁾ schreibt die Hauptwirkung der Seife wiederum dem hydrolytisch abgespaltenen Alkali zu, das trotz seiner geringen Menge im naszierenden Zustande besonders wirksam sein soll. Als neuester Fortschritt werden die Waschmittel genannt, welche, wie das Tetrapol¹³³⁾, außer Seife auch noch ein Fettlösungsmittel enthalten und trotzdem in Wasser klar löslich sind. Im Gegensatz zu Bein ist C. Stiepel¹³⁴⁾ der Ansicht, daß Seifenwirkung und Alkaliabspaltung keine unzertrennlichen Begriffe sind, wenn auch das Schäumen der Seife und die damit verbundene Waschwirkung auf dem Dissoziationszustand beruhen. Eine wässrige Lösung von neutralem, ricinusölsaurem Kalium schäumt gar nicht, setzt man ihr aber etwas freie Ricinusölsäure zu, so schäumt sie stark. Aus einem Artikel von C. F. Göhring¹³⁵⁾ über die Fortschritte der Wäscherei und chemischen Reinigung sei erwähnt, daß Benzin- und Benzinseife pathogene Keime nicht abtöten, daß vielmehr zur Desinfektion Kochen mit Seife bzw. Behandlung mit Formaldehyd nötig ist. Nach H. Reichenbach¹³⁶⁾ ist auch bei der desinfizierenden Wirkung der Seife deren Hydrolyse beteiligt. Die Kaliumsalze der ungesättigten Fettsäuren zeigen nur ein geringes Desinfektionsvermögen, bei den Kaliumsalzen der gesättigten Fettsäuren steigt dasselbe von der Capronsäure ab mit

dem Molekulargewicht. Ausnahmsweise steht aber die Stearin- hinter der Palmitinsäure zurück. J. Leimdörfer¹³⁷⁾ hat eine große Anzahl moderner Waschmittel auf ihre reinigende Wirkung geprüft. Er kommt zu dem Resultat, daß reine Seife stets den ersten Rang einnehmen wird. Ferner hält er es für widersinnig, auch den Schmutz zu bleichen, vielmehr für geboten, das Waschen und Bleichen in zwei getrennten Operationen vorzunehmen. Gegenwart von Harz in Seifen schädigt die Faser nicht, vgl. Sachs¹¹⁾. Dagegen behaupten Daffert und Wolfbauer¹³⁸⁾ auf Grund praktischer Versuche, daß sich der Wascheffekt einer Seife mit steigendem Harzgehalt vermindert. Reine Harzseife ist ganz unbrauchbar, außerdem färben harzhaltige Seifen die Wäsche gelb.

Aus einem lesenswerten Artikel von O. Steiner¹³⁹⁾ über die Entwicklung der Seifenindustrie in den letzten Jahren sei erwähnt, daß künstlich gekühlte Seifen auch bei Abwesenheit von Neutralfett — vgl. C. Stiepel¹⁴⁰⁾ — zum Ranzigwerden neigen, ferner aus einem Artikel von O. Rossauer¹⁴¹⁾ über die Fettsäuredestillation in der Seifenindustrie, daß die zu destillierenden Fettsäuren nicht mehr als 5% Neutralfett und 0,2% Wasser enthalten sollen, und daß die Temperatur des überhitzten Dampfes nicht über 230–250° steigen soll. Davidsohn und Weber¹⁴²⁾ schlugen Salmiak zur Erzielung neutraler Seifen vor, es wurde ihnen aber von verschiedenen Seiten bedeutet, daß dieser Vorschlag weder neu, noch zweckmäßig ist. C. F. Böhringer Söhne¹⁴³⁾ wollen die Ammoniakseifen der höheren Fettsäuren als Ersatz für Stearin und zum Festmachen von Petroleum und Spiritus benutzen. Die neutralen Seifen geben allerdings beim Lagern einen Teil des Ammoniak ab, die alsdann entstehenden sauren Seifen sind aber beständig und schmelzen beträchtlich höher als die Fettsäuren, z. B. eine Oleinseife mit 2,85% NH₃ bei 56°. C. Stiepel¹⁴⁴⁾ beschreibt eingehend das Verfahren von H. Winter¹⁴⁵⁾ zur Darstellung niedermolekularer Fettsäuren aus Cocos- und Kernöl durch partielle Spaltung und nachherige Destillation. Die so erhaltenen Fettsäuren sind zwar teuer, sie liefern aber Seifen mit hohem Alkaligehalt, welche überfettet werden können und trotzdem gut schäumen, auch mit sehr hartem und auch mit Meerwasser. Ferner zeigen sie ein hohes Lösungsvermögen für Kohlenwasserstoffe und eignen sich daher zu Petroleumseifen. Davidsohn und Weber¹⁴⁶⁾ berichten eingehend über die Verwendung von Wasserglas zu Seifen. Die Wirkung erklären sie durch Hydrolyse, wobei die Kieselsäure mechanisch, das Alkali chemisch reinigend wirkt. Indessen ist, wie W. Kind¹⁴⁷⁾ betont, die Anwendung des

¹²⁸⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, 1216.

¹²⁹⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, 1358.

¹³⁰⁾ Chem. Zentralbl. 1908, II, 648.

¹³¹⁾ Chem.-Ztg. **32**, 649; diese Z. **21**, 1437 und 2138 (1908).

¹³²⁾ Diese Z. **21**, 2075 (1908).

¹³³⁾ Vgl. G. Krüger, diese Z. **21**, 2121 (1908).

¹³⁴⁾ Seifensiederztg. **35**, 331.

¹³⁵⁾ Chem.-Ztg. **32**, 206.

¹³⁶⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, 2194.

¹³⁷⁾ Seifensiederztg. **35**, 57; diese Z. **21**, 2380.

¹³⁸⁾ Chem. Zentralbl. 1908, II, 355; d. Z. **22**, 126.

¹³⁹⁾ Chem.-Ztg. **32**, 445.

¹⁴⁰⁾ Bericht für 1905; diese Z. **19**, 985 (1906).

¹⁴¹⁾ Seifensiederztg. **35**, 230; diese Z. **21**, 2181 (1908).

¹⁴²⁾ Seifensiederztg. **35**, 2 u. 128; diese Z. **21**, 1025 (1908).

¹⁴³⁾ Seifensiederztg. **35**, 535.

¹⁴⁴⁾ Seifensiederztg. **35**, 1272.

¹⁴⁵⁾ D. R. P. 170 563; diese Z. **20**, 847 (1907).

¹⁴⁶⁾ Seifensiederztg. **35**, 775.

¹⁴⁷⁾ Chem.-Ztg. Rep. **32**, 664.

Wasserglases nicht unbedenklich, Leinen leidet beträchtlich, Baumwolle weniger, die Bleichwirkung ist illusorisch.

J. M. Matthews¹⁴⁸⁾ untersuchte das Verhalten der Rohwolle gegenüber verschiedenen Reinigungsmitteln. Er kommt zu dem Schluß, daß eine neutrale Seife sich am besten eignet, indem sie vor allen Dingen auch das Eisen vollständig entfernt. Zur völligen Reinigung ist eine Temperatur von 60° nötig, bei welcher zwar die Elastizität nicht leidet, wohl aber die Reißfestigkeit um 55% vermindert wird. Am besten nimmt man zur Fabrikation der Textilseifen Olein und Knochenfett¹⁴⁹⁾. Für feine Wollstoffe bürgern sich die festen Kali- bzw. Kalinatronseifen mehr und mehr ein, sie sind sehr ausgiebig, greifen die Farben wenig an und geben der Ware einen zarten, geschmeidigen Griff¹⁵⁰⁾. J. Kalgin¹⁵¹⁾ verteidigt die Naphthenseifen gegen Charitschkoff¹¹⁾, welcher sie direkt als Fälschungen hinstellt. Sie haben eine große Reinigung- und Desinfektionskraft und sind billig. H. Antony¹⁵²⁾ empfiehlt dieselben zur Neutralisation flüssiger Seifen, A. G.¹⁵³⁾ als Zusatz zu Naturkornseifen. Wie die Naphthenseifen aus den Bakuer Abfallaugen gewonnen werden, teilt E. Pyhala¹⁵⁴⁾ mit. Nach Schwarz und Marcusson⁵⁸⁾ enthalten die Naphthensäuren auch sulfurierte Fettsäuren. Im Gegensatz zu den Vorgenannten gibt K. Braun¹⁵⁵⁾ an, daß die Naphthensäuren kein Jod absorbieren. Zum Bleichen der Seifen werden außer den hydroschwefligsauren Salzen (Blankit, Decrolin¹¹⁾) auch überschwefelsaure Salze (Palidol) und Benzoylsuperoxyd (Lucidol) empfohlen. Die Erregung über die neuen, sauerstoffhaltigen Waschmittel¹⁴⁾ hat nachgelassen, die Seifensieder suchen sich der Mode anzupassen, indem sie entweder Seifenpulver mit Bleichmitteln mischen oder letztere gesondert, zur kombinierten Verwendung mit Seife, verkaufen. Den höchsten Gehalt an aktivem Sauerstoff hat das Natriumperborat, das denn auch in großem Maßstabe verwendet wird. Sein Zusatz zu Seifen steht unter Patentschutz. Sogar eine flüssige Seife mit aktivem Schwefel wird, als Mittel gegen Bleivergiftungen, angeboten¹⁵⁶⁾.

Einzelne Fette und Öle.

Das sogen. Öligwerden der Butter tritt nur ein, wenn ein sehr hoher Oleingehalt und ein hoher Gehalt an Glyceriden der flüchtigen Fettsäuren zusammentreffen¹⁵⁷⁾. Looock¹⁵⁸⁾ möchte das „Auffrischen“ der Butter als Nahrungsmittelfälschung aufgefaßt wissen. Der Nachweis aufgefrischter Butter ist sehr schwierig, ein abnormer Säuregehalt

bei gleichzeitigem, abnormem Geruch deutet darauf hin, bei Gemischen von frischer und aufgefrischter Butter versagen aber alle chemischen Methoden¹⁵⁹⁾. S. J. Mesdag¹⁶⁰⁾ wendet sich, unter Hinweis auf die seit mehreren Jahren in Holland eingeführte amtliche Butterkontrolle, gegen die Behauptungen Vieths¹¹⁾ über die Verfälschung holländischer Butter. Tuberkelbacillen bleiben in der Butter 99 Tage virulent, ein Kochsalzzusatz genügt nicht zu ihrer Abtötung¹⁶¹⁾. Als Vergleichsflüssigkeit für die Farbe von Butter und Käse empfiehlt A. Rosam¹⁶²⁾ eine Lösung von 1 g Kaliumbichromat in 1 l Wasser. Nicht nur Ziegenbutter¹⁶³⁾, sondern auch Schafbutter¹⁶⁴⁾ gibt ähnliche analytische Daten wie eine mit Cocosfett gefälschte Kuhbutter. Das gelbe Fett der Walfischmilch hat nur die R. M. Z. 1,6, dagegen die Jodzahl 95,9¹⁶⁵⁾.

Ein Artikel von P. Pollatschek¹⁶⁶⁾ behandelt die Entwicklung der Margarineindustrie in den letzten Jahren.

Über die Unterscheidung von Talg und Schweinefett durch die Krystallform sind wieder eine Reihe von Mitteilungen erschienen¹⁶⁷⁾, wobei als Lösungsmittel Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzin benutzt werden. Im Schmalz von sogen. Ölschweinen fanden Richardson und Farey¹⁶⁸⁾ Jodzahlen bis 95,2 und außerdem stets petrolätherunlösliche Bromide, die aber nicht zu reinigen waren. Ein vom Lardöl teilweise befreites Schweinefett kommt neuerdings von Holland aus in den Handel, seine analytischen Daten können eine Verfälschung mit Rinderfett vortäuschen¹⁶⁹⁾.

Zum Konservieren der Kopra wird schweflige Säure empfohlen¹⁷⁰⁾. P. Pollatschek¹⁷¹⁾ begründet ausführlich seine Ansicht, daß gelb gefärbtes, aber unverfälschtes und richtig deklariertes Cocosfett nicht unter das Margarinegesetz fallen sollte. Vgl. Fendler, Sachs¹¹⁾. Über die Fabrikation von Speisefett und von Margarine aus Cocosfett berichtet O. Franz¹⁷²⁾. W. Arnold¹⁷³⁾ konstatierte eine Verfälschung von Cocosfett mit Mineralöl zum Zwecke besserer Streichbarkeit.

¹⁵⁹⁾ A. Bömer, Chem.-Ztg. **32**, 571.

¹⁶⁰⁾ Chem.-Ztg. **32**, 271.

¹⁶¹⁾ Schröder und Cotton, Chem. Zentralbl. 1908, II, 894.

¹⁶²⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, 487.

¹⁶³⁾ K. Fischer, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **15**, 1; diese Z. **21**, 598; vgl. auch Sprinkmeyer und Fürstenberg¹¹⁾.

¹⁶⁴⁾ R. K. Dons, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **15**, 72; diese Z. **21**, 595 (1908).

¹⁶⁵⁾ A. Scheibe, Chem. Zentralbl. 1908, I, 1788.

¹⁶⁶⁾ Chem. Revue **15**, 166.

¹⁶⁷⁾ P. Soltsien, Chem. Revue **15**, 103; E. Seitter, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **15**, 485; diese Z. **21**, 1417 (1908); J. A. Emery, Chem. Zentralbl. 1908, II, 1066; Ch. Arragon, Chem.-Ztg. **32**, 1227.

¹⁶⁸⁾ Chem. Zentralbl. 1908, II, 1054.

¹⁶⁹⁾ Ch. Arragon, Chem.-Ztg. **32**, 1227.

¹⁷⁰⁾ Dybowski, Chem. Zentralbl. 1908, II, 2031.

¹⁷¹⁾ Chem. Revue **15**, 49; diese Z. **21**, 2226 (1908).

¹⁷²⁾ Seifensiederztg. **35**, 142 und 1185; diese Z. **21**, 2553 (1908).

¹⁷³⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **15**, 280; diese Z. **21**, 1365 (1908).

¹⁴⁸⁾ Seifensiederztg. **35**, 797.

¹⁴⁹⁾ A. Z., Seifensiederztg. **35**, 911; diese Z. **22**, 126 (1908).

¹⁵⁰⁾ F. R., Seifensiederztg. **35**, 1069.

¹⁵¹⁾ Chem.-Ztg. Rep. **32**, 34.

¹⁵²⁾ Seifensiederztg. **35**, 4; diese Z. **21**, 1019 (1908).

¹⁵³⁾ Seifensiederztg. **35**, 466.

¹⁵⁴⁾ Chem. Revue **15**, 92.

¹⁵⁵⁾ Chem.-Ztg. Rep. **32**, 610.

¹⁵⁶⁾ D. R. P. 191 900; diese Z. **21**, 1022 (1908); vgl. Sarrason⁶¹⁾.

¹⁵⁷⁾ H. Kreis, Jahresbericht für 1907 des kantonalen chem. Laboratoriums Basel-Stadt.

¹⁵⁸⁾ Z. öff. Chem. **14**, 198; diese Z. **21**, 1654 (1908).

Über den Fettgehalt des Kakaos wird noch immer gestritten, die einen sprechen sich für, andere gegen den stark entfetteten Kakao aus. Wieder andere halten fettreichen und fettarmen für berechtigt, wenn der Fettgehalt deklariert wird. Die Fettbestimmung scheint häufig Differenzen zu geben, weshalb eine Vereinbarung für wünschenswert erklärt wird. Als Ersatzmittel für Kakaobutter dienen hauptsächlich Dikafett, Borneotalg, Illipelfett, Cocosstearin, Palmkernölstearin und im Gemisch mit Cocosstearin Japanwachs¹⁷⁴⁾. Zum Nachweis derartiger Verfälschungen soll sich das von Cohn¹¹⁾ vorgeschlagene Aussalzverfahren eignen¹⁷⁵⁾.

Über die Gewinnung des chinesischen Pflanzentals (Stillingiaöls) berichten W. B. Hull¹⁷⁶⁾ und L. Hoffmann¹⁷⁷⁾. Letzterer empfiehlt, die Fabrikation in Deutschland aufzunehmen. Das Ochocofett besteht nach den Untersuchungen von J. Lewkowitsch¹⁷⁸⁾ aus 98% Myristin und 2% Olein. Das Oleanderöl enthält 19,5% Unverseifbares (Phytosterin und Wachs)¹⁷⁹⁾. Der Lebertran von Centrina Salviani enthält nur 2% Glycerin, dagegen 28% Unverseifbares¹⁸⁰⁾. Tran im Rüböl wird entweder durch Chlor oder durch die unlöslichen Bromderivate des ersteren nachgewiesen¹⁸¹⁾. Auch die reinen Spermöle enthalten Glycerin¹⁸²⁾. Karitébutter soll in den nächsten Jahren in größeren Mengen nach Europa eingeführt werden, um in der Seifen- und Kerzenfabrikation Verwendung zu finden.

Synthese und Resorption.

Caspari und Winternitz¹⁸³⁾ halten den direkten Übergang des Futterfettes in das MilCHFett für erwiesen, da sie verfüttertes Chlorjodfett in der Milch nachweisen konnten. Da aber die Kuh auch aus fettfreiem Futter MilCHFett produziert, so muß letzteres nach Ansicht von F. F. Matenaers¹⁸⁴⁾ aus den Kohlehydraten stammen. Endlich schließt E. A. Bogdanow¹⁸⁵⁾ aus Fütterungsversuchen mit Ferkeln, daß wenigstens kleinere Fettmengen aus Eiweiß gebildet werden. Von den Fettalkoholen werden Cholesterin und Phytosterin nicht verdaut, dagegen Glycerin rasch und vollständig resorbiert¹⁸⁶⁾. Fortgesetzte Eilverleibung von Ölsäure wirkt bei Tieren hämolytisch, die Zahl der roten Blutkörperchen nimmt ab¹⁸⁷⁾.

¹⁷⁴⁾ O. Sachs, Chem. Revue **15**, 9; diese Z. **21**, 898 (1908).

¹⁷⁵⁾ F. Strube, Z. öff. Chem. **14**, 67; diese Z. **21**, 1367 (1908).

¹⁷⁶⁾ Seifensiederztg. **35**, 975.

¹⁷⁷⁾ Seifensiederztg. **35**, 332.

¹⁷⁸⁾ Chem. Zentralbl. 1908, II, 198.

¹⁷⁹⁾ J. Camo, Chem. Zentralbl. 1908, II, 1108.

¹⁸⁰⁾ J. Huwart, Chem. Revue **15**, 200.

¹⁸¹⁾ Chem.-Ztg. **32**, 520.

¹⁸²⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, 1095.

¹⁸³⁾ Chem. Zentralbl. 1907, I, 549.

¹⁸⁴⁾ Chem.-Ztg. Rep. **32**, 463.

¹⁸⁵⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, 1306.

¹⁸⁶⁾ Chem. Zentralbl. 1908, II, 1525.

¹⁸⁷⁾ Chem. Zentralbl. 1908, II, 1944.

Theoretisches.

Neuberg und Rosenberg¹⁸⁸⁾ erhielten durch Spaltung von Dibromstearinsäuretriglycerid mit dem Ferment des Ricinussamens eine rechtsdrehende Dibromstearinsäure und ein rechtsdrehendes Glycerid derselben. Dazu bemerkt indessen J. Lewkowitsch¹⁸⁹⁾, daß die optische Aktivität wahrscheinlich von Ricinusöl her stammt, das mit dem Ferment eingeführt wurde.

W. A. Schmidt¹⁹⁰⁾ hat das Fett von 1500 und 3000 Jahre alten Mumien untersucht. In beiden findet er feste Fettsäuren und Ölsäure, im ersten keine flüchtigen Fettsäuren, wohl aber auffallenderweise im letzteren Butter- und Capronsäure. H. Endemann¹⁹¹⁾ hat aus dem Schellack eine Trioxypalmitinsäure, $\text{COOH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$, isoliert. Bei der Oxydation mit KMnO_4 in alkalischer Lösung liefert sie Sebacin- und δ -Oxycapronsäure.

Schreiner und Shorey¹⁹²⁾ konnten aus einem schwarzen Tonlehm eine wachsartige Säure, die Agrocérinsäure, $\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_3$, F. 72–73°, isolieren, ferner einen phytosterinartigen Körper, das Agrosterin, $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}$, F. 237°. In einem Boden fanden sie Dioxystearinsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_4$, F. 98 bis 99°, die auch durch Oxydation der Elaidinsäure erhalten wird. Die Säure ist für Kulturpflanzen schädlich. Bei der Reduktion von Ölsäure und Fetten ist das Palladiumhydrosol ein vorzüglicher Katalysator¹⁹³⁾. Auch Fettsäuren und Oxysäuren, deren Doppelbindung weiter als γ von der Carboxylgruppe entfernt ist, bilden beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 Lactone, wahrscheinlich nach vorheriger Wanderung der Doppelbindung, z. B. geben 10- und 11-Oxystearinsäure je 40% Lacton¹⁹⁴⁾. Die Benediktsche Erklärung für die Acidifikation der Ölsäure-Bildung von Sulfostearinsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{SO}_4\text{H})(\text{COOH})$ — kann nach H. Dubovitz¹⁹⁵⁾ nicht richtig sein, denn die Säure- und Verseifungszahl sprechen gegen das Entstehen einer zweibasischen Säure, vgl. Ettwein⁶¹⁾. Vielmehr kommt der Sulfostearinsäure die Formel $\text{SO}_4(\text{C}_{17}\text{H}_{34} \cdot \text{COOH})_2$ zu. Die SO_4 -Gruppe wird beim Neutralisieren nicht verändert, dagegen beim Verseifen unter Bildung von Oxystearinsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})(\text{COOH})$, abgespalten. Als Nebenprodukte entstehen Anhydride und Lactone. Bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf geht die Oxystearinsäure zum größten Teil in Isoölsäure über. Die Destillatölsäure ist immer ärmer an Unverseifbarem als die ursprüngliche, weil sich das Unverseifbare im Teer anreichert. Destillatolein enthält nie mehr als 1% Neutralfett, die Ätherzahl wird durch Lactone und Anhydride veranlaßt. (Nach den Erfahrungen des Ref. enthalten die Destillatoleine allerdings eine geringe Menge Neu-

¹⁸⁸⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, 515.

¹⁸⁹⁾ Chem.-Ztg. **32**, 54.

¹⁹⁰⁾ Chem.-Ztg. **32**, 769; diese Z. **21**, 2627 (1908).

¹⁹¹⁾ Diese Z. **20**, 1776 (1907).

¹⁹²⁾ Chem.-Ztg. **32**, 1008; Chem. Zentralbl. 1908, II, 2030; diese Z. **21**, 2372 (1908).

¹⁹³⁾ Paalund Roth, diese Z. **21**, 1535 (1908).

¹⁹⁴⁾ Shukoff und Schestakoff, Chem. Zentralbl. 1908, II, 1414.

¹⁹⁵⁾ Seifensiederztg. **35**, 728; diese Z. **21**, 2377 (1908).

tralkörper, welche bei der Verseifung Säuren liefern, aber stets ungleich mehr Unverseifbares, vermutlich Kohlenwasserstoffe, entstanden durch pyrogene Zersetzung von Neutralfett, vgl. K a ß l e r¹⁹⁶⁾.

Technisches.

Zum Denaturieren von Fetten für die Zwecke der Seifenfabrikation ist basisches Krystallviolett geeignet¹⁹⁷⁾. Aus einem zusammenfassenden Vortrag von J. L e w k o w i t s c h¹⁹⁸⁾ über die Ölsäure-reduktion sei folgendes erwähnt. Das Stearolacton von S h u k o f f⁵⁷⁾ hat den Vorteil, daß seine Mischungen mit Paraffin den berechneten Schmelzpunkt zeigen. Das Verfahren der Standard Oil Co.⁵⁷⁾ gibt bei zweimaliger Operation 80—90% Ausbeute, aber die erhaltene Oxystearinsäure läßt sich nicht mit Paraffin mischen. Das Verfahren von H e m p t i n n e⁶¹⁾ hat den Nachteil einer geringen Ausbeute. Der aussichtsreichste Weg ist jedenfalls die Reduktionsmethode S a b a t i e r - S e n d e r e n s. Nach dieser arbeitet auch P h. S c h w ö r e r¹⁹⁹⁾. Die Reduktion erfolgt durch Wasserstoff und überhitzten Wasserdampf bei 250—270°, als Katalysator dient mit Nickel imprägnierter Asbest. G. I m b e r t²⁰⁰⁾ will die Ölsäure durch Behandeln mit Chlor und unterchlorigsaurem Natrium unter Druck und nachherige Verseifung in Dioxystearinsäure, $C_{17}H_{33}(OH)_2(COOH)_2$, überführen. Das Stearinsäureamid soll nunmehr billiger hergestellt werden, so daß seiner Verwendung zur Leimung von Papier¹⁴⁰⁾ nichts mehr im Wege steht²⁰¹⁾.

E d. G r a e f e²⁰²⁾ hat Versuche über die Verwendung des Alkohols zum Opakmachen des Kerzenparaffins angestellt. Alkohol kann das Stearin nicht ersetzen. Auf einen zusammenfassenden Artikel über das Trübwerden der Öle und seine Beseitigung sei verwiesen²⁰³⁾. Die Verwendung der Fullererde als Bleichmittel nimmt immer größere Dimensionen an, doch gehen die Meinungen über die Güte der verschiedenen Sorten (amerikanische, englische, bayrische, schlesische) sehr auseinander. Der Prozeß ist nach A. L ö b²⁰⁴⁾ teilweise ein chemischer. Extrahiert man die Fullererde, welche den Farbstoff aufgenommen hat, mit einem Fettlösungsmittel, so erhält man ein sehr helles Fett. Extrahiert man nunmehr mit Alkohol, so geht der Farbstoff in Lösung und ist nach Beseitigung des Alkohols auch im Fett wieder löslich. Nach einer anderen Ansicht²⁰⁵⁾ ist die Wirkung rein physikalisch, der wirksame Bestandteil ist ein kolloidales, wasserhaltiges Aluminiumsilicat, und es ließen sich nach entsprechender Behandlung wahrscheinlich auch gewöhnliche Tone als Bleicherden verwenden.

¹⁹⁶⁾ Bericht für 1903, diese Z. **17**, 810 (1904).

¹⁹⁷⁾ Chem. Revue **15**, 261.

¹⁹⁸⁾ Seifensiederztg. **35**, 752.

¹⁹⁹⁾ D. R. P. 199 909; diese Z. **21**, 1852 (1908).

²⁰⁰⁾ Amer. Pat. 901 905; Chem.-Ztg. Rep. **32**, 626.

²⁰¹⁾ W. H e r z b e r g, Chem.-Ztg. Rep. **32**, 347.

²⁰²⁾ Seifensiederztg. **35**, 275.

²⁰³⁾ Seifensiederztg. **35**, 533; diese Z. **21**, 2378 (1908).

²⁰⁴⁾ Cem. Revue **15**, 80; diese Z. **21**, 1326.

²⁰⁵⁾ Chem. Revue **15**, 287.

Jahresbericht über die Neuerungen und Fortschritte der pharmazeutischen Chemie im Jahre 1908.

Von F. FLURY.

(Eingeg. d. 6./3. 1909.)

Die wissenschaftliche Bearbeitung der für die Arzneikunde vornehmlich in Betracht kommenden chemischen Verbindungen und der Rohstoffe der belebten Natur im verflossenen Berichtsjahre läßt deutlich erkennen, daß neben der rein chemischen Erforschung der natürlichen Drogen und ihrer Zubereitungen mehr und mehr die biologische Betrachtungsweise in den Vordergrund tritt. Der Feststellung der chemischen Reinheit der Arzneimittel stellt sich die Prüfung auf den physiologischen Wirkungswert als Kriterium für die medizinische Verwendbarkeit an die Seite, so daß die einseitige Bevorzugung des als wirksames Prinzip der Droge betrachteten chemischen Inhaltsstoffes etwas beeinträchtigt wird. Das seit einiger Zeit in den Hintergrund gedrängte Studium der Pharmakognosie und die in engem Zusammenhang damit stehende Bearbeitung der sog. galenischen Präparate sind im letzten Jahre wieder mehr zu ihrem Recht gekommen. Einen breiten Raum nehmen ferner ein die zahlreichen Bearbeitungen des Gebietes der Serumforschung und der tierischen Organpräparate und die durch die E h r l i c h s c h e Schule auf dem neu geschaffenen Felde der Chemotherapie erschlossenen wissenschaftlichen Ergebnisse synthetischer, pharmakologischer und therapeutischer Art, zunächst allerdings nur bei den bis jetzt in Angriff genommenen Gruppen des Arsens und Quecksilbers.

Durch die regelmäßigen Referate über pharmazeutische Chemie und verwandte Gebiete der angewandten Chemie, sowie durch die Jahresberichte über die Fortschritte dieser Wissenszweige mußte die vorliegende Zusammenstellung in bezug auf ihre Vollständigkeit eine entsprechende Einschränkung erfahren.

I. Alkaloide.

Eine wesentliche Förderung hat die Synthese des Atropins durch die Arbeiten von R. W o l f f e n s t e i n und L. M a m l o c k¹⁾ erfahren. L a d e n b u r g baute 1883 das Alkaloid aus seinen Spaltungsprodukten, dem Tropin und der Tropasäure, durch Kondensation mittels verd. Salzsäure wieder auf. Da nach dem L a d e n b u r g s c h e n Verfahren nur eine unbefriedigende Ausbeute erzielt wird, ist dasselbe für die praktische Verwendung wenig empfehlenswert. Die Verff. haben nun für die Kondensation von Tropasäure mit Tropin ein glatt verlaufendes Verfahren gefunden, das auch zur Darstellung anderer Tropeine geeignet ist. Bei den zahlreichen Versuchen, die besagte Kondensation mit Hilfe des Chlorids der Tropasäure, einer α -Phenyl- β -oxypropionsäure, zu erzielen, erfolgte meist lediglich eine Verseifung des Chlorids oder die Bildung eines Umwandlungsproduktes, des Tropids, das durch Kondensation von je zwei Molekülen Tropasäurechlorid unter Abspaltung von zwei Molekülen Salzsäure entsteht. Zur Vermeidung dieser

¹⁾ Berl. Berichte **41**, 723 (1908).