

destilliert. Das Destillat stellt eine fast weisse Oelsäure dar, die noch eine ziemlich grosse Menge von festen Teilen enthält. Letztere (ungefähr 25 % vom Gewicht des schwarzen Oeles) presst man ab.

Mit Hilfe der oben beschriebenen Verfahren kann man aus einem Talg mit einem Schmelzpunkt von 44°, der, auf gewöhnliche Weise behandelt, im Mittel 50 % Stearinsäure, 44 % Oelsäure und 10 % Glycerin ergeben würde, 72–75 % feste Säure, 18–21 % Oelsäure und 10 % Glycerin gewinnen. Aus einem Gemisch von Talg und Palmöl kann man 75–80 % feste Säure, 9–14 % Oelsäure und 7 % Glycerin gewinnen.

Reinigung des Produktes β . Dieses Produkt ist, wenn es aus der hydraulischen Presse als harte Masse kommt, noch etwas gelb. Um es zu bleichen, schmilzt man es und behandelt es bei 100° mit einer sehr geringen Menge Königswasser. Es entsteht eine sehr lebhaft Reaktion, die Temperatur steigt auf 120° und man sieht wie die Flüssigkeit eine hell orangene Färbung annimmt. Die geschmolzene Masse lässt man in Formen laufen und presst sie warm. — Die Brote

kommen weiss aus der Presse, da das Königswasser die Spuren von Pech und Kohle zerstört hat, welche das Produkt β in unreinem Zustande enthielt.

Umwandlung des Produktes β in α . Man arbeitet, wie oben angegeben, bis IV und verfährt dann folgendermassen: Man vereinigt alle flüssigen Filtrate in einem Bottich und lässt sie bei — 1 bis — 2° 24 Stunden stehen. Hiernach ist die Flüssigkeit mit weissen Krystallen durchsetzt, die sich an der Oberfläche sammeln und abgepresst werden. Die aus den Pressen abfliessende klare Flüssigkeit wird nochmals 24 Stunden der Kälte ausgesetzt und nochmals abgepresst. Man wiederholt dies so lange, bis sich keine Krystalle mehr abscheiden. Die Krystalle werden vereinigt, gewaschen und in kochendem Wasser umgeschmolzen. Das Produkt wird dann identisch mit dem Produkt α . Diese Umwandlung basiert auf einer molekularen Umlagerung. Von praktischem Interesse ist die Bildung eines einzigen Körpers, des Produktes α , das durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf schneeweiss erhalten werden kann.

(Les Corps Gras 14 und 15, 1904.)

Die Unterscheidung verschiedener Transorten mittels der Löslichkeit ihrer Seifen.

Von V. Boegh und S. Thorsen.

Schon im Jahre 1886 richtete W. Eitner im »Gerber« (v. 1. Dezbr. 1886) die Aufmerksamkeit der Gerberwelt auf einen Tran, der nach seinen Erfahrungen sehr geneigt sei zu den so gefürchteten Transausharungen auf den damit geschmierten Ledern Veranlassung zu geben. Es war dies der Tran des Eishai (*Somniosus microcephalus*), dänisch »Haykal«, norwegisch »Haakjerring«, und Eitner gab auch eine sehr einfache Farbenreaktion an, wodurch man diesen Tran leicht erkennen könne, indem einige Tropfen Eishaitran auf einem Uhrglas durch Zusatz von einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure blau gefärbt werde, eine Färbung, die jedoch später ins braune übergeht, während Robben- (Seehunds-) Tran durch dieselbe Behandlung sich sofort braun färbt.

Seit der Zeit ist bei der Versuchstation des dänischen Gerbervereins eine beträchtliche Anzahl von Tranmustern untersucht worden, und die Eitner'sche Farbenreaktion hat sich immer als eine vorzügliche erwiesen, sobald es sich nur darum handelte, zwischen reinem Eishaitran und reinem Robbentran zu unterscheiden. Mehrere Fischtrane, darunter besonders Dorschtran, gaben aber bei dieser Behandlung Farbenreaktion, die sozusagen zwischen denen der beiden vorgenannten Trane liegen und mitunter bedenklich nahe an der Reaktion eines derselben liegen können. An der Berührungsstelle des Schwefelsäuretropfens mit dem Tran zeigt sich bei Dorschtran sofort eine rote oder rotviolette Färbung, und wenn die Schwefelsäure danach in den Tran verrührt wird, erscheinen gewöhnlich in dem ersten Augenblicke blaue oder blauviolette Farben, die jedoch sehr schnell wieder verschwinden, um in die braune Farbe überzugehen. Je dunkler der Tran ist, desto undeutlicher sind gewöhnlich die blauen oder violetten Färbungen, und bei einem sehr dunklen Dorschtran können sie sogar ganz verdeckt werden, so dass man ihn nach dieser Farbenreaktion als einen Robbentran ansehen würde, während auf der anderen Seite ganz helle, in der Medizin verwendbare Dorschtrane eine so prachtvolle violettblaue Farbe geben können, dass man sie nach Eitners Farbenreaktion als Eishaitran beurteilen sollte.

*) Früher auch *Seymnus microcephalus*, *Seymnus borealis* oder *Laemargus borealis* genannt.

Die Eitner'sche Farbenreaktion ist also nicht unbedingt zuverlässig in solchen Fällen, wo andere Transorten als Robbentran und Eishaitran vorliegen können, und es ist deshalb gut, dass sich bei dem Eishaitran auch ein anderes Kennzeichen vorfindet, wodurch es sich von anderen Transorten — jedenfalls von denen, die wir untersucht haben, nämlich Robbentran, Walfischtran, Dorschtran, Saifischtran und Japantran — unterscheidet. Dieses Kennzeichen, das — so weit uns bekannt — nicht früher öffentlich erwähnt worden ist, ist die unvollständige Löslichkeit in Wasser der aus Eishaitran hergestellten Seifen.

Wenn man Eishaitran nach bekannter Weise mit einer Alkalilauge und Alkohol verseift und nachher den Alkohol abdampft und den Seifenrückstand in warmem Wasser zu lösen versucht, bekommt man eine ganz trübe, milchige Lösung, und man kann heisses Wasser zusetzen, so lange man will, die Lösung wird überhaupt nicht klar. Man könnte nun vermuten, es sei irgend ein unverseifbares Fett oder fettähnlicher Körper vorhanden, es ist aber selbst bei noch so langer Erwärmung der trüben Seifenlösung nicht möglich, Fettausscheidungen hervorzurufen, und durch Ausschütteln mit Petroläther gehen nur ganz minimale Stoffmengen in den Aether über, was wahrscheinlich gar nicht Fett, sondern Seife ist, die bekanntlich in Petroläther etwas löslich ist. Die Trübung der Lösung rührt also von fettartigen Stoffen nicht her, wahrscheinlich sind es eiweissähnliche Körper, die durch die Verseifung in unlöslicher Form ausgeschieden werden, jedenfalls ist es ein Faktum, dass Eishaitran nicht imstande ist, nach Verseifung eine klare Seifenlösung zu geben.

Wir hatten ursprünglich angenommen, dass dieses Faktum auch unseren Fachkollegen bekannt wäre, ein Zufall hat uns aber die Auffassung beigebracht, dass dieses jedenfalls nicht allgemein der Fall ist. — Beinahe gleichzeitig damit hat uns ein anderer Fall gezeigt, dass Gemische von Dorsch- und Eishaitran, die nicht allzuviel von dem letzteren enthalten, klarlösliche Seifen geben, obwohl dieselben mehr Wasser zu ihrer vollständigen Lösung erfordern, und wir stellten uns dann die Aufgabe zu untersuchen, ob man aus dem Quantum Wasser, das die Seife von einem gegebenen Quantum

(10 Gramm) Tran zu ihrer Lösung erfordert, schliessen kann, ob der Tran Eishaitran in kleineren Mengen enthält.

Zu diesem Zwecke verschafften wir uns Muster von verschiedenen Sorten von Dorsch-, Robben- und Eishaitran, und führten dann sowohl mit den reinen Transorten als mit Gemischen derselben in verschiedenen Verhältnissen Verseifungen im Glaskolben aus, wonach der Alkohol abgedampft wurde, und dann heisses Wasser in kleinen Portionen zugefügt wurde, und der Kolben nach jedem Zusatz einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Das Gesamtquantum an Wasser, womit vollständige Lösung erreicht wurde, notierten wir dann. Bei jeder Verseifung wurden gewöhnlich 10 gr Tran und immer 50 ccm Alkohol von 96° Tralles verwendet, die alkalische Lauge war aber bei den verschiedenen Versuchsreihen verschieden. Bei den 2 ersten Versuchsreihen haben wir als solche eine sogenannte »Seifensiederlauge«, deren Alkalinität durch Titrierung 0,362 gr NaOH pr. 1 ccm bestimmt wurde, verwendet, und zwar benutzten wir für jede Verseifung bei der ersten Reihe 20, bei der zweiten 10 ccm von dieser Lauge. In der untenstehenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser zwei Versuchsreihen angeführt.

Versuchsreihe I und II

(bezw. 20 und 10 ccm »Seifensiederlauge« à 0,362 g NaOH pr. ccm).

TRAN	Wasserverbrauch ccm	
	I 20 ccm Lauge	II 10 ccm Lauge
10 gr Dorschtran A.....	190	80
10 » do. B.....	180	70
10 » do. C.....	165	65
10 » do. D.....	140	60
10 » do. E.....	180	75
10 » do. F (Dampfmedizinaltran)	155	55
10 » do. G (isländ. Dorschtran)		65
10 » do. H (»hydroxylfreier« Medizinaltran).....		65
10 » Saifischtran		65
10 » weisser Robbentran		65
10 » brauner do. (von dem kgl. grönl. Handel)		65
10 » heller do. (von dem kgl. grönl. Handel)		60
10 » »Dreikronentran« (von dem kgl. grönl. Handel)		105
10 » isländischer Robbentran		60
10 » Krepokaktran		65
7,5 » brauner Eishai + 2,5 gr Dorschtran C	unlös- lich in 1200 ccm Wasser	
7,5 » heller do. + 2,5 » heller Robben- tran (grönl. Handel)		275
5 » brauner do. + 5 gr Dorschtran C		
5 » heller do. + 5 » heller Robben- tran (grönl. Handel)		220
2,5 » brauner do. + 7,5 gr Dorschtran C		115
2,5 » heller do. + 7,5 » heller Robben- tran (grönl. Handel)		105
2 » do. do. + 8 gr Dorschtran E	250	
2 » Eishai X + 8 » do. »	250	105
2 » braunblanker Eishai + 8 gr do. B		115
2 » brauner do. + 8 » do. C		105
2 » heller do. + 8 » do. D		90
2 » »prima lichter Meerkalb« + 8 gr Dorschtran D		85
2 » »prima lichter Meerkalb« + 8 gr Dorschtran G		100

TRAN	Wasserverbrauch ccm	
	I 20 ccm Lauge	II 10 ccm Lauge
2 gr Eishai Y + 8 gr Saifischtran ...		95
2 » do. » + 8 » brauner Robben- tran (grönl. Handel)		85
2 » heller Eishai + 8 gr heller Robben- tran (grönl. Handel)		90
2 » braunblanker Eishai + 8 gr brauner Robbentran (grönl. Handel)		90
2 » brauner Eishai + 8 gr isländ. Robbentran		90
1 » Eishai X + 9 gr Dorschtran E	205	
1 » braunblanker Eishai + 9 gr do. »	220	
1 » heller Eishai + 9 gr do. »	225	
1 » brauner » + 9 » do. »	215	
1 » »prima lichter Meerkalb« + 9 gr Dorschtran E	215	
1 » Eishai X + 9 gr Dorschtran A .	225	
1 » do. » + 9 » do. B .	195	
1 » do. » + 9 » do. C .	200	
1 » »prima lichter Meerkalb« + 9 gr Dorschtran D	170	
0,5 » Eishai X + 9,5 gr Dorschtran E	190	
0,5 » heller Eishai + 9,5 gr do. E	195	
10 » Tranmuster x (vermutlich reiner Dorschtran)		70
10 » do. y (vermutlich reiner Dorschtran)		65
10 » do. z (vermutlich reiner Dorschtran)		65
10 » do. v (enthaltend vermut- lich Eishaitran)....		120

Betrachtet man zuerst die Zahlen der ersten Kolonne (Versuchsreihe I), dann sieht man, dass selbst ein so geringer Zusatz von Eishaitran wie 5 % die für die Lösung der Seife nötige Wassermenge mit 10–15 ccm für einen bestimmten Dorschtran (E) vergrössert, dass aber diese Wassermenge bei den verschiedenen Dorschtransorten sehr stark variiert, und dass selbst ein Zusatz von 10 % Haitran zu demjenigen Dorschtran (D), der die leichtlöslichste Seife liefert, ein Gemisch gibt, dessen Seife weniger Wasser zu seiner Lösung erfordert als die desjenigen Dorschtrans (A), der die schwerlöslichste Seife gibt. Erst bei einem Zusatz von 20 % Eishaitran bekommt man Zahlen, die so hoch sind, dass sie die betreffenden Gemische deutlich als mit Eishaitran versetzt charakterisieren. — Bei der zweiten Kolonne findet man nun keine so grosse Variation in dem Löslichkeitsgrad der Seifen von den reinen Tranen (»Dreikronentran« ist eine gemischte Transorte, die Haitran enthält), und die Gemische zeigen sich gewöhnlich durch erheblich schwerlöslichere Seifen aus, aber einige der Gemische mit 20 % Eishaitran gaben doch Seifen, die sich in 85 ccm Wasser lösten, während die Seife des reinen Dorschtrans A 80 ccm erforderte. Wir meinten daraus schliessen zu dürfen, dass 20 % Eishaitran die Grenze bilde, unter welcher man nicht mit Sicherheit Zusätze von Eishaitran in der betreffenden Weise nachweisen könnte, wenn der benutzte reine Dorsch- oder Robbentran zu den Sorten gehört, die die leichtlöslichsten Seifen geben. Wir sind deshalb bei dieser Versuchsreihe nicht zu geringeren Zusätzen als 20 % gegangen.

Vergleicht man endlich die zwei Kolonnen untereinander, dann sieht man, dass die Zahlen der ersten Kolonne durchschnittlich erheblich grosser, als die der zweiten sind, dass also der grosse Ueberschuss an Alkali,

der bei der ersten Versuchsreihe vorhanden war, sozusagen aussalzend auf die Seifen wirkte. Da wir nicht meinten, dass eine solche Nebenwirkung geeignet wäre, dem eigentlichen Zweck der Untersuchungen zu dienen, und da in 10 ccm Natronlauge à 0,362 gr NaOH immer ein genügender Ueberschuss an Alkali für die Verseifung von 10 gr Tran vorhanden ist, haben wir bei den späteren Versuchen uns mit diesem Quantum Alkali begnügt.

In Anknüpfung an die zwei ersten Versuchsreihen kann noch erwähnt werden, dass wir mit zwei der Eishaitransorten (dem »braunen« und dem »hellen«) versuchten 5 g mit 5 ccm Seifensiederlauge zu verseifen und die Seifen in Wasser zu lösen. Sie gaben aber beide je mit selbst 1200 ccm Wasser keine klare Lösung. Wird dieses Verhältnis mit dem in der Tabelle angeführten Fall, wo 5 gr von denselben Transorten mit 5 gr von respektive Dorsch- oder Robbentran gemischt Seifen lieferten, die sich doch in resp. 275 und 220 ccm Wasser klar lösten, verglichen, dann bleibt — meinen wir — keine andere Erklärung möglich als die, dass die unlöslichen Stoffe in der Eishaitranseife zwar in Wasser, und in der Lösung der Seife des Eishaitran nicht löslich sind, dass sie aber in anderen Seifenlösungen löslich sind.

Wir waren ursprünglich der Meinung, dass die benutzte »Seifensiederlauge« eine recht reine Natronlauge sei, eine qualitative Prüfung überzeugte uns aber davon, dass sie doch beträchtliche Mengen von Kali enthielt, und wir beschlossen dann, mit reiner Natron- resp. Kalilauge einige der Versuche zu wiederholen.

Mit Kali (eine Lauge von demselben Titer wie die früher benutzte Seifensiederlauge, wovon 10 ccm zu jeder Verseifung genommen wurden) führten wir nur 3 Verseifungen (Versuchsreihe III) aus, und zwar mit 10 gr resp. Dorschtran A und C und von braunem Eishaitran. Die Seife des letzteren liess sich wie gewöhnlich gar nicht klar lösen, die der beiden ersteren gaben schon mit 25 ccm heissem Wasser klare Lösungen, die aber sehr dickflüssig waren und da die trockene Seife hier nicht fest, sondern wie gewöhnlich bei Kaliseifen schmierartig ist, meinten wir, es würde die Grenze zwischen Lösung und trockener Seife hier nicht genügend leicht zu finden sein und wir setzten diese Versuche nicht weiter fort.

Mit Natron haben wir zwei Versuchsreihen ausgeführt und zwar eine (IV) mit einer Lösung von technischem Natronhydrat, deren Titer 0,336 g NaOH pr. ccm zeigte, und eine zweite (V) mit reinem (mit Alkohol gereinigtem) Natronhydrat in einer Lösung vom Titer wie die »Seifensiederlauge«, a: 0,361 gr NaOH pr. ccm. In beiden Fällen wurden immer 10 ccm Lauge bei jeder Verseifung benutzt. Die Ergebnisse dieser zwei Versuchsreihen gehen aus der untenstehenden Tabelle hervor.

Versuchsreihe IV und V

(10 ccm Lösung von bezw. »techn.« Natron à 0,336 und reinem Natron à 0,362 gr NaOH pr. ccm.)

TRAN	Wasser- verbrauch ccm	
	IV	V
10 gr Dorschtran A	65	70
10 „ do. B	60	65
10 „ do. C	65	65
10 „ do. D	45	50
10 „ do. G	60	
10 „ Saifischtran	55	65
10 „ heller Robbentran (kgf. grünl. Handel) ..	55	55
10 „ brauner do. do. do. ..	50	60
10 „ isländischer Robbentran	50	

TRAN	Wasser- verbrauch ccm	
	IV	V
5 gr braunblanker Eishai + 5 gr Dorschtran A		250
5 „ heller Eishai + 5 gr Dorschtran B		220
5 „ Eishai + 5 gr Dorschtran C		220
5 „ »prima lichter Meerkalb« + 5 gr Dorschtran D		145
5 „ »prima lichter Meerkalb« + 5 gr Saifischtran		180
5 „ Eishai Y + 5 gr brauner Robbentran (grünl. Handel) ..		180
2,5 „ heller Eishai + 7,5 gr Dorschtran E		95
2,5 „ »prima lichter Meerkalb« + 7,5 gr Dorschtran D		75
2,5 „ »prima lichter Meerkalb« + 7,5 gr Dorschtran G		85
2,5 „ braunblanker Eishai + 7,5 gr Dorschtran B	90	
2,5 „ brauner Eishai + 7,5 gr Dorschtran C	95	

Wie man sieht, wiederholen sich hier mit kleineren Modifikationen dieselben Verhältnisse wie bei der Versuchsreihe II. Besonders findet man immerhin, dass man durch die Löslichkeit der Seife nicht mit Sicherheit Beimischungen von weniger als 20–25 % an Eishaitran nachweisen kann. Es ist dies zwar ein Mangel der vorgeschlagenen Methode, aber nach unserer Ansicht kein so grosser, dass man die Methode deshalb verwerfen sollte, solange keine bessere vorliegt. Größere Verfälschungen geben sich doch dabei sicher kund, und selbst kleinere Beimischungen können in vielen Fällen auch damit nachgewiesen werden, wenn nämlich der vorliegende Dorsch- oder Robbentran nicht eben eine solche Transorte ist, die eine besonders leichtlösliche Seife gibt.

Weil also, bezüglich der »Feinheit« der Untersuchungsmethode, keine der bei den Versuchsreihen II, IV und V benutzten Versuchsanordnungen den anderen vorzuziehen ist, muss diejenige vorgezogen werden, bei der genau dieselben Verhältnisse wie bei den hier ausgeführten Versuchen zu jeder Zeit von jedem Chemiker angewendet werden können, und es ist dies natürlich die Anordnung der Versuchsreihe V, wo reines Natronhydrat benutzt wurde.

Das Verfahren zur Nachweisung von Eishaitran in Mischung mit anderen Transorten, das wir uns auf Grundlage des oben Angeführten erlauben unseren Fachkollegen vorzuschlagen, lautet also so:

10 gr von dem vorliegenden Trane werden in einem Kolben mit 50 ccm Alkohol und 10 ccm einer Lösung von reinem Natronhydrat vom Titer 0,362 gr NaOH pr. ccm auf dem Wasserbad — wenn nötig unter Anwendung des Rückflusskühlers — verseift, und nach vollendeter Verseifung wird die Lösung ganz zur Trockene eingedampft. Hierauf wird kochend heisses, destilliertes Wasser in abgemessenen Portionen zugesetzt z. B. das erste mal 50 ccm und nachher jedesmal 5 ccm — während der Kolben auf dem Wasserbade erwärmt gehalten und häufig geschüttelt wird, jedesmal bis man sieht, dass sich nichts mehr löst. Wenn die Seife sich ganz zu einer klaren Flüssigkeit gelöst hat, wird das verbrauchte Quantum Wasser notiert. Ist dieses mehr als 70 ccm, so darf man annehmen, dass der Tran mit Eishaitran gemischt ist.

(Kollegium No. 99, Organ der Deutschen Sektion des Internationalen Vereins der Leder-Industrie-Chemiker.)