

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ des Vereins deutscher Chemiker.

XX. Jahrgang.

Heft 20.

17. Mai 1907.

Alleinige Annahme von Inseraten bei August Scherl, G. m. b. H., Berlin SW 68, Zimmerstr. 37/41 und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW 19, Jerusalemerstr. 53/54

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Obernstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Chemnitz Sa.**, Marktgräben 3. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 88. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Halle a. S.**, Große Steinstr. 11. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19. **Magdeburg**, Breiteweg 184. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstr. Ecke Fleischbrücke. **Straßburg i. E.**, Gießhausgasse 18/22. **Stuttgart**, Königstr. 11. **Wien I**, Graben 28. **Würzburg**, Franziskanergasse 5<sup>1/2</sup>. **Zürich**, Bahnhofstr. 89.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 10.50 M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

## INHALT:

W. Fahrion: Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1906 817.  
F. Tschaplowitz: Die Reincalorien als Wertmaße des Kakaos 829.  
Prüfungsbestimmungen für Zähigkeitsmesser nach Engler 832.  
O. Brunck: Eine neue Methode zur Bestimmung des Nickels 834.

## Referate:

Pharmazeutische Chemie 884; — Fette, fette Öle, Wacharten und Seifen; Glycerin 841.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Chile: Neue Tarassätze für das Jahr 1907 849; — Neue industrielle Unternehmungen in Chile; — Die Mineralproduktion von Kanada im Jahre 1906; — Prämien in Kanada; — Australien; — Der Bergbau auf Formosa; — Neue Unternehmungen in Japan 850; — Ausbeutung von Eisenerzlagerstätten auf der Insel Jesso (Japan); — Der Handel mit pharmazeutischen Präparaten in Japan; — Rußland: Zolltarifizierung von Waren; — Rußland: Zollfreie Einfuhr von Naphtharückständen; — Der Versand von Naphthaprodukten aus Batum im Jahre 1906; — Rumänien; — Dänemark: Zolltarifentscheidungen; — Belgien; — Die Steinkohlenproduktion Frankreichs im Jahre 1906 851; — Frankreich: Zolltarifizierung von Waren; — Marseille; — Madrid: Einfuhrzölle für Zündhölzer; — Italien; — Außenhandel der Schweiz im Jahre 1906; — Wien; — Stettin 852; — Handelsnotizen 853; — Aus anderen Vereinen: Verein deutscher Zuckerindustrieller; — Société chimique de France; — Schweizerische naturforschende Gesellschaft; — Personal- und Hochschulnachrichten; — Eingelaufene Bücher 855; — Bücherbesprechungen 856; — Patentlisten 858.

## Verein deutscher Chemiker:

Glückwunschartrede an die Société chimique de France 861; — Märkischer Bezirksverein: Prof. Wedding: „Über die neuesten Fortschritte in der Flußeisenerzeugung“; — Bezirksverein Belgien: Beschlüsse zu den Anträgen der Unterrichtskommission 862; — Hauptversammlung in Danzig: Leitsätze der Unterrichtskommission 863; — Nachtrag zur Tagesordnung der geschäftlichen Sitzung; — Abteilung für Mineralölechemie und verwandte Fächer 864.

## Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1906.

Von Dr. W. FAHRION.

(Eingeg. d. 20., 2. 1907.)

Erfreulicherweise hat sich im abgelaufenen Jahre die reine Forschung mehr als seither der Fettchemie zugewandt. In den Tranen sind verschiedene neue Fettsäuren aufgefunden worden, von zwei verschiedenen Seiten wurde das Verhalten der Ölsäure gegen Ozon studiert, und zum ersten Male wurde ein Problem der Fettchemie: der Trockenprozeß des Leinöls, vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus bearbeitet. Neue analytische Methoden sind nicht bekannt geworden, wohl aber ist von einem stetigen Weiterausbau der vorhandenen zu berichten.

## Literatur.

Die drei nachbenannten Werke wurden vom Ref. schon in dieser Zeitschrift besprochen:

F. Ulzer und J. Klimont: Allgemeine und physiologische Chemie der Fette<sup>1)</sup>. C. Deite: Handbuch der Seifenfabrikation<sup>2)</sup>. Gustav

Heft 7: Technologie der Fette und Öle<sup>3)</sup>. Das zuerst englisch erschienene, dann ins Deutsche übersetzte Werk: Analyse und Technologie der Fette und Wachse von J. Lewkowitzsch, ist durch E. Bontoux auch ins Französische übertragen worden. D. Holdes<sup>4)</sup> hielt einen interessanten Vortrag: Über aktuelle Fragen der Fettchemie. Ad. Jolles<sup>5)</sup> einen solchen über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse der Fette vom physiologisch-chemischen Standpunkte. — Franz Erban<sup>6)</sup> hält zur Einführung des studierenden Chemikers in das Gebiet der organischen Chemie die Fettanalyse für besonders geeignet, weil sie in bezug auf Schärfe der Reaktion und Systematik der Mineralanalyse am nächsten kommt.

## Fettextraktion, Fettbestimmung.

Bei Fettextraktionen empfiehlt es sich, die Korkstopfen mit Stanniol zu überziehen<sup>7)</sup>. Dagegen ist es zu vermeiden, Rundkolben mit Äther usw. in die Sonne zu stellen, weil die Wölbung als Hohlspiegel fungieren und Explosionen verursachen

<sup>3)</sup> Diese Z. **20**, 43 (1907).

<sup>4)</sup> Diese Z. **19**, 1604 (1906).

<sup>5)</sup> Diese Z. **19**, 1677 (1906).

<sup>6)</sup> Chem.-Ztg. **30**, 663 (1906).

<sup>7)</sup> V. Stanek, Chem.-Ztg. **30**, 347 (1906).

kann<sup>8)</sup>. Ein gewisser Nachteil des Soxhlet'schen Apparates ist, daß das Lösungsmittel kalt auf das Extraktionsgut tropft. Diesen Nachteil vermeidet E. B. Warren<sup>9)</sup> durch einen verbesserten Extraktionskolben. Einen weiteren Übelstand beseitigt J. B. Wilson<sup>10)</sup> dadurch, daß er am Soxhlet'schen Apparat einen Hahn anbringt, durch welchen das nach vollendeter Extraktion im Apparat verbleibende Lösungsmittel in den Kolben abgelassen werden kann. J. Docters van Leeuwen<sup>11)</sup> hat den Berntrupschen, E. Peschek<sup>12)</sup> den Försterschen Extraktionsapparat verbessert. — Eine vollständige Extraktion fettreicher Samen erreicht man nach Fr. Ruppel<sup>13)</sup>, wenn man 10 g des zerquetschten Materials sechs Stunden lang mit Äther extrahiert, den Rückstand von neuem zerkleinert und einen aliquoten Teil desselben, mit Sand gemischt, nochmals mit Äther extrahiert.

Über die Fettbestimmung in der Milch ist wieder eine sehr große Anzahl von Publikationen erschienen. Der größten Verbreitung erfreut sich immer noch die Gerbersche Methode. Der Amylalkohol des Handels soll oft Petroleum enthalten und dadurch für obige Methode unbrauchbar werden<sup>14)</sup>. Wenn man ihm einen Tropfen Formaldehyd zusetzt, vermeidet man Pfropfenbildung<sup>15)</sup>. Auch Gerber<sup>16)</sup> selbst empfiehlt jetzt eine modifizierte Ausschüttelmethode ohne Säure, die er Salmethode nennt. Anstatt Schwefelsäure wird eine Lösung von Ätznatron, Seignettesalz und Kochsalz, anstatt Amylalkohol Isobutylalkohol verwendet. Die Methode wurde von Wendler ausgearbeitet und von verschiedenen Seiten für gut befunden. Auch Sichler und Richter<sup>17)</sup> haben ihre Methode noch weiter verbessert und betonen ihre Priorität in Anwendung des Isobutylalkohols. Das von ihnen vorgeschlagene Verfahren (*Sinacidbutyrometrie*<sup>18)</sup>) wird neuerdings im allgemeinen günstiger beurteilt, wenn es auch manche noch direkt verwerfen. Wachsender Beliebtheit erfreut sich die Methode Gottlieb-Röse, für welche E. Rietter<sup>19)</sup> einen sehr praktischen Apparat konstruiert hat. Von Droop Richmond<sup>20)</sup> wird sie sogar als Standardmethode empfohlen. Nach M. Siegfeld<sup>21)</sup> werden bei Vollmilch pro Analyse nur 2,4 mg Nichtfette mitgewogen, und zwar 0,41 mg ätherunlösliche Substanzen, 0,36 mg Cholesterin und 1,06 mg Lecithin. Auch für die Fettbestimmung in Milchpulver<sup>22)</sup>, im Käse<sup>23)</sup> [für welchen

andererseits auch wiederum Ausschütteln der salzsäuren Lösung mit Äther empfohlen wird<sup>24)</sup>], im Kakao<sup>25)</sup> ist die etwas abgeänderte Methode geeignet, ebenso für die Fettbestimmung in der Butter, wobei man sogar das Ammoniak ganz weglassen kann<sup>26)</sup>. Hat man genügend Zeit, so kann man die Methode durch dreimaliges Ausschütteln auch zu einer quantitativen gestalten<sup>27)</sup>. Andere abgekürzte Methoden zur Butteruntersuchung wurden von W. Fahrion<sup>27)</sup> und M. Dominikiewicz<sup>28)</sup> angegeben. — Ein neues Prinzip liegt der von E. Beckmann<sup>29)</sup> vorgeschlagenen Methode zur Fettbestimmung in der Milch zugrunde. Die Eiweißkörper werden durch HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zerstört, das Fett mit Äthylenbromid extrahiert und die Lösung auf ihre Siedepunkterhöhung geprüft. Als Molekulargewicht des Butterfettes gilt der Wert 760,3. (*Die beträchtlichen Schwankungen dieses Wertes machen auch die Resultate der neuen Methode unsicher, und da einfachere und dabei gute Methoden bereits existieren, so dürfte sie kaum Eingang in die Praxis finden. D. Ref.*) — Eine von Bordas und Touplain<sup>18)</sup> empfohlene Fettbestimmungsmethode ist nach Seel<sup>30)</sup> unbrauchbar.

Auch bei der Fettbestimmung im Türkischrotöl liefert, wie W. Herbig<sup>31)</sup> zeigt, das Ausschütteln mit Äther bessere Resultate als die „Kuchenmethode“. Durch kurzes Kochen mit HCl wird die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vollständig abgespalten. Unter „Prozentigkeit“ sollte allgemein der Gehalt an Gesamtfett, nicht an Sulfotettsäuren verstanden werden.

#### Nachweis und Bestimmung von Nichtfetten.

Eine neue Methode zur Wasserbestimmung in Fetten hat A. Rakusin<sup>32)</sup> ausgedacht. Er berechnet denselben aus dem spez. Gew. des wasserhaltigen und des entwässerten Fettes. Das Entwässern geschieht durch Schütteln der ätherischen Lösung mit wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (*Abgesehen von der Umständlichkeit der Methode, ist die Rechnung, wie sie Rakusin ausführt, total falsch. Bei einer Butter findet er das spez. Gew. 0,9361 bzw. 0,9200, bei einem Lanolin 0,9520 bzw. 0,9289. Daraus errechnet er im ersten Falle einen Wassergehalt von 1,69, im zweiten einen solchen von 2,42%, ohne daß ihm diese abnorm niedrigen Resultate irgendwie aufgefallen wären. Die richtige Rechnung ergibt bei der Butter über 20, beim Lanolin über 30% Wasser. Aber die ganze Rechnung ist überhaupt nicht zulässig, weil außer dem Wasser auch andere Nichtfette entfernt wurden. D. Ref.*) — Nach Farnsteiner,

<sup>8)</sup> Chem.-Ztg. Rep. **30**, 174.

<sup>9)</sup> Chem. Centralbl. 1906, II, 289.

<sup>10)</sup> Chem. Centralbl. 1906, II, 290.

<sup>11)</sup> Chem. Centralbl. 1906, II, 389.

<sup>12)</sup> Diese Z. **19**, 1513 (1906).

<sup>13)</sup> Z. anal. Chem. **45**, 112.

<sup>14)</sup> Droop Richmond und Goodson, Analyst **30**, 177.

<sup>15)</sup> C. Beger, Chem. Centralbl. 1906, I, 602.

<sup>16)</sup> Milch-Ztg. **35**, 37.

<sup>17)</sup> Milch-Ztg. **35**, 171.

<sup>18)</sup> Vgl. den Bericht für 1905, diese Z. **19**, 985, 1044 (1906).

<sup>19)</sup> Chem.-Ztg. **30**, 531.

<sup>20)</sup> Analyst **31**, 224.

<sup>21)</sup> Milchw. Centralbl. **2**, 1.

<sup>22)</sup> H. Haupt, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **12**, 217.

<sup>23)</sup> M. Weibull, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 736.

<sup>24)</sup> Jensen u. Plattner, Z. Nahr. Unters. u. Genußm. **12**, 193.

<sup>25)</sup> A. Kirschner, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 450; J. Hanus, daselbst **11**, 738.

<sup>26)</sup> Chem.-Ztg. **30**, 1250.

<sup>27)</sup> W. Fahrion, Chem.-Ztg. **30**, 267.

<sup>28)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **12**, 274.

<sup>29)</sup> Diese Z. **19**, 920 (1906).

<sup>30)</sup> Diese Z. **19**, 416 (1906).

<sup>31)</sup> Chem. Revue **13**, 187.

<sup>32)</sup> Chem.-Ztg. **30**, 1247.

Lendrich usw.<sup>33)</sup> läßt sich *Borsäure* in Fetten auch ohne Veraschung der letzteren nachweisen. 50 g des geschmolzenen Fettes werden mit 30 ccm 2%iger Sodalösung geschüttelt, 20 ccm gesättigte Kochsalzlösung zugefügt und 20 ccm der heiß getrennten, wässrigen Lösung mit 2 ccm HCl (1,125) versetzt und mit Kurkuminpapier geprüft. — Olig und Tillmans<sup>34)</sup> konstatierten, daß ein von ihnen selbst aus amerikanischem Speck ausgelassenes *Schweinefett* sowohl absoluten Alkohol als Essigsäure<sup>18)</sup> deutlich *gelb färbte*. Die Auszüge sind daher in allen Fällen noch weiter zu prüfen. — P. Soltzien<sup>35)</sup> äußerte sich ausführlich über *Kunstspeisefette*. Für Genußzwecke bestimmtes Fett warmblütiger Tiere darf laut Fleischbeschau-gesetz *nicht gefärbt* werden. Nicht verboten ist das Färben fester Pflanzenfette und von Margarine, es wären jedoch Bestimmungen darüber wünschenswert, wenn ein Fett „margarineähnlich“ ist.

#### Physikalische Konstanten.

Die *Refraktionszahl* scheint neuerdings an Kredit zu verlieren, sowohl Lühri<sup>36)</sup> als Olig und Tillmans<sup>37)</sup> sind der Ansicht, daß sie zur Ausscheidung verdächtiger Buttersorten nicht genüge. Zur Verschärfung der Methode empfehlen Ludwig und Haupt<sup>38)</sup>, die Refraktionszahl der nicht flüchtigen Fettsäuren zu bestimmen: Butterfett 29,0—30,2, Kokosfett 16,1—16,5, Rinderfett 35,9, Schweinefett 35,5, Oleomargarine 35,2. — Bei *Olivenölen* wird die Refraktionszahl durch den Gehalt an freien Fettsäuren stark beeinflusst<sup>39)</sup>.

Die meisten pflanzlichen und tierischen Öle sind optisch inaktiv. Eine nennenswerte Drehung zeigen nur *Ricinusöl* (+ 8 bis + 8,50°), *Crotonöl* (+ 14,5 bis 16,40°), *Lorbeeröl* (+ 14,40°), *Sesamöl* (+ 1,9 bis + 2,40°), *Lebertran* (— 0,2 bis — 3,6°), *Linolin* (+ 10,2 bis + 11,2°)<sup>40)</sup>.

L. Paulmeyer<sup>41)</sup> empfiehlt wiederum die *kritische Lösungstemperatur*<sup>18)</sup>, speziell für die Prüfung des *Cocosfettes*.

#### Glycerin.

Bei Glycerinbestimmungen im Blute fanden Tängl und Weiser<sup>42)</sup> die Methode *Zeisel-Fanto* als zuverlässig. — Wie L. C. Janssens<sup>43)</sup> mitteilt, wird das Glycerin in Nordamerika häufig in der Weise bestimmt, daß man es durch Vakuumdestillation mit Wasserdampf mit Hilfe eines Paraffinbades aus einem U-Rohr abtreibt. — Nach O. B.<sup>44)</sup> geht das Glycerin bei der Destillation teilweise in *Diglycerin* ( $2C_3H_8O_3 - H_2O$ ) über, welches mit dem Destillationsrückstand verloren geht, we-

nigstens schlugen Versuche, es dem letzteren durch Dialyse, durch Destillation mit gespanntem Wasserdampf oder durch Alkohol zu entziehen, fehl. Die Darstellung derartiger *Polyglycerine* wäre von Wert, weil sie den Gefrierpunkt des Nitroglycerins herabsetzen. — W. Will<sup>45)</sup> erhält aus Glycerin bis zu 60% Diglycerin, indem er ersteres derart erhitzt, daß zwar das Wasser entweichen kann, die höher siedenden Anteile aber zurückfließen. — Nach Galimard und Verdier<sup>46)</sup> enthalten auch die reinen Glycerine, wahrscheinlich in Form eines Esters, *Arsen*, welches erst nachweisbar ist, nachdem das Glycerin mit der doppelten Menge 1%iger  $H_2SO_4$  10 Stunden am Rückflußkühler erhitzt wurde.

#### Säurezahl, Verseifungszahl, Hehnerzahl.

Zur Darstellung reinen *Alkohols* für die Fettanalyse behandelt F. A. Dunlap<sup>47)</sup> gewöhnlichen Alkohol zuerst mit konzentrierter, wässriger Silbernitratlösung, dann mit alkoholischer Kalilauge, worauf destilliert wird. Die mit solchem Alkohol bereitete Lauge bleibt völlig farblos.

R. Fanto<sup>48)</sup> weist auf die Verwirrung hin, welche durch die verschiedene Bezeichnung des *Säuregehaltes* hervorgerufen wird, und macht den Vorschlag, diesen stets in mg H pro 100 g oder 100 ccm Fett auszudrücken. (*Der Vorschlag ist sehr beachtenswert, es läßt sich höchstens dagegen einwenden, daß der Laie sich unter der neuen Bezeichnung nichts Positives denken kann, wie unter: Prozent freie Fettsäuren. Der letztere Wert, auf Ölsäure berechnet, bietet außerdem den Vorteil, daß er von dem wahren Wert in der Regel nur wenig abweicht. Beiläufig wäre noch zu bemerken, daß Fanto selbst sich auch ungenau ausdrückt, wenn er schreibt: Unter „einem“ Säuregrad versteht man die „Anzahl“ Kubikzentimeter Normallauge usw. D. Ref.)* — R. Cohn<sup>49)</sup> hat wiederholt<sup>18)</sup> gezeigt, daß die Rotfärbung einer ganz schwach alkalischen *Phenolphthaleinlösung* auf Zusatz von Alkohol verschwindet, beim Erhitzen wieder erscheint und beim Erkalten von neuem verschwindet. Die Ursache kann nicht in einem Säuregehalt des Alkohols<sup>18)</sup> liegen, auch die  $CO_2$  der Luft ist ohne Einfluß, vielmehr kann nur ein Dissoziationsrückgang des Phenolphthaleinalkalis in Betracht kommen. (*Eine Entfärbung ohne Alkoholzusatz, beim bloßen Stehen, kann man bei jeder Säurezahlbestimmung beobachten. Titriert man z.B. eine alkoholische Ölsäurelösung auf Rot, so ist die Färbung am nächsten Tage verschwunden, beim Erhitzen erscheint sie wieder, beim Erkalten verschwindet sie abermals. Kann nicht unter den obwaltenden Verhältnissen auch der Alkohol mit dem Phenolphthalein um das Alkali konkurrieren? D. Ref.)* — H. Lühri<sup>36)</sup> findet, in Übereinstimmung mit Arnold<sup>18)</sup>, daß die Molekulargewichte von Fettsäuren um 1—2 Einheiten höher ausfallen, wenn man sie aus der Verseifungszahl, als wenn man sie aus der Säurezahl berechnet. Als Ursache der Differenz ver-

<sup>33)</sup> Fünfter Bericht über die Nahrungsmittelkontrolle in Hamburg, 1903/04.

<sup>34)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 94.

<sup>35)</sup> Ausgb. Seifens.-Ztg. **33**, 326, 625.

<sup>36)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 11.

<sup>37)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 81.

<sup>38)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **12**, 521.

<sup>39)</sup> Thomson u. Dunlop, Analyst **31**, 281.

<sup>40)</sup> M. A. Rakusin, Chem.-Ztg. **30**, 143, 1247.

<sup>41)</sup> Chem. Centralbl. 1906, II, 73.

<sup>42)</sup> Chem. Centralbl. 1906, II, 1685.

<sup>43)</sup> Ausgb. Seifens.-Ztg. **33**, 286.

<sup>44)</sup> Seifenfabrikant **26**, 730.

<sup>45)</sup> Chem. Centralbl. 1906, II, 1000.

<sup>46)</sup> Chem. Centralbl. 1906, I, 909.

<sup>47)</sup> J. Am. Chem. Soc. **28**, 395.

<sup>48)</sup> Diese Z. **19**, 1856.

<sup>49)</sup> Diese Z. **19**, 1389 (1906).

mutet er Lactonbildung. — Olig und Tillmans<sup>37)</sup> erhitzen bei Bestimmung der *Verseifungszahl* nicht auf dem Wasserbade, sondern auf einer 3—4 mm dicken Asbestplatte unter Anwendung eines Kugelhühlers 10—15 Minuten und titrieren alsdann mit  $\frac{1}{2}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zurück. (Bei einiger Vorsicht kann man das Erhitzen auch direkt auf einem Drahtnetz vornehmen und den Kühler ganz weglassen, nur ist alsdann darauf zu achten, daß beim Titrieren der Alkoholgehalt nicht unter 50% sinkt. D. Verf.) — Davidsohn und Weber<sup>50)</sup> schlagen vor, die Verseifungszahl in der Weise zu bestimmen, daß 1—2 g Fett in wenig Äther gelöst, mit 10 cm wässriger 2-n. Lauge geschüttelt und hierauf mit 25 cm absoluten Alkohols eine Viertelstunde unter Umschwenken gekocht werden. (Die Methode dürfte in vielen Fällen unzuverlässige Resultate liefern und ist außerdem durchaus überflüssig, da sich die — übrigens sehr geringe — Veränderlichkeit der alkoholischen Lauge durch blinde Versuche leicht paralysieren läßt. D. Ref.) — Utz<sup>51)</sup> findet die Angabe früherer Autoren, daß die Verseifungszahl des Wollfetts mit verlängerter Einwirkung der Lauge steigt, bestätigt und bestimmt daher die Gesamtsäurezahl der abgeschiedenen Fettsäuren. (Auch diese ist nicht ganz konstant. D. Ref.)

Die Bestimmung der *Hehnerzahl* bzw. der *Gesamtfettsäuren* macht Schwierigkeiten, wenn die Fette oder Seifen Fettsäuren von der Myristinsäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_2$ , an abwärts enthalten, weil diese Fettsäuren bei Wasserbadtemperatur teilweise flüchtig sind, und daher kein konstantes Gewicht zu erzielen ist. Zur Beseitigung dieses Übelstandes — in Betracht kommen hauptsächlich Butter-, Cocos- und Palmkernfett — wurden verschiedene Vorschläge gemacht. W. Fahrion<sup>27)</sup> empfiehlt, die Fettsäuren mit Äther oder Petroläther auszuschütteln, die Lösung mit Alkohol zu mischen, zu neutralisieren und alsdann die alkoholische Lösung des N- oder K-Salzes einzudampfen. Diese Salze sind nicht flüchtig und in scharfer Weise zum konstanten Gewicht zu bringen, aus welchem sich sowohl die Menge, als auch das Molekulargewicht der freien Fettsäuren leicht berechnen läßt. — K. Braun<sup>52)</sup> will die Kaliumsalze in die Kalksalze überführen, letztere veraschen, in der Asche den Ca-Gehalt bestimmen, diesen auf H umrechnen und letzteren zum Glühverlust addieren. (Eine total unnötige Komplikation! Auch das Erwärmen des CaO mit n. HCl, deren Überschuß zurückgemessen werden soll, ist nicht unbedenklich. D. Ref.) — W. Lüring<sup>53)</sup> bestimmt das Volumen der bei 99° abgeschiedenen Fettsäuren und berechnet daraus das Gewicht mit Hilfe des spez. Gew., das er für eine Reihe von Fettsäuren angibt. — Auf ein ähnliches Verfahren, bei welchem aber die Fettsäuren nach dem Erstarren gewogen werden sollen, haben Pitsch und Lotterhos<sup>54)</sup> sogar ein Patent erhalten.

#### Flüchtige Fettsäuren.

Um bei der Bestimmung der *Reichert-Meißl-Zahl* das Destillat sofort klar filtrierbar zu erhalten,

schüttelt man es mit einem erbsengroßen Stückerhen Kaolin oder Talk<sup>55)</sup>. — Durch die Verseifung mit Glycerin<sup>18)</sup> erhält man nach A. Hesse<sup>56)</sup> etwas zu hohe R. M.-Zahlen. Ähnliches finden Delaite und Legrand<sup>57)</sup>. L. Vnaflart<sup>58)</sup> verseift mit gesättigter, wässriger Kalilauge, zersetzt mit Phosphorsäure und destilliert mit Wasserdampf, Kolben auf einem  $\text{CaCl}_2$ -Bad. Das Resultat wird auf Buttersäure umgerechnet, die untere Grenze für reines Butterfett ist 5,5%.

Die *Polenske-Zahl*<sup>18)</sup> wird nach Versuchen von H. Lührig<sup>36)</sup> durch Fütterung der Kühe mit Cocoskuchen stark beeinflusst. Die zulässige obere Grenze ist zu erhöhen, zur genauen quantitativen Bestimmung des Cocosfetts ist die Methode überhaupt nicht geeignet. — Auch M. Siegfeld<sup>59)</sup> konstatiert, daß die Polenske-Zahl durch Fütterung der Kühe mit Cocoskuchen oder zuckerhaltigen Substanzen erhöht wird. Die Methode ist daher mit Vorsicht anzuwenden, gibt aber wertvolle Anhaltspunkte. Die „Differenz“<sup>18)</sup> ist von gar keiner Bedeutung. — Endlich finden auch Rideal und Harrison<sup>60)</sup>, daß die Polenske-Zahl nicht in demselben Verhältnis steigt, wie der Zusatz an Cocosfett.

Eine von Wijsman und Reijst<sup>61)</sup> zum Nachweis von Cocosfett in der Butter vorgeschlagene Methode gründet sich darauf, daß die *Silbersalze* der Capron- und Caprylsäure in Wasser unlöslich sind, diejenigen der niedrigeren Fettsäuren dagegen löslich. Nach F. Jean<sup>62)</sup> ist die Methode indessen unbrauchbar, und auch H. Lührig<sup>63)</sup> hält sie für verfehlt, weil nicht auf wissenschaftlichen Grundlagen beruhend. — J. Bellier<sup>64)</sup> will anstatt der Silber- die *Magnesiumsalze* der flüchtigen Fettsäuren für obigen Zweck heranziehen und L. Robin<sup>65)</sup> den Umstand, daß das Cocosfett die meisten Fettsäuren enthält, welche in Wasser unlöslich, in 60%igem Alkohol dagegen löslich sind. (Ein genaues quantitatives Verfahren läßt sich auf diesen Umstand sicher nicht begründen. D. Ref.)

Ein neues Öl mit einer hohen R. M. Z. (42,1) finden Schneider und Blumenfeld<sup>66)</sup> im Tran des Braupfisches oder kleinen Tümmlers, einer Delphinart. Sie soll durch einen hohen Gehalt an Valeriansäuretriglycerid verursacht sein. (Da die Valeriansäure,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ , eine ungerade Anzahl von C-Atomen enthält, so ist die obige Angabe von hohem Interesse, sie bedarf aber noch weiterer Bestätigung. D. Ref.)

#### Trennung der Fettsäuren.

J. J. Reijst<sup>67)</sup> trennt die *ungesättigten* und die *gesättigten* Fettsäuren in folgender Weise. Die

55) L. Robin, Chem. Centralbl. 1906, I, 972.

56) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 11, 162.

57) Chem.-Ztg. 30, 130.

58) Chem. Centralbl. 1906, II, 563.

59) Milchw. Centralbl. 2, 145.

60) Analyst 31, 254.

61) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 11, 267.

62) Chem. Centralbl. 1906, I, 1716.

63) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 12, 588.

64) Chem.-Ztg. 30, 1147.

65) Compt. r. d. Acad. d. sciences 143, 512.

66) Chem.-Ztg. 30, 53.

67) Chem. Centralbl. 1906, I, 1061.

50) Augsb. Seifens.-Ztg. 33, 770.

51) Chem. Revue 13, 275.

52) Seifenfabrikant 26, 127.

53) Augsb. Seifens.-Ztg. 33, 509.

54) D. R. P. 170 444.

ätherische Lösung des Fettes wird bei 0° bromiert, die Bromprodukte nach dem Verjagen des Äthers verseift, die alkoholfreie Seife mit  $H_2SO_4$  zersetzt, die flüchtigen Fettsäuren mit Wasserdampf abgetrieben, die nichtflüchtigen in verdünnter Kalilauge gelöst, diese Lösung mit  $AgNO_3$  gekocht, dann mit  $HCl$  angesäuert, die abgeschiedenen Fettsäuren in Alkohol gelöst, mit  $NH_3$  neutralisiert und mit Magnesiumacetat gefällt. Nach Zusatz von heißem Wasser wird filtriert, das Filtrat enthält die gebildeten Oxyssäuren, welche durch Säure abgeschieden und mit Petroläther gereinigt werden. Im Cocosfett fand R. auf diesem Wege nur Ölsäure bzw. deren Oxydationsprodukt, die *Dioxysearinsäure*,  $C_{18}H_{36}O_4$ , F. 126°. (Zu dieser Säure, deren F. übrigens sonst zu 131° angegeben wird, hätte R. ungleich einfacher gelangen können, indem er die Fettsäuren in alkalischer Lösung mit  $KMnO_4$  oxydiert und die abgeschiedenen Oxyssäuren mit Petroläther behandelt hätte. D. Ref.) — E. Twitchell<sup>68)</sup> glaubt, daß die zur Fettsäuretrennung geeigneten Sulfosäuren auch zur Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren dienen können. 5 g Fettsäuregemisch werden mit 0,1 g *Naphthalinstearosulfosäure* in 10%iger Lösung und mit verdünnter Schwefelsäure gemischt. Nach einigem Stehen scheidet sich an der Oberfläche ein dickes Öl, eine Lösung von flüssigen Fettsäuren in der Sulfosäure aus, welches beim Filtrieren durchs Filter geht. Der unlösliche Rückstand wird mit verd.  $H_2SO_4$  ausgewaschen und alsdann auf dem Filter noch ein- oder mehrere Male derselben Behandlung unterworfen und die festen Fettsäuren zum Schluß mit reinem Wasser ausgewaschen. (Ob die Methode bessere Resultate liefert als die Varrentrappsche, darf billig bezweifelt werden. D. Ref.) — H. Bull<sup>69)</sup> benutzt zur Trennung der Fettsäuren die *fraktionierte Vakuumdestillation der Methylster*. (Für die praktische Fettanalyse kommt diese Methode natürlich nicht in Betracht, wohl aber ist für die Varrentrappsche Methode der Befund von Interesse, daß die Bleisalze der *Erucasäure*,  $C_{22}H_{42}O_2$ , sowie einer neuen Fettsäure  $C_{20}H_{38}O_2$ , in Äther sehr schwer löslich sind. D. Ref.) — Procter und Bennett<sup>70)</sup> haben die *Hexabromidmethode* in der Weise abgeändert, daß das Fett in  $CCl_4$ -Lösung bromiert, der Bromüberschuß durch Phenol beseitigt, die Bromide durch Alkohol gefällt und gewogen werden. Eine irgendwie scharfe Trennung von Fettsäuregruppen ist indessen auf diesem Wege nicht möglich. (Aus den mitgeteilten Jodzahlen geht mit Sicherheit hervor, daß auch Fettsäuren mit zwei Doppelbindungen unlösliche Bromide geben, wie ich dies auch für die *Leinölfettsäuren* in ätherischer Lösung konstatierte. Der Name Hexabromidmethode trifft also eigentlich gar nicht zu. D. Ref.)

#### Jodzahl.

Thomson und Dunlop<sup>39)</sup> befürworten wiederholt<sup>48)</sup> die *Wijs-Methode*. Bei *Leinölen* und *Lebertranen* geht die Jodzahl der Refraktion parallel, bei *Olivenölen* nicht. — H. Schlegel<sup>71)</sup>

fand unter 219 Proben *Schweinefett* 39, bei denen einer hohen Jodzahl nicht auch eine hohe Refraktionszahl entsprach. — Bei Bestimmungen der *inneren Jodzahl* empfiehlt W. Fahrion<sup>27)</sup>, die aus den ätherlöslichen Bleisalzen abgeschiedenen Fettsäuren noch mit Petroläther zu reinigen. — Nach C. Schneider<sup>72)</sup> zeigt das Fett von Pflanzenfressern allgemein eine niedrigere Jodzahl als dasjenige von Fleischfressern. Bei den Seetieren steigt die Jodzahl mit abnehmendem Salzgehalt des Meerwassers. Bei Bestimmung der Jodzahl von Fettsäuren sollte mehr auf die Oxydationsfähigkeit der letzteren Rücksicht genommen werden.

Olig und Tillmans<sup>73)</sup> geben ein Verfahren an zur *Wiedergewinnung des Jods* aus den Rückständen der Jodzahlbestimmung.

#### Unverseifbares.

J. Grosser<sup>74)</sup> warnt davor, aus einem geringen Cholesteringehalt auf *Wollfett* zu schließen. — Farnsteiner, Lendrich und Buttenberg<sup>75)</sup> stellten durch Fütterungsversuche mit Baumwollsaamenöl und -kuchen endgültig fest, daß zwar die *Leinölsäure* auffallend rasch, das *Phytosterin* aber gar nicht in das Fett von Schweinen übergeht, daß somit durch die Bömersche *Phytosterinacetatprobe* ein Zusatz von Pflanzenöl sicher nachzuweisen ist. — A. Windaus<sup>76)</sup> trennt *Cholesterin* und *Phytosterin* durch Fällung der ätherischen Lösung mit Br in Eisessiglösung. Cholesterindibromid fällt fast quantitativ heraus, Phytosterindibromid bleibt gelöst. — Nach D. Holdes<sup>77)</sup> ist obige Methode für die Praxis nicht geeignet, dagegen scheinen die *Äther* — erhalten durch Erhitzen der Alkohole mit entwässertem  $CuSO_4$  — in ihrer Krystallform sehr verschieden zu sein. — Windaus und Hauth<sup>77)</sup> haben im Fette der Calabrarbohne zwei verschiedene Phytostherine gefunden, nämlich das schon bekannte *Sitosterin*,  $C_{27}H_{44}O$  (oder  $C_{27}H_{46}O$ ), F. 136—137°, und das *Stigmasterin*,  $C_{30}H_{48}O$ , mit zwei Doppelbindungen, F. 170°. Beide lassen sich in Form der Dibromide (s. o.) trennen. Das Fett der *Weizenkeimlinge* enthält nur Sitosterin, dagegen dasjenige des Rübens wiederum zwei verschiedene Phytostherine. — N. Krassowski<sup>78)</sup> findet im fetten Öl der Beeren von *Rhamnus cathartica* außer Phytosterin einen *Kohlenwasserstoff* in Form farbloser Blättchen vom F. 81—82°.

Ulzer und Sommer<sup>79)</sup> unterscheiden *Paraffin* und *Ceresin* durch ihre Refraktion bei 90°, durch die höhere Löslichkeit des ersteren in 95%igem Alkohol und durch die kritische Lösungstemperatur (Lösungsmittel Äthylalkohol). — Zur Unterscheidung des *Mineralöles* von *Harz-* und *Terpentinöl* ist rauchende  $H_2SO_4$  besser geeignet, als rauchende  $HNO_3$ <sup>80)</sup>. Außerdem empfiehlt Utz<sup>80)</sup>

<sup>72)</sup> Chem. Revue **13**, 221.

<sup>73)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 95.

<sup>74)</sup> Chem.-Ztg. **30**, 330.

<sup>75)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 1.

<sup>76)</sup> Chem.-Ztg. **30**, 1011.

<sup>77)</sup> Berl. Berichte **39**, 4378.

<sup>78)</sup> Chem. Centralbl. 1906, II, 348.

<sup>79)</sup> Chem.-Ztg. **30**, 142.

<sup>80)</sup> Utz, Chem. Revue **13**, 48; R. Böhm, Chem.-Ztg. **30**, 633; Herzfeld, Chem.-Ztg. **30**, 697.

<sup>68)</sup> J. Am. Chem. Soc. **29**, 196.

<sup>69)</sup> Berl. Berichte **39**, 3570.

<sup>70)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **25**, 798, Sonderabdruck.

<sup>71)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 673.

die Methode von Finkener: in einem Gemisch von 10 Vol. Alkohol und 1 Vol. Chloroform ist Mineralöl unlöslich, Harzöl erfordert bis zu 17 Teilen des Gemisches zur Lösung. — C. H. Spayd<sup>81)</sup> isoliert bei der Herzfeldschen Probe das durch die Säure nicht angegriffene Öl durch Äther und empfiehlt, zur Identifizierung des Harzöles auch dessen spez. Gew. (0,975—0,995) und Jodzahl (112 bis 115) mit heranzuziehen. — Teeröle lassen sich, wie E. Valenta<sup>82)</sup> findet, durch ihre Löslichkeit in kaltem Dimethylsulfat von Harz- und Mineralölen trennen.

#### Farbreaktionen.

Farnsteiner, Lendrich usw.<sup>83)</sup> geben eine genaue Vorschrift zur Ausführung der *Halphen-Reaktion* unter Wiedergewinnung des CS<sub>2</sub>. — Kühn und Bengen<sup>83)</sup> bestätigen<sup>18)</sup>, daß der Träger der Reaktion eine an Glycerin gebundene, ungesättigte Säure ist. Er läßt sich durch Schütteln des *Baumwollsamensöles* mit rauchender HCl entfernen, das gewaschene Öl enthält zwar Spuren von Cl, ist aber für Speisezwecke noch gut verwendbar. Der CS<sub>2</sub> ist für die Reaktion notwendig, ebenso aber auch seine nachherige Entfernung durch Verdunsten.

Engel<sup>84)</sup> findet durch neuere Versuche bestätigt<sup>18)</sup>, daß der Träger der *Baudouin-Reaktion* beim Verfüttern von *Sesamöl* in die Milch übergeht, und zwar tritt die Reaktion ein, noch ehe die Jodzahl des Milchfettes steigt. — Die schwache Rotfärbung, welche gewisse *Olivenöle* geben, verschwindet nach Kerp<sup>85)</sup> beim Verdünnen mit Wasser. Dies nützt aber nicht viel, da die *Sesamöle* sich ebenso verhalten. — Gegenüber Sprinkmeyer und Wagner<sup>18)</sup> betont P. Soltsien<sup>86)</sup>, daß auch frisch destilliertes *Furfural* mit HCl intensive Violettfärbungen gibt, durch Einhalten gewisser Bedingungen lassen sich aber Störungen der Baudouin-Reaktion vermeiden. Ein 12 Jahre altes ostindisches Sesamöl ergab die Reaktion noch deutlich und verlor sie auch beim Belichten und Erhitzen nicht. Dagegen gibt Margarinefett nach dem Erhitzen am Licht die Reaktion nicht mehr, man darf daher aus einem negativen Ausfall nicht auf die Abwesenheit von Sesamöl schließen.

Bei der *Soltsien-Reaktion* ist nach ihrem Autor<sup>86)</sup> darauf zu achten, daß die Zinnchlorürlösung genügend stark ist. Dann läßt sich die Reaktion sogar in Kombination mit anderen anwenden. Behandelt man z. B. ein ranziges *Sesamöl* mit HCl (1,19), so tritt zunächst die *Bishopsche* Reaktion ein. Setzt man jetzt *Furfurol*lösung zu, so tritt, ev. etwas verändert, die Rotfärbung auf. Fügt man nunmehr SnCl<sub>2</sub> zu, läßt längere Zeit stehen und erwärmt gelinde, so verschwindet zuerst die *Baudouinsche*, dann die *Bishopsche* Reaktion, und die *Soltsiensche* Reaktion tritt ein. Die letztere hat allerdings auch einen Nachteil, sie wird durch

freie Fettsäuren ungünstig beeinflusst. — Daß die *Baudouinsche* und die *Soltsiensche* Reaktion auf verschiedene Bestandteile des Sesamöles zurückzuführen sind (Kreis), findet Soltsien<sup>87)</sup> bestätigt. Durch oft wiederholtes Ausschütteln mit HCl (1,125) verliert es sowohl die *Bishopsche* als die *Baudouinsche* Reaktion, während die *Soltsiensche* Reaktion eher reiner wird. Durch öfteres Ausschütteln des Öles mit Alkohol läßt sich schließlich auch der Träger der *Baudouinschen* Reaktion beseitigen.

Die *Reaktion* von Welmans, welche Farnsteiner<sup>18)</sup> ganz aufzugeben empfahl, hat in Kühn<sup>85)</sup> einen Verteidiger gefunden, so daß sie für die Untersuchung des Schweinefettes beibehalten werden soll. Sie wird nach Kühn und Halppaap<sup>88)</sup> veranlaßt durch einen leicht oxydablen, nicht flüchtigen, in Alkohol löslichen, farbstoffartigen Körper, welcher aus den Ölen durch Belichten und Erhitzen, durch Behandlung mit HNO<sub>3</sub> oder HNO<sub>2</sub>, nicht aber mit HCl, verschwindet. Ein Ausbleiben der Reaktion beweist in keinem Falle die Abwesenheit von Pflanzenölen.

Hefelmann und Manz<sup>89)</sup> wollen *Pferdefett* und *Rindsfett* durch 20%ige alkoholische Kalilauge unterscheiden, ersteres färbt sich rot, letzteres nur gelb. (*Die Reaktion dürfte von oxydiertem Fett herrühren und kaum ein sicheres Merkmal bieten.* D. Ref.)

D. Ottolenghi<sup>90)</sup> findet eine Rosafärbung mit  $\delta$ -Methylfurfural und konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sowohl beim *Cholesterin* als beim *Phytosterin* und C. Neuberg<sup>91)</sup> welcher die Reaktion empfohlen hatte, gibt zu, daß sie zur Unterscheidung obiger Alkohole nicht geeignet ist. — Auch gegen CH<sub>3</sub> · COCl + ZnCl<sub>2</sub>, sowie gegen CCl<sub>4</sub> · COOH verhalten sich nach M. A. Rakusin<sup>92)</sup> *Cholesterin* und *Phytosterin* gleich, im ersten Falle entsteht eine gelbe bis rote, im zweiten eine himbeerrote Färbung. Starke Reaktionen liefern Lebertran und Lanolin, von Pflanzenölen reagieren auffallenderweise nur Palmöl, Sesamöl und Ricinusöl nicht, Crotonöl liefert nur unbestimmte Färbungen.

Thomson und Dunlop<sup>93)</sup> erhielten die *Lipochromreaktion* nicht nur mit *Dorschleber*-, sondern auch mit *Braunfisch*- und *Seehundtran*. — Kreis<sup>94)</sup> erhielt mit dem Bellierschen Reagens (Lösung von Resorcin in Benzol) und dem *Lebertran* vom *Haifisch* usw. charakteristische, beständige Färbungen, während Lebertran vom *Dorsch*, *Schellfisch* usw. die Reaktion nicht gaben. — S. Vreven<sup>95)</sup> hat die *Kremelsche Reaktion* auf *Dorschlebertran* in der Weise abgeändert, daß er 5 ccm Tran in 5 ccm Äther löst, diese Lösung mit 25 ccm Alkohol fällt und das Filtrat mit HNO<sub>3</sub> (1,48) prüft.

<sup>81)</sup> Chem. Revue **13**, 143.

<sup>82)</sup> Chem.-Ztg. **30**, 266.

<sup>83)</sup> Chem.-Ztg. **12**, 145.

<sup>84)</sup> Diese Z. **19**, 283 (1906).

<sup>85)</sup> Chem.-Ztg. **30**, 560.

<sup>86)</sup> Chem. Revue **13**, 7.

<sup>87)</sup> Chem. Revue **13**, 138.

<sup>88)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **12**, 449.

<sup>89)</sup> Z. öff. Chem. **12**, 63.

<sup>90)</sup> Chem. Centralbl. 1906, I, 1463.

<sup>91)</sup> Z. physiol. Chem. **47**, 335.

<sup>92)</sup> Chem.-Ztg. **30**, 1041.

<sup>93)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **25**, Nr. 2, Sonderabdruck.

<sup>94)</sup> Chem.-Ztg. **30**, 1061.

<sup>95)</sup> Chem.-Ztg. Rep. **30**, 144.

## Fettoxydation, Firnischemie.

Das Ranzigwerden des *Cocosfettes* wird, wie Herbert und Walker<sup>96)</sup> mitteilen, wahrscheinlich durch in der Nuß enthaltene Pilze veranlaßt. Einmal gereinigtes Fett wird nur schwer ranzig, es kann aber an der Luft oxydiert werden. Das oxydierte Fett zeigt einen herben Geruch und Geschmack, gibt mit dem Schiffischen Aldehydreagens eine Blaufärbung, reduziert Silberlösung und macht aus KJ J frei. — Nach J. Grosser<sup>74)</sup> können oxydierte Fettsäuren die Storch-Morawskische Reaktion geben und sich auch beim Verestern wie die Abietinsäure verhalten.

H. Thaysen<sup>97)</sup> findet den Erstarrungspunkt des *Leinöls* in sechs Proben zu — 17 bis — 21°. — Thoms und Fendler<sup>98)</sup> widerlegen experimentell die von Niegemann<sup>99)</sup> aufgestellte Behauptung, daß der Gehalt eines *Leinöls* an Unverseifbarem durch Berührung mit *Leinölschleim* erniedrigt, durch die Autoxydation des Öles erhöht werde. Als Maximum für den Gehalt an Unverseifbarem finden sie 1,1%, so daß 2% als obere Grenze sicher genügt. Die Jodzahl des Unverseifbaren (90—100) sinkt nur bei der Firnisbildung beträchtlich, so daß ihre Bestimmung, sowie die Prüfung des Unverseifbaren auf Konsistenz und Löslichkeit in Alkohol zum Nachweis kleiner Mengen Mineralöl geeignet ist. — G. Tomarchio<sup>100)</sup> berichtet ausführlich über die *Leinölindustrie in Italien*. Zur Verfälschung des *Leinöls* dienen hauptsächlich Mais-, Holz-, Nuß-, Haselnuß-, Weinkernöl. — J. Kochs<sup>101)</sup> findet in einem *Leinölbodensatz* Mycelfäden, Sporen, Staubteilchen, Gewebetrümmer von Leinsamen, Schleim und beim Erhitzen mit Natronlauge deutlichen Geruch nach Trimethylamin. Ein anderer Satz enthielt Eiweißkörper, Aschenbestandteile und Linoxyn. — A. Stelling<sup>102)</sup> empfiehlt ein besonders präpariertes Filter zur Entfernung des *Leinölschleims*, nach einer anderen Mitteilung<sup>103)</sup> läßt sich derselbe auch durch Floridaerde vollkommen beseitigen. — A. H. Sabin<sup>104)</sup> erhielt bei der Oxydation des *Leinöls* mit Luft weder CO<sub>2</sub> noch H<sub>2</sub>O (Mulder hat beide gefunden. D. Ref.) Er glaubt, daß die Oxydation des *Leinöls* durch das in der Luft vorhandene Ozon bewirkt werde. (? D. Ref.) — A. Genthe<sup>105)</sup> hat den Trockenprozeß des *Leinöls* vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus studiert und zunächst zahlenmäßig nachgewiesen, daß er durch das Licht stark beschleunigt wird. Weitere Versuchsreihen brachten ihn zu der Ansicht, daß der Trockenprozeß eine molekulare Autoxykatalyse ist. Der Autoxydator ist wahrscheinlich ein Peroxyd, welchen das *Leinöl* primär bildet, um sodann selbst als Akzeptor zu fungieren. Die *Sikkative* sind Pseudokatalysatoren,

welche nur die Bildung des Autokatalysators beschleunigen. Die *Sauerstoffzahlen* sind relative Begriffe, sie schwanken stark je nach der Versuchsanordnung, unter normalen Verhältnissen wird ein durchschnittlicher Wert von 23 gefunden. Über die Hauptreaktion lagert sich eine andere, im wesentlichen eine langsame Verbrennung der organischen Substanz. Das Gewicht der flüchtigen Reaktionsprodukte beträgt etwa 15% des *Leinöls*. Außerdem geht eine Polymerisation der Oxydation parallel. (Die mühevollen und dankenswerten Arbeit bedeutet einen beachtenswerten Fortschritt der Firnischemie. Von besonderem Wert ist auch der experimentelle Nachweis der Polymerisation, allerdings werden keine Zahlen, sondern nur ein Bild der Kurve mitgeteilt. D. Ref.)

A. Lidow<sup>106)</sup> behandelt das *Leinöl* bei 270 bis 280° mit kleinen Mengen Ammoniumnitrat und erhält so Firnisse, welche allerdings dunkel gefärbt sind, aber innerhalb 10—12 Stunden vollständig eintrocknen. — E. Valenta<sup>107)</sup> beschreibt einen einfachen Apparat zur Bestimmung der Zähflüssigkeit von Firnissen. Als Maßstab dient die Zeit, welche eine Silberkugel braucht, um eine Schicht von bestimmter Höhe zu durchfallen. — M. Stange<sup>108)</sup> hat einen ähnlichen, noch genauer arbeitenden Apparat schon seit mehreren Jahren in der Reichsdruckerei im Gebrauch. Steensdrup<sup>109)</sup> will *Leinölfirnisse* dadurch prüfen, daß er Streifen von Filtrierpapier in dieselben hängt. Ein Firnis soll um so besser sein, je höher er in dem Streifen emporsteigt. Von den Manganfirnissen trocknen solche mit 0,1% Mn am besten, Bleifirnisse trocknen um so besser, je mehr sie Pb enthalten (? D. Ref.). Firnisse mit 1% Pb und 0,02% Mn übertreffen an Trockenkraft diejenigen mit nur einem Metall. Die bei niedriger Temperatur bereiteten Manganfirnisse trocknen besser als die bei höherer Temperatur bereiteten, bei Bleifirnissen ist das Gegenteil der Fall (? D. Ref.), der Unterschied ist aber nicht groß. La Plata-Öl ist dem russischen überlegen. Geblasene russische *Leinöle* sind für die Firnisfabrikation nicht geeignet, wohl aber für die Herstellung von Lacken und Buchdruckfirnissen. — Ähnliche Versuche hat E. Täuber<sup>110)</sup> vom Standpunkt des Kunstmalers aus angestellt. Er findet wenig Unterschied, ob die Firnisse Pb oder Mn enthalten, und ob sie bei niedriger oder höherer Temperatur dargestellt werden, im allgemeinen sind aber die kalt bereiteten vorzuziehen. *Leinöl-saures Mn* ist ein besseres Sikkativ als borsaures. Große Mengen Bleisikkativ beeinträchtigen die Haltbarkeit der Firnisse im Freien. Langandauerndes Erhitzen des *Leinöls* ohne Sikkativ gibt einen dunklen, dickflüssigen Firnis, der aber sehr widerstandsfähige und glänzende Anstriche liefert.

Nach N. Krassowski<sup>78)</sup> ist das fette Öl aus den Samen der Beeren von *Rhamnus cathartica* stark trocknend. Er fand die Jodzahl 155 und unter den Fettsäuren Linol-, Linolen- und Isolinolensäure. — J. Petrow<sup>111)</sup> stellte Firnisse

<sup>96)</sup> Chem.-Ztg. Rep. **30**, 132.

<sup>97)</sup> Chem.-Ztg. Rep. **30**, 418.

<sup>98)</sup> Chem.-Ztg. **30**, 832.

<sup>99)</sup> Vgl. den Bericht für 1904, diese Z. **18**, 369, 403 (1905).

<sup>100)</sup> Chem.-Ztg. **30**, 394.

<sup>101)</sup> Chem. Centralbl. 1906, I, 1377.

<sup>102)</sup> D. R. P. 177 693.

<sup>103)</sup> Chem. Revue **13**, 60.

<sup>104)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **25**, 578.

<sup>105)</sup> Diese Z. **19**, 2087 (1906.)

<sup>106)</sup> Chem.-Ztg. Rep. **30**, 306.

<sup>107)</sup> Chem.-Ztg. **30**, 583.

<sup>108)</sup> Chem.-Ztg. **30**, 643.

<sup>109)</sup> Chem. Revue **13**, 143, 226.

<sup>110)</sup> Chem.-Ztg. **30**, 1252.

<sup>111)</sup> Augsb. Seifens.-Ztg. **33**, 921.

aus Mohnöl, Hanföl und Sonnenblumenöl dar, als Sikkativ verwendete er harzsaures und leinölsaures Mn, von denen das erstere günstiger wirkte, allerdings verloren die betreffenden Firnisse beim Lagern an Trockenkraft. Nur Mohnöl könnte als Ersatz für Leinöl in Betracht kommen, die beiden anderen erwiesen sich als ungeeignet. Mit dem Glas- tafelf Verfahren erhielt Petrow keine brauchbaren Resultate und griff daher auf die von Kibling angegebene Methode zurück. (Daß letztere wegen zu großer Schichtendicke keine vergleichbaren Werte liefert, hat Weger schon vor längerer Zeit gezeigt. D. Ref.)

Über die Ozonzahlen<sup>112)</sup> hat P. Fenaroli<sup>112)</sup> Näheres mitgeteilt. Sie werden in der Weise bestimmt, daß durch das in einem Liebig'schen Absorptionsapparat befindliche Öl bei 10–40° ozonisierte Luft oder ozonisierter Sauerstoff geleitet wird. In manchen Fällen ist es nötig, das Öl in Äther oder Petroläther zu lösen. Die Gewichtsvermehrung beim Oliven-, Mais-, Lein-, Ricinusöl stimmt mit der aus der Jodzahl errechneten ( $J_2 : O_3$ ) überein. (Ich hatte gegen die obige Methode den Einwand erhoben<sup>113)</sup>, daß neben Ozon auch gewöhnlicher Sauerstoff absorbiert wird. Letzteres ist auch schon bei gewöhnlicher Temperatur der Fall, siehe: Sauerstoffzahlen. Nach den Resultaten Fenarolis scheint allerdings die Sauerstoffaufnahme während der Versuchsdauer eine so geringe zu sein, daß sie vernachlässigt werden kann. Da aber die Jodzahlbestimmung in ihrer Ausführung einfacher ist, so dürften die Ozonzahlen wenig Aussicht auf praktische Anwendung haben. D. Ref.)

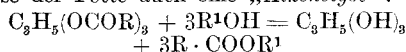
Der „Internationale Verein der Lederindustriechemiker“ hat Vereinbarungen über die Analyse des Degras getroffen<sup>113)</sup>. (Zur Wasserbestimmung sollten im Interesse der Genauigkeit nicht nur 1, sondern mindestens 3 g eingewogen werden. Wie alle oxydierten Fette, ist auch der Degras sehr leicht verseifbar und daher ist ein 2–2½ stündiges Kochen mit alkoholischer Lauge vollkommen überflüssig. Bei Bestimmung des Unverseifbaren kommt man viel rascher zum Ziel, wenn man nicht die feste Seife, sondern deren Lösung mit Äther oder Petroläther auszieht. D. Ref.)

#### Fettspaltung.

J. Marcusson<sup>114)</sup> hat partiell gespaltene Fette — sowohl durch Ätznatron, als auch durch Fermente und durch Ranzigwerden — auf ihre Acetylzahlen untersucht, und zwar sowohl das Neutralfett, als die freien Fettsäuren. Es wurden zwar etwas höhere Werte gefunden als im Ausgangsmaterial, doch ist diese Erhöhung wahrscheinlich auf eine Veränderung der Fettsäuren zurückzuführen, und sind Mono- und Diglyceride nicht vorhanden. Jedenfalls ist durch die Versuche Lewkowsichs die stufenweise Spaltung nicht bewiesen. — Gegen diesen Schluß opponiert Lewkowsich<sup>115)</sup> energisch. Marcusson verwechselt „partielle“ und „stufenweise“ Verseifung. Bei seiner Versuchsanordnung mußten die Mono- und Diglyceride weiter gespalten werden. Die „Veränderung“ der Fettsäuren ist noch zu be-

weisen. R. Kremann<sup>116)</sup> gibt Lewkowsich Recht, indem er bei der Einwirkung von NaOH auf Triacetin eine stufenweise Abspaltung der Acetylgruppen konstatierte.

Nach A. Haller<sup>117)</sup> entspricht der Hydrolyse der Fette auch eine „Alkoholyse“:



Die alkohollöslichen Fette werden leichter gespalten als die alkoholunlöslichen, die hochmolekularen leichter als die niedigmolekularen. (Daß bei der Verseifung mit alkoholischem Alkali der Hydrolyse eine „Alkoholyse“ vorausgeht, bei welcher das Alkali katalytisch wirkt, wurde schon von verschiedenen Seiten gezeigt, zuletzt von Henriques. D. Ref.)

In den Seifensiederzeiten wurde lebhaft darüber gestritten, welchem von den neueren Fettspaltungsverfahren die Palme gebührt. Was die fermentative Spaltung betrifft, so ist aus einer Mitteilung von Connstein<sup>118)</sup> von Interesse, daß das Verfahren in 53 Fabriken eingeführt, und daß infolge der gesteigerten Nachfrage der Preis des Ricinussamens von 130 auf 290 M für 100 kg gestiegen ist. — M. Nicloux<sup>119)</sup> hat seine Untersuchungen über das Cytoplasma mit einer historischen Einleitung als Buch herausgegeben. In bezug auf die technische Ausbeutung ihrer Verfahren scheinen sich die beiden Vorgenannten geeinigt zu haben. — Eine wertvolle Arbeit über die fermentative Fettspaltung hat S. Fokin<sup>120)</sup> geliefert. Wirksamer als das Ferment des Ricinussamens ist dasjenige des Schöllkrautes. Zwischen dem Ferment und dem zugehörigen Öl besteht kein Zusammenhang, vielleicht aber zwischen dem Ferment und den Alkaloiden, wenigstens sind alle bis jetzt als stark lipasehaltig bekannten Pflanzen giftig. Wenn niedigmolekulare Fette nicht gespalten werden, so rührt dies nicht von einer stärkeren Bindung, sondern davon her, daß die entstehenden Alkohole oder Säuren Gifte für das Ferment sind, so z. B. Äthylalkohol und Benzoesäure, wie überhaupt alle cyclischen Säuren. Auch die Spaltung von Glyceriden setzt von neuem ein, wenn das Glycerinwasser entfernt wird. Die schädliche Wirkung der frei gewordenen Fettsäuren läßt sich durch Zusatz von neuem Ferment paralysieren. Hochschmelzende Fette lassen sich nach Zusatz von Petroläther oder Naphtha spalten. Manchmal sinken im Verlaufe der Spaltung die gefundenen Gehalte an freien Fettsäuren wieder. Dies ist aber nicht etwa ein Beweis für die Umkehrbarkeit der Reaktion, sondern die Fettsäuren wurden zu einem geringen Teil neutralisiert durch ein stickstoffhaltiges, basisches Spaltungsprodukt von Eiweißkörpern. Je größere Mengen Fett verarbeitet werden, desto weniger ist der Spaltprozeß von äußeren Umständen abhängig, und desto mehr entspricht er dem von Wilhelmy für fermentative Prozesse aufgefundenen Gesetz. — Mit vorstehendem stehen die Resultate von J. H. Kastle<sup>121)</sup>, welcher allerdings eine tierische Lipase (aus Schweineleber) benutzte, nicht ganz im

<sup>116)</sup> Monatsh. Chem. **27**, 607.

<sup>117)</sup> Chem.-Ztg. **30**, 1184.

<sup>118)</sup> Diese Z. **19**, 80C (1906).

<sup>119)</sup> Chem.-Ztg. **30**, 1175.

<sup>120)</sup> Chem. Revue **13**, 130.

<sup>121)</sup> Chem. Centralbl. 1906, I, 1536. 1555.

<sup>112)</sup> Chem.-Ztg. **30**, 450. 756.

<sup>113)</sup> Collegium 1906, 304.

<sup>114)</sup> Berl. Berichte **39**, 3466.

<sup>115)</sup> Berl. Berichte **39**, 4095.



Einklang. Demnach spielt bei der Spaltung durch Lipase die Alkylgruppe nur eine geringe Rolle: Methyl-, Äthyl-, Allyl-, Butyl-, Benzylester derselben Säure werden gleich rasch gespalten. Dagegen ist das Acylradikal von großem Einfluß: Ameisensäureester wird rascher gespalten als Essigsäureester, beim Propionsäureester liegt die Spaltungsgeschwindigkeit genau in der Mitte zwischen derjenigen des Essigsäure- und Buttersäureesters, zwischen letzterem und Isobuttersäureester ist kein Unterschied. Die Lipase wird zerstört durch Ozon, Cl, Br, NaF, KCN,  $\text{KMnO}_4$ . — J. Zellner<sup>122)</sup> fand fettspaltende Fermente in einer Reihe weiterer Pilze<sup>18)</sup>. Der Gehalt des Pilzfettes an freien Fettsäuren nimmt beim Lagern zu, er steigt aber niemals über 80%. Rüböl läßt sich durch Pilzpulver bei 40–45° spalten, bei 110° hört die Spaltung auf, ebenso nach Zusatz von  $\text{HgCl}_2$ . Nach O. Rahn<sup>123)</sup> kommt auch dem gewöhnlichen Schimmelpilz (*Penicillium glaucum*) ein starkes Fettspaltungsvermögen zu. Er verzehrt das Glycerin und die niedrigen Fettsäuren, Ölsäure wird nicht angegriffen. Indessen läßt sich aus dem zersetzten Fette ein Bacillus isolieren, welcher auch die Ölsäure zerstört. Später fand Rahn eine *Penicillium*-art, welche nicht nur Stearin, sondern sogar Paraffin zersetzt. — Ueber und Brugsch<sup>124)</sup> finden, daß die Preßsäfte von Pankreas, Leber, Dünndarmschleimhaut, Milz, Blut, Galle sämtlich fettspaltende Eigenschaften besitzen, daß sich aber andererseits durch bestimmte Kombinationen obiger Säfte die Fettspaltung auch wiederum hemmen läßt. — Auch das *Lecithin* wird durch die Lipase aus Ricinussamen und durch das Steapsin aus Pankreas gespalten<sup>125)</sup>, weniger durch den Magensaft und gar nicht durch das Blut. — C. Neuberger<sup>126)</sup> erhielt aus *Dibromstearinsäuretriglycerid* durch Spaltung mit pflanzlicher Lipase *rechtsdrehende Dibromstearinsäure*. Dieser Umstand ist wichtig für die Theorie der Erdölbildung aus Fetten.

Auch das Twitchellsche Verfahren<sup>18)</sup> scheint nunmehr in einer Anzahl deutscher Seifenfabriken eingeführt zu sein. Nach E. Twitchell<sup>168)</sup> ist die Wirkung der fettaromatischen Sulfosäuren, von denen sich die *Naphthalinstearosulfosäure* am besten eignet, eine katalytische: sie lösen sich sowohl in Wasser, als in Fetten und Fettsäuren und vermitteln so deren gegenseitige Löslichkeit. Durch 8–10stündiges Kochen eines Fettes mit höchstens 1% des Reaktives wird ersteres fast vollständig gespalten.

Schließlich wird auch das Kriebitzsche Verfahren<sup>18)</sup>, besonders für kleinere Betriebe, sehr empfohlen und scheint in verschiedenen solchen ausgeübt zu werden.

Angesichts dieser vielfachen Konkurrenz scheint man auch beim Autoklavenprozeß auf Verbesserungen bedacht zu sein. Nach einer Patentschrift<sup>127)</sup> ist nur die Einleitung der Spaltung

schwierig, setzt man daher einem Fette außer 10% Wasser und 1% Base 5% Fettsäuren aus der vorhergehenden Spaltung zu, so genügt 5–6stündiges Erhitzen unter 5–6 Atm. Druck zur nahezu völligen Abspaltung des Glycerins. — Ein neues Verfahren zur kontinuierlichen Fettsäuredestillation hat sich Hirzel<sup>128)</sup> schützen lassen.

### Seifen.

Zur Bestimmung der Fettsäuren in *Textilseifen* empfiehlt G. Krüger<sup>129)</sup> die Wackskuchenmethode<sup>18)</sup>, deren Ausführung er genau beschreibt. — R. Cohen<sup>130)</sup> weist auf den Unfug hin, Seifen anzupreisen, welche auch in wässriger Lösung noch neutral sein sollen. Neutral ist eine Seife, deren Alkali vollständig durch Fettsäuren abgesättigt ist, in wässriger Lösung spaltet aber auch sie Alkali ab. Trotzdem kann man nach Denselben<sup>131)</sup> in der wässrigen Lösung nicht nur das freie Alkali<sup>18)</sup>, sondern daneben auch das Gesamtalkali bestimmen, wenn man außer Phenolphthalein auch Methylorange als Indicator benutzt. Letzteres schlägt erst in Rot um, wenn alle Fettsäuren ausgeschieden sind. W. Fahrion<sup>132)</sup> teilt eine einfache Methode zur Wasserbestimmung in Seifen mit, außerdem einen vollständigen Gang der Seifenanalyse. — Spezialmethoden wurden angegeben zur Bestimmung von Glaubersalz, Kalk und Gips<sup>133)</sup>, von Wollfett<sup>134)</sup>, zum Nachweis von Sulfuröl<sup>135)</sup> in Seifen, zur Bestimmung von Hg und J in antiseptischen Seifen<sup>136)</sup>. Nach J. Kochs<sup>134)</sup> enthält die Sunlightseife etwa 17% Wasser und 12% Kolophonium, die Rayseife etwa 9% Wasser und 5% Eiweiß.

Joachim Leimdörfer<sup>137)</sup> gibt in ausführlicher Darlegung eine Begriffsbestimmung der technischen Seifen, sowie der in der Seifensiederei üblichen Fachausdrücke. — Auch F. Merklen<sup>138)</sup> hat die verschiedenen Sorten von Handelsseifen auf Grund der Phasenlehre, der Lehre von den Kolloiden und auf Grund eigener, physikalisch-chemischen Versuche definiert. — Ein Ungenannter<sup>139)</sup> berichtet über die Seifenfabrikation in Japan, ein anderer<sup>140)</sup>, allem Anschein nach auf Grund gediegener Erfahrungen, darüber, wie eine moderne Seifenfabrik rationell einzurichten ist. — Nach G. Lutz<sup>141)</sup> enthalten die aus Neutralfetten erstellten Kernseifen noch 2–3% Glycerin, das keineswegs ohne Bedeutung ist. Als Alkohol schwächt es die Dissoziation der Seifenlösungen und macht dieselben weniger kolloidal, gleichzeitig vermindert es die Krystallisationsfähigkeit der Seifen und verhindert ihr Austrocknen. — Aus

<sup>128)</sup> D. R. P. 172 224.

<sup>129)</sup> Chem.-Ztg. 30, 123.

<sup>130)</sup> Chem.-Ztg. 30, 450.

<sup>131)</sup> Z. öff. Chem. 12, 21.

<sup>132)</sup> Diese Z. 19, 385 (1906).

<sup>133)</sup> J. Davidsohn, Augsb. Seifens.-Ztg. 33, 438.

<sup>134)</sup> J. Kochs, Apothekerztg. 21, 18.

<sup>135)</sup> J. Vamvakas, Chem. Centralbl. 1906, I, 972.

<sup>136)</sup> A. Seidell, J. Am. Chem. Soc. 28, 73.

<sup>137)</sup> Augsb. Seifens.-Ztg. 33, 485.

<sup>138)</sup> Augsb. Seifens.-Ztg. 33, 716.

<sup>139)</sup> Diese Z. 19, 1012 (1906).

<sup>140)</sup> Augsb. Seifens.-Ztg. 33, 281.

<sup>141)</sup> Augsb. Seifens.-Ztg. 33, 414.

<sup>122)</sup> Monatsh. Chem. 27, 295.

<sup>123)</sup> Chem. Centralbl. 1906, I, 949; II, 696.

<sup>124)</sup> Chem. Centralbl. 1906, II, 693.

<sup>125)</sup> Schumow-Simanowski und Sieber, Z. physiol. Chem. 49, 50; P. Mayer, Biochem. Zeitschr. 1, 39.

<sup>126)</sup> Biochem. Zeitschr. 1, 368.

<sup>127)</sup> D. R. P. 171 200.

einem interessanten Artikel von E. Heß<sup>142)</sup> über die *Carbonatverseifung* mag hier nur erwähnt sein, daß in Betrieben, wo Phenolphthalein als Indicator angewendet wird, beträchtliche Sodaverluste eintreten können, weil Natriumbicarbonat durch obiges Reagens nicht angezeigt wird. — Auch *Seifenpulver* und *Waschpulver* werden neuerdings schon mittels Carbonatverseifung hergestellt<sup>143)</sup>. — Über die *kalte Verseifung des Cocosfettes* macht J. J. Reijst<sup>144)</sup> beachtenswerte Mitteilungen, aus welchen folgendes erwähnt sei. Jede Lösung von einer bestimmten Konzentration hat die Eigenschaft, sich mit Öl zu emulgieren und sich aus der Emulsion bei einer bestimmten Temperatur, der *Gerinnungstemperatur*, wieder abzuscheiden. Für Cocosfett und 35%ige Natronlauge liegt die Gerinnungstemperatur bei 50°. Bei der kalten Verseifung spielen die freien Fettsäuren eine wichtige Rolle, sie gehen direkt in Seifen über, welche nicht etwa emulgierend wirken, sondern eine Art Haut um die Lauge bilden, und dadurch deren Entfernung aus der sich verdickenden Masse verhindern. Auch andere Öle lassen sich kalt verseifen, wenn man ihnen 5–10% freie Fettsäuren beimischt und unterhalb der Gerinnungstemperatur bleibt. Daß letztere nicht erreicht wird, ist auch teilweise dem Rühren zuzuschreiben, durch welches ein Teil der Reaktionswärme weggenommen wird. Bei der Gerinnung bilden sich drei Schichten, die untere besteht aus Lauge, die mittlere enthält die bereits gebildete Seife und die obere das unverseifte Fett. Die Gerinnung kann wieder aufgehoben werden durch Zusatz von Wasser, welches die Seife löst, oder von KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Zucker usw., welche die Gerinnungstemperatur erhöhen. Auf letztere sind von Einfluß die Dichte, die Viscosität und die Capillarität der Bestandteile.

Nach L. Sarrason<sup>145)</sup> ist ein Nachteil der *Akremminseife*<sup>146)</sup>, daß sich das K<sub>2</sub>S im Laufe der Zeit zersetzt, er stellt daher eine haltbarere „*Antibleiseife*“ her, indem er H<sub>2</sub>S direkt in der Seife löst. — Die in der Baumwollfärberei an Stelle des sauren Türkischrotöles verwendeten „*softenings*“ bestehen nach Mitteilung von F. E. Burnham<sup>146)</sup> aus Wasser, Seife und Öl, und zwar soll ein gutes „*softening*“ 7 T. Wasser, 3 T. Seife und 1 T. Öl enthalten. Als Seifengrundlage eignet sich hauptsächlich Palmöl und Maisöl, als Öl bei Natronseifen Olivenöl oder Maisöl, bei Kaliseifen Schmalz oder Talg.

Ein Schmerzenskind der Industrie, die *Abfalllaugen der Zellstofffabrikation*, scheint auf seinen Irrfahrten in der Seifensiederei angelangt zu sein. Nach A. Löwentritt<sup>147)</sup> sollen die Laugen nach Entfernung der sauren Bestandteile in Mengen bis zu 50% den Seifen zugesetzt werden. Das Produkt soll große Waschkraft haben und als Ersatz für Harzseife dienen.

#### Einzelne Fette und Öle.

*Butter, Margarine.* Nach C. Girard<sup>148)</sup> ist ein Zusatz von Fremdfetten zur Milch nur mit Hilfe

von Spezialmaschinen und nur bei 80° möglich. Außerdem nimmt das Gemisch einen so widerwärtigen Geruch an, daß sich schon dadurch eine derartige Fälschung verbietet. — Ein den Bäckereien als „*Kunstmilch*“ angebotenes Präparat erwies sich als ein Gemisch von Sesamöl, Invertzuckersirup und einem emulgierenden Eiweißstoff mit Wasser<sup>149)</sup>. — In Nürnberg wurde der Verkauf eines Gemisches von Magermilch und Rahm mit 3,5% Fett als „*Vollmilch*“ verboten<sup>150)</sup>. — H. Lührig<sup>36)</sup> findet die von Juckenack und Pasternack vorgeschlagenen Konstanten: Mol.-Gew. der nicht flüchtigen Fettsäuren und „*Differenz*“<sup>151)</sup> ganz ungeeignet für den *Nachweis von Schweine- im Butterfett*. Auch beim Nachweis kleiner Mengen von *Cocosfett* versagen sie, und bei groben Fälschungen sind sie entbehrlich. — Den ersten dieser Einwände erkennen Juckenack und Pasternack<sup>151)</sup> als berechtigt an, für den Nachweis von Cocosfett ist aber ihrer Methode nicht jeder Wert abzusprechen. — Olig und Tillmans<sup>37)</sup> empfehlen zum Nachweis von Pflanzenfetten in der Butter die Untersuchung mittels Polarisationsmikroskop<sup>152)</sup> nebst Bestimmung der R. M.- und Verseifungszahl. Die Kontrolle der eingeführten Butter würde am besten in der Weise erfolgen, daß sie unter das Fleischbeschaugesetz gestellt und die Einfuhr nur an bestimmten Stellen gestattet würde. — Nach A. J. Swaving<sup>152)</sup> wird die R. M.-Zahl durch Rübenfütterung erhöht, durch Heufütterung erniedrigt. Zucker und Stärke sind nur dann wirksam, wenn sie schon teilweise in Gärung übergegangen sind.

Nach einem patentierten Verfahren<sup>153)</sup> soll die Butter dadurch haltbar gemacht werden, daß ihr im luftleeren Raum das Casein entzogen, und sie hierauf von neuem emulgiert wird. — Auch *Butterschmalz* wird, wie H. Schlegel<sup>154)</sup> mitteilt, vielfach mit *Cocosfett* gefälscht, und der Nachweis von 10% und weniger ist auch nach Polenske unsicher. — P. Soltsien<sup>155)</sup> findet in einer französischen *Pflanzenmargarine* 1,9% Unverseifbares<sup>156)</sup>. — Das Bräunen und Schäumen der *Margarine* soll durch Zusatz von gepulvertem Casein, Eigelb und pasteurisiertem Rahm<sup>156)</sup>, nach einem anderen Verfahren<sup>157)</sup> durch Zusatz derjenigen Eiweißkörper erreicht werden, welche bei Herstellung der Schmelzbutter abfallen.

Daß der Nachweis von *Rindertalg im Schweinefett* mittels der Krystallformen unzuverlässig ist, wurde wiederum von zwei Seiten gezeigt<sup>158)</sup>.

G. Fendler<sup>159)</sup> untersuchte eine Reihe von *Cocosfett*präparaten, welche teilweise mit dem Margarinegesetz kollidierten. — Cocosfett, gelb gefärbt und streichbar gemacht, ist nach Farn-

<sup>149)</sup> R. Racine, Chem. Revue **13**, 144.

<sup>150)</sup> Chem.-Ztg. **30**, 744.

<sup>151)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 56.

<sup>152)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 505.

<sup>153)</sup> D. R. P. 168 224.

<sup>154)</sup> Chem.-Ztg. **30**, 745.

<sup>155)</sup> Chem. Revue **13**, 109.

<sup>156)</sup> D. R. P. 170 163.

<sup>157)</sup> D. R. P. 173 112.

<sup>158)</sup> P. Soltsien, Chem. Revue **13**, 240.

H. Dunlop, J. Soc. Chem. Ind. **25**, Nr. 10, Sonderabdruck.

<sup>159)</sup> Chem. Revue **13**, 244.

<sup>142)</sup> Augsb. Seifens.-Ztg. **33**, 395.

<sup>143)</sup> Augsb. Seifens.-Ztg. **33**, 1109.

<sup>144)</sup> Augsb. Seifens.-Ztg. **33**, 283.

<sup>145)</sup> Chem.-Ztg. Rep. **30**, 391.

<sup>146)</sup> Augsb. Seifens.-Ztg. **33**, 401.

<sup>147)</sup> Augsb. Seifens.-Ztg. **33**, 399.

<sup>148)</sup> Chem.-Ztg. **30**, 504.

steiner, Lendrich usw.<sup>163</sup>) als Margarine aufzufassen. Zum Härten derselben wird zuweilen Borneotalg verwendet. — Dagegen darf gemäß einer reichsgerichtlichen Entscheidung<sup>160</sup>) weißes Cocosfett, hart oder weich, als solches verkauft werden.

Der Streit über das *Cocosfett* ist noch nicht beendet. R. O. Neumann<sup>161</sup>) hat durch physiologische Versuche an sich selbst gefunden, daß die Ausnutzung eines fettreichen Kakaos eine bessere ist als die eines fettarmen, und daher vorgeschlagen, einen Minimalgehalt von 30% Fett im Kakao-pulver zu verlangen. Er zog sich durch seine Arbeit eine Reihe heftiger, teilweise in ganz rüdem Ton gehaltener Angriffe zu. Von den abweichenden Ansichten mag hier nur diejenige von E. Harnack<sup>162</sup>) erwähnt sein, welcher es als wünschenswert bezeichnet, daß sowohl fettarme als fettreiche Kakao-sorten im Handel zu haben sind. — Über die Konstanten des Kakaofettes wurden neue Vereinbarungen getroffen<sup>163</sup>).

Sowohl in Deutschland<sup>164</sup>) als in Nordamerika<sup>165</sup>) wurden offizielle Grenzzahlen für die Konstanten des *Oliveöles* aufgestellt. — Nach N. Passerini<sup>166</sup>) enthält das Olivenöl von Natur aus eine geringe Menge *Kupfer* (weniger als 1/2 mg pro Kilogramm), welche durch die Behandlung der Ölbäume mit Kupferkalklösung nicht erhöht wird. — K. Wedemeyer<sup>167</sup>) findet, daß das Öl der *Javooliven* von dem der südeuropäischen total verschieden ist. Beim Erhitzen auf 240° geht ersteres in einen kirschgummiartigen, in allen Lösungsmitteln unlöslichen und an der Luft elastisch bleibenden Körper über.

Eine größere Anzahl bis jetzt unbekannter tierischer und pflanzlicher Öle, von denen aber kaum eines in absehbarer Zeit praktische Bedeutung erlangen dürfte, wurden analysiert. Es mag daher nur erwähnt sein das Öl der *Hirsensamen*<sup>168</sup>), welches dem Ricinusöl nahe stehen und in Alkohol vollkommen löslich sein soll, sowie das Fett der *Pilinuß*, welches nach Mitteilung von J. E. Bloom<sup>169</sup>) in seiner Zusammensetzung dem Menschenfett sehr nahe kommen und daher zur menschlichen Ernährung besonders geeignet sein soll<sup>18</sup>). (*Man hat seither angenommen, daß alle Fette so ziemlich gleich leicht verdaulich sind, und daß nur dem Butterfett eine Ausnahmestellung zukommt. Ob Bloom diese Ansicht erschüttern wird, steht dahin. D. Ref.*)

#### Fettsynthese.

Buchner und Meisenheimer<sup>170</sup>) finden, daß bei der alkoholischen Gärung das *Glycerin* direkt aus dem Zucker entsteht, und halten diesen Befund für einen weiteren Schritt auf dem Wege,

der von den Kohlehydraten zu den Fetten führt. — G. Rosenfeld<sup>171</sup>) glaubt, daß die *Bildung von Fett aus Kohlehydraten* im Unterhautgewebe an der Ablagerungsstelle stattfindet. Im Venenblut mit Zucker gemästeter Gänse fand er 1,5% Fett.

Morgen, Beger und Fingerling<sup>172</sup>) finden durch weitere Versuche den Satz bestätigt, daß lediglich dem Nahrungsfett eine spezifische Wirkung bei der Bildung des *Milchfettes* zukommt. — Nach Engel und Plant<sup>173</sup>) darf der Fettgehalt in der Nahrung einer stillenden Frau nicht unter ein gewisses Minimum sinken, sonst leidet die Qualität der Milch. Eine übermäßige Steigerung des Fettgehaltes ist aber auch zwecklos, sie erhöht den Fettgehalt der Milch nur wenig und vermindert unter Umständen die Quantität. — Indessen ist, wie L. Gogitidse<sup>174</sup>) betont, ein direkter Übergang des Nahrungsfettes in das Milchfett immer noch nicht bewiesen.

#### Theoretisches.

Eine bis jetzt nicht bekannte ungesättigte Fettsäure mit vier Doppelbindungen, die *Clupanodonsäure*,  $C_{16}H_{28}O_2$ , hat M. Tsujimoto<sup>175</sup>) im *Japantran* gefunden. Sie bildet ein in Äther schwer lösliches Octobromid,  $C_{16}H_{28}Br_8O_2$ , und läßt sich dadurch aus dem Fettsäuregemisch isolieren. Die freie Säure ist ein Öl. Ihre Menge betrug im Maximum 14,2% des Tranes, auch im Härings- und Waltran kommt sie in geringer Menge vor. (*Das Vorkommen einer der Linolensäure isomeren Säure,  $C_{18}H_{30}O_2$ , neben der obigen im Japantran halte ich immer noch für wahrscheinlich. D. Ref.*) — Eine sehr interessante Arbeit über die Fettsäuren des *Dorschlebertrans* hat H. Bull<sup>170</sup>) geliefert. Er findet von gesättigten Fettsäuren Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure, von ungesättigten eine *Säure*  $C_{16}H_{30}O_2$ , F. — 1° (Oxydation mit  $KMnO_4$  gibt Palmitinsäure), ferner *Gadoleinsäure*,  $C_{20}H_{38}O_2$ , F. 24,5° (Oxydation mit  $KMnO_4$  gibt Dihydroxygadinsäure,  $C_{20}H_{40}O_4$ , F. 127,5 — 128°) und Erucasäure,  $C_{22}H_{42}O_2$ , F. 34°. Die Säuren  $C_{16}H_{30}O_2$  und  $C_{20}H_{38}O_2$  kommen auch im Härings- und Waltran vor. Die *Jecoleinsäure*,  $C_{19}H_{36}O_2$  (Heyerdahl) und die *Döglingsäure*,  $C_{19}H_{36}O_2$  (Scharling) sind wahrscheinlich aus der Literatur zu streichen. — S. Fokin<sup>176</sup>) findet im *Leinöl* außer der Linol- eine ihr isomere Säure,  $C_{18}H_{32}O_2$ , welche kein krystallisiertes Tetrabromderivat liefert. — Schindelmeiser<sup>99</sup>) hat im Gynocardiaöl eine ungesättigte Säure  $C_{21}H_{38}O_2$  gefunden. Nach Power und Barrowcliff<sup>177</sup>) enthält obiges Öl hauptsächlich Linolsäure,  $C_{18}H_{32}O_2$ , oder Isomere derselben, in geringerer Menge Öl-, Linolen- und Isolinolen-, von festen Fettsäuren Palmitinsäure. — Die von Power und Gornall<sup>99</sup>) gefundene *Chaumugrasäure*,  $C_{18}H_{32}O_2$ , kommt nach

<sup>160</sup>) Chem. Revue **13**, 195.

<sup>161</sup>) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **12**, 101; 599.

<sup>162</sup>) Chem.-Ztg. Rep. **30**, 264.

<sup>163</sup>) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **12**, 82; 84.

<sup>164</sup>) Chem. Revue **13**, 168.

<sup>165</sup>) Chem. Revue **13**, 223.

<sup>166</sup>) Augsb. Seifens.-Ztg. **33**, 699.

<sup>167</sup>) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **12**, 210.

<sup>168</sup>) Chem.-Ztg. Rep. **30**, 56.

<sup>169</sup>) Diese Z. **19**, 1008 (1906).

<sup>170</sup>) Berl. Berichte **39**, 3204.

<sup>171</sup>) Chem. Centralbl. 1906, I, 692.

<sup>172</sup>) Chem. Centralbl. 1906, II, 617.

<sup>173</sup>) Chem. Centralbl. 1906, II, 692.

<sup>174</sup>) Zeitschr. Biol. **41**, 475.

<sup>175</sup>) The Journal of the College of Engineering, Tokio, **4**, Nr. 1. Sonderabdruck.

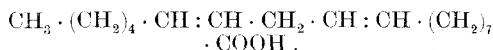
<sup>176</sup>) Chem. Centralbl. 1906, II, 758.

<sup>177</sup>) J. Chem. soc. **21**, 176.

Power und Barrowcliff<sup>178)</sup> auch im fetten Öl einiger Hydnocarpusarten vor; außerdem enthält dieses Öl eine neue Fettsäure, die *Hydnocarpus-säure*,  $C_{16}H_{32}O_2$ , F. 60°. — Haller und Youssoufian<sup>179)</sup> haben das *Cocosfett* alkoholysiert (vgl. Haller<sup>119)</sup> mit Hilfe von Methylalkohol und 2% HCl oder Phenolsulfosäure. Aus den Methylestern konnten sie abspalten: Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, dagegen keine Buttersäure und von ungesättigten Säuren nur die Ölsäure. — *Monobrombehensäures Calcium*,  $(C_{22}H_{42}BrO_2)Ca$ , ein trockenes Pulver, soll therapeutische Verwendung finden<sup>180)</sup>.

G. Ponzio<sup>181)</sup> hat die 2, 3-Ölsäure (vgl. den Bericht für 1904) vom F. 59° übergeführt in  $\beta$ -Oxystearinsäure,  $C_{18}H_{36}O_3$ , F. 89°, und — durch Oxydation mit  $KMnO_4$  bei 0° — in 2, 3-Dioxy-stearinsäure,  $C_{18}H_{36}O_4$ , F. 126°. Mit überschüssigem  $KMnO_4$  ohne Kühlung, liefert sie Palmitinsäure. — G. L. Goldsobel<sup>182)</sup> hat die 9, 12-Diketostearinsäure,

$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$ , und verschiedene Derivate derselben dargestellt. Auch die *Linolsäure* (aus Sonnenblumenöl) hat er näher untersucht und schreibt derselben folgende Konstitution zu:



Daß die Ölsäure die Doppelbindung in der Mitte hat, fanden Harries und Thiem<sup>183)</sup> auch durch ihr Verhalten gegen Ozon bestätigt. Primär entsteht *Ölsäureozonid*,  $C_{18}H_{34}O_5$ , bzw. dessen Peroxyd,  $C_{18}H_{34}O_6$ . Beide liefern bei der Zersetzung mit Wasser: Azelainsäure,  $C_9H_{16}O_4$ , bzw. ihr Halbaldehyd,  $C_9H_{16}O_3$ , und Pelargonsäure,  $C_9H_{18}O_2$ , bzw. ihr Aldehyd,  $C_9H_{18}O$ . Die *Flaidinsäure* verhält sich ebenso, ist also der Ölsäure stereoisomer. — Molinari und Sencini<sup>184)</sup> erhielten bei der Zersetzung des Ölsäureozonids mit NaOH außer den beiden obengenannten Säuren noch eine Säure  $C_{18}H_{32}O_6$  und eine Säure  $C_{18}H_{36}O_3$ . — Th. Weyl<sup>185)</sup> hat schon im Jahre 1898 ungesättigte Fettsäuren und Seifen mit Ozon behandelt und sich die betreffenden Ozonide als Desinfektionsmittel patentieren lassen. — L. Ettwein<sup>186)</sup> hält die Erklärung von Benedikt und Ulzer für die Bildung des *Türkischrotöles* aus Ricinusöl: Bildung von *Ricinolschwefelsäure*,  $C_{17}H_{32}(COOH)(OSO_3H)$ , nicht für richtig, weil die Säure- und Verseifungszahl nicht steigen, sondern fallen. In der Tat liefert nach A. Grün<sup>187)</sup> die *Ricinolsäure* mit überschüssiger  $H_2SO_4$  *Dioxystearinsäure*,  $C_{17}H_{33}(OH)_2 \cdot COOH$ , und in größerer Menge deren Anhydroderivat

$C_{17}H_{33}(OH)_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_{17}H_{33}(OH)COOH$ , welches leicht in die Dioxystearinsäure überführt

bar ist. Letztere läßt sich durch fraktionierende Krystallisation zerlegen in zwei inaktive Säuren vom F. 69,5 bzw. 108° (wahrscheinlich 9, 12-Dioxystearinsäure) und eine rechtsdrehende Säure vom F. 90°, welche bei der Racemisierung die Säure vom F. 69,5° liefert.

#### Technisches.

Auf größere Aufsätze über die amerikanische *Ricinusölindustrie*<sup>188)</sup>, über die Gewinnung und Verwendung des Öles aus *Traubenkernen*<sup>189)</sup>, über die Gewinnung und Zusammensetzung der Fette aus *Leder- und Wollabfällen* und *Abwässern*<sup>190)</sup>, über die Gewinnung des *Walfettes* aus *Walkwässern*<sup>191)</sup> sei verwiesen. — In amerikanischen Großbetrieben soll das Wollfett nicht mehr durch Waschen, sondern durch Extraktion der Wolle mit Benzin oder Naphtha gewonnen werden<sup>192)</sup>. — Über die Eignung des *Tetrachlorkohlentstoffes* zur Fetteextraktion wird immer noch gestritten. — Aus *Ölsaaten* soll sich das gesamte Fett durch Behandlung mit Wasserglaslösung in einem bestimmten Apparat gewinnen lassen<sup>193)</sup>. — Zur Ölgewinnung aus *Oliventrümmern* will A. Funaro<sup>194)</sup> den elektrischen Strom zu Hilfe nehmen.

Wie Öle und Fette mit  $H_2SO_4$  zu läutern sind, beschreibt J. K.<sup>195)</sup> ausführlich. — Auf sein Verfahren zum Raffinieren von Fetten mit  $CO_2$  und  $NH_3$ <sup>99)</sup> hat P. Pick<sup>196)</sup> ein Patent erhalten. — M. Ch. Tanquerel<sup>197)</sup> will Öle, speziell Olivenöl, durch systematische Behandlung mit Lösungen von Alkali- und Erdalkalichloriden, Druckluft und Alaunlösung reinigen.

J. E. Bloom<sup>198)</sup> hat sich seine „blossom food preparation“<sup>198)</sup> schützen lassen. Die Grundlage seiner Fettmischungen bilden Olivenöl und teilweise vom Stearin befreites Rinderfett. — O. Kösters<sup>199)</sup> empfiehlt *Stearinsäureanilid* usw.<sup>18)</sup> zur Bereitung von *Wollschmälzölen*. Die betreffenden Emulsionen sollen sogar Kochen ohne Entmischung aushalten. — Die Standard Oil Co.<sup>200)</sup> benutzt *Oxystearinsäure*<sup>99)</sup> als *Kerzenmaterial*. Mit Paraffin kann die letztere nur unter Vermittlung eines Lösungsmittels: Stearinsäure usw. zusammengeschmolzen werden.

Nach A. de Hemptinne<sup>201)</sup> läßt sich *Ölsäure* zu *Stearinsäure* reduzieren. — Ausbeute 50 bis 60% —, wenn man sie in einer H-Atmosphäre zwischen isolierten Metallplatten der Einwirkung elektrischer Glühentladungen aussetzt. Als Nebenprodukte entstehen saure Kondensationsprodukte,

187) Berl. Berichte **39**, 4400.

188) Augsb. Seifens.-Ztg. **33**, 768.

189) Chem. Revue **13**, 174.

190) A. Löb, Chem.-Ztg. **30**, 935.

191) E. Heß, Augsb. Seifens.-Ztg. **33**, 695.

192) Diese Z. **19**, 1268 (1906).

193) Gesneru, Brandly, Chem.-Ztg. Rep. **30**, 306.

194) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 297.

195) Augsb. Seifens.-Ztg. **33**, 5.

196) D. R. P. 166 935.

197) Chem.-Ztg. Rep. **30**, 205.

198) D. R. P. 168925.

199) Diese Z. **19**, 799 (1906).

200) D. R. P. 174 471.

201) D. R. P. 166 866.

178) J. chem. soc. **21**, 175.

179) Chem.-Ztg. **30**, 1238.

180) Chem.-Ztg. Rep. **30**, 458.

181) Chem. Centralbl. 1906, I, 819.

182) Chem.-Ztg. Rep. **30**, 825.

183) Lieb. Ann. **343**, 318; Berl. Berichte **39**, 2844, 3732.

184) Berl. Berichte **39**, 2735.

185) Berl. Berichte **39**, 3347.

186) Augsb. Seifens.-Ztg. **33**, 249.

welche aber denselben technischen Wert haben, wie die Ölsäure. — Nach demselben Verfahren sollen auch *Trane geruchlos* gemacht werden<sup>202)</sup>. A. K n o r r e<sup>203)</sup> reduziert die Ölsäure gemeinsam mit *Formaldehyd* durch Zinkstaub. Talgölsäure liefert ein bei 68° schmelzendes, bei 50° erstarrendes Fett. — H. W i n t e r<sup>204)</sup> scheidet aus dem Palmkernöl die niedrigen Fettsäuren ab, indem er es im Autoklaven unvollständig verseift und dann mit überhitztem Wasserdampf im Vakuum destilliert unter starker Kühlung der ersten Fraktion. — H. N ö r d l i n g e r<sup>205)</sup> erhitzt fette Öle unter Durchleiten von O und erhält aus den Dämpfen durch Trennung mittels NaHSO<sub>3</sub> und NaOH *Aldehyde, Alkohole und Säuren*, z. B. aus Ricinusöl, Önanthol, Äthylalkohol, sekundärem Heptylalkohol, n-Caprinsäure, n-Heptylsäure. — In Klasse 23 wurden im Jahre 1905 154 Patente angemeldet und 37 erteilt gegen 167 bzw. 35 im Vorjahre.

## Die Reincalorien als Wertmaße des Kakaos.

Dr. F. TSCHAPLOWITZ.

(Eingeg. d. 5.4. 1907.)

Der physiologische Wert eines Nährstoffes oder eines mehrere Nährstoffe enthaltenden Nahrungsmittels kann auf keine andere Weise einen bestimmten Ausdruck finden, als durch die Feststellung, der Wärmemengen, die diese Körper bei ihrer Verdauung entwickeln, ausgedrückt in dem üblichen Maße, den Calorien. Die jetzt unter Einsetzung der Verdauungskoeffizienten angenommenen Calorienzahlen, die reinen „Calorien“ (Energie-Reinwerte) können immerhin als der Wahrheit sehr angenäherte Werte gelten. Die Ernährungsphysiologie strebt allerdings schon weiter, danach, nun auch diejenigen Verluste, welche durch die Arbeit des Kauens, unwillkürlicher Bewegungen usw. im Organismus entstehen, in Abrechnung zu bringen.

Wenn 1 kg Reis rund 3300, 1 kg Brot 2200, 1 kg Butter 7600, 1 kg Kartoffeln 880 reine Calorien Wärme entwickeln, so ist für unseren Organismus 1 kg Reis etwa um die Hälfte mehr wert als 1 kg Brot und nahezu halb soviel wert als ein 1 kg Butter, kurz die erzeugten Energiemengen stehen im Wertverhältnis der angegebenen Reincalorienzahlen. Freilich bedarf es zu einer vollkommenen, diesen Zahlen entsprechenden Verwertung eines Nährstoffes im Organismus auch der rationalen Zusammensetzung der Nahrung. Über dieses Mischungsverhältnis ist jetzt angenommen, daß die Gesamtsumme der Calorien für einen Erwachsenen bei mittlerer Beschäftigung für das Kilogramm Körpergewicht und den Tag nahe 45,5 Calorien betragen und sich zusammensetzen soll zu 20% aus der Ei-

weißverdauung entstammenden Calorien, zu 18% aus Calorien der Fettverdauung und zu 62% aus von der Verdauung der Kohlehydrate herrührenden Calorien. Diese Zahlen entsprechen nahezu folgendem Verhältnis: 1,5 g Eiweiß, 0,8 g Fett und 6,7 g Kohlehydrate für 1 kg Körpergewicht, was wiederum den älteren schon von V o i t, P e t t e n k o f e r und B i s c h o f f aufgestellten Durchschnittskostmaß und Kostverhältnis von 120 g Eiweiß, 60 g Fett und 500 g Kohlehydraten täglich für einen Erwachsenen bei mittlerer Beschäftigung nahe kommt.

Wenn aber abweichende oder gar abnorm große Mengen des einen oder des anderen Nährstoffes oder Nährmittels beigelegt und diese Verhältnisse wesentlich überschritten werden, oder etwa größere Mengen eines indifferenten Ballastes geringere Mengen eines sonst verdaulichen Nährstoffes einhüllen, so verläuft selbstverständlich der Verdauungsprozeß nicht zur Genüge, und die betr. Nährstoffe werden nicht so vollkommen ausgenützt als sonst. Es ist deswegen nicht zu verstehen, wie N e u m a n n (Die Bewertung des Kakaos als Nahrungs- und Genußmittel, München und Berlin bei Oldenburg, 1906 bes. S. 47 und 48) den Wert und die Bedeutung der Wärmewerte so wenig anzuerkennen vermag. Doch scheint es, daß er nur die Rohcalorien meint, denn er schreibt: „Die Calorienzahl gibt ohne Zweifel theoretisch darüber Auskunft, wieviel Brennstoffe dem Organismus in dem einen und dem anderen Falle zugeführt werden. Allein, wie die Brennstoffe verwertet werden, und wieviel Schlacke übrig bleibt, davon sagen sie nichts.“

Ganz besonders bilden die reinen Calorienwerte ein gutes Vergleichsmittel bei chemisch und physikalisch gleichartig nur in bezug auf die Einzelbestandteile quantitativ verschieden zusammengesetzten Nahrungsmitteln.

So ergibt auch die Berechnung der reinen Calorien bei der Beurteilung der verschiedenen Kakaoarten brauchbare Vergleichsbilder ihrer Werte — wenn sie nun einmal als Nahrungsmittel betrachtet werden sollen. Wir finden bei H ü p p e (Untersuchung des Kakao, Berlin-Hirschwald 1905) und bei J u c k e n a c k (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1905, H. 10) folgende Zahlen:

### K a k a o

mit 30% Öl	mit 15% Öl
H ü p p e	J u c k e n a c k
356,9 Cal.	425 Cal.
254 Cal.	281 Cal.

während Verf. dieses in einem kleinen in der Konfitürenzeitung veröffentlichten Aufsatz über Schokolade und Kakao zu folgenden Werten gelangt (für 100 g):

### K a k a o

mit 53% Öl	mit 30% Öl	mit 15% Öl
580 Cal.	434 Cal.	339 Cal.

Die Zahlen sind etwas höher als die der anderen Untersucher, da ich zwar die Rohfaser des Kakaos für nicht verdaulich halte, wohl aber die Eiweißsubstanzen und die anderen Kohlehydrate für so ausnützlich ansehe, als K ö n i g (Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel S. 251) dieselben annimmt.

<sup>202)</sup> D. R. P. 169 410.

<sup>203)</sup> D. R. P. 172 690.

<sup>204)</sup> D. R. P. 170 563.

<sup>205)</sup> D. R. P. 167 137.