

die Säurezahl eine Veränderung erleidet. Eine Verbesserung des Geruches und Geschmacks von Fetten und Ölen tierischen und pflanzlichen Ursprungs erreicht Fritz Gössel¹²⁵⁾ dadurch, dass das Öl (100 Teile) mit auf bakteriologischem Wege gut gesäuerter Milch (10 Teile) verrührt und so lange erhitzt wird, bis das Wasser verdampft ist und die Milchbestandteile sich gebräunt haben. Cocosöl soll dadurch Geruch und Geschmack von frisch ausgelassenem Schweineschmalz annehmen. Die bei der Raffination der Erdnussöle abfallenden Soapstocks sind weissliche bis grünlich bräunliche, ranzig riechende Massen, die nach einer Angabe von F. G.¹²⁶⁾ zum Verschneiden von Ölen verwendet werden. Diese Soapstocks enthalten etwa 30–86 % Fettsäuren. Die durch Zersetzung der Soapstocks erhaltenen Fettsäuren kommen in Frankreich als »secunda Erdnussöl« in den Handel. Sudfeld & Co., Melle in

¹²⁵⁾ Chem. Ztg., Rep. 1914.

¹²⁶⁾ Seifenfabrikant 1914, 643, Angew. Chemie, Ref. 1914, 519.

Hannover¹²⁷⁾ erzielen nach dem D. R. P. 271060 eine Geruchsverbesserung von Tran dadurch, dass dem Tran einige Prozent höhere Fettsäuren aus gespaltenem Tran zugesetzt werden, wobei dann beim Destillieren im Vacuum die Riechstoffe mit den flüchtigen Fettsäuren des Rohtrans abdestillieren sollen. Da nach neueren Untersuchungen der Geruch der Trane auf die Anwesenheit der Clupanodonsäure zurückzuführen ist, so scheint es fraglich, ob sich diese durch das eben erwähnte Verfahren entfernen lässt. Fr. Gruner¹²⁸⁾ will nach dem D. R. P. 268 647 Bleichung und das Eindicken von Öl dadurch erreichen, dass er das Öl mit stillen elektrischen Entladungen von Hochspannungsströmen von 50–100 000 Volt behandelt. Das sich dabei im Entstehungszustande befindliche Ozon soll eine höchst energische Oxydationswirkung ausüben.

¹²⁷⁾ Seifensiederztg. 1914, 315, Chem. Revue 1914, 202.

¹²⁸⁾ Chem. Central 1914, I. 317.

(Fortsetzung folgt).

Der Nachweis von Galle in Seifen.

Von Dr. F. Steinitzer.

Deite sagt in seinem Handbuch der Seifenfabrikation¹⁾: »Viele der in dem Handel unter der Bezeichnung Gallseife erscheinenden Seifen enthalten keine Spur von Galle; sie sind gefärbt und verschieden parfümierte Kokosseifen«.

Diese Ansicht wird von vielen Fachleuten geteilt und ist auch tatsächlich richtig, doch konnte ich merkwürdigerweise in der mir zugänglichen Literatur keine Angaben über einen Beweis ihrer Richtigkeit finden, ein Beweis, der einwandfrei nur auf analytischem Wege zu erbringen ist. Es dürften daher einige Angaben über den Nachweis von Galle in Seifen nicht ohne Interesse sein.

Die meisten Gallseifen bestehen aus Gemischen von kalt gerührter Kokosfettseife mit frischer Ochsen-galle; Seifen aus anderen Fetten werden seltener verwendet, trotzdem ihre Wirkung besser ist. Neuerdings sollen auch pillierte Gallseifen in den Handel kommen. Statt frischer Ochsen-galle, die infolge ihres Gehaltes an Eiweissstoffen leicht Fäulniserscheinungen zeigt, werden auch haltbare Gallenpräparate verwendet. Ein, früher offizinelles, Präparat²⁾ wird erhalten,

indem man frische Ochsen-galle durch ein Tuch seiht und auf ungefähr $\frac{1}{8}$ eindampft. Auch durch Aufkochen frischer Galle, Zusatz von 0,5 kg Essigäther auf je 10 kg der ungefähr 80° warmen Flüssigkeit, Abschäumen und Absetzenlassen wird ein Dauerpräparat gewonnen.³⁾ Schweinegalle dürfte kaum verwendet werden; in ihrer chemischen Zusammensetzung weicht sie nur wenig von Rindsgalle ab.

Die in den Handel kommenden Gallseifen zeigen meist eine intensiv grüne Färbung, die am häufigsten durch Ultramarinegrün, bei Verwendung stark gelb gefärbter Seifen durch Ultramarinblau verursacht wird. Auch Anilinfarbstoffe, z. B. Brillantgrün, werden verwendet. Die Färbekraft der Galle selbst ist so gering, dass sie nicht in Betracht kommt.

Die Galle, ein Sekret der Leber, das sich zum grossen Teil in der Gallenblase sammelt, enthält unter ihren mannigfaltigen Bestandteilen zwei Stoffgruppen, die sich zum analytischen Nachweis besonders eignen, nämlich die Gallenfarbstoffe und die Gallensäuren bzw. deren Salze. Erstere, hauptsächlich aus Bilirubin und Biliverdin bestehend, geben die charakteristische

¹⁾ II. Band, II. t. S. 352.

²⁾ Fel tauri inspissatum Ph. G. III.

³⁾ Deite, I. c. S. 353.

Gmelin'sche Reaktion ⁴⁾, eine Farbenreaktion beim Unterschichten der wässrigen Lösung mit salpetriger Säure enthaltender Salpetersäure. Zum Nachweis von Galle in Seife kommt diese Reaktion nicht in Frage, da sie weder in haltbaren Gallenpräparaten noch in dem aus Gallseifen abgeschiedenen Gallenfarbstoffgemisch eintritt.

Die Gallensäuren, vorwiegend Glycochol- und Taurocholsäure, deren Abkömmlinge und Salze, geben die Pettenkofersche Reaktion, die leicht und schnell ausführbar sowie sehr charakteristisch ist. Sie besteht im Auftreten einer starken Rot- bis Violettfärbung der mit starker Schwefelsäure und Zucker erhitzten wässrigen Lösung der Gallensäuren. Diese Reaktion eignet sich vorzüglich zum Nachweis von Galle in Seifen. Von den in diesen vorkommenden Beimengungen gibt nur Eiweiss eine ähnliche Reaktion, doch ist dieser störende Körper leicht zu entfernen.

Wenn Seifenlösungen mittelst Mineralsäuren zersetzt werden, so werden mit den Fettsäuren auch die Gallensäuren aus ihren Alkalisalzen abgeschieden und bleiben, je nach Art der Fettsäuren, entweder vollständig in diesen gelöst, vielleicht auch mit ihnen chemisch verbunden, oder gehen zum Teil in die wässrige Flüssigkeit über. Kokosfettsäuren nehmen alle Gallensäuren auf und geben beim Kochen mit Wasser nichts daran ab, andere Fette und Öle geben mehr oder weniger der Gallensäuren an kochendes Wasser ab, aber auch bei wiederholtem Auskochen bleibt die Hauptmenge derselben bei den Fettsäuren. Diese kommen daher allein zum Nachweis der Gallensäuren in Betracht, der folgendermassen ausgeführt wird:

⁴⁾ Rosenthaler, Der Nachweis organischer Verbindungen, Stuttgart 1914, S. 894.

2—3 g Seife, bei sehr geringem Gallengehalt, 5 g, werden in 50 ccm Wasser auf dem Wasserbade gelöst und darauf gelassen, bis sich das meist vorhandene Ultramarin abgesetzt hat, worauf durch ein Wattebäuschchen filtriert wird. Die Entfernung des Ultramarins ist notwendig, weil bei dem nachfolgenden Zersetzen der Seife mit Säure daraus Schwefelwasserstoff gebildet würde, welcher die Pettenkofersche Reaktion beeinträchtigt oder verhindert. Die filtrierte, klare Seifenlösung (Talkum, das durch Watte geht, stört nicht) wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die abgeschiedenen, Gallensäuren enthaltenden Fettsäuren nach dem Zusammenschmelzen erstarren gelassen und mit Filtrierpapier getrocknet. Niedrig schmelzenden Fettsäuren kann Paraffin zugesetzt werden. Bei Gegenwart von Eiweiss sind die Fettsäuren durch Papier zu filtrieren. Den Fettsäurekuchen bringt man in ein weites Reagensglas, gibt 10 ccm Schwefelsäure (1 Volum conc. Säure + 1 Vol. Wasser) hinzu und erhitzt im Wasserbad auf 65—70°. Nun setzt man 3 Tropfen einer zehnprozentigen Zuckerlösung zu, schüttelt eine halbe Minute kräftig durch, stellt das Glas wieder in das nicht über 70° warme Wasserbad und löscht nach einigen Minuten die Flamme unter letzterem. Die Säure färbt sich bei Gegenwart von Gallensäuren rot bis violettrot, wenn keine vorhanden sind nur gelblich bis gelblichbraun.

Eine Verbindung der Pettenkoferschen Reaktion mit der bekannten technischen quantitativen Bestimmung des Fettsäuregehaltes ist nicht möglich, da sich die Gallensäuren beim Entwässern der Fettsäuren zersetzen.

Die quantitative Bestimmung des Gallenzusatzes auf colorimetrischem Wege unter Zugrundelegung der Pettenkoferschen Reaktion ist nicht durchführbar, da die Art der Fettsäuren den Ton der Färbung verschieden beeinflusst.

Ueber Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölindustrie im Jahre 1914.

Von Dr. Leopold Singer, Düsseldorf.

(Fortsetzung).

10. Destillationsapparate.

Golodetz-Benedix ¹⁴¹⁾ patentieren einen Kolonnenapparat, Gasser ¹⁴²⁾ einen solchen mit abwechselnd hintereinander angeordneten, aus einzelnen Heiz- und Flüssigkeitselementen be-

stehenden Kolonnenbecken, welche in waagrechter Richtung axial hintereinander auf ortsfesten Bahnen verschiebbar sind. Steinschneider ¹⁴³⁾ patentiert Verbesserungen der Hochvakuum-Destillation, Forward ¹⁴⁴⁾ einen

¹⁴¹⁾ D. R. P. 269742.

¹⁴²⁾ D. R. P. 278257.

¹⁴³⁾ E. P. 8758-13.

¹⁴⁴⁾ Am. P. 1088693; 1100966.