

grossen Ueberschuss von Oel. Leinöl vermag diese Reaktionsprodukte zu einem höheren Prozentsatze aufzulösen als Holzöl, ohne dabei zu erstarren.

W. Fahrion¹⁾ wendet sich ebenfalls gegen die Auffassung der Holzölgelatine als einheitliches Produkt einer mesomorphen Reaktion, die Schapring in einer Doktordissertation im Kronsteinischen Sinne aufrecht zu erhalten bestrebt ist. Ueber die Verwendung des Holzöles zu Konservlacken²⁾ wurde in der Farbenzeitung diskutiert.

Ueber den Wert der Gelatinierungstemperatur zur Untersuchung von chinesischem Holzöl berichten W. Höpfner und Burmeister³⁾.

Ueber Klebstoffe und Bindemittel referiert Kausch⁴⁾.

Patente.

Karl Louis Felix Friedemann⁵⁾ ist ein Verfahren geschützt zur Auflösung der Leinöl-

oxydationsprodukte durch Fettsäurelösungen, die bei mässiger oder niedriger Temperatur siedend angewendet werden. Z. B. wird die Lösung in Essigsäure gelöst und die Essigsäure nachher verdampft. Die Lösungen sollen zur Imprägnierung von Textilware dienen. Ob dies Verfahren besser ist als die bisher geübten, erscheint dem Referenten zweifelhaft.

Der Firma S. H. Cohn¹⁾ sind Verfahren geschützt worden zur Herstellung von glänzend trockenen Lacken aus Holzöl ohne die Verwendung anderer fetter Oele oder Harze, dadurch gekennzeichnet, dass man Holzöl mit Terpenen oder deren Abkömmlingen vom Mindestsiedepunkt 170° versetzt. Im Zusatzpatent werden auch ranzige Terpentinöle und Kienöle geschützt.

H. Kämpfe²⁾ stellt aus Tranen Firnisse dar durch fraktionierte Destillation mit gespanntem Wasserdampf. (Schluss folgt.)

¹⁾ Farben-Ztg. Jahrg. 18, pp. 2418 ff.

²⁾ Farben-Ztg. Jahrg. 18, p. 1117.

³⁾ Chem.-Ztg. 37, pp. 18/19.

⁴⁾ Kunststoffe 3, p. 63 ff. und p. 89 ff.

⁵⁾ D. R. P. 258853, Kl. 22h, vom 20. 9. datiert.

¹⁾ D. R. P. 257601, Kl. 22h, vom 7. 2. datiert und Zusatzpatent 22431, Kl. 22h, vom 5. 10. 1912 datiert.

²⁾ D. R. P. 46572, Kl. 22h, vom 16. 12. 1912 datiert.

Die unverseifbaren Bestandteile natürlicher und gehärteter Fette.*)

Von Professor J. Marcusson und Dr. G. Meyerheim.

(Mitteilung aus dem Königlichen Materialprüfungsamt zu Berlin-Lichterfelde W.)

Den Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung bildete die Prüfung einer unter der Bezeichnung »Rindertalg« eingereichten Probe, welche ungewöhnlich hohe Jodzahl (64,8) zeigte. Als bald trat der Verdacht auf, dass nicht Rindertalg, sondern ein dem Talgol ähnliches gehärtetes Fett vorläge. Derartige Produkte sollen sich nach A. W. Knapp¹⁾ durch einen geringen Gehalt an Nickel (Reste des zum Hydrieren verwendeten Katalysators) kennzeichnen lassen. Im vorliegenden Falle war Nickel durch Ausziehen des Fettes mit heisser Salzsäure und Prüfung des Verdampfungsrückstandes mit alkoholischem Dimethylglyoxim nicht scharf nachweisbar. Es ist aber darauf hinzuweisen, dass nach Angaben von Bömer²⁾ mit Nickel gehärtete Fette nur dann nachweisbare Mengen des Metalles enthalten, wenn die zur Hydrierung verwendeten Oele merkliche Mengen freier Fettsäuren zeigten. Ferner ist zu berücksichtigen, dass ausser Nickel auch Platin, Palladium usw. als Katalysatoren Verwendung finden.

Zur Kennzeichnung von Talgol und anderen aus Tran erzeugten Fetten ist zwar in der Literatur noch eine Reihe von Farbenreaktionen angegeben³⁾. Da aber Farbenreaktionen unsicher sind und leicht zu Täuschung Anlass geben können, schien es geboten, die Beurteilung des eingesandten Fettes auf zuverlässigere Grundlagen zu stellen. Durch Behandlung des Fettes mit alkoholischer Digitoninlösung und Spaltung des gebildeten Digitonids nach dem unlängst von J. Marcusson und H. Schilling veröffentlichten Verfahren⁴⁾ konnte reines Cholesterin abgeschieden werden. Nach diesem Befunde konnte die hohe Jodzahl der Probe nicht durch Gegenwart von Pflanzenfetten bedingt sein, sie musste vielmehr auf tierische, dem Rindertalg fremde Fette zurückgeführt werden. Letztere konnten sowohl von Landtieren wie von Seetieren herrühren. Um hierüber Klarheit zu gewinnen, wurde die innere Jodzahl des Fettes bestimmt; sie ergab sich zu 111. Hiernach war auf Gegenwart von Seetierfett zu schliessen, da die innere Jodzahl der Fette und Oele von Landtieren 100 nicht übersteigt, bei einem Rindertalg z. B. zu 89 bestimmt wurde. Die Bestimmung der inneren Jodzahl einer zum Vergleich herangezogenen Probe von Talgol ergab den Wert 107, welcher mit dem des untersuchten Fettes nahe übereinstimmt. Auch die übrigen Konstanten des Fettes lagen in derselben Höhe wie die des Talgols. Insbesondere war charakteristisch, dass aus den unverseifbaren Anteilen beider Materialien ein fester, gesättigter Alkohol der Fettreihe (Octodecylalkohol) vom F. 59—60° abgeschieden werden konnte, der auch in dem Waltran Nr. 2 der Tabelle I aufgefunden wurde.

Aus der Höhe der für Talgol gefundenen inneren Jodzahl (107) ist bezüglich des Hydrierungsverlaufes noch zu schliessen, dass die Härtung nicht ausgesprochen stufenweise derart verläuft, dass die am stärksten ungesättigten Säuren zunächst vollständig reduziert werden; vielmehr dürfte ein Teil der stark ungesättigten Säuren auch dann noch unhydriert bleiben, wenn bereits die am wenigsten ungesättigte Oelsäure zum grossen Teil in Stearinsäure übergeführt ist.

*) Mit Erlaubnis der Redaktion und der Verfasser der »Zeitschrift für angewandte Chemie«, Jahrg. 27, Nr. 28 entnommen.

¹⁾ Analyst 38, 102 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1471.

²⁾ Z. Unters. Nahr. u. Genussm. 24, 109, (1912).

³⁾ Grimme, Chem. Revue 20, 129 (1913).

⁴⁾ Chem.-Ztg. 37, 1001 (1913).

Tabelle 1.

Lfd. Nr.	Material	Gesamt-unverseifbares		Ausbeute an Digitonid %	Aus dem Digitonid berechn. Steringehalt %	Sterinfreie unverseifbare Anteile		
		%	$[\alpha]_D$			%	$[\alpha]_D$	Jodzähl
Natürliche Fette:								
1	Tierische Fette Tran, braun, techn. Waltran, hellgelb Rindertalg	1,8	+ 1,9	0,62	0,15	1,6	± 0	64,6
2		0,9	— 4,6	0,51	0,13	0,7	+ 1,6	58,0
3		0,3	— 12	0,13	0,03	0,2	— 12	—
4	Pflanzliche Fette Erdnussöl Rüböl Sesamöl Kottonöl Sojabohnenöl Leinöl Rizinusöl	0,3	— 7,3	0,44	0,11	0,16	+ 8	77,5
5		0,4	— 17,8	0,86	0,22	0,15	+ 4,8	58,6
6		1,2	+ 52	1,67	0,42	0,6	+ 102	54,5
7		0,7	± 0	0,93	0,23	0,4	+ 28,3	—
8		0,6	— 11,5	1,04	0,25	0,22	+ 9	71,8
9		1,0	+ 1,0	1,57	0,33	0,6	+ 14,1	56,5
10		0,3	— 15,8	0,53	0,13	0,13	+ 5,7	—
Gehärtete Fette:								
11	Tierische Fette Talgol Talgol extra Candelite Candelite extra	0,9	— 1,9	0,40	0,10	0,7	+ 1,3	56,1
12		0,9	— 3,3	0,28	0,07	0,7	—	—
13		0,8	+ 4,7	0,22	0,05	0,7	+ 4,8	—
14		0,7	+ 1,4	0,10	0,024	0,64	+ 2,8	—
15	Pflanzliche Fette Kottonöl ep 32° Kottonöl ep 38° gehärt. Leinöl gehärt. Rizinusöl	0,7	— 5,8	0,91	0,22	0,4	+ 6,8	—
16		0,6	± 0	0,59	0,14	0,4	+ 8,1	—
17		1,0	+ 19,5	0,87	0,21	0,7	+ 19	85,0
18		0,3	— 10,1	0,52	0,13	0,19	+ 5,2	—

Bei Ausführung der Digitoninprobe war beobachtet worden, dass die Menge des erhaltenen Cholesterinacetates (ebenso wie bei der Prüfung des Talgols) wesentlich geringer war als bei allen bis dahin untersuchten natürlichen Fetten. Hiernach lag die Annahme nahe, dass beim Härten der Fette auch ein Teil des Cholesterins bzw. Phytosterins hydriert wird, was nach den Untersuchungen von Bömer¹⁾ nicht zu erwarten war. Zur Klärung der Sachlage erschien es geboten, an einer Reihe natürlicher und gehärteter Fette den Gehalt an Sterinen quantitativ zu ermitteln. Zwar liegt in der Literatur schon eine grosse Anzahl von Bestimmungen vor, diese beziehen sich aber zumeist nur auf Rohcholesterin, d. h. Gesamtunverseifbares. Quantitative Ermittlung der reinen Sterine ist zurzeit nur durch Fällen der unverseifbaren Anteile mit Digitonin möglich. Zur Ausführung entsprechender Untersuchungen wurden von natürlichen Fetten Talg, Tran, Rüböl, Erdnussöl, Kottonöl, Sesamöl, Sojabohnenöl, Leinöl und Rizinusöl, von gehärteten Fetten Talgol, Talgol extra, Candelite, Candelite extra, gehärtetes Kottonöl, Leinöl und Rizinusöl verwandt. Die Abscheidung des Gesamtunverseifbaren erfolgte teils nach Bömer²⁾, teils durch Herstellung von Kalisalzen der Fettsäuren, Verreiben der getrockneten Produkte mit Sand, Ausziehen mit Aether und nochmalige Verseifung des Extraktes. Bei letzterer Arbeitsweise ist der Verbrauch an Aether geringer, die Versuchsausführung dauert jedoch länger; die Ausbeuten sind bei beiden Verfahren nahezu die gleichen. Behufs Ausfällung der Sterine wurden die unverseifbaren Anteile in warmem Alkohol gelöst und mit 50 ccm 1% iger alkoholischer Digitoninlösung versetzt. Der Niederschlag wurde nach zwölfstündigem Stehen abgesaugt, das Filtrat etwas eingengt und von neuem mit Digitoninlösung versetzt; diese Operation wurde wiederholt, bis kein Niederschlag mehr auftrat. Die gesammelten Digitonide wurden bei 105° getrocknet und gewogen. Aus der Menge des Digitonids wurde der Gehalt an Sterinen nach Windaus³⁾ durch Multiplikation mit 0,2431 berechnet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Unverseifbare Bestandteile natürlicher Fette.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, schwankt der Steringehalt der untersuchten natürlichen Fette von 0,03 bis 0,38%; den höchsten Wert ergab Leinöl, den niedrigsten Rindertalg⁴⁾. Weiterhin ist ersichtlich, dass die Sterine nicht, wie bisher vielfach angenommen wurde, den Hauptbestandteil des Gesamtunverseifbaren ausmachen; der Prozentgehalt des Unverseifbaren an Sterinen schwankte bei den untersuchten pflanzlichen Ölen von 33—55%,

¹⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. 24, 108, (1912).

²⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. 1898, 21; Marcussön, Laboratoriumsbuch für die Industrie der Öle und Fette 1911, 61.

³⁾ Z. physiol. Chem. 65, 110 (1910).

⁴⁾ Quantitative Bestimmung des Steringehaltes natürlicher Fette mittels Digitonin hat auch Klostermann (Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. 26, 433 (1913)) in Aussicht genommen; beim Erscheinen seiner Notiz waren aber die vorstehenden Bestimmungen schon im wesentlichen abgeschlossen.

bei den tierischen Oelen (Tran und Talg) von 8–14%. Mit dem Gehalt der unverseifbaren Anteile an Sterin steht in einem gewissen Zusammenhange ihr optisches Drehungsvermögen. Die Sterine sind stark linksdrehend, und zwar dreht nach Literaturangaben¹⁾ Cholesterin $[\alpha]_D = -31,1^\circ$ in Aetherlösung, Phytosterin $[\alpha]_D = -34,2^\circ$. Dementsprechend sollte das Gesamtunverseifbare um so stärkere Linksdrehung aufweisen, je höher der Steringehalt ist. Tatsächlich kommen aber, wie weiter unten gezeigt werden wird, in dem Unverseifbaren neben den linksdrehenden Sterinen noch rechtsdrehende, zumeist unbekannte Alkohole vor, welche die Linksdrehung der Sterine zum Teil aufheben (wie beim Kottonöl), teilweise sogar Rechtsdrehung des Gesamtunverseifbaren bedingen (Leinöl, Tran und Sesamöl). Besonders auffallend ist die starke, durch Gegenwart von Sesamin bedingte Rechtsdrehung des Sesamölunverseifbaren ($[\alpha]_D = +52^\circ$). Dieses Verhalten wird in Fällen, in denen Farbenreaktionen versagen, zum Nachweis des Sesamöles verwendet werden können.

Die von den Sterinen und überschüssigem Digitonin befreiten unverseifbaren Anteile zeigten meist dickölige bis salbenartige Beschaffenheit. Sie bestanden im wesentlichen aus ungesättigten, rechtsdrehenden, nur im Falle des Rindertalg linksdrehenden Alkoholen, daneben wurden zum Teil geringfügige Mengen von Kohlenwasserstoffen nachgewiesen. Nur im Unverseifbaren des dunklen Tranes waren beträchtliche Mengen von Kohlenwasserstoffen enthalten. Bemerkenswert ist die ausserordentlich starke Rechtsdrehung der von Sterinen befreiten unverseifbaren Anteile des Sesamöles ($[\alpha]_D = +102^\circ$). In letzteren findet offenbar eine starke Anreicherung des rechtsdrehenden Sesamins statt, das durch Digitonin nicht gefällt wird.

Die Jodzahl der sterinfreien Anteile schwankte bei den untersuchten Fetten von 56–78 (nach Hübli-Waller bestimmt). Nach diesem Verhalten ist das Verfahren von Thoms und Fendler²⁾ zum Nachweis geringer Mengen Mineralöl in Leinöl, das auf der Bestimmung der Jodzahl des Gesamtunverseifbaren beruht, in gleicher Weise für die übrigen fetten Oele verwendbar. Da nämlich die von Sterinen befreiten Anteile eine Jodzahl von 56–78 zeigen, muss auch das sterinhaltige Gesamtunverseifbare nahezu das gleiche Jodabsorptionsvermögen aufweisen (Jodzahl der reinen Sterine etwa 68). (Schluss folgt.)

¹⁾ Beilstein Bd. II, 1071, 1075.

²⁾ Chem.-Ztg. 28, 841 (1904).

Korrespondenz.

An die Redaktion

der „Chemischen Revue über die Fett- und Harz-Industrie“

Hamburg.

Im Bulletin der Section Scientifique de l'Académie Roumaine von 1913, Band 2, Seite 84, wurde meine Abhandlung über die Bestimmung der aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffe (Carbüren) im Erdöl und seinen Produkten veröffentlicht. Das Prinzip der dort angeführten Methode beruht auf dem von mir in die Grossindustrie eingeführten Verfahren der Raffination von Petroleumprodukten mittels schwefliger Säure. Diese Abhandlung wurde der rumänischen Akademie der Wissenschaften von Prof. Mrazec in meinem Namen überreicht. Die Ueberschrift des Aufsatzes trägt ausdrücklich an erster Stelle meinen Namen.

In Heft 3, Jahrgang 21, Seite 64 ihrer Zeitschrift wurde ein aus dem Chemisch-Technischen Repertorium entnommenes Referat veröffentlicht, in welchem irrtümlicherweise Herr Mrazec als Verfasser der Abhandlung genannt wird.

Da infolge dieses Irrtums mir leicht eine moralische und materielle Schädigung erwachsen könnte, wäre ich Ihnen sehr verbunden, wenn Sie in der nächsten Nummer der »Chemischen Revue« darauf hinweisen würden, dass im Chemisch-Technischen Repertorium irrtümlicherweise Herr Mrazec als Verfasser angegeben war und infolgedessen dieser Irrtum auch in Ihre Zeitschrift übernommen worden ist.

Mit verbindlichstem Dank im voraus zeichne ich

Berlin W. 8, den 5. März 1914.

mit vorzüglicher Hochachtung

Dr. L. Edeleanu.

Zur Untersuchung von Asphalten.

Ueber meine unter diesem Titel in der Chemiker-Zeitung 1914, Nr. 2, p. 18, erschienene Arbeit referierte K. in dieser Zeitschrift in Nr. 3 dieses Jahrganges und er gab seinem kurzen Referat einige persönliche Bemerkungen bei.

Sowohl das Referat als auch die persönliche Notiz entsprechen nicht meinen Ausführungen. Es mag hier kurz daran erinnert werden, dass ich bereits früher¹⁾ denselben Gegenstand ausführlich behandelte und meine letzte Veröffentlichung, über die K. referierte, beschäftigt sich nur mit

¹⁾ Chem. Ztg. 1912, pp. 4 und 22.