Bei der Verwendung für Kerzen kann das wachsartige Aussehen des Paraffins auf den ersten Blick täuschen. Die Unterscheidung von Wachs ist aber leicht wegen des verschiedenen Verhaltens gegen starke Schwefelsäure; Wachs wird gebräunt, während Paraffin unverändert bleibt. Der Grund wird gleich bei Wachs angegeben.

Andererseits ist Paraffin leicht von Stearinsäure, die ebenfalls von Schwefelsäure nicht angegriffen wird, zu unterscheiden, weil die Säure in Alkohol löslich ist und sauer reagiert.

Physikalisch kommt das »Ceresin« aus Erdwachs auch insofern dem Bienenwachs sehr nahe, als es klebt, was die Paraffine aus Braunkohlen nicht tun.

Von den aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die hierdurch gekennzeichnet sind, können wir übergehen auf die

Glyzerin = $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ ist ein 3-wertiger Alkohol.

Fette und Öle.

Diese Stoffe haben, wie wir sehen werden, erstens als solche außerordentlich große Bedeutung für unser Leben und unsere Gewerbe. Sie bilden aber auch durch Spaltung nicht weniger wichtige Produkte: Fettsäuren, Seifen und Glyzerin.

Was die chemische Natur dieser sehr zahlreichen Verbindungen betrifft, so sind die meisten und wichtigsten derselben Glyzeride. Glyzerinester.

Die Bezeichnung hat so allgemeine Bedeutung in diesem Zusammenhange, daß man die andern Nichtglyzeride nennt. Auch bei dem ganzen Verhalten und bei vielen Veränderungen kommt es auf den Sinn dieses Wortes an.

Glyzeride sind chemische Verbindungen, welche einerseits vom Glyzerin abzuleiten sind, andererseits von einer der sogenannten Fettsäuren, zu denen auch die Essigsäure gehört. Z. B. entstehen aus Buttersäure und Glyzerin mehrere Glyzeride, die als Butyrine zu bezeichnen und weiter zu unterscheiden sind.

Der Vorgang kann zwischen 1 Molekül Glyzerin und 1 Molekül Buttersäure nach folgender Gleichung stattfinden:

$$\underset{\text{Glyzerin}}{C_3H_5(OH)_3} + \underset{\text{Buttersäure}}{C_4H_8O_2} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Monobutyrin}}{C_3H_5(C_4H_7O_2)(OH)_2}.$$

Wir haben dann ein Glyzerid, und zwar ein Butyrin, welches näher zu bezeichnen ist als Monobutyrin, weil es nur einen Rest der Buttersäure enthält. Außerdem kann der Vorgang mit zwei und drei Molekülen Buttersäure stattfinden. Dann entstehen auch Glyzeride, auch Butyrine, nämlich Dibutyrin und Tributyrin.

$$\underset{\text{Dibutyrin}}{C_3H_5(C_4H_7O_2)_2 \cdot OH} \text{ und } \underset{\text{Tributyrin}}{C_3H_5(C_4H_7O_2)_3}.$$

Das letztere ist sogar diejenige Verbindung, die man gewöhnlich im Auge hat; sie bezeichnet den Abschluß der Reaktion, während die ersteren noch halb Glyzerin sind.

Dementsprechend bezeichnen die Worte: Oleïn, Stearin, Palmitin die Glyzeride der Ölsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure. Dabei sind dieselben Unterschiede zu machen, und man denkt gewöhnlich an Trioleïn, Tristearin und Tripalmitin als an die neutralen Glyzeride der Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$ usw. Solche Glyzeride können also in den physikalischen Eigenschaften stark abweichen, weil die Molekulargrößen sehr verschieden sind.

Monobutyrin ist $C_7H_{14}O_4$

Tributyrin ist $C_{15}H_{26}O_6$.

Auf alle aber paßt die allgemeine Bezeichnung; sie sind »chemische Verbindungen, welche aus Glyzerin einerseits und einer fetten Säure andererseits unter Wasseraustritt entstanden sind«.

Chemisch kommen als Unterschiede bei den in den Glyzeriden enthaltenen Säuren namentlich zwei in Betracht: erstens die geringere oder größere Zahl der Kohlenstoffatome und zweitens der Sättigungszustand. Von den ungesättigten Säuren zeigen insbesondere diejenigen mit zwei doppelten Bindungen ganz charakteristisches Verhalten in Form von Glyzeriden, wie bei den Eigenschaften und Verwendungen hervorzuheben ist.

Die anderen, in der Klasse der Fette und Öle noch vorkommenden Verbindungen, die sogenannten Nichtglyzeride, sind, was ihre chemische Natur betrifft, nicht schwer zu bezeichnen. Sie sind entweder Ester, d. h. chemische Verbindungen, die aus Säure und Alkohol entstanden sind, oder Säuren bzw. Alkohole als solche. Beispiele solcher Verbindungen werden gleich angeführt. In allen findet sich eine verhältnismäßig hohe Zahl von Kohlenstoffatomen: C_{16} usw.

Außerdem werden die Worte »Fette« und »Öle« mit Unterschied angewendet. Sie beziehen sich auf die physikalische Beschaffenheit, und daraus ergibt sich folgende, die Übersicht des ganzen Gebiets erleichternde Einteilung.

Man hat:

A. bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Fette, d. h. Öle. Diese sind sämtlich Glyzeride; und zwar gibt es

I. Glyzeride niederer Fettsäuren (Buttersäure, Valeriansäure, Kaprinsäure, auch Essigsäure);
Beispiel: $(C_4H_7O_2)_3 \cdot C_3H_5$, Butyrin, gleich Butteröl;

II. Glyzeride der Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$;
Beispiel: $(C_{18}H_{33}O_2)_3 \cdot C_3H_5$, Trioleïn, d. i. der Hauptbestandteil des Olivenöls, Mandelöls usw.;

III. Glyzeride der Rizinusölsäure, $C_{18}H_{34}O_3$;
Beispiele: Rizinusöl und Öl von Jatropha curcas;

IV. Glyzeride der Leinölsäure, $C_{18}H_{32}O_2$;
Beispiele: Leinöl, Mohnöl, Hanföl;

B. die bei gewöhnlicher Temperatur festen Fette. Diese sind teils Glyzeride, teils Ester, teils Alkohole, teils Säuren, und zwar gibt es:

I. Glyzeride der Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, einer richtigen Homologen der Essigsäure;
Beispiel: $(C_{16}H_{31}O_2)_3 \cdot C_3H_5$, Tripalmitin, das in der Natur außerordentlich verbreitet ist, aber kaum in reinem Zustande vorkommt;

II. Glyzeride der Stearinsäure; $C_{18}H_{36}O_2$;
Beispiel: $(C_{18}H_{35}O_2)_3 \cdot C_3H_5$, Tristearin.

Alle Glyzeride von B, I und II werden kurz als »Palmitin« und »Stearin« bezeichnet; sie machen als Gemenge die Hauptmasse der festen Fette aus, nämlich von Talg, Palmöl, Kokosnußöl usw.;

III. Nichtglyzeride:

1. der Hexadecylalkohol, $C_{16}H_{34}O$, genannt Cetylalkohol oder Äthal, macht als solcher und als Ester, besonders der Palmitinsäure, einen Hauptbestandteil des Walrats aus;
2. Ester der Cerotinsäure, d. h. der Säure $C_{27}H_{52}O_2$, und die freie Säure finden sich im Wachs;

C. halbfeste Fette, d. h. Gemenge fester und flüssiger Fette. Abgesehen davon, daß viele Öle feste Glyzeride gelöst enthalten und festen Fetten etwas Öl unmerklich beigemengt ist, haben manche tierische Fette eine mittlere Konsistenz. Diese kommt durch ein gewisses Mengenverhältnis zustande, das nicht leicht aufzuheben und für das Verhalten wesentlich ist. Solche halbfeste, tierische Fette sind besonders Kuhbutter und Schmalz, deren Zusammensetzung später angegeben wird.

Diese ganze Klasse von Verbindungen, die Fette und Öle, haben gewisse allgemeine Eigenschaften, von denen nun die technisch wichtigen folgen.

Alle Fette und Öle sind bei 100° C flüssig. Im einzelnen ergeben sich natürlich Unterschiede; z. B. ist

1. Tributyrin bei gewöhnlicher Temperatur eine ölartige, neutrale Flüssigkeit, die schwachen Geruch, aber scharfen, nachher bitteren Geschmack zeigt. Es erstarrt schwer. Butteröl

2. Trioleïn ist geruch- und geschmacklos. Es erstarrt leicht beim Abkühlen, und zwar schon über 0°. Olivenöl

3. Tristearin ist kristallinisch und schmilzt zuerst bei 55°, erstarrt dann wieder und schmilzt endgültig bei 71,6°.

Nichtglyzeride sind die Wachsarten. Gewisse Wachsarten schmelzen erst bei 80° C. Aber damit ist das Maximum erreicht.

Also im ganzen hat man keine hohen Schmelzpunkte; bei 100° ist alles flüssig.

Im festen Zustande hat man selten kristallinische Beschaffenheit, weil fast immer Gemenge vorliegen. Kein natürliches Fett oder Öl ist ein chemisches Individuum. Kristallinisch sind z. B. die Glyzeride der Palmitinsäure und Stearinsäure, wenn sie rein sind.

Im flüssigen Zustand dehnen sich die Fette und Öle durch Erwärmung stärker aus als andere Flüssigkeiten, z. B. sind:

1000 Liter Oleïn von 0° = 1016 Liter Oleïn von 20° C.

Die fetten Öle zeigen an kapillaren Röhren, so auch an Dochten im allgemeinen dasselbe Verhalten wie die Leuchtöle aus Erdöl: sie brennen an den Röhren, während der brennende Span in dem Öle selbst erlischt. Die Kapillaritätskonstanten sind sogar denen der Kohlenwasserstoffe ziemlich gleich; man hat (a^2 mm^2)[1])

für russische und amerikanische Leuchtöle 7,55—8,18
« Olivenöl . . . . . 7,16—8,23.

Die Entzündung erfolgt aber schwerer, und die Erklärung des Vorgangs macht dies verständlich. Während die Kohlenwasserstoffe als solche verdampfen und der Dampf brennt, werden die Glyzeride nicht als solche in Dampf verwandelt. Oleïn z. B. destilliert nicht. Sie erfahren in den kapillaren Röhren Zersetzung, so daß es Produkte der trockenen Destillation und zwar Spaltungsprodukte sind, welche in Form von Gas oder Dampf entzündet werden.

Auf diesen, weniger einfachen, aber sehr wichtigen Vorgang ist zurückzukommen, wenn auch die aus den Glyzeriden hergestellten Fettsäuren in den Zusammenhang der Leuchtstoffe gebracht sind. Hier aber ist darauf hinzuweisen, daß solche Unterschiede für die Praxis von durchschlagender Bedeutung sind. Da die Kohlenwasserstoffe bequemer zu handhaben sind als die fetten Öle, haben sie für Leuchtzwecke unbedingten Vorzug.

Nun kommt allerdings die Frage betreffs des Vorkommens usw. Da aber das Vorkommen der Erdöle, wie gezeigt wurde, allen Bedürfnissen genügt, so haben die Kohlenwasserstoffe die fetten Öle aus der Benutzung in Lampen verdrängt. Nur wenn ganz besondere Gründe vorliegen, brennt man noch Rüböl in Lampen. Im großen

[1]) Vgl. E. Landoldt und R. Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen (Berlin 1905) 108.

und ganzen hat dies aufgehört, seit die Leuchtöle aus Erdöl in Gebrauch gekommen sind.

Weiter bleibt hinsichtlich der Eigenschaften der Fette und Öle noch folgendes zu bemerken: Ihr spezifisches Gewicht schwankt um die Zahl eins. Die Regel ist, daß Fette und Öle auf dem Wasser schwimmen; aber es gibt Ausnahmen:

Trioleïn hat ein spezifisches Gewicht von 0,9,
Tributyrin « « « « « 1,056.

Myricawachs sinkt im Wasser unter.

Dabei sind alle im Wasser so gut wie unlöslich. Bei Gleichheit des spezifischen Gewichts bildet sich aber beim Schütteln oft eine Emulsion, d. h. ein aus sehr feinen Tröpfchen bestehendes, milchartig aussehendes Gemenge, welches lange erhalten bleibt und Verwendung findet.

Kalter Alkohol löst einzelne Öle, z. B. Tributyrin und Rizinusöl, kochender Alkohol die meisten Öle und Fette.

Im allgemeinen sind Äther, ätherische Öle und flüssige Kohlenwasserstoffe Lösungsmittel; besonders geeignet ist Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff und ähnliches.

Anderseits besitzen fette Öle und Fette auch die Fähigkeit, andere Stoffe aufzunehmen und zu lösen; namentlich ätherische Öle werden leicht aufgenommen, so daß man Öle und Fette mit den riechenden Stoffen der Blumen ziemlich stark beladen kann. Das Aroma läßt sich dann leicht durch Vermischen auf größere Mengen von Ölen, auf Seifen u. dgl. übertragen.

Zu dem Wesen der Fettkörper gehört eine gewisse Veränderlichkeit, und diese Veränderungen sind zum Teil die Bedingung für den Gebrauch. Der Sauerstoff der Luft bzw. daraus gebildetes Ozon wirkt auf gewisse Öle verändernd ein; sie zeigen Gewichtszunahme, werden fest und trocken, indem sie glänzende, durchsichtige Firnisse bilden. Diese für Malerei und Druckerei gleich wichtige Eigenschaft kommt den Glyzeriden der an Wasserstoff ärmsten Säuren zu, namentlich den Glyzeriden der Leinölsäure.

Sie liefern trockende Ölfarbe und festwerdende Firnisse. Dieser technisch wichtige Vorgang beruht auf dem Vorhandensein von Glyzeriden der Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$. Obwohl also diese trocknenden Glyzeride Gemenge sind, wie die meisten natürlich vorkommenden Öle, nimmt man darin die Leinöl- oder Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ an. Diese nimmt als wasserstoffärmere Säure, die zwei doppelte Bildungen enthält, vier Atome Brom auf, um in Tetrabromstearinsäure $C_{18}H_{32}Br_4O_2$ überzugehen. Demgemäß nimmt sie auch Sauerstoff aus der Luft auf und bildet Oxystearinsäure.

Der Oxydationsprozeß der Glyzeride verläuft mit auffallenden Erscheinungen. Sie werden nicht nur selbst dadurch fest und trocken, sondern übertragen die Oxydationswirkung auch auf in den Ölen gelöste Farbstoffe, so daß z. B. Indigo dadurch stark verändert wird[1]).

Glyzeride von Säuren, welche nur eine doppelte Bindung enthalten, also der Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ entsprechen, bleiben an trockener Luft unverändert. Die Glyzeride der Ölsäure werden von Sauerstoff nicht angegriffen. Dagegen wirkt auf sie die salpetrige Säure, so daß isomere Verbindungen entstehen. Aus Ölsäure wird Elaïdinsäure, eine feste, kristallinische, bei 45° schmelzende Verbindung; aus Oleïn wird Elaïdin usw.

Alle Glyzeride endlich nehmen unter Umständen die Elemente des Wassers auf, so daß sie in Säure und Glyzerin zerfallen. Am leichtesten, nämlich bei gewöhnlicher Temperatur, unter dem Einflusse der Luftfeuchtigkeit, zeigen die Glyzeride der niederen Fettsäuren diesen Zerfall. Es kehrt sich also der Vorgang, welcher z. B. zur Bildung eines Glyzerids der Buttersäure geführt hat, durch Hydrolyse um; natürlich langsam, etwa so beginnend:

$$\underset{\text{Tributyrin}}{(C_4H_7O_2)_3 \cdot C_3H_5} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Buttersäure}}{C_4H_8O_2} + \underset{\text{Dibutyrin.}}{C_3H_5 \cdot (C_4H_7O_2)_2OH} \text{ usw.}$$

Daher wird jedes butyrinhaltige Fett, z. B. die Kuhbutter, von selbst »ranzig«, d. h. es zeigt den Geruch der Buttersäure, schwach oder stärker.

Ganz entsprechend, aber schwieriger und langsamer, zerfallen die Glyzeride der Ölsäure und Leinölsäure; endlich diejenigen der Stearinsäure, wenn z. B. zwei Monate lang kaltes Wasser darauf einwirkt. Dann findet man wesentlich die freien, d. h. vom Glyzerin abgespaltenen Säuren als die höher schmelzbaren, trockener und härter erscheinenden Rückstände, nachdem Glyzerin fortgewaschen ist.

Da also die Glyzeride der höheren Fettsäuren widerstandsfähiger sind als die Glyzeride der niederen Fettsäuren, und da die natürlich vorkommenden Fette Gemenge der beiden Arten der Glyzeride sind, so werden die Naturfette durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit reicher an festen und trockenen Bestandteilen. Es werden also Speisefette, wie Butter und Schmalz, überhaupt Fette mittlerer Konsistenz, im Laufe der Zeit fest und trocken, weil die flüssigen Glyzeride sich zersetzen und verflüchtigen. Auch andere Fette, z. B. Talg, werden aus diesem Grunde trockener als zuvor. Es fragt sich also, ob man diesen Vorgang begünstigen und beschleunigen kann.

---

[1]) Vgl. Täuber, Chemikerzeitung 1908 Nr. 21 S. 1032.

Allerdings kann man dies. Wärme und Alkalien bewirken bald, was in der Kälte durch Wasser langsam erfolgt. Deshalb leitet sich das Verfahren in üblicher Weise ab aus der Gleichung:

$$\underset{\text{Tripalmitin}}{(C_{16}H_{31}O_2)_3 \cdot C_3H_5} + \underset{\text{Natron}}{3\,NaHO} = \underset{\text{Natrium-Palmitat}}{3\,Na \cdot C_{16}H_{31}O_2} + \underset{\text{Glyzerin.}}{C_3H_5(OH)_3}.$$

Diese zweite Gleichung ist von der ersten zu unterscheiden, insofern sie annimmt, daß der Prozeß der Abspaltung fetter Säuren bis zu Ende geführt wird.

Wie dies zu geschehen hat, wie insbesondere dann aus den Salzen die freien Säuren mit höherem Schmelzpunkt abgeschieden werden, ergibt sich später bei den Spaltungsprozessen. Dort bleibt manches hinzuzufügen, auch zu zeigen, daß Schwefelsäure und Enzyme spaltend auf die Glyzeride wirken — natürlich unter besonderen Bedingungen.

Hier ist festzuhalten: die Hydrolyse und die entsprechende Spaltung.

Erhitzt man die Glyzeride für sich allein, so zeigen sie verschiedenes Verhalten; die Glyzeride der niederen Fettsäuren sind ohne Veränderung flüchtig, während die anderen beim Erhitzen Zersetzung erfahren. Bei dieser Zersetzung tritt das Spaltungsprodukt des Glyzerins, welches durch stechenden Geruch ausgezeichnet ist, auf:

$$\underset{\text{Glyzerin}}{C_3H_8O_3} - \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Acroleïn.}}{C_3H_4O},$$

Acroleïn also riecht man, wenn Fette erhitzt werden, wenn Ölbrand unterbrochen wird usw. Die Zersetzung führt aber bedeutend weiter; sie geht bis zu aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Diese sind es insbesondere, welche die Flamme und den Leuchtprozeß bedingen, insofern sie bei der trockenen Destillation entstehen, welche die Glyzeride in den kapillaren Röhren durchmachen.

Wie die natürlich vorkommenden Fette und Öle immer Gemenge der in diese Klasse gehörigen Verbindungen sind, so enthalten sie häufig noch Beimengungen anderer Art. Obwohl diese der Menge nach gering sind, so können sie doch zur Unterscheidung und Erkennung dienen; z. B. enthält Sesamöl, das Öl eines Samens, Sesamum indicum, geringe Mengen eines bisher nicht bekannten Stoffes, der in ähnlichen Ölen nicht vorkommt und charakteristische Farbenreaktion mit Furfurol und Salzsäure gibt. Davon wird Gebrauch gemacht, wie später noch zu erörtern ist, und ist das Reagens, Furfurol und Salzsäure, dann auch noch näher zu bezeichnen.

Nach dieser Zusammenstellung der hier wesentlichen Eigenschaften kommt das Vorkommen der Fette und Öle in der Natur in Betracht.

Dabei könnte man fragen, ob dieses natürliche Vorkommen heute

ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe

noch wesentlich ist, ob man nicht künstlich darstellen kann, was man gebraucht. Man wird dadurch von neuem auf den Unterschied zwischen Arbeit im Laboratorium und Betrieb der Fabriken geführt.

Im Laboratorium läßt sich ja manches künstlich herstellen. Denn die Darstellung von Fettstoffen aus den Elementen, die Synthese derselben, gehört zu den ersten Erfolgen der organischen Chemie. Diese Synthese gelang, nachdem Chevreul die Konstitution der Glyzeride, auf welche wir die Einteilung der Gruppe begründeten, festgestellt hatte.

Für den Betrieb einer Fabrik aber stellt sich die Sache ganz anders. Da kommen die synthetischen Verfahren nicht in Betracht. Die ganze Herstellung brauchbarer Glyzeride und anderer Fettstoffe, sowie der Fettsäuren, Seifen und des Glyzerins knüpft an das natürliche Vorkommen an, während die Synthese nur wissenschaftlich von Bedeutung ist.

Dieses Verhältnis ist das gewöhnliche — wie bei den Fettsäuren, so bei dem Zucker und anderen wichtigen Stoffen. Wo einmal das Umgekehrte der Fall ist, wo der natürlich vorkommende Stoff durch den synthetisch hergestellten im allgemeinen Verkehr ersetzt werden konnte, bleibt dieser Umstand besonders hervorzuheben, und zwar kommen wir bei den organischen Farbstoffen darauf zu sprechen. Farbstoffe, Riechstoffe und Arzneistoffe sind es, bei denen die Synthese lohnt, weil diese Arten von Stoffen nur in sehr geringer Menge nötig sind, um große Wirkung hervorzurufen.

Von Farbstoffen braucht man ein Gramm oder weniger, um 1 kg Garn oder Zeug usw. zu färben, von Riechstoffen ganz wenig und von Arzneistoffen nie wenig genug, wenn man gesund bleiben will.

Infolgedessen haben sie hohe Preise und machen ein umständliches Darstellungsverfahren bezahlt.

Hieraus erklärt sich, daß die große Mehrzahl der Produkte der chemischen Industrie aus natürlich vorkommenden Rohstoffen und nicht auf synthetischem Wege aus den Elementen dargestellt wird.

Damit hängt es zusammen, daß die Verfahren der Darstellung andere sind, wie die in chemischen Laboratorien geübten. Während im Laboratorium Produkte aus chemischen Fabriken zur Verfügung gestellt werden, arbeiten die Fabriken meistens mit Rohstoffen, welche die Natur liefert. Die letzteren verlangen andere Methoden der Aufschließung und Bearbeitung, wie die Präparate und Zwischenprodukte. Man muß bei Verarbeitung natürlich vorkommender Rohstoffe meistens zuerst mechanische Trennung vollziehen, und von dem Erfolge dieser ersten Trennung hängt alles weitere ab.

Das Beispiel der Darstellung von Glyzeriden ist geeignet, diese Verhältnisse klarzustellen (vgl. S. 504).

Das Vorkommen der Fette und Öle in der Natur ist ein sehr reichliches und verbreitetes, weil sowohl die Pflanzen als die Tiere an der Bildung von Ölen und Fetten regelmäßig teilnehmen.

Sowohl bei dem Wachstum der Pflanzen als bei dem Leben der Tiere bilden sich diese Stoffe. Sie werden jedoch nicht immer abgelagert, sondern häufig im Wachstums- und Lebensprozesse verarbeitet. Damit hängt es zusammen, daß die Glyzeride der zuerst aufgeführten Gruppe von Ölen, nämlich die Glyzeride der niederen Fettsäuren, zwar in der Natur verbreitet sind, aber quantitativ zurücktreten.

Diese erste Gruppe hat daher keine selbständige Bedeutung. Die Glyzeride der niederen Fettsäuren spielen eine wesentliche Rolle in gewissen Gemengen und kommen daher zur Besprechung bei den halbfesten Fetten.

Infolgedessen tritt die zweite Gruppe der Öle in den Vordergrund, nämlich die

Glyzeride der Ölsäure: Olivenöl, Rübsamenöl usw.

Fig. 107.
a Zweig mit Blüten; *b* und *c* Olive ganz und mit der Hälfte des Fruchtfleisches, den Kern zeigend; *d* und *e* Kern, ganz und halb; *f* Samen.

Die Öle aus Oliven sind einerseits bekannt als die reinsten Glyzeride der Ölsäure, andererseits bemerkenswert wegen ihrer Verschiedenartigkeit. Das hängt mit dem Vorkommen zusammen. Die Olive ist eine Steinfrucht, bestehend aus einer fleischigen, grünbraunen Fruchtmasse und einem härteren, ziemlich großen Kern. Beide Bestandteile enthalten Öl und Fett; deshalb kann man sehr reines Ol oder verschiedene Fettprodukte erhalten, je nach der gleich näher anzugebenden Behandlung.

Die Frucht stammt von Olea europaea, einem unscheinbaren, aber sehr nützlichen Baum. Dieser gedeiht nicht in nördlichem und nicht in südlichem Klima, sondern nur in gewissen mittleren Erdstrichen.

Seine Blüte und Frucht sieht man auf der Figur 107.

Der Ölbaum ist im südlichen Europa, d. h. in Italien, Griechenland, Spanien, Südfrankreich ebenso verbreitet wie in Kleinasien. Er gedeiht auch in Amerika, besonders in Mexiko und Peru, sowie in Nordafrika, aber nicht im Norden Europas, z. B. nicht bei uns.

Die Verschiedenheit der Öle aus Oliven erklärt sich wie folgt:

1. Wenn man das Fruchtfleisch der Oliven sowohl von dem Kern trennt, als auch von der Schale befreit und dann einer schwachen Pressung unterwirft, so erhält man reines, helles Öl, das ganz vorwiegend aus Trioleïn, $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$, besteht, daher auch im wesentlichen die bereits erwähnten Eigenschaften zeigt; spezifisches Gewicht = 0,9, Erstarren bei etwa + 4° und wenig Veränderlichkeit an der Luft (huile d'olive vierge, Jungfernöl).

2. Werden die Oliven nur von den Kernen befreit, aber nicht von den Schalen, so treten natürlich beim Pressen Bestandteile der Schalen hinzu, namentlich Gerbsäuren und Bitterstoffe. Infolgedessen hat das Öl nicht nur den betreffenden Beigeschmack, sondern ist auch an der Luft leichter veränderlich; es wird dunkel, weil die Nebenstoffe sich zersetzen und weitere Veränderung folgt.

Die gleichen Erscheinungen treten ein bei Ölen, die durch Nachpressen der Rückstände von dem zuerst angegebenen Verfahren erhalten werden. Man hat also eine gewisse Gruppe von Olivenölen als »Baumöl« bezeichnet. Es sind unreinere Öle, gut als Brennöle, aber auch als Speiseöle angeboten und benutzt: »olio commune« in Italien genannt.

3. Um die mit stärkerem Pressen verbunden gehende Verunreinigung zu vermeiden, kann man die Rückstände der ersten, leichten Pressung in Gärung übergehen lassen und dann wieder Öl aus den aufgelockerten Massen gewinnen. Dadurch entsteht aber immer eine gewisse Menge freier Ölsäure; das Öl ist sauer und erstarrt nicht mehr wie reines Oleïn.

Diese dritte Gruppe von Ölen nennt man Tournantöle (huile d'olive tournante). Sie haben besondere Verwendung als Ölbeizen in der Färberei, worauf zurückzukommen ist.

4. Befreit man das Fruchtfleisch der Oliven weder von den Schalen noch von dem Kerne, so kann man zwar durch leichte Pressung ebenfalls »Jungfernöl« gewinnen; aber die Verarbeitung der Rückstände dieser ersten Pressung führt dann natürlich zu ganz anderen Produkten, weil die zweite Pressung sehr stark sein muß und nun allerlei Bestandteile von Schale und Kern in das Öl bringt.

Es entstehen im allgemeinen deutlich grün gefärbte und halbfeste Produkte, die man je nach der Art und Weise der Gewinnung im Verkehr unterscheidet. Man nennt sie Lavatöl (italienisch Olio lavato), wenn sie dadurch erhalten wurden, daß die gepreßten Massen längere Zeit mit warmem Wasser behandelt wurden, oder Olio sulfurico, Sulfuröl, wenn man im trockenen Zustande mittels Schwefelkohlenstoff extrahiert.

Beide letzteren Produkte enthalten nicht nur feste Fette, sondern auch Nebenbestandteile, die ihnen eine grüne Farbe geben. Sie sind also leicht zu erkennen und eignen sich nicht als Speiseöle.

Dagegen sind sie vortreffliches Material für Seifen und geben dem Lande, in dem sie billig als Nebenprodukt gewonnen werden, einen Vorzug in diesem Betriebe.

So hat die Olive eine ungewöhnliche Bedeutung für die Gewinnung von Ölen und Fettsäureverbindungen.

Man versteht wohl, daß von alters her ein großer Wert darauf gelegt worden ist, Ölbäume gedeihen zu sehen. So war es in dem »gelobten Lande«, d. h. in Palästina, und so in Griechenland. So ist es, bis zu gewissem Grade, noch heute. Denn wir werden sehen, daß es schwierig ist, aus anderen Ölfrüchten gleich reine und billige Produkte zu erhalten; so ist es um so mehr, als die Olive zwar als Konserve, aber nicht im frischen Zustande zu versenden ist.

Also das natürliche Vorkommen der Rohstoffe hat, wie dieses Beispiel zeigt, seinen Einfluß. Es ist daher immer zu berücksichtigen. Wir sehen nun klar, daß und weshalb durchaus nicht jedes Öl aus Oliven reines Oleïn im wissenschaftlichen Sinne, gutes Speiseöl im praktischen Sinne ist. Zugleich ist der Weg gewiesen, auf welchem man zu reinem Oleïn gelangt, und dies ist wesentlich; denn nachherige Reinigung oder Trennung der verschiedenen Bestandteile eines unreinen Öls ist nur in beschränktem Maße auszuführen, wie bei den Reinigungsverfahren noch besonders zu erörtern bleibt.

Fragt man nun, ob es außer der Olive keine andere Frucht gibt, welche die Glyzeride der Ölsäure in gleicher Reinheit liefern kann, so sind die Mandeln zu nennen. Sie gestatten eine gleiche Behandlung und liefern fast reines Oleïn. Da sich diese Frucht aber nicht massenhaft genug ziehen läßt, so ist Mandelöl eben nur für gewisse, kleinere Zwecke im Gebrauch, z. B. bei uns medizinisch vorgeschrieben.

Dagegen sind wir in der Lage, ölreiche Samenarten in großem Umfange auch bei uns zu ziehen; als solche sind in erster Linie zu nennen die Samen von Brassicaarten, namentlich von Brassica campestris und Brassica rapa, Samen von Raps und Rübsen. Sie liefern das als Raps- oder Rübsenöl bekannte Produkt, welches ebenfalls der Hauptsache nach aus Ölsäureglyzerid besteht.

Diese Samenkörner haben zwar keinen inneren Kern wie die Oliven, aber wohl eine Schale, die Nebenstoffe enthält. Sie sind zu klein, als daß man sie, wie die Oliven, davon befreien könnte. Es ist daher natürlich, daß man beim Pressen niemals so reines Öl erhält

wie aus geschälten und vom Kern befreiten Oliven, obwohl der Inhalt der Zellen aus sehr reinem Oleïn besteht.

Auch die Anwendung von Lösungsmitteln, besonders Schwefelkohlenstoff, also das sogenannte Extraktionsverfahren, welches später zu beschreiben ist, läßt diesen Nachteil nicht völlig vermeiden.

Die aus Rübsamen gewonnenen Öle erfordern daher für feinere Zwecke eine besondere »Reinigung«, welche ebenfalls nachher zu beschreiben ist und wesentlich auf Anwendung von Schwefelsäure beruht. Sobald aber an die Gewinnung eines Produktes eine besondere Reinigung angeschlossen wird, ehe man dasselbe gebraucht, wird natürlich die Auswahl eine weitere, und fragt man sich, welche Rohöle werden durch passende Reinigung nutzbar gemacht.

Infolgedessen tritt seit längerer Zeit schon ein aus früher völlig vernachlässigten Samen erhaltenes, im rohen Zustande kaum brauchbares, aber wohl zu reinigendes Produkt in bemerkliche Konkurrenz, nämlich das Baumwollsamenöl (Cottonöl). Die Samen von Gossypiumarten werden bei Gewinnung der Baumwolle, namentlich in Amerika, massenhaft abgesondert und liefern leicht ein Öl, wenn man sie zerstößt und nach leichter Erwärmung auspreßt. Dieses Öl ist zwar anfangs dunkelbraun und enthält Eiweiß bzw. schleimige Stoffe. Es besteht aber der Hauptsache nach aus Ölsäureglyzerid und läßt sich gut reinigen.

Dieses Verfahren ist mit Rücksicht auf das billige Material sehr ausgebildet worden, und so ist jetzt das gereinigte Baumwollsamenöl aus amerikanischen Samen ein überall verbreitetes und selbst zu Speisezwecken viel verwendetes Produkt, ebenso wie Rapsöl.

Als weniger verbreitete Rohstoffe, welche aber zum Teil sehr feine Öle liefern, sind hier noch zu nennen:

die Erdnüsse (Arachis hypogaea);
Sesamsamen von Sesamum indicum, welches aus importiertem Samen bei uns gepreßt wird, und
die Keime der Maiskörner.

Im ganzen also stammen die Glyzeride der Ölsäure aus Ölfrüchten und ölreichen Samen. Unter diesen behält die Olive, wie die Verhältnisse liegen, unbestrittene Vorzüge. Dann folgt für die große Produktion Raps und Baumwollsamen.

Kurz zu charakterisieren bleiben danach die Glyzeride der Gruppe III und IV der Öle.

Glyzeride der Rizinusölsäure. Die Rizinusölsäure, $C_{18}H_{34}O_3$, ist eine der Ölsäure entsprechende Oxysäure, also:

$$C_{17}H_{32}\begin{cases} OH \\ CO\cdot OH. \end{cases}$$

Das Glyzerid oder die Glyzeride der Rizinusölsäure finden sich, gemengt mit Glyzeriden der Palmitinsäure und Stearinsäure, in den Samen von Ricinus communis, welcher namentlich in den Ländern des Mittelmeers, auch in Amerika, gedeiht.

Das Auspressen findet auch hier statt. Das Öl hat Vorzüge für die Seifenfabrikation. Namentlich aber wird die Sulfosäure hergestellt, weil sie in der Färberei, z. B. bei Alizarin, dieselbe Rolle spielen kann, wie das erwähnte Tournantöl.

Wir werden also zum ersten Male auf die Sulfosäure einer Fettsäure hingewiesen und werden später sehen, daß diese Sulfosäuren auch bei der Spaltung der Glyzeride wesentliche Dienste leisten.

Die Ricinolsulfosäure ist $C_{17}H_{32}\left\langle\begin{matrix}O\cdot SO_3H\\CO\cdot OH.\end{matrix}\right.$ Sie wird erhalten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Ricinolsäure.

Das Glyzerid, d. h. das Rizinusöl, hat außerdem noch die bekannte medizinische Verwendung.

Auch dieses geht in Ricinelaïn über.

Glyzeride der Leinölsäure. Die Linolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, gehört zu den wasserstoffärmeren, ungesättigten Verbindungen, welche zwei doppelte Bindungen enthalten. Damit hängt es zusammen, daß die Glyzeride dieser Säure an der Luft trocknen, d. h. sich in feste durchsichtige Massen verwandeln.

Dieser praktisch sehr wichtige, allgemein benutzte Vorgang ist nicht als bloße Addition von Sauerstoff aufzufassen. Vielmehr entweicht dabei etwas Wasser, Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure. Es findet also teilweise Zerstörung statt, welche durch Licht, Wärme und Katalysatoren begünstigt wird.

Solches trocknendes Öl liefert in erster Linie der Samen von Linum usitatissimum (Flachs). Es erstarrt schwerer wie Olivenöl, erst bei —16° bis —20°. Auch wird es leichter ranzig.

Die in vielen Fällen nötige Reinigung vollzieht sich wie beim Rüböl.

Ähnliche Öle liefern die Samen von

Cannabis sativa (Hanföl).

Papaver somniferum (Mohnöl).

Letzteres wird auch als Speiseöl verwendet, ebenso wie Walnußöl, welches zweierlei Verwendung hat.

Wenn also bei den Ölen schon mehrere Verwendungen ins Auge zu fassen sind, so gilt dies von den festen Fetten noch mehr. Denn diese sind Rohstoffe für Stearinsäure und Glyzerin.

Auch von diesen in unserem Klima gewöhnlich festen Fetten haben manche die Bezeichnung »Öl« oder »Butter«, z. B. Palmöl und Muskatbutter, weil sie in tropischen Ländern gewonnen werden und dort flüssig oder butterartig sind, während wir sie fest bekommen.

Dieser äußere Unterschied mag daran erinnern, daß auch andere Veränderungen eintreten können, wenn ein solcher, wesentlich aus Glyzeriden bestehender Fettstoff monatelang unterwegs ist. Er kann z. B. eine Veränderung des Schmelzpunkts erfahren, weil gewisse Glyzeride zersetzt werden. Deshalb zieht man häufig vor, die Früchte, welche das Fett enthalten, als solche zu beziehen, und darum haben wir bedeutende Betriebe der Darstellung von Fetten aus tropischen Früchten bei uns, mit Schwefelkohlenstoff usw. Unter den zuerst zu nennenden Glyzeriden der Palmitinsäure steht das Palmöl obenan.

Fig. 108. Ölpalme.
a, *a* Weiblicher Fruchtstand; *b* Steinfrucht; *c* und *d* Stein, ganz und durchschnitten.

Es stammt aus dem Fruchtfleische von Früchten der Palmen. Von diesen Früchten ist im allgemeinen zu bemerken, was bei Oliven hervortrat: sie enthalten Kerne. Besonders zu nennen sind: Elaïs guineensis und Elaïs melanococca, Palmenarten, welche am besten an der Westküste von Afrika, etwa vom 10. Grad nördlicher Breite bis zum 10. Grad südlicher Breite, aber auch in anderen tropischen Ländern gedeihen.

Sie bringen Früchte, welche in der Entwicklung unscheinbar sind, wie auf der Zeichnung, dann aber zu traubenartigen Büscheln mit mehreren hundert Früchten von je 4—5 cm Länge, im ganzen bis 20 kg wiegend, sich entwickeln.

Diese Früchte sind wieder insbesondere denen der Olive zu

vergleichen, insofern sie ebenfalls aus Fruchtfleisch und Kern bestehen.

Das Fruchtfleisch, im frischen Zustande gelb bis rot aussehend, beim Trocknen braun werdend, liefert beim Pressen wie beim Auskochen mit Wasser ein gelb bis rot gefärbtes Fett von veilchenwurzelartigem Geruch und süßlichem Geschmack, im frischen Zustande gut genießbar. Diese Nebeneigenschaften gehen bei längerem Lagern verloren oder werden bei uns durch Bleichen entfernt. Die weiße Masse besteht im wesentlichen aus Palmitin und Oleïn.

Die Kerne dieser Früchte, kurz Palmkerne genannt, enthalten ein härteres, vorwiegend aus Palmitin bestehendes Fett. Zu dessen Gewinnung haben sich Warmpressen und Extraktion mit Schwefelkohlenstoff eingebürgert; mit diesen Verfahren sind dann auch andere fetthaltige Früchte und Kerne benutzbar geworden.

Besondere Erwähnung verdient das Kokosnußöl aus den Samenkernen von Cocos nucifera. Diese Kerne bilden sich beim Reifen der Frucht aus einer Milch, welche im unreifen Zustande die von den Bastfasern umhüllte Steinschale erfüllt und beim Unterbrechen des Reifeprozesses zu einer der Steinschale entsprechenden Fettschale eintrocknet.

Durch die Kerne, wenn Reife eingetreten ist, wird die Steinschale zum Teil erfüllt; sie enthalten viel Fett — 60—70 % —, welches neben höheren Glyzeriden auch diejenigen der niederen Fettsäuren enthält, d. h. Glyzeride der Kapronsäure, Kaprylsäure usw. Dieses Verhältnis übt einen besonderen Einfluß auf die oben bezeichnete Hydrolyse, die unter Aufnahme der Elemente des Wassers stattfindet und im technischen Betriebe »Verseifung« genannt wird, weil die Seifen daraus hervorgehen. Da die niederen Glyzeride durch Lauge sofort zersetzt werden, lockert sich dadurch der Zusammenhang des Ganzen.

Die einzelnen Partikel der höheren Glyzeride werden dadurch so angreifbar für die Lauge, daß sie schon bei mäßiger Temperatur zerlegt werden. Deshalb braucht man Kokosnußöl nicht, wie andere feste Fette, anhaltend mit kaustischer Lauge zu kochen, um die Verseifung fertig zu bringen. Es genügt mäßiges Erwärmen, und es vollzieht sich die sogenannte »kalte Verseifung« auf dem Wasserbade — ohne reichliches und anhaltendes Kochen mit Lauge.

Da außerdem das Produkt dieser Verseifung viel Wasser und Glyzerin zu fester, weißer Masse leicht bindet, steht das Fett hoch im Werte für die Seifenfabrikation.

Die Kokosnußpalme gedeiht besonders auf der Insel Ceylon, an der Küste von Malabar usw.

Kakaobutter, ein Stearin und Oleïn enthaltendes Fett, kommt neben dem Kakao in den Bohnen von Theobroma cacao vor. Die Hauptmasse des Fettes wird bei der Gewinnung des Rohkakao abgepreßt; in der Regel ist dieser Prozeß aber zu wiederholen, wenn der Rohkakao, wie bei uns geschieht, auf genießbare Produkte verarbeitet wird.

Natürlich ist das Abpressen in der Wärme auszuführen; das Fett, welches noch den Geruch und Geschmack des Kakao erkennen läßt, ist sehr fest und ebenfalls in den Seifenfabriken geschätzt.

Ähnlich sind die Fette von Muskatnüssen (Muskatbutter) und von Früchten und Samen der Bassiaarten (Galambutter, Illipeöl).

Alle diese festen Fette sind tropischen Ursprungs; bei allen treten Glyzeride der höheren Fettsäuren als Hauptbestandteile auf, Palmitin usw. Von allen bisher genannten Glyzeriden, von den festen sowohl, als von flüssigen, ist außerdem zu sagen: sie sind sämtlich pflanzlichen Ursprungs.

Es ist also nun ein festes Fett daneben zu stellen, welches die andere Gruppe veranschaulicht, insofern es tierischen Ursprungs ist. Das wichtigste Fett dieser Art hat zugleich den Vorzug der Produktion im Inlande.

Es ist der *Talg*, das Fett der Bauchhöhle von Rindvieh und Schafen. Es ist zwar verschieden, je nach der Art und der Fütterung der Tiere — namentlich ist es härter bei Weidefütterung, als bei Stallfütterung —, aber immer reich an Stearin, daher so, wie das griechische Wort στέαρ (festes Fett) besagt.

Der Talg enthält durchschnittlich 75 % eines Gemenges von Stearin und Palmitin, ist daher fest und zeigt glänzende Bruchflächen. Immerhin fühlt er sich noch fettig an.

Die Gruppe der festen Fette ist aber dadurch nicht genügend gekennzeichnet, daß Glyzeride der Palmitinsäure und Stearinsäure sowohl von den Pflanzen, wie von den Tieren regelmäßig erzeugt werden.

In dieser Gruppe finden sich auch die im Eingange erwähnten Nichtglyzeride. Sie bilden die Hauptmasse von Walrat und Wachs.

Der Walrat findet sich im Kopfe des Wal- und Potfisches. Dieser Kopf macht ein Drittteil der Körperlänge aus.

»Spermaceti«, Walrat, kristallisiert in weißen Schuppen, nach Abpressen der öligen Beimengungen, aus Alkohol.

Nur diese öligen Beimengungen, die im Ganzen wenig ausmachen, gehören zu den bisher immer wieder hervorgehobenen Glyzeriden. Die weiße kristallinische Substanz, die eigentlich als Walrat gilt, ist etwas anderes zusammengesetzt. Dieser Hauptbestandteil des Ganzen ist der

aus Alkohol kristallisierende Ester des Cetylalkohols (abgeleitet von cetum, der Wal), Palmitinsäurecetylester:

$$C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{16}H_{33} = C_{32}H_{64}O_2.$$

Dadurch ist das erste Beispiel eines »Nichtglyzerids« gegeben.

Daneben sind Ester der Stearinsäure vorhanden. Die Masse ist hart und trocken. —

Dazu kommen die Wachsarten. Sie fühlen sich ebenfalls trocken an und sind brüchig, oder klebrig, je nach dem Ursprung. Der letztere ist ziemlich verschieden, so daß man zu unterscheiden hat: tierischen und pflanzlichen Ursprung. Es folgt also:

a) Bienenwachs. Es besteht hauptsächlich aus Myricin, d. i. Palmitinsäure-Myricylester, $C_{16}H_{31}O_2(C_{30}H_{61})$ — ca 90 %. Daneben kommt Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$, und deren Cerylester, $C_{27}H_{53}O_2(C_{27}H_{55})$, vor. Dazu kommen

b) andere Wachsarten, welche auf Pflanzen gefunden werden, z. B. Myrica- oder Myrtenwachs. Das letztere gewinnt man am Kap der guten Hoffnung durch Auskochen der Beeren von Myrica cordifolia. Es hat das spezifische Gewicht 1,005 und besteht hauptsächlich aus Palmitinsäure; daneben sind andere freie Säuren und etwas Palmitin vorhanden, aber kein Oleïn. Es verdankt den Beeren seine grünliche Farbe, etwas Geruch und Geschmack. Die Hottentotten essen es wie Käse.

Ähnlich ist das Palmwachs von der Wachspalme (Ceroxylon andicola). Es wird aus der Rinde erhalten und hat Schmelzpunkte bis 80 und 81 °.

Überhaupt ist mit den Wachsarten das Maximum des Schmelzpunktes, der Härte, des Kohlenstoffgehaltes und des spezifischen Gewichtes erreicht. Sie sind in mancher Beziehung die wertvollsten Fette.

Danach bleibt, bezüglich des Vorkommens von Fetten und Ölen, abschließend noch einiges zu sagen über die halbfesten Fette. Es sind Fette mittlerer Beschaffenheit, die wegen ihrer Eigentümlichkeiten als solche benutzt und geschätzt werden. Sie verdanken dem Gehalte an Glyzeriden der niederen Fettsäuren einerseits ihre Vorzüge, andererseits ihre verhältnismäßig große Veränderlichkeit. Dies wurde schon erwähnt bei dem Kokosnußöl und tritt besonders hervor bei der Kuhbutter.

1. Die Butter enthält die Glyzeride von mehr als zehn organischen Säuren, ist also par excellence ein Gemenge. Unter diesen Glyzeriden finden sich die allgemein in den Fetten und Ölen verbreiteten, nämlich die Glyzeride der Ölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure. Daneben sind aber seltene Glyzeride vorhanden, solche der

Essigsäure, Buttersäure usw. Endlich findet sich Milchzucker und Kaseïn, d. h. stickstoffhaltige Substanz.

Dieser Zusammensetzung verdankt die Butter ein leichtes Aroma und Wohlgeschmack sowie den niedrigen Schmelzpunkt: 31—33° C. Der letztere ist insofern ein Vorzug, als die Butter bei menschlicher Körperwärme flüssig und deshalb leicht verdaulich ist und leicht verdaulich macht.

Andererseits hängt es mit dieser Natur als Gemenge zusammen, daß die Butter veränderlich ist. Insbesondere zerfallen die Glyzeride der Buttersäure, überhaupt der niederen Fettsäuren, leicht; die Butter wird sauer (ranzig) und bekommt den Geruch der Buttersäure.

2. Der Butter nahe steht das Schmalz, ebenfalls ein Gemenge fester und flüssiger Fette. Je nach der Abstammung ist Schmalz butyrinhaltig oder nicht, und zwar liefert das Fett der Gänse bei der Zersetzung Buttersäure und Kapronsäure sowie Ölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure neben Glyzerin. Es tritt daher der Butter am nächsten, während das Fett der Schweine bei entsprechender Konsistenz nur ein Gemenge von Oleïn und Stearin ohne Butyringehalt ist, durch viel Oleïn weich.

3. In diese Gruppe gehört außerdem der Tran, das halbfeste Fett der Seehunde, der Delphine, der Walfische und anderer Seesäugetiere welche seit Jahrhunderten durch regelmäßig betriebenen Fang eingebracht werden.

Die unter sich ziemlich verschiedenen Tranarten enthalten:

a) die Glyzeride einer besonderen Fettsäure, der Physetölsäure (von Physeter macrocephalus, der Potfisch), $C_{16}H_{30}O_2$, einer niederen Homologen der Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$;

b) Glyzeride der Palmitinsäure und Stearinsäure sowie die Glyzeride der Buttersäure und Baldriansäure.

Man kann festes Fett daraus abpressen.

4. Zu den halbfesten Fetten kann noch das Wollfett gerechnet werden, welches aus der Wolle der Schafe bei der Fabrikwäsche, d. h. bei der Behandlung mit alkalischen Mitteln, erhalten wird. Es wurde schon im Altertum als Heilmittel verwendet und kommt jetzt, mit Wasser emulsioniert, als »Lanolin« in den Handel zur Herstellung von Salben und dergleichen.

Rückblickend sieht man, daß die festen und halbfesten Fette ebensowohl von Tieren wie von Pflanzen stammen, während die »Öle« sämtlich vegetabilischen Ursprungs sind. Für alle Fettstoffe gilt nun folgendes über:

Darstellung und Reinigung.

Das Vorkommen der Fette und Öle ist im allgemeinen so aufzufassen, daß Fett- und Ölpartikel in pflanzlichen und tierischen Zellgeweben eingeschlossen sind. Diese Gewebe muß man also zerreißen und beseitigen. Da häufig noch andere Bestandteile in den Zellen sind, so sind auch diese ihrer Natur nach zu berücksichtigen.

Das Zerreißen bewirkt man durch Auspressen oder Ausschmelzen. Beim Auspressen erhält man, wie am Beispiel der Olive gezeigt wurde, die reinsten Produkte, wenn kalt und schwach gepreßt, also die Zelle zerdrückt wird. Da aber nun ölhaltige Rückstände bleiben, so folgt meist ein zweites, drittes und weiteres Pressen.

Dabei kann man sowohl stärkeren Druck als auch höhere Temperatur anwenden, indem man die Preßplatten erwärmt.

Der Apparat, den man einfach mit dem Worte »Presse« bezeichnet, ist demgemäß verschieden in Herrichtung und Anwendung. Man hat schwache Pressen, oder man läßt die Presse mit geringem Druck arbeiten und erhält dadurch in vielen Fällen das beste Produkt. Daneben hat man starke Pressen oder die Einrichtung, stärkeren Druck zu geben, und endlich gibt es »Warmpressen«, die bei höherer Temperatur arbeiten.

Vor dem Pressen werden die Rohstoffe je nach ihrer Beschaffenheit zerkleinert bzw. hergerichtet, wie bei der Olive ausgeführt wurde; z. B. werden die Ölsamen zerquetscht und gepulvert. Dann füllt man in Säcke aus widerstandsfähigen Geweben, besonders aus Roßhaar und aus Wolle. Diese Gewebe wirken als Filter, welche die festen Stoffe zurückhalten, wenn man sie zwischen Metallplatten in passender Weise aufschichtet und einem gewissen Druck aussetzt, so daß Öl und Fett abfließt. Die Regelung des Druckes ist einfach; denn die Pressen sind gewöhnlich hydraulische. Der Antrieb des Stempels, durch welchen die Metallplatten gegeneinandergedrückt werden, erfolgt dadurch, daß Wasser in den Stempelkasten eingepumpt wird. Dies kann in beliebiger Weise geschehen, so daß zunächst eine schwache Pessung bewirkt wird. Es ist aber ohne Schwierigkeit eine Steigerung auf 100 Atmosphären und mehr möglich.

Je nachdem die Preßplatten übereinandergeschichtet sind oder nebeneinander stehen, unterscheidet man stehende und liegende Pressen. Zu den letzteren gehört die in Figur 109 gezeichnete. Besonders zu nennen sind noch die Warmpressen. Diese sind auf beliebige Temperaturen zu stellen. Sie arbeiten mit erwärmten, d. h. von Dampf durchströmten Preßplatten. Dies wirkt in doppelter Weise. Erstens wird das Öl oder Fett flüssiger; zweitens gerinnt das Eiweiß und ballt die Rückstandsmasse zusammen, ohne zu viel Eiweiß an die Flüssigkeit abzugeben, was jedoch im ganzen nicht zu vermeiden ist.

Andererseits treten leicht Zersetzungen der Nebenbestandteile und Verunreinigungen dadurch ein. Deshalb kommt die Warmpresse mehr bei der weiteren Zerlegung der ersten Produkte als beim ersten Auspressen in Betracht.

Trotz richtiger und wiederholter Pressung bleiben meistens nicht zu vernachlässigende Mengen von Öl in den sogenannten Preßkuchen. Deshalb haben die letzteren eine gewisse, bei Nebenprodukten anzugebende Bedeutung.

Wie das Pressen allgemein üblich ist für Öle, so ist »Ausschmelzen« das Hauptmittel, Fette zu gewinnen. Dabei ist zu bedenken, daß eigentlich nur geringe Temperatur — meist nur 50—60° — erforderlich sind, um die Fette vollkommen flüssig zu machen, und daß unnötige Steigerung der Temperatur lauter Unzuträglichkeiten im Gefolge hat.

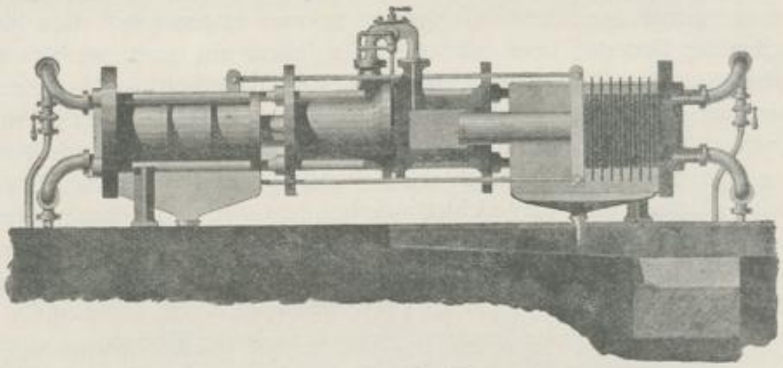


Fig. 109. Liegende Ölpresse.

Dies gilt besonders für den Hauptbetrieb im Inlande, für das Ausschmelzen tierischen Fettes, für die Talgschmelzerei.

Die tierischen Zellen und Häute, welche das Fett einschließen, halten fest in der Kälte und kleben in der Wärme. Sie geben Zersetzungsprodukte, wenn man sie stark erhitzt; auch werden dann die eingeklemmten Glyzeride zum Teil zersetzt, so daß Akroleïn auftritt und starke Belästigung erfolgt. Das Produkt selbst wird in unnötiger Weise verunreinigt; sogar der Schmelzpunkt stellt sich niedriger.

In dieser Beziehung ist früher viel gesündigt worden, insofern man alles dies nicht gehörig beachtete, sondern rücksichtslos in ungeeigneten Apparaten ausschmolz. Jetzt findet die Sache schon deshalb Beachtung, weil der Talg in besonderer, gleich zu erwähnender Weise auf Speisefette verarbeitet wird. Namentlich hütet man sich vor Überhitzung. Um dies zu vermeiden, kann man sich nicht einfach

durch Einleiten von Dampf helfen, weil die Zellmembran dadurch in Leim verwandelt wird und das Ganze verklebt.

Deshalb hat man Kessel mit Dampfmantel und Rührwerk, in welche das Rohfett mit Wasser kalt eingefüllt wird. Erwärmt man dann durch Dampf von außen auf 40°, höchstens 50°, so schmilzt der Talg aus und schwimmt auf dem Wasser. Die Häute sind etwas schwerer und bleiben darunter.

Dann wird von unten mehr Wasser zugegeben und dadurch die oberste, die Fettschicht, in andere Gefäße übergedrückt, wie aus Figur 110 zu ersehen ist. Bei dieser Art der Arbeit treten gar keine Übelstände und Nachteile ein.

Zu diesen beiden altbewährten und überall verbreiteten Verfahren des

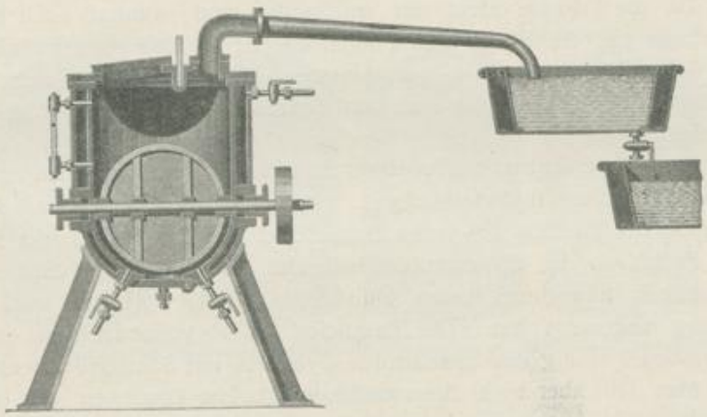


Fig. 110. Talgschmelzapparat.

Auspressens und Ausschmelzens kommen nun Extraktionsverfahren mit Hilfe von Lösungsmitteln, d. h. Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff, anderen Chlorderivaten des Äthans und leichten Kohlenwasserstoffen aus Erdöl.

Solche Lösungsprozesse wollen im Großbetriebe genau geregelt sein. Erstens handelt es sich darum, die Verluste an diesen Lösungsmitteln zu vermeiden und die Gefahren, welche mit der Entzündlichkeit oder mit sonstigen Eigenschaften derselben verbunden sind, auszuschließen. Dies bedeutet: der Dampf der Lösungsmittel darf nicht in den Arbeitsraum treten.

Ferner darf man nicht zu viel Lösungsmittel anwenden; denn alles ist nachher wieder abzudestillieren. Da aber richtig ausgelaugt werden soll, so bedeutet dies: man stellt keine unbestimmten, dünnen,

sondern nur konzentrierte, gesättigte Lösungen her. Deshalb braucht man auch dafür besonders hergerichtete Apparate.

Wir nehmen als Beispiel die Arbeit mit Schwefelkohlenstoff, wofür sich folgendes ergibt.

Schwefelkohlenstoff ist eine ölige, im Wasser untersinkende Flüssigkeit, vom Siedepunkt 47°, die selbst und deren Dämpfe leicht brennen. Die Dämpfe bilden mit der Luft ein verpuffendes Gemenge.

Man stellt Schwefelkohlenstoff her, indem man Holzkohle erhitzt und die Dämpfe von Schwefel überleitet. Dabei ist Eisen zu vermeiden, weil es beim Glühen mit Schwefel eine Verbindung bildet. Das Erhitzen findet also in Chamotteretorten statt. Das erste, noch unreine Produkt wird durch kräftige Kühlung verdichtet. Es ist leicht durch Rektifikation zu reinigen.

Da die Dämpfe nicht nur entzündlich sind, sondern auch beim Einatmen auf die Dauer üble Folgen haben, so findet die Extraktion mit Schwefelkohlenstoff in geschlossenen Apparaten statt, welche aus mehreren, z. B. aus vier einzelnen Gefäßen bestehen, wie folgt eingerichtet.

Die vier zylindrischen, eisernen Extraktionsgefäße haben im Innern zwei Siebeinsätze in Scheibenform, oben und unten. Der Zwischenraum wird mit dem Öl- oder Fettmaterial angefüllt und bildet nach der Extraktion je ein zusammenballendes Paket. Dieses wird fortgenommen und durch neues Ölmaterial ersetzt, nachdem man die Lösung abgesaugt hat. Die Extraktion selbst vollendet sich durch dreimalige Füllung des betreffenden Zylinders mit Schwefelkohlenstoff.

Man läßt aber nicht die verschieden starken Lösungen, wie beim gewöhnlichen Auswaschen, in ein Sammelgefäß laufen, sondern man führt die halbgesättigte Lösung stets so lange über Ölmaterial, welches in den Zylindern geschichtet ist, bis der Sättigungszustand erreicht ist, zieht also nur eine Lösung ab. Dies ist erreicht, wenn die von dem ersten Zylinder herkommende Lösung noch zwei andere durchflossen hat; also von Zylinder III zieht man gesättigte Lösung, und zwar mit Hilfe der Luftpumpe, zum Sammelbehälter.

Da nun dieses Absaugen schneller erfolgt, als die Entnahme des Rückstandes aus Zylinder I und dessen Neubeschickung, so hat man im ganzen nicht nur drei, sondern vier Zylinder, verbindet jetzt mit Zylinder IV, um weiterzuarbeiten, und fängt wieder an, indem man den Schwefelkohlenstoff auf Zylinder II fließen läßt. Das Lösungsmittel kommt aus einem höherstehenden Behälter, also mit dem nötigen Druck, an und durchfließt die Zylinder II, III und IV von rechts nach links.

Der gezeichnete Apparat (Figur 111) ist der schon früher, bei Schwefel, erwähnte.

Näher zu bezeichnen bleibt demnach der Lauf der Flüssigkeit, wie ihn die Leitung vom Schwefelkohlenstoffbehälter bis zum Sammelgefäße vermittelt. Er wird durch den Druck der höherstehenden Flüssigkeit und durch die Luftpumpe geregelt.

Faßt man ein bestimmtes Stadium, nämlich das zuletzt besprochene, ins Auge, so ergibt sich folgender Lauf des Lösungsmittels.

Wenn man durch dieselbe Rohrleitung drei Behälter mit Schwefelkohlenstoff gefüllt hat, so ist der Erfolg,

a) daß Nr. II ausgelaugt ist, und daß in Nr. IV gesättigte Lösung steht. Denn Nr. II hat drei Chargen Schwefelkohlenstoff erhalten, und die Flüssigkeit in Nr. IV ist mit drei Ladungen von Rohstoff in Be-

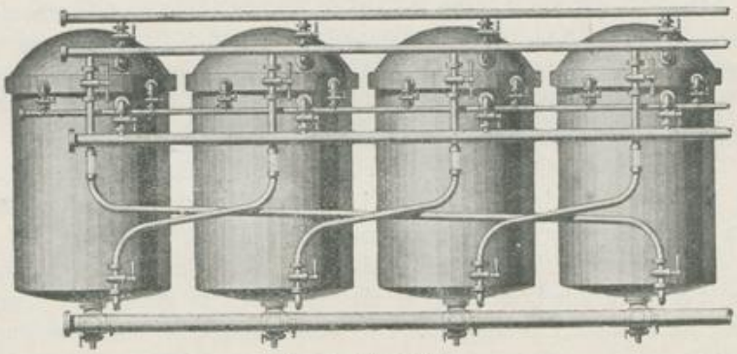


Fig. 111. Ölextraktion.

rührung gewesen. Allgemein ausgedrückt heißt dies: in einem Gefäß hat man »Rückstand«, im andern gesättigte Lösung.

b) Sperrt man nun die Zuleitung von Schwefelkohlenstoff ab, so tritt Veränderung ein, wenn man die Luftpumpe benutzt, um den Inhalt eines Behälters abzusaugen.

So kann man jedesmal mit der Luftpumpe die gesättigte Lösung von Nr. X in einen Sammelbehälter abziehen und dadurch die anderen, noch nicht gesättigten Lösungen zum Nachrücken bringen.

Es wird dann also Nr. V von Flüssigkeit befreit. Sobald dies geschehen, wird dieses, nur noch Rückstand enthaltende Gefäß ausgeschaltet, entleert und neu beschickt. Die Reihenfolge der nun vom Schwefelkohlenstoff durchströmten Gefäße wird z. B. III, IV, I usw. Die Folge dieser Anordnung ist erstens, daß Schwefelkohlenstoff immer in dem letzten Gefäße ganz frisches Material findet und deshalb ganz

gesättigt abgezogen wird. Zweitens bleibt der Apparat im Betriebe völlig geschlossen und arbeitet »ununterbrochen«.

Was an diesem Beispiel für Schwefelkohlenstoff erläutert ist, gilt mutatis mutandis für andere Apparate und andere Lösungsmittel. Durch Versuche im kleinen wird festgestellt, wieviel man gebraucht, und wie lange Zeit erforderlich ist, um gesättigte Lösung herzustellen. Dann wird alles danach bemessen, Größe und Anzahl der Gefäße, Zeit der Berührung mit dem Lösungsmittel usw., so daß im Betrieb nicht gefragt wird: wieviel oder wie lange?

Es gibt Apparate für umfangreiche Betriebe, die viel verwickelter aussehen. Sie bestehen aus 12 – 14 Gefäßen und haben eine auf den ersten Blick verwirrende Zahl von Leitungsröhren und Anschlüssen. Die Art der Arbeit ist aber dieselbe, und der Sinn der Sache ist von allgemeiner Wichtigkeit.

Der Sinn dieser Art des Arbeitens ist, daß man die Lösung nicht eher abzieht, als bis sie gesättigt ist. Es tritt keine Lösung von unbestimmter Beschaffenheit aus dem Apparate aus, sondern nur gesättigte.

Ebenso wird der Rohstoff jedesmal erst dann von der Lösung befreit und ausgeräumt, wenn er vollständig ausgelaugt ist.

Das sind die Grundzüge einer Arbeit im großen. Sie hat, wenn sie einmal eingerichtet ist, nichts Unbestimmtes mehr, sondern kann von jedem Arbeiter weitergeführt werden.

Die gesättigte Lösung liefert dann das Öl oder Fett, wenn man das leicht siedende Lösungsmittel abdestilliert. Das gelingt der Hauptsache nach ohne Schwierigkeit. Die letzten Reste aber muß man durch Dampf austreiben. Dabei treten zuweilen Schwierigkeiten ein, weil das mitextrahierte Eiweiß koaguliert; auch sind Verluste nicht ganz zu vermeiden.

Der hier als Beispiel gewählte Schwefelkohlenstoff ist das zuerst für solche Zwecke eingeführte Lösungsmittel. Es findet noch für Palmkernöl Anwendung. Entsprechende Extraktion von Fetten und Ölen findet unter Benutzung von Benzin (aus Erdöl) und von Chlorkohlenstoff schon lange statt. Neuerdings sind Chlorderivate des Äthans hinzugekommen. Ihre Darstellung ist wesentlich verbessert worden durch die Benutzung von flüssigem Äthylchlorid und flüssigem Chlor einerseits, durch die Anwendung der ultravioletten Strahlen andrerseits [1]).

Wenn man in einem passenden Apparat aus Quarz beide Rea-

[1]) Vgl. W. Staedel sowie J. D'Ans u. I. Kautzsch, „Die Chlorierung des Äthylchlorids". Journal f. praktische Chemie N. F. **79** 303 u. 305 (1909).

genzien verflüssigt und dann die Quecksilberlampe in Entfernung von 40—50 cm zur Wirkung auf das Reaktionsgefäß bringt, ist der erste Vorgang:

$$\underset{\text{Äthylchlorid}}{C_2H_5Cl} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} = \underset{\text{Äthylidenchlorid u. Äthylenchlorid}}{C_2H_4Cl_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{HCl}$$

leicht zustande zu bringen.

Aber auch weitere Chlorierungsprodukte, Tetrachloräthan, $C_2H_2Cl_4$ (Acetylentetrachlorid) usw., werden jetzt geliefert und für Extraktionszwecke benutzt. Sie haben den großen Vorzug, nicht so leicht entzündlich zu sein wie Schwefelkohlenstoff. Man stellt sie auch aus Acetylen her.

Alle die so benutzten Lösungsmittel kehren der Hauptsache nach sofort wieder in den Betrieb zurück.

Bei der Gewinnung von Ölen und Fetten nach den geschilderten Verfahren entstehen Nebenprodukte, die zum Teil gewissen Wert haben. Besonders sind zu nennen die Preßkuchen, die beim Verarbeiten der Ölsamen erhalten werden und der Menge nach sehr bedeutend sind.

Sie enthalten rückständiges Fett, Eiweiß und Phosphorverbindungen. Sie werden getrocknet, um haltbarer zu werden und sind dann ein gutes Viehfutter, besonders die Leinölpreßkuchen.

Die Rückstände der Extraktion mit Schwefelkohlenstoff sind natürlich ärmer an Fett und deshalb weniger wertvoll; doch dienen sie demselben Zwecke, oft im Gemenge mit anderen Futterstoffen.

Die Reinigung der Öle und Fette schließt sich an die Darstellung, wie folgt, an.

Die Nebenstoffe, welche bei der üblichen Gewinnung aus den Rohstoffen in die Öle und Fette mit übergehen, sind außer den schon erwähnten Gerbstoffen meistens trotz aller Vorsicht Eiweiß und Farbstoffe. Das erstere ist zu Veränderungen geneigt und beeinflußt dadurch auch die Glyzeride; die anderen, meist braun oder grau, geben ein geringes, unreines Aussehen.

Beide sucht man daher zu entfernen; dazu dienen in der Regel dieselben Agenzien, wasserentziehende und Oxydationsmittel. Es erfolgt also

I. Läutern der Öle mittelst Schwefelsäure, Chlorzink usw. Bei der allgemein üblichen Anwendung der Schwefelsäure ist zu berücksichtigen, daß die Glyzeride und Ester nicht so unempfindlich dagegen sind, wie die aliphatischen Kohlenwasserstoffe des Erdöls usw.

Es wird sich zeigen, daß ganz bestimmte Spaltungen der Glyzeride zu bewirken sind, indem Sulfofettsäuren gebildet werden.

Wendet man aber ganz wenig Schwefelsäure an, so wirkt diese zuerst auf die beigemengten Stoffe; sie entzieht diesen mehr oder weniger Wasser und verkohlt sie. Das Öl färbt sich dunkel und wird erst durch Ausscheidung der verkohlten Beimengungen wieder klar, dann aber viel reiner.

Der Säurezusatz braucht nur $^3/_4$—$1^1/_2$% zu betragen; auch muß gehörig vermischt werden. Ferner kann man durch Erwärmen auf 60—70° die Wirkung erhöhen; doch hat dies leicht Nebenwirkung zur Folge.

Ebenso wirkt Chlorzink usw. Auch bloßes Erhitzen hat ähnliche Folgen.

Natürlich ist Schwefelsäure, Chlorzink usw. nachher durch Waschen wieder zu entfernen: auch muß je nach den Umständen filtriert werden, und zwar am besten von unten nach oben, also unter Benutzung von Filterkasten, die im oberen Teil gespannte Tücher, auch wohl poröse Stoffe enthalten.

Wird das Öl in solche Kasten von unten eingedrückt, so sammelt sich oben die klare Flüssigkeit und wird abgezogen, während die Verunreinigungen das Filter nicht so leicht verstopfen wie beim Aufgießen von oben.

Auch Alkalien, die bei den Kohlenwasserstoffen allgemein angewendeten Reinigungsmittel, finden bei den Glyzeriden Anwendung, aber doch nur in besonderen Fällen. Die Kohlenwasserstoffe enthalten regelmäßig im rohen Zustande Phenole und sauer reagierende Stoffe. Deshalb finden Alkalien stets und in erheblichem Maße ihre Benutzung. Hier, bei den Glyzeriden, fragt es sich, ob sie durch Hydrolyse oder sonst durch besondere Vorgänge sauer geworden sind. Dann tritt auch hier Waschen mit Alkalien ein. Im übrigen führt auch die Anwendung von Alkalien zu weiterer Spaltung, sobald sie nicht eingeschränkt bleibt.

Was dann die Entfernung der aus den Rohstoffen stammenden Farbstoffe, also das sogenannte Bleichen betrifft, so ist dies im allgemeinen durch Oxydationsmittel zu bewirken, weil Farbstoffe dieser Art durch richtig geleitete Oxydation zerstört werden.

Nur ist dabei wieder zu berücksichtigen, daß die Glyzeride und die Ester selbst unverändert bleiben sollen. Dadurch wird die Auswahl stark beschränkt. Wollte man z. B. ein Wachs, welches gelb oder bräunlich erscheint, im geschmolzenen Zustande mit einem der gewöhnlichen Oxydationsmittel behandeln, um die geringen Mengen des Farbstoffes zu zerstören, so würde dabei die Substanz selbst leiden und der Schmelzpunkt erniedrigt werden. Deshalb kann man nur mäßig wirkende Mittel anwenden und für deren Wirkung günstige Bedingungen schaffen.

Man sieht also von Anwendung hoher Temperatur ab, gibt dem rohen Wachs viel Oberfläche und setzt es lange dem Sonnenlichte und dem Tau aus, d. h. man bringt es in Bedingungen, unter denen Ozon entsteht. Dies wirkt ganz allmählich und schonend ein.

Um die große Oberfläche zu schaffen, »bändert« man das rohe Wachs. Man schmilzt es unter Wasser und läßt es, wenn es dem Erstarrungspunkte nahe ist, mit dem Wasser auf einen kalten, sich drehenden Schleifstein fließen. Dadurch erstarrt fortwährend eine geringe, aber zusammenhängende Wachsmasse auf dem Stein, die im ganzen ein langes Band mit großer Oberfläche bildet.

Nach der ersten Bleiche ist dies äußerlich weiß, im Innern aber noch gelb; man schmilzt also von neuem und wiederholt die Bleiche. So sind alle Abstufungen zu machen, und man bleicht in 3—4 Wochen durch und durch.

Es gibt aber auch Fälle, in denen die Erwärmung nichts schadet. Dann kommt in Betracht, daß die Wirkung des Sauerstoffs der Luft bedeutend gesteigert wird, wenn man die zu bleichenden Fette schmilzt, also erwärmt und dann die Luft durch eine hohe Schicht durchpreßt.

So wird z. B. auch das stark rot gefärbte Palmöl gebleicht. Außerdem finden die bekannten Oxydationsmittel, Kaliumbichromat und Schwefelsäure oder Permanganat, Anwendung, sowie die bekannten Bleichmittel Chlor und schweflige Säure. Doch ist dabei immer zu überlegen, ob nicht das Öl oder Fett selbst angegriffen wird, wenn die Nebenstoffe zerstört werden.

Die so hergestellten Produkte finden nun eine sehr große und verschiedenartige Verwendung.

Besonders hervorzuheben ist die Verwendung:

1. als Nahrungsmittel,
2. als Lösungsmittel,
3. zur Aufhebung des Reibungswiderstandes bei Maschinen, als Schmiermittel,
4. zum Fixieren von Farbstoffen auf Leinwand, Holz, Eisen usw.,
5. für Beleuchtung,
6. zur Herstellung von Spaltungsprodukten: Fettsäuren, Seifen und Glyzerin.

1. Verwendung als Nahrungsmittel.

Öl, Butter und Fett gehören zu den allgemeinen, unentbehrlichen Nahrungsmitteln. Von diesen dreien ist die Butter infolge ihres Gehalts an Butyrinen so veränderlich, daß sie nur kürzere Zeit genießbar bleibt. Deshalb wird die Versorgung großer Städte, z. B. Berlins, mit ge-

nießbarer Butter so schwierig und kostspielig, daß sich seit einiger Zeit ein ähnlich aussehendes, aber ungleiches Präparat, »Margarinbutter«, daneben eingebürgert hat.

Margarin ist ein anderer Name für das mehrerwähnte Palmitin. Das Verfahren der Herstellung ist merkwürdigerweise unter besonderer Begünstigung des Kaisers Napoleon III. ausgearbeitet worden. Der Kaiser hat wohl vorausgesehen, daß bei etwaiger Belagerung von Paris der Mangel an Butter ganz besondere Unzufriedenheit hervorrufen würde, und stellte deshalb 1869 dem Chemiker Mège-Mouriès auf einem Gute bei Vincennes alles zur Verfügung, um einen Ersatz für Butter zu schaffen. Dessen Verfahren leistete während der Belagerung von Paris gute Dienste und verbreitete sich bald; jetzt stellen manche Fabriken so viel her, wie 30 000 Kühe bei mittlerer Milchergiebigkeit liefern könnten. Die Vorschrift ist folgende.

Rindertalg wird vorsichtig ausgeschmolzen und noch warm in Räume von 20—25° C. gebracht. Bei Abkühlung auf diese Temperatur scheidet sich Stearin körnig-kristallinisch aus. Das bedeutet: es werden aus dem Gemenge die am leichtesten erstarrenden, bei gewöhnlicher Temperatur harten Glyzeride ausgeschieden.

Darin liegt ein Verfahren der Trennung von Gemengen, welches allgemeiner Anwendung fähig ist, schon hier wie folgt benutzt wird und später wieder zu erwähnen ist. Nach einer Kühlzeit von 12—24 Stunden wird von dieser Ausscheidung abgepreßt und dadurch ein bei der Temperatur von 20—25° halb öliges Fett erhalten, welches unter 20° butterartig erstarrt. Dieses heißt Oleomargarin und wird in Knetmaschinen mit Milch vermengt, und zwar so, daß auf je 50 kg Fett 25 l Milch kommen.

Das so hergestellte Präparat, Margarine oder Kunstbutter, ist ein halbfestes Fett von der Konsistenz der Kuhbutter und anderer Speisefette. Es enthält alle Bestandteile der natürlichen Butter, infolge des Zusatzes von Milch, nämlich Butyrine, Milchzucker, Kaseïn und gewisse Salze, nur in einem anderen, nämlich geringeren Verhältnis. Es ist, wenn wirklich nach dieser Vorschrift hergestellt, ein minderwertiges Präparat, welches außerordentlich schwer von der Naturbutter zu unterscheiden ist.

Da dieses minderwertige Präparat viel billiger und auch haltbarer als Naturbutter ist, so hat es sich neben der Butter als ein neues Nahrungsmittel eingeführt.

Das ist in gewerblicher Beziehung ein Fortschritt; nur bleibt es wünschenswert, daß man Naturprodukt und Kunstprodukt im Verkehr unterscheiden kann. Dies ist um so wichtiger, als bei Herstellung von

Margarine durchaus nicht immer die angeführte Vorschrift eingehalten wird. Man verwendet dabei nicht immer »vorsichtig ausgeschmolzenen Rindertalg« in der Weise wie angegeben, sondern allerlei Abfallfette, denen man durch Zusatz von Öl die butterartige Konsistenz gibt.

Deshalb ist es nötig geworden, zu dieser Sache Stellung zu nehmen. Dies ist in Deutschland durch ein besonderes Gesetz geschehen, welches bestimmt (§ 6 des Gesetzes vom 15. Juni 1897):

»Margarine oder Margarinekäse, welche zu Handelszwecken bestimmt sind, müssen einen die allgemeine Erkennbarkeit der Ware mittels chemischer Untersuchung erleichternden, Beschaffenheit und Farbe derselben nicht schädigenden Zusatz erhalten.«

Es fragt sich also weiter, was man zusetzen kann, ohne die Kunstbutter als solche irgendwie zu schädigen, um den Zweck zu erreichen, daß sie durch eine einfache Reaktion zu erkennen, d. h. von der Naturbutter im allgemeinen Verkehr zu unterscheiden ist.

Da erinnnert man sich nun an gewisse Farbreaktionen, welche die Fette und Öle zeigen, nicht weil das Glyzerid reagiert, sondern weil aus den Rohstoffen minimale Beimengungen anderer Stoffe übernommen wurden, welche sich durch Schwefelsäure, Salzsäure usw. charakteristisch verändern.

Solche Reaktion zeigt z. B. Sesamöl, wenn man Salzsäure und Furfurol anwendet. Da nun Sesamöl der Kunstbutter nichts schadet, so ist angeordnet, daß bei der Fabrikation Sesamöl zuzusetzen ist.

In 100 Teilen der angewendeten Fette und Öle muß die Zusatzmenge bei Margarine mindestens 10 Gewichtsteile, bei Margarinekäse mindestens 5 Gewichtsteile Sesamöl betragen.

Das Sesamöl muß die erwähnte Reaktion in auffallender Weise zeigen, d. h. wenn 0,5 Raumteile Sesamöl mit 99,5 Raumteilen eines nicht reagierenden Öls oder Fetts mit 100 Raumteilen rauchender Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 und einigen Tropfen einer zweiprozentigen alkoholischen Lösung von Furfurol versetzt werden, so muß die unter der Ölschicht sich absetzende Salzsäure eine deutliche Rotfärbung annehmen. Dieselbe Reaktion zeigt dann die nach Vorschrift mit Sesamöl versetzte Margarine, d. h. jede in erlaubter Weise in den Verkehr gebrachte Kunstbutter.

Das zu dieser Reaktion dienende Furfurol muß farblos sein (Reichsgesetzblatt 30, 1897).

Dadurch ist es nicht bloß dem Chemiker, sondern jedem, der sich dieses Reagens besorgt, leicht gemacht, sich Überzeugung zu verschaffen, ob natürliche Butter oder das Ersatzmittel vorliegt. Weiter ist nichts

erforderlich; im übrigen muß jeder wissen, welches von beiden Nahrungsmitteln er für seine Zwecke nehmen und benutzen will.

Damit also ist ein Beispiel der Benutzung von Fetten als Nahrungsmittel gegeben mit Hinweis auf alle dabei in Betracht kommenden Rücksichten.

2. Fette und Öle dienen als Lösungsmittel für ätherische Öle der Blumen.

Als »enfleurage« bezeichnet man das Verfahren, welches seit langer Zeit namentlich im südlichen Frankreich, in Grasse, befolgt wird, und von dem neuerdings nachgewiesen ist, daß es nicht durch Extraktionsverfahren ersetzt werden kann, weil manche Blumen ihr ätherisches Öl während der ganzen Blütezeit langsam entwickeln, so daß zu einer gewissen Zeit durch ein Extraktionsmittel nur ein Zehntel dessen abgegeben wird, was man durch »enfleurage« in folgender Weise gewinnt.

Die Blumen werden, nachdem man sie von den Stengeln usw. befreit hat, auf dünne Schichten eines sehr reinen, aber festen Ochsenfettes gelegt. Die Fettschicht ist auf Glasplatten aufgeschmolzen, welche in hölzernen Rahmen befestigt sind.

Diese setzt man übereinander in luftdicht zu verschließende Kasten ein und läßt stehen, bis die Blumen völlig abgeblüht sind. So nimmt das Fett die Gesamtmenge des in der Blütezeit entstehenden ätherischen Öles auf. Es wird nachher in großen Rührapparaten mit Alkohol behandelt, so daß alkoholische Lösungen der ätherischen Öle entstehen. Diese enthalten die wohlriechenden Stoffe der Veilchen, der Orangeblüten, des Geraniums usw.

Die so erhaltenen, für Seifenfabrikation, Parfümerie usw. wichtigen Produkte spielen unter den »Riechstoffen« eine große Rolle. Darauf wird später zurückgekommen.

Hier ist nur die Lösungsfähigkeit der Fette und Öle zu bemerken, weil deren Benutzung den erwähnten Vorzug vor Extraktionsverfahren hat, welche die Blume alsbald töten, also den Prozeß der Entwicklung der Riechstoffe unterbrechen.

3. Verwendung als Schmieröle finden alle nicht trocknenden Öle und viele Fette.

Das feinste Schmieröl ist das für Uhren; jede andere Maschine verlangt ein entsprechendes. Dabei kommen viel Gemenge mit Kohlenwasserstoffen in Anwendung und sind die letzteren allein zulässig, wo Verseifung der Glyzeride durch heißes Wasser oder Dampf eintreten kann, z. B. auf Schiffen, wo die Kondensation des Maschinendampfs vorgenommen wird, um Speisewasser für die Kessel zu erhalten. Dies schließt aber im allgemeinen die Fette und Öle nicht aus.

4. Verwendung zum Fixieren von Farben. In dieser sehr umfangreichen und verschiedenartigen Benutzung kommen die trocknenden Öle und zwar nur diese zur Geltung. Als das sprechendste Beispiel sei die Verwendung gewöhnlichster und verbreitetster Art, diejenige in der Buchdruckerei und Lithographie, vorangestellt.

Die Ölfarbe, welche zum Druck von Büchern, Lithographien, Kupferstichen Anwendung findet, ist nichts als ein schnell trocknendes Öl, z. B. Leinöl, das mit Ruß oder Kohle für schwarzen Druck, mit Zinnober und anderen dauerhaften Farbstoffen für Buntdruck vermengt worden ist.

Gewöhnliche Buchdruckerschwärze z. B. besteht zu $^5/_6$ aus Leinöl.

Was die bunten Farben betrifft, so ist dies ein großes Verwendungsgebiet für die Mineralfarbstoffe; denn die organischen Farbstoffe machen den Prozeß des Trocknens meist nicht ohne Veränderung mit, wie an dem Beispiel des Indigos gezeigt wurde. Dieser Prozeß ist ja eine Oxydation.

Die Erscheinung des »Trocknens« dieser Farben auf dem Papier derart, daß man bald nachher die Blätter zusammenlegen kann, ohne daß sie »kleben«, ist so gewöhnlich, daß man kaum mehr darauf achtet. Man würde aber diese nützlichen Betriebe in die größte Verlegenheit setzen, wenn man kein geeignetes »trocknendes« Öl liefern könnte. Als etwas ebenso Unentbehrliches kommt das Verhalten der trocknenden Öle in Betracht bei der Befestigung von Farbstoffen auf Holz, Eisen, Leinwand usw., also bei Anstrich, Ölmalerei und dergl.

In allen diesen Fällen trägt man mit dem Pinsel eine ölige Farbmasse auf und hält es für selbstverständlich, daß diese Masse nach einiger Zeit trocken ist. In der Tat erfolgt dies, weil als Bindemittel für die Farben Glyzeride der wasserstoffärmsten Säuren, z. B. der Leinölsäure, verwendet werden, und weil diese durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft in feste Massen übergehen.

Dabei kann man die Frage aufwerfen, ob denn im Altertum, welches uns doch auch Malereien und Anstriche überliefert hat, dieses Verhalten des Leinöls schon bekannt war und benutzt wurde.

Die Antwort ist: Nein. Die Malerei der Alten kam anders zustande. Sie rieben ihre Farben mit Wachs an, welches durch Olivenöl etwas weicher gemacht worden war, und brannten diese Farben ein, indem sie ein mit glühenden Holzkohlen gefülltes Gefäß davor hielten »ut peraequetur«, daß es gleichmäßig wurde[1]). Daher die Bezeichnung: »enkaustische Malerei«.

[1]) Vgl. G. Ebers: »Eine Galerie antiker Porträts (München 1888) 35.

Wir dagegen sind imstande, die Eigenschaft des Leinöls, zu trocknen, bedeutend zu erhöhen und unterscheiden die so zubereiteten, schnell trocknenden Öle als etwas Besonderes, als Ölfirnis. Dazu ist schließlich noch folgendes zu bemerken.

Die Oxydation der Glyzeride der Leinölsäure schreitet um so schneller fort, je stärker sie eingeleitet wurde. Man kann sie einleiten wenn man die Öle für sich allein stark erhitzt, noch besser, wenn man dabei oxydierende Mittel zu Hilfe nimmt.

In diesem Sinne ist es seit langer Zeit üblich, Sikkative, d. h. Trockenmittel anzuwenden, also mit Blei- oder Manganverbindungen zu kochen, um daraus schnell trocknende Produkte, sogenannte »Firnisse«, zu bereiten. Jetzt stellt man für diesen Zweck Manganoxyde und daraus Manganpräparate, welche Borsäure, Harzsäure, Leinölsäure und Kohlensäure in bestimmten Verhältnissen enthalten, dar. Man kocht das Leinöl mit diesen Präparaten kürzere oder längere Zeit und stellt alle Abstufungen schnell trocknender Öle bis zu zähflüssigen Firnissen, die in kürzester Zeit ihre Klebrigkeit an der Luft verlieren, dar.

Diese Präparate wirken aber nur richtig, wenn sie in dem Leinöl gelöst und gleichmäßig verteilt sind. Wir kommen also auch hier auf das Lösungsvermögen zurück. Die Glyzeride der Leinölsäure lösen die in Betracht kommenden Salze, und zwar bei Temperaturen, die nicht zu Zersetzungen führen.

Zum Beispiel wird ein richtig hergestelltes harzsaures Mangan in 2—3 Teilen Leinöl schon bei 120—150° gelöst, so daß das Präparat auch in der Kälte klar und flüssig bleibt. Es wird einer größeren Menge Leinöl zugesetzt und bewirkt ein schnelles Trocknen. Man kann im ganzen annehmen, daß die Schnelligkeit der Oxydation der Menge des richtig gelößten Metallsalzes proportional ist.

Gebleicht werden diese schnell trocknenden Öle, die sogenannten Firnisse, da sie durchsichtig bleiben sollen, mit besonderer Sorgfalt, z. B. mit der Uviollampe[1]).

Auch für die Darstellung von Linoleum ist Leinöl in Gebrauch[2]).

5. Fette und Öle dienen ferner für Beleuchtungszwecke.

Zuerst hat man sie vorwiegend als solche verwendet, insofern man Öl in Lampen brannte und feste Leuchtkörper, d. h. Kerzen aus Talg oder Wachs machte.

Davon ist im wesentlichen die Benutzung von Wachs übrig geblieben, da das Rüböl in den Lampen durch die Kohlenwasserstoffe

[1]) Vgl. Zeitschrift für angewandte Chemie Heft 27 S. 1441.
[2]) Vgl. Zeitschrift »Kunststoffe« 1 47 (1911).

des Erdöls verdrängt ist und statt des Talges meistens Stearinsäure für Kerzen verwendet wird.

Da aber Stearinsäure aus Talg hergestellt wird, so bleibt der letztere für Beleuchtung im Gebrauch, auch da, wo man die Talgkerzen verschmäht.

Dies führt auf die ebenso umfangreiche wie ausgebildete Verarbeitung der Fette und Öle, auf

6. Spaltungsprodukte der Fette und Öle.

a) Das älteste und bekannteste Spaltungsprodukt der Fette ist die Seife. Sie wird zuerst bestimmt von Plinius erwähnt; er sagt:

Prodest et sapo. Fit ex sebo et cinere[1]). Nützlich ist auch Seife; sie entsteht aus Fett und Asche.

Danach ist die Holzasche, welche Alkali enthält, das zuerst benutzte Verseifungsmittel.

Plinius erwähnt, daß die Seife zuerst bei Galliern und Germanen gebraucht wurde, als ein Mittel, die Haare zu verschönern. Wahrscheinlich wurde also die Seife nach Rom eingeführt, als das rotgelbe Haar der Germanen Mode wurde, das auch jetzt noch durch Einwirkung von Alkali auf dunkler gefärbtes Haar entsteht.

Dieser uralte Spaltungsprozeß der Glyzeride hat nun im Laufe der Zeit sehr verschiedene Formen angenommen. Man nennt ihn aber noch gewöhnlich »Verseifung«, weil fettsaure Salze der Alkalien entstehen, die als Seifen allgemein im Gebrauch sind. Stellt man die Gleichung mit einem sehr verbreiteten, häufig erwähnten Fett, dem Palmitin, auf, so hat man:

Seife

$$\underset{\text{Palmitin}}{(C_{16}H_{31}O_2)_3 \cdot C_3H_5} + \underset{\text{Natron}}{3\,Na(OH)} = \underset{\text{Natriumpalmitat}}{3\,C_{16}H_{31}O_2Na} + \underset{\text{Glyzerin.}}{C_3H_5(OH)_3}$$

Der Vorgang findet langsam statt. Die Beendigung ist daran zu erkennen, daß alles in Lösung geht. Denn bei der erforderlichen Temperatur ist sowohl Natriumpalmitat löslich in Wasser, als Glyzerin.

Beim Erkalten freilich wird das Natriumpalmitat fest, und damit erstarrt die ganze Masse, wenn nicht das Glyzerin besonders entfernt wird, zu einer festen »Seife«.

Das gelöste Palmitat und überhaupt die fettsauren Salze sind durch Mineralsäuren leicht zu zerlegen:

$$\underset{\text{Natriumpalmitat}}{C_{16}H_{31}O_2Na} + \underset{\text{Salzsäure}}{HCl} = \underset{\text{Palmitinsäure}}{C_{16}H_{32}O_2} + \underset{\text{Kochsalz.}}{NaCl}$$

Die Palmitinsäure ist im Wasser schwer löslich. Danach gibt es drei näher zu besprechende Produkte: Seifen, Glyzerin und Fettsäuren, welche alle in der Technik große Rollen spielen.

[1]) Vgl. H. E. Roscoe u. C. Schorlemmer, Anorganische Chemie I (Braunschweig 1895) 617.

Die allgemeine Bezeichnung »Seifen« umfaßt alle derartigen Verbindungen. Im engeren Sinne gilt sie für die Natrium- und Kaliumsalze der Ölsäure, Leinölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure. Diese haben folgende wesentliche Eigenschaften:

Die Natriumsalze sind im trockenen Zustande fest und großenteils kristallisierbar, z. B. Natriumstearat.

Die Kaliumsalze dagegen sind hygroskopisch, bleiben als schleimige, klebrige Verbindungen zurück und gelatinieren wieder an der Luft, wenn sie scharf getrocknet wurden; sie bilden »Schmierseifen«.

Damit ist ein entsprechender Unterschied der Löslichkeit verbunden. Diese hängt natürlich auch von der Säure ab, und zwar sind die Oleate am leichtesten, die Stearate am schwersten löslich; in runden Zahlen:

Ein Teil Kaliumoleat ist löslich in vier Teilen Wasser,

ein Teil Natriumstearat ist löslich in zwanzig Teilen Wasser.

Dazwischen liegen als gewöhnlich vorkommende und meist benutzte Produkte viele Gemenge; ja man kann sagen, daß ganz reine, einzelne Salze niemals benutzt werden.

Der Unterschied in der Löslichkeit genügt für Umsetzungen, z. B. hat man:

$$\underset{\text{Kaliumpalmitat}}{C_{16}H_{31}KO_2} + \underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} = \underset{\substack{\text{Natriumpalmitat}\\ \text{(schwerlösliche Ausscheidung)}}}{C_{16}H_{31}NaO_2} + \underset{\text{Chlorkalium.}}{KCl}$$

Auch das in etwa zwanzig Teilen Wasser gelöste Natriumstearat und überhaupt die Natriumseifen werden durch das bedeutend leichter lösliche Chlornatrium aus der Lösung verdrängt. Dies findet in der Praxis viel Anwendung und ist bekannt unter der Bezeichnung »Aussalzen«, als Trennung von Glyzerin.

Der weitere Begriff »Seifen« umfaßt auch schwer lösliche und unlösliche Salze; z. B. sind diejenigen des Calciums so schwer löslich, daß sie ausfallen, wenn Chlorcalcium mit Natriumstearat zusammengebracht wird.

$$\underset{\text{Natriumstearat}}{2\,NaC_{18}H_{35}O_2} + \underset{\text{Chlorcalcium}}{CaCl_2} = \underset{\substack{\text{schwerlösliches}\\ \text{Calciumstearat}}}{Ca(C_{18}H_{35}O_2)_2} + \underset{\text{Chlornatrium.}}{2\,NaCl}$$

Aus diesem Grunde wird Wasser, welches Kalksalze enthält, »hart« genannt; die relative Härte des Wassers mißt man mit Seifenlösung. Hartes Wasser ist für Reinigungsbetriebe schlecht zu gebrauchen, weil es die Wirkung der Seife schwächt.

Nehmen wir an, ein Gebrauchswasser enthalte so viel Kalksalze, wie 20 deutschen Härtegraden entsprechen. Dann wird dadurch im Liter die Wirkung von 2,4 g, also im Kubikmeter die Wirkung von 2,4 kg Seife aufgehoben. Außerdem bilden sich unlösliche Kalk-

verbindungen, welche die zu reinigenden Textilstoffe schädigen, indem sie sich zwischen den Fasern ablagern.

Die Wirkung der Seifen beruht im wesentlichen darauf, daß die Alkalisalze der Fettsäuren in dünner Lösung zerfallen, so daß Alkali frei wird. Verdünnt man eine konzentrierte Seifenlösung mit viel Wasser, so tritt Trübung ein durch Bildung eines sauren Salzes und durch Freiwerden von Alkaliionen und stark basischen Salzen. Die letzteren sind es dann, welche Fett und Schmutz ablösen, ohne in dieser Verdünnung unsere Haut oder die zu reinigenden Gewebe, Wollvliese usw. anzugreifen. Zugleich hüllen die fettsauren Salze die abgelösten Fett- und Schmutzteile ein, so daß sie sich nicht von neuem auf der Faser niederschlagen können.

Zu der Darstellung der löslichen Seifen können alle Glyzeride dienen. Hauptsächlich verwenden wir von den inländischen Rohstoffen Leinöl und Talg; außerdem aber viele ausländische Rohstoffe: Baumwollsamenöl, Palmkernöl, Kokosnußöl und Palmöl.

Die Alkalien werden in Lösungen verschiedener Stärke benutzt, und zwar so, daß man mit dünner Lauge anfängt, um mit solcher von 18—20 % fertig zu machen. Die Temperatur ist verschieden, je nach dem Glyzerid. Leinöl und ähnliche Öle verseifen sich schon bei 80°; von den festen Fetten ist das Kokosnußöl, wie erwähnt, so leicht verseifbar, daß auch Gemenge desselben mit Palmöl bei 80° zu zersetzen sind. Man nennt dies die kalte Verseifung, sofern eben nicht gekocht wird. Talg allein und andere Fette müssen stark mit der Lauge gekocht werden, und zwar etwa fünf Stunden lang.

Schon bei diesem Prozesse, also im ersten Stadium der Fabrikation, ist es nun üblich geworden, Zusätze zu den erwähnten Materialien zu machen, welche mehr das Aussehen als die Güte der Produkte zu erhöhen geeignet sind. Dies sind besonders Fichtenharz und Kolophonium.

Das Kolophonium enthält Abietinsäure oder Sapinsäure, eine gut zu reinigende Säure der Formel $C_{20}H_{30}O_2$.

Andere Harze enthalten oder bilden beim Kochen mit Alkalien Säuren, welche als Salze in Lösung gehen und beim Erkalten leicht fest und trocken werden. Der Zusatz solcher Stoffe bei dem Prozesse der Fettzersetzung hat daher die Folge, daß die Produkte fettsäurehaltiger erscheinen, als sie sind. Bei Verwendung geringwertiger, niedrig schmelzender Fette wird häufig bis zu einem Dritteil Harz während des Siedeprozesses zugegeben und dadurch eine Härte der Produkte erzielt, welche sich bei näherer Untersuchung als eine Täuschung erweist.

Im übrigen hat man in der Regel folgende Behandlung der durch

Verseifen bei 80° C. oder durch anhaltendes Kochen erzielten Lösung.

Solche Seifenlösung erstarrt beim Erkalten und schließt alle fremden Bestandteile, insbesondere das Glyzerin, ein, obwohl die Masse weich bleibt. Sind bei der Verseifung keine Zusätze von Harz gemacht, so ist dieses erstarrende Produkt zu weich, um als solches gebraucht zu werden.

Auch hat das Glyzerin einen solchen Wert bekommen, daß man meistens dieses Produktes wegen die Seife von der Glyzerinlauge trennt. Dazu dient der erwähnte Prozeß des »Aussalzens«, d. h. des Ausscheidens durch Kochsalz.

Wenn der Lösung der Seife Kochsalz zugesetzt wird, erhält man sogenannte Kernseife, ein festes, kristallinisches Produkt, welches weiter zu verarbeiten ist; daneben entsteht die »Unterlauge« der Seifensieder als Material für Glyzerindarstellung.

Beim Zusatz von Chlornatrium entstehen, wie erörtert, unter allen Umständen Natronseifen. Das Aussalzen ist also nicht anzuwenden, wenn man leicht lösliche Kaliseifen herstellen will. Diese werden durch Eindampfen auf die erforderliche Konsistenz gebracht, schließen das Glyzerin ein und bleiben weich.

Die Kernseife, d. h. Natronseife, wird wieder gelöst, und zwar zuweilen in Spiritus, meist in wenig Wasser. Aus der Spirituslösung erhält man gelatinierende Produkte durch Verdunsten, transparente beim vorsichtigen Abdestillieren eines Teiles des Alkohols.

Die wässerige Lösung wird so weit eingedampft, daß sie beim Erkalten erstarrt. Da letzteres langsam stattfindet, so lassen sich dabei in beliebiger Menge zusetzen: Riechstoffe, Farbstoffe, Mineralöle, auch Glyzerin usw. in bestimmtem geringen Verhältnis.

Von diesen Zusätzen ist noch einer besonders zu kennzeichnen; derjenige von Wasserglas. Wasserglas nennt man die Alkalisalze der Kieselsäure, und diese verhalten sich gegen Wasser ebenso wie die Seifen. Sie geben Alkali frei und bilden saure Salze.

Dieser Umstand hat den Versuch angeregt, die Seifen durch Wasserglas zu verdrängen. Nachdem sich dies wegen des abweichenden Verhaltens, namentlich der zu harten Eigenschaften der Silikate als untunlich erwiesen hat, ist ein Mittelding für manche Zwecke in Gebrauch gekommen, die sogenannte Wasserglaskomposition, d. h. eine Kaliumsilikat enthaltende Ölseife.

Indessen sind die starken Zusätze, welche den Seifen lediglich zur Vermehrung der Härte oder des Gewichts gegeben werden, als ein Mißbrauch zu bezeichnen. Die Vermehrung ist auffallend.

Während z. B. 100 Teile Palmitin, $(C_{16}H_{31}O_2)_3 \cdot C_3H_5$ tatsächlich nur 103 Teile palmitinsaures Natrium, entsprechend der Formel $C_{16}H_{31}O_2Na$ liefern, also kaum eine Gewichtsvermehrung erfahren, ist es gar nichts Ungewöhnliches, daß aus 100 Teilen Fett 250—300 Teile Seife mit Hilfe von Borax und allerlei Zusätzen hergestellt werden.

Wesentlich ist deshalb die Wertbestimmung der Seifen. Der Wert einer Seife hängt in erster Linie von der Menge der an Alkali gebundenen Fettsäure ab. Obwohl daher nebenhergehende Bestimmungen den Wassergehalt, das freie Alkali, die Menge und die Art der Zusätze betreffen, liegt der Hauptwert in der Feststellung der an Alkali gebundenen Fettsäure. Diese stellt man fest, indem man aus der wäßrigen Lösung durch Schwefelsäure fällt, die Fettsäure durch Lösen in Petroleumäther von anderen Säuren trennt und ihre Menge ermittelt.

Bei großem Verbrauch, wie er namentlich in der Textilindustrie stattfindet, ist außer dieser, regelmäßig auszuführenden Bestimmung noch etwas üblich. Die Ermittlung der »Härte des Wassers« ist von Bedeutung, weil durch die Kalksalze eine entsprechende Menge von Seife unbrauchbar gemacht wird. Also sind Seifenuntersuchung und Härtebestimmung nebeneinander in Gebrauch.

Es folgen nun b) die freien Fettsäuren.

Wenn man den für Kerzen gebrauchten Stoff mit dem Worte »Stearin« bezeichnet, so ist das, streng genommen, nicht richtig. Denn heutzutage wird selten noch der Talg, d. h. das Gemenge der hauptsächlich aus Stearin bestehenden Glyzeride verwendet. Meistens hat man es mit freien Fettsäuren und zwar mit einem Gemenge, in dem die Stearinsäure überwiegt, zu tun. Zu deren Herstellung braucht man allerdings Talg; aber nicht nur dieses stearinreiche Fett, sondern meistens auch Palmöl usw. aus gleich anzugebenden Gründen.

Zunächst ist klarzustellen, weshalb man von den früher allgemein benutzten Glyzeriden übergegangen ist auf die durch besondere Verfahren daraus abzuscheidenden Säuren. Die Gründe ergeben sich aus folgenden

Eigenschaften der Palmitinsäure und Stearinsäure.

Diese Säuren gleichen ihren Glyzeriden, dem Palmitin und Stearin, insofern sie unlöslich in Wasser sind, leicht schmelzen und wieder fest werden.

Auch sind sie reich an Kohlenstoff und brennen mit leuchtender Flamme, ebenso wie die Glyzeride, nicht als solche, sondern an den Kapillarröhren des Dochtes.

Der erste, für die Benutzung wesentliche Unterschied liegt darin, daß ihr Schmelzpunkt höher ist als derjenige der Glyzeride.

Schon bei den Eigenschaften der Naturfette ist erwähnt worden, daß diese durch jede, auch die von selbst eintretende Hydrolyse trockener und härter werden. Jetzt ist dieser für die Praxis wichtige Unterschied mit Zahlen zu belegen und zwar ergibt sich folgendes:

Der Schmelzpunkt von

Palmitin ist 46°, Palmitinsäure ist 62°,
Stearin « 55°, Stearinsäure « 69;2°.

Deshalb liefern die Säuren festere, nicht so leicht erweichende, sich biegende, die Form verlierende Kerzen. Sie sind bessere Kerzenstoffe.

Das gleiche Verhältnis der freien Säuren zu ihren Glyzeriden liegt auch bei den Ölen vor; man braucht keine Zahlen anzuführen, sondern erkennt es durch den Augenschein. Die aus Ölen, wie Leinöl und Baumwollsamenöl, abgeschiedenen Säuren sind fest. Auch dies kommt in Betracht.

Also ist ein erster, für die ganze Gruppe und für ihre Benutzung wesentlicher Unterschied festzuhalten: die freien Säuren haben höhere Schmelzpunkte als die Glyzeride.

Der zweite Grund, weshalb man die Säuren aus den Glyzeriden abscheidet, liegt darin, daß z. B. Palmitinsäure höhere Leuchtkraft besitzt als Palmitin, wenn man alles auf die gleiche Gewichtsmenge bezieht. Auch das ist noch zahlenmäßig zu belegen, wenn alles klargestellt ist.

Diesen entscheidenden Vorzügen gegenüber ist freilich zu erwähnen, daß bei der Herstellung der freien Säuren aus den Glyzeriden eine Verminderung der Menge fester Substanz eintritt.

Theoretisch ist diese Verminderung unbedeutend, z. B. ist:

$$\underset{\text{Tripalmitin}}{(C_{16}H_{31}O_2)_3 \cdot C_3H_5} = C_{51}H_{98}O_6.$$

Nach Verlust von C_3H_2 hat man:

$$3\,C_{16}H_{32}O_2 = C_{48}H_{96}O_2.$$

Aus 100 Teilen Palmitin entstehen 94,8 Teile Palmitinsäure,
« 100 « Stearin « 95,7 « Stearinsäure.

Im praktischen Betriebe wird natürlich der Verlust jedesmal größer. Die erwähnten Vorzüge sind aber ausschlaggebend; sie haben sogar dazu geführt, recht umständliche Verfahren und Apparate für die Herstellung der Fettsäuren in allgemeine Benutzung zu bringen; um so mehr als die Gewinnung von Glyzerin zu den wachsenden Bedürfnissen gehört.

Darstellung der Fettsäuren.

Da es sich für Kerzen um die Darstellung hochschmelzender Produkte handelt, sind natürlich diejenigen Glyzeride, welche vor-

wiegend Palmitinsäure und Stearinsäure enthalten, nämlich Talg und Palmöl, die besten Rohstoffe der Kerzenfabrikation. Da aber auch aus weicheren Glyzeriden harte Säuren zu erhalten sind, wie das Verhältnis von Ölen zu ihren Säuren ergibt, so liegt nicht selten die Aufgabe vor, Nebenprodukte jeder Art in diesem Sinne nutzbar zu machen. Damit hängen verschiedene Verfahren zusammen.

Zunächst kann man in diesem Betriebe nicht mit Alkalien arbeiten; denn man würde erstens aussalzen müssen, um vom Glyzerin zu trennen, welches ja natürlich alles weich und niedrigschmelzend macht, und außerdem durch das Ausfällen der Fettsäuren die gesamte Menge des Alkalis in eine unbenutzbare, dünne, unreine Lösung von Chlornatrium und Natriumsulfat verwandeln. Man erhielte also wertlose, schwer zu beseitigende Nebenprodukte.

Deshalb spaltet man die Fette für diesen Zweck in anderer Weise, und zwar:

I. mit Kalk zu harter Kalkseife oder mit Magnesia zu Magnesiaseife,
II. mit Schwefelsäure,
III. mit Wasserdampf unter Hochdruck.

Wenn endlich der Zweck hauptsächlich darin besteht, gutes Glyzerin zu erhalten, so hat noch ein anderes Verfahren seine Vorzüge, nämlich

IV. Spaltung der Fette durch Enzyme.

I. Verseifung mit Kalk oder Magnesia.

Die schwerlösliche Seife, die dann weiter zu zerlegen ist, wird in folgender Weise hergestellt. Die Fette, also z. B. Talg und Palmöl, werden in großen Gefäßen mit Wasser durch Dampf geschmolzen, z. B.

500 kg Talg mit 800 l Wasser;

dann wird allmählich Kalk (70 kg CaO = 14 % vom Gewicht des Talges) in Form von Kalkmilch (600 l) zugegeben.

Nach sechs- bis achtstündigem Erhitzen ist die Bildung der Kalkseife erfolgt; diese ist sehr schwer löslich und daher leicht von der Glyzerinlösung zu trennen. Man braucht also nicht auszusalzen. Nachher bilden sich, wenn man Schwefelsäure verwendet, zwei unlösliche Produkte nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Calciumpalmitat}}{Ca(C_{16}H_{31}O_2)_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Palmitinsäure}}{2\,C_{16}H_{32}O_2} + \underset{\text{Calciumsulfat.}}{CaSO_4}$$

Auch diese sind leicht zu trennen, weil die Fettsäuren auf Wasser schwimmen und Calciumsulfat in Form von Gips niedersinkt.

Die Zersetzung wird in warmem Wasser vorgenommen und Schwefelsäure in berechneter Menge, auf 12° B^{é} verdünnt, zugegeben. Nachher läßt man ruhen und zieht die geschmolzenen Fettsäuren oben ab.

Mit dem entstandenen Gips ist aber nichts zu machen. Er bildet, indem er sich zentnerweise ansammelt, eine Belästigung der Fabriken, welche dazu geführt hat, statt des Kalks zuweilen Magnesia anzuwenden.

Damit verläuft der Prozeß ebenso; das Magnesiumsulfat ist aber löslich und kann daher abgelassen werden, ohne solche Last zu verursachen. Dabei entscheiden Kosten und Örtlichkeit.

Findet sich irgendeine Verwendung für Gips, so kann bei dem Kalkverfahren geblieben werden. Ist die Möglichkeit des Ablassens von Magnesiumsulfat gegeben, so ist Magnesia, wo sie gerade zur Verfügung steht, vorzuziehen.

Im ganzen liefern die Verseifungen mit Kalk und Magnesia die besten, d. h. die höchstschmelzenden Produkte, weil nur geringe Wärme angewendet wird und keine eingreifenderen Zersetzungen stattfinden.

Doch sind daneben andere Methoden der Fettsäuredarstellung in Gebrauch und zwar:

II. Spaltung durch Schwefelsäure.

Bei der ersten Benutzung der Schwefelsäure in dem Betriebe der Läuterung von Ölen wurde hervorgehoben, daß die Menge, die man verwendet, streng zu begrenzen ist.

Wenn man Schwefelsäure in größerer Menge mit Öl zusammenbringt, tritt eine starke Temperaturerhöhung ein, und wenn man nicht kühlt, entweicht Schwefeldioxyd. Ebenso wirkt Schwefelsäure auf feste Fette und zwar theoretisch nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Palmitin}}{(C_{16}H_{31}O_2)_3 \cdot C_3H_5} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{4\,SO_4H_2} = \underset{\text{Sulfofettsäure}}{3\,C_{16}H_{31}O_2 \cdot SO_3H} + \underset{\text{Glyzerinschwefelsäure}}{C_3H_5(OH)_2SO_4H} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Es liegt also eine Spaltung vor, die man nicht mehr als Verseifung bezeichnen kann; denn Seifen, d. h. Salze der Fettsäuren, spielen dabei keine Rolle. Was hier entsteht, sind die sogenannten Fremyschen Säuren. Die beiden Produkte werden durch Wasser bei gelinder Wärme zerlegt; insbesondere die Sulfofettsäure, indem Fettsäure entsteht:

$$\underset{\text{Sulfopalmitinsäure}}{C_{16}H_{31}O_2 \cdot SO_3H} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Palmitinsäure}}{C_{16}H_{32}O_2} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{SO_4H_2}$$

In Wirklichkeit verläuft die Spaltung nicht so einfach, wie die Gleichung angibt. Bei gewöhnlicher Temperatur, durch starke Schwefelsäure (nach der Gleichung) eingeleitet, geht die Zersetzung sofort weiter, wie die Schwärzung der Masse anzeigt. Bei höherer Temperatur braucht man viel weniger Schwefelsäure, als die Gleichung angibt, um volle Zersetzung zustande zu bringen. Aber auch dann geht der Prozeß nicht ohne Nebenerscheinungen, welche durch Entwicklung von Schwefel-

dioxyd verraten werden, zu Ende. Die Masse wird schwarz von Zersetzungsprodukten.

Deshalb setzt man keinen guten, reinen Rohstoff, weder Talg, noch Palmöl, der Einwirkung von Schwefelsäure aus. Es gibt aber viele geringere Rohstoffe und viele Nebenprodukte von anderer Benutzung der Fette. Für diese eignet sich ein solches Verfahren, bei dem allerdings ein Teil zerstört wird, aber doch ein wesentliches Ergebnis zu erzielen ist.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf die vorhandenen Glyzeride der Ölsäure hat noch einen besonderen und zwar einen günstigen Erfolg, weil die entstehende Sulfosäure beim Kochen mit Wasser ein festes Produkt, das hauptsächlich aus Oxystearinsäure besteht, liefert.

Diese oxydierende Wirkung der Schwefelsäure kommt häufig in Betracht.

Das Gesamtergebnis der Schwefelsäureverseifung ist daher eine größere Ausbeute an festen, für Kerzen brauchbaren Fettsäuren. Natürlich kommt es dabei wieder sehr auf die von der Beschaffenheit des Materials abhängigen Bedingungen an: Menge der Schwefelsäure, Temperatur usw. sind wesentlich.

Es zeigt sich jedoch im allgemeinen, daß die Fettsäuren beständiger sind als Glyzerin. Letzteres ist bei dieser Spaltung kaum zu gewinnen.

Die Fettsäuren resultieren am besten bei Destillation mit Wasserdampf.

Danach gestaltet sich das Verfahren in der Praxis wie folgt. Man schmilzt die zu spaltenden, gewöhnlich sehr unreinen Fettprodukte, läßt absitzen und zieht die klare Masse ab. Dann werden 6—12 %, also durchschnittlich 9 % schwacher Schwefelsäure von 50° B^{é} bei 100—115° C. — selten bei höheren Temperaturen — zugefügt, indem man für innige Vermischung sorgt. Dafür hat man besondere Apparate, in welchen man das geschmolzene Fett von unten in die Schwefelsäure einführt, aufsteigen läßt und dann wieder zurückpumpt. Die Masse bläht sich stark auf und entwickelt etwas schweflige Säure.

Auch kann man das Fett zunächst mit viel Schwefelsäure bei niederer Temperatur versetzen — man nennt dies »Anätzen« — und nachher den Überschuß der Schwefelsäure abwaschen.

Immer folgt als zweiter Prozeß derjenige der Behandlung mit Wasser, wobei freie Fettsäure nach der angeführten Gleichung entsteht. Nachdem die Masse abgekühlt ist, vermischt man mit Wasser und erwärmt durch Dampf auf 100°. Dadurch werden die Sulfosäuren zerlegt, so daß die freien Fettsäuren obenauf schwimmen. Das Ganze ist auf vorstehender Figur 112 zu erkennen. Natürlich sind die Produkte

sehr unrein. Durch wiederholtes Waschen mit Wasser werden lösliche Nebenstoffe entfernt. Die Hauptsache aber — das, worauf der Wert dieses Verfahrens beruht — ist die Destillation der freien Fettsäuren.

Diese, eine Destillation durch überhitzten Wasserdampf, hat folgende Eigentümlichkeiten.

Man stellt heißen, trockenen Dampf her, indem man gewöhnlichen Wasserdampf durch glühende Röhren leitet. Dadurch werden die mitgerissenen Tröpfchen von Wasser, welche unter gewöhnlichen Umständen so zahlreich sind, daß sie dem Dampf das Aussehen eines Nebels geben, erst in richtigen Dampf verwandelt und das Ganze

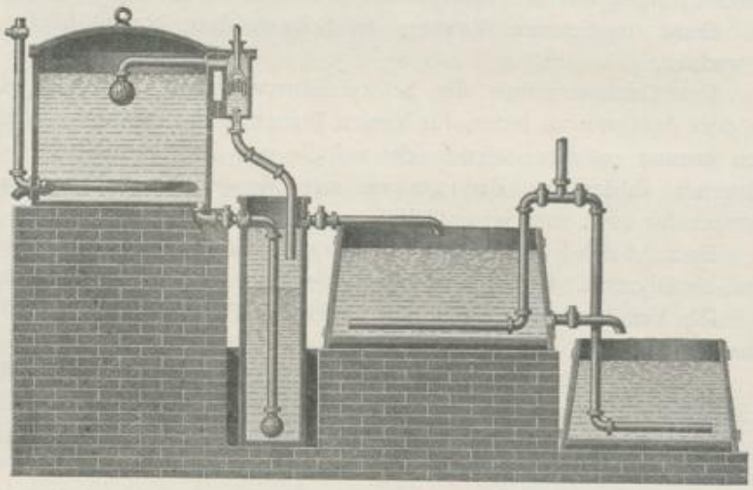


Fig. 112. Fettspaltung durch Schwefelsäure.

z. B. auf 250—300° gebracht. Reguliervorrichtung beim Glühen der Rohre und Sicherheitsventil sind bei Benutzung solchen Dampfes wesentlich. überhitzen!

Wenn solcher Dampf in die Fettmasse eintreten soll, muß die letztere nicht nur ganz flüssig, sondern außerdem auf 250—300° vorgewärmt sein. Alsdann tritt bald die Destillation der Fettsäuren mit dem Dampf ein.

Für sich allein siedet z. B. Palmitinsäure erst bei 340°; mit dem heißen Dampf aber viel niedriger.

In den Vorlagen bilden sich bald zwei Schichten.

Diese sowie die Kühlvorrichtungen, sind gewöhnlicher Art. Ein Beispiel von solchen Einrichtungen gibt die Figur 113. Die eisernen

Rohre (links auf der Zeichnung) liegen unmittelbar im Feuer. Die Feuerung bringt den Dampf auf 250—300°.

Dieselbe Feuerung heizt durch ihre abziehenden Gase die Blase, welche Fett enthält. Damit beides im richtigen Verhältnis bleibt, ist Regulierung angeordnet.

Die Destillationsblase wird von dem oberhalb befindlichen Behälter aus nach Bedürfnis mit Fett versehen und gibt die Destillationsprodukte, im wesentlichen freie Fettsäuren, an einen Kühlapparat gewöhnlicher Art (weite Röhren) ab.

Das so erhaltene Produkt steht in der Regel hinter dem durch Kalkverseifung erhaltenen zurück. Es ist in der Regel ungleich im

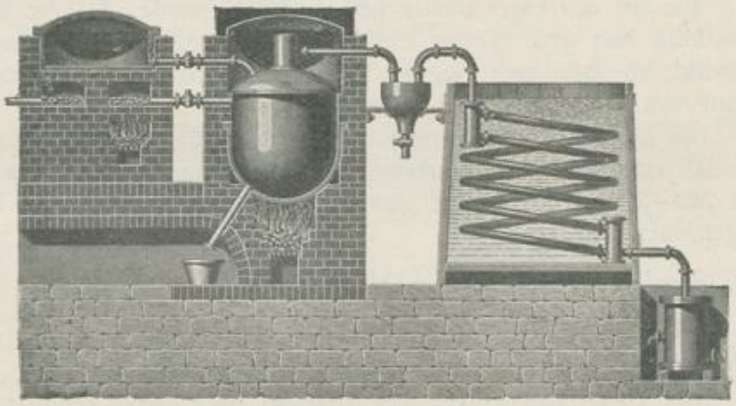


Fig. 113. Destillation von Fettsäuren.

Schmelzpunkte, und zwar auch dann, wenn man von gleichmäßig beschaffenem Rohstoffe ausgegangen ist. Aus reinem Palmöl erhält man z. B. Fettsäuren, deren Schmelzpunkt je nach der Operation bei 54,5°, 52°, 48°, 46° oder 44—39,5° C liegt.

Deshalb ist für gute, gleichmäßige Rohstoffe das Kalk- oder Magnesiaverfahren vorzuziehen. Geringe, ungleichmäßige Fette aber geben bei der Verseifung mit Schwefelsäure verhältnismäßig gute Produkte, wenn man durch Fraktionierung trennt.

Wieder anderen Vorzug, namentlich denjenigen der Glyzeringewinnung, hat die nun folgende:

III. Spaltung der Glyzeride durch Wasser allein.

Die Beobachtung, daß man bei der Kalkverseifung und bei der Spaltung durch Schwefelsäure mit weniger Kalk und weniger Schwefel-

säure auskommt, als die angegebenen Gleichungen erfordern, hat seine Erklärung verlangt.

Genauere Beobachtung hat dann ergeben, daß man in der Tat sowohl die Alkalien wie die Säuren bei dieser Reaktion unter die geforderte Menge herabsetzen kann, wenn man stark erwärmt — unter der Voraussetzung, daß immer Wasser, auch bei höherer Temperatur zugegen ist. Dies erinnert an das bei den Eigenschaften der Glyzeride zu Anfang Gesagte.

In der Tat wirkt das Wasser bei höherer Temperatur auf die Glyzeride der Palmitinsäure und Stearinsäure ebenso ein, wie bei gewöhnlicher Temperatur auf die Glyzeride der Buttersäure in kurzer Zeit, wie auf alle Glyzeride bei langer Dauer.

Wie bei den Eigenschaften hervorgehoben wurde, daß der Talg allmählich hart und trocken wird, wenn Wasser monatelang darauf einwirkt, so kann man Talg in kurzer Zeit durch Wasser zersetzen, wenn man hohe Temperatur anwendet.

Die erforderliche Temperatur liegt aber weit über dem Siedepunkt, so daß man unter Druck arbeiten und den Dampf überhitzen muß. Bei 280—290° tritt ziemlich glatte Spaltung der Glyzeride nach der allgemeinen Gleichung ein:

$$\underset{\text{Tripalmitin}}{(C_{16}H_{31}O_2)_3 \cdot C_3H_5} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} = \overset{C_3H_5(OH)_3}{\underset{\text{Glyzerin}}{C_3H_8O_3}} + \underset{\text{Palmitinsäure}}{3\,C_{16}H_{32}O_2}$$

Bei noch höheren Temperaturen folgen Zersetzungen, die bis zur Bildung von Kohlenwasserstoffen gehen, d. h. Verluste.

Dies erklärt den Vorzug des Arbeitens bei niederer Temperatur. Hier aber ist höhere Temperatur unerläßlich.

Man bringt also die Fette auf 280—290° und leitet Dampf von gleicher Temperatur ein. Bei langsamer Arbeit — 24—36 Stunden dauernd — kann man beide Produkte, Glyzerin und Fettsäure, die letztere hart, spröde und glänzend, gewinnen.

Der Apparat ist dem vorhin beschriebenen ähnlich, aber mehr auf Druck eingerichtet. Er erläutert wieder die Wirkung überhitzten Wasserdampfs.

Diese drei Verfahren der Fettverseifung bzw. Kombinationen derselben liefern die festen Fettsäuren, welche zwar als solche noch keine Kerzenstoffe sind, aber in gleich näher zu beschreibender Weise dazu führen.

IV. Die Fette lassen sich außerdem durch Enzyme spalten, d. h. durch stickstoffhaltige Verbindungen, welche in dem Organismus der Pflanzen und der Tiere eine große Rolle spielen, auch bei der Um-

wandlung der Stärke in Zucker und den Gärungsvorgängen mitwirken; immer in der Weise, daß sie hochmolekulare Verbindungen spalten und einfachere daraus entstehen lassen.

Vorläufig spaltet man die Glyzeride nur selten in dieser Weise, weil man erst ein in diesem Zusammenhange gut wirkendes Enzym gefunden hat und auch nur bestimmte Glyzeride den Betrieb lohnen.

Das Spaltungsmittel ist Rizinussamen oder die vom Auspressen der Hauptmenge des Rizinusöls zurückbleibenden Preßkuchen. Beide enthalten das wirksame Enzym. Die zu benutzenden Fette sind Palmkernöl, Leinöl und Baumwollsamenöl; sie liefern bei der Spaltung allerdings feste, aber doch nicht als hart zu bezeichnende Fettsäuren. Benutzt man den Rizinussamen als Spaltungsmittel, so tritt natürlich die ganze Menge der darin enthaltenen Rizinusölsäure hinzu und macht das Gemenge der freien Fettsäuren sehr weich. Bei Benutzung der Preßkuchen ist dieser Einfluß geringer.

Immerhin ist das ganze Verfahren für die Gewinnung fester Fettsäuren nicht im Betriebe; es ist aber gut für Glyzerin und liefert Fettsäuren für Seife. Der Verlauf ist folgender.

500 kg Palmkernöl werden geschmolzen und nach Abkühlung auf 35° C. mit 50 kg gemahlenem Rizinussamen vermengt. Dazu kommen 300 kg ganz dünner, etwa 0,2 %iger Essigsäure, weil der Vorgang in saurer Lösung besser verläuft. Nach kurzer Zeit kann man sich überzeugen, daß die Spaltung begonnen hat, und nach 24 Stunden sind mindestens 90 % des Glyzerids zerlegt, ohne daß irgendeine Erwärmung nötig ist. Nachher hat man alles Glyzerin in wäßriger Lösung und die Fettsäuren als unlösliche Schicht, so daß die Trennung nur einige Rücksicht auf die Samenrückstände verlangt, aber keine Schwierigkeit macht.

Der Rückblick auf diese im ganzen recht verschiedenen Verfahren der Zerlegung von Glyzeriden läßt keinen Zweifel darüber, daß vorläufig alle nebeneinander ihre Berechtigung haben. Welches derselben anzuwenden ist, hängt einerseits von der Beschaffenheit der Rohstoffe, andererseits von der Verwendung der Produkte ab. Beides also muß man kennen, wenn man bei der Wahl des Verfahrens keinen Fehler begehen will.

Alle so erhaltenen Spaltungsprodukte der Glyzeride bedürfen nun der weiteren Verarbeitung, bevor sie brauchbar sind.

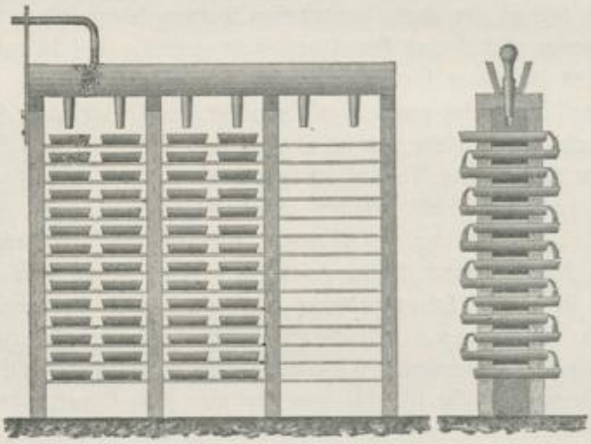
Selbst wenn ein Fett bester und reinster Beschaffenheit mittels Magnesia gespalten wird, entstehen immer mehrere Fettsäuren, darunter flüssige Ölsäure. Deshalb haben diese ersten Produkte einen niedrigen

Schmelzpunkt, z. B. 48 oder 50°; man muß erst daraus die brauchbare Stearinsäure aussondern, welche keinen höheren Schmelzpunkt hat.

Es handelt sich also um Trennungsverfahren. Diese brauchen kein chemisches Individuum, nicht etwa reine Stearinsäure auszusondern; aber sie müssen flüssige und feste Säuren von einander trennen, und zwar in allgemein durchführbarer Weise.

Zur Trennung der flüssigen und festen Säuren gibt es wesentlich drei Verfahren, die alle angewendet werden.

1) Man schmilzt die ganze Masse, läßt bis auf eine mittlere Temperatur abkühlen und erhält längere Zeit bei dieser Temperatur, so daß die festen Säuren auskristallisieren, indem sie nur wenig Ölsäure einschließen. Dieses Verfahren fand schon bei den Glyzeriden,



Figur 114. Tropfapparat für Fettsäuren.

nämlich bei Margarinbutter Erwähnung und vollzieht sich hierbei in folgender Weise: man kühlt das geschmolzene Gemenge langsam auf 25—30° ab und erhält längere Zeit, etwa 24 Stunden, bei dieser Temperatur, so daß ein Teil der Masse körnig erstarrt.

Dann läßt man in Tropfbehälter fließen, und zwar stehen diese Behälter in einem Raume, der die gleiche Temperatur hat. Die Behälter sind mit Ablaufrinnen versehen und so übereinander geordnet, daß die flüssige Masse überläuft und in den tiefer stehenden Behälter abtropft, wenn man von oben nachfließen läßt.

Den Apparat stellt die Figur 114 dar.

Natürlich ist diese Trennung eine unvollkommene; die flüssigsten Gemengteile werden abgesondert, aber die feste Masse ist noch ungleich.

Es ist also klar, daß man mit diesem Verfahren, so unentbehrlich es geworden ist, nicht bis zur Fertigstellung kommt.

2) Man braucht ein zweites Trennungsverfahren, welches besteht im Abpressen der flüssigeren Gemengteile von den festeren. Dieses zweite läßt sich wiederholen, solange eben »Ölsäure«, d. h. flüssige Beimengungen, ohne Schaden des Ganzen zu entfernen sind.

Dieses Pressen geschieht zunächst bei gewöhnlicher Temperatur und sodann bei etwa 35 oder 40°. Jedesmal wird starker Druck angewendet.

Wollte man gleich warm pressen, so würde die ablaufende Ölsäure viel Stearinsäure mitnehmen; es ist also wesentlich, die Temperatur richtig zu regeln und allmählich zu steigern.

Dazu dienen hohle Platten, die durch warmes Wasser auf beliebige Temperaturen zu bringen sind. Hier also liegt die Hauptbenutzung der »Warmpressen« vor.

3. Das dritte Trennungsverfahren ist die fraktionierte Destillation der Fettsäuren. Am besten geschieht dies unter vermindertem Druck, mit Anwendung der Luftpumpe. Man braucht demnach verwickelte Apparate und hat überdies nicht unbedeutende Verluste.

Die ersten beiden Verfahren sind entschieden vorzuziehen, so lange es sich um gute Produkte handelt. Bei Abfallfetten und Nebenprodukten ist aber, wie schon angegeben, Destillation dasjenige Mittel, welches überhaupt am meisten Erfolg hat.

Bei allen Methoden erhält man zunächst harte, klingende Preßplatten, die als sogenanntes Stearin den Stoff für die Kerzenfabrikation bilden; zweitens halbweiche und drittens halbflüssige Nebenprodukte, von denen nur mäßiges Ergebnis bei weiterer Verarbeitung zu erwarten ist.

Immerhin wiederholt sich naturgemäß das Trennungsverfahren in der einen oder anderen Weise. Erst allmählich kommt man zum Abschluß.

Im günstigsten Falle macht die »Stearinsäure«, das Gemenge fester Fettsäuren, 40—42% der verwendeten Glyzeride aus. Dieses Gemenge bleibt, was den Schmelzpunkt betrifft, hinter allen Erwartungen zurück, und zwar aus bestimmten Gründen.

Es zeigt die von gewissen Metallegierungen her bekannte Eigentümlichkeit, daß der Schmelzpunkt niedriger ist als derjenige eines einzelnen Gemengteils. Diese Eigentümlichkeit, welche neuerdings viel benutzt wird, um Gleichheit oder Verschiedenheit organischer Verbindungen festzustellen, ist bei den Fettsäuren schon früh beobachtet worden. Zum Beispiel ist Folgendes genau ermittelt.

100 T. Stearinsäure	+	0 T. Palmitinsäure	schmelzen	bei	69,2 °;
50 « «	+	50 « «	«	«	56,6 °;
30 « «	+	70 « «	«	«	55,1 ° (Minimum);
0 « «	+	100 « «	«	«	62,0 °;

Das Minimum der Schmelzpunkte von Gemengen ist nicht höher als der Schmelzpunkt eines der Glyzeride, von denen man ausgegangen ist, nämlich von Tristearinsäure-Glyzerid (Stearin), welches einen Schmelzpunkt von 55 ° besitzt.

Trotzdem ist der Vorzug der freien Säuren in dieser Beziehung unbestritten. Denn die Glyzeride erhält man auch nicht einzeln, sondern als Gemenge, und diese zeigen dieselben Eigentümlichkeiten. Infolgedessen ist z. B. der Schmelzpunkt von Rohtalg = 37—40 ° und demgegenüber ein erheblicher Fortschritt erzielt. Also ist der Schmelzpunkt des für Kerzen verwendeten Gemenges von Fettsäuren 55—56 °.

Die Analogie mit den Metallegierungen ist noch in anderer und zwar in vorteilhafter Weise vorhanden; das Gemenge ist weniger kristallinisch als die einzelnen Säuren.

So schätzbar die Eigenschaft, zu kristallisieren, in gewissem Zusammenhange ist, so störend wirkt sie in der Gießerei. Dabei kann man ebenso an Metallgießerei, wie an Kerzengießerei denken.

Es liegt auf der Hand, daß man kein ruhig wirkendes Standbild gießen kann aus einem Metall, welches kristallinische Struktur zeigt, und daß die Züge eines schönen Kopfes geradezu ins Lächerliche verzogen würden durch Kristallisation der Substanz.

Deshalb finden Bronze und Messing (beides Legierungen), allgemeine Verwendung in der Kunstgießerei, weil sie sich der Form anpassen, ohne Neigung, ihre eigene Form anzunehmen, d. h. zu kristallisieren.

Dasselbe verlangt man beim Gießen von Kerzen. Wenn der zum Guß verwendete Kerzenstoff Neigung hat, zu kristallisieren, wird die Kerze brüchig und ist deshalb minderwertig.

Es ist also eine wertvolle Analogie, welche die Gemenge von Fettsäuren mit den Legierungen haben, weniger kristallinisch zu sein, als die einzelnen Säuren.

Man verarbeitet daher absichtlich mehrere Naturfette zusammen, besonders Talg und Palmöl, damit man die festen Fettsäuren als Gemenge erhält. Wenn in solchem Gemenge nur 30—35 % Stearinsäure vorhanden sind, so verschwindet das kristallinische Gefüge vollständig, freilich beim Minimum des Schmelzpunktes. Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure in anderem Verhältnis, Gemenge, die Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, enthalten, sind weniger frei von der Neigung zu

kristallisieren. Deshalb werden unter Umständen noch besondere Zusätze nötig, um amorphen Kerzenstoff für die Gießarbeit herzustellen.

Mit gutem Erfolge benutzt man 2 % Wachs oder größere Mengen, bis zu 20 %, Paraffin. Dagegen ist nichts zu sagen, da beide ja ebenfalls Kerzenstoffe sind.

Der früher nicht ungewöhnliche, ebenso der Kristallisation entgegen wirkende Zusatz von arseniger Säure ist aber zu verurteilen, weil beim Brennen flüchtige Arsenverbindungen entstehen können.

Von diesem Gesichtspunkte aus sind auch die zum Färben benutzten Stoffe nicht gleichgültig; z. B. geben Zinnober (HgS) und Realgar (As_2S_2) ebenso bedenkliche Produkte der Verbrennung. Dagegen hat man vollkommen unschädliche Farbstoffe genügend zur Hand, z. B. Eisenoxyd, Kobaltoxyd als anorganische, Teerfarben als sogenannte Fettfarben zubereitet, d. h. basische Farbstoffe, wie Rosanilin, die mit Stearinsäure und anderen Fettsäuren verbunden sind.

Besondere Erwähnung verdienen noch die Metallsalze der Fettsäuren, beispielsweise Kupferstearat.

Anwendung der »Stearinsäure«.

Die festen Fettsäuren werden nur für Beleuchtungszwecke verwendet.

Dabei sind aber diese Säuren viel schwerer zu entzünden als die fetten Öle, bei denen schon der Umstand, daß sie schwer entzündlich und deshalb nicht feuergefährlich im gewöhnlichen Verkehr sind, hervorgehoben wurde.

Ein Stück Stearinsäure ist mit gewöhnlichen Mitteln überhaupt nicht zu entzünden; doch brennt die daraus hergestellte Kerze in der bekannten Weise, wenn sie einen richtig wirkenden Docht enthält.

Dies führt auf die besondere Rolle der Dochte. Dabei ist zu erinnnern an die Wirkung der kapillaren Glasröhren, die bei den »Ölen« erwähnt wurden. In diesen Röhren steigt das Öl und ebenso die geschmolzene Fettsäure auf.

Dasselbe geschieht im Dochte, wenn er aus kapillaren Röhren besteht. Erhitzt man nun die als solche nicht entzündliche Substanz in den Kapillaren, so wird sie zersetzt und liefert Produkte der trockenen Destillation. Diese sind es dann, welche leicht entzündliche Gase enthalten und die Flamme bilden.

Die beim Brennen erzeugte Temperatur genügt, um den Vorgang der trockenen Destillation der Fette oder Fettsäuren im Gange zu halten. Es entwickelt sich dadurch am Dochte einer brennenden Kerze fortwährend ein Strom leicht entzündlicher Destillationsprodukte, welcher auch als solcher entflammt werden kann, wenn man das Brennen unterbricht.

Demnach ist die Beleuchtung mit festen Leuchtstoffen, also mit Kerzen, eine Gasbeleuchtung. Daraus ergibt sich, daß an den Dochten sich ein ziemlich verwickelter Vorgang abspielt.

Die Dochte müssen einerseits in der Zeiteinheit die genügende Menge Fettsubstanz aufsaugen, um die Zersetzung durch trockene Destillation zu unterhalten, ohne daß dabei Substanz durch Überfließen und Abschmelzen verschwendet wird. Andererseits muß das Destillationsprodukt reich an Kohlenstoff sein, so daß die Flamme leuchtet; die Verbrennung muß aber vollständig sein und keine Belästigung durch Rußen hervorrufen.

Um diese der Natur der Sache nach recht verwickelte Aufgabe zu lösen, hat man großes Gewicht auf die Beschaffenheit und auf die Menge der Dochtmasse zu legen.

Die Dochte bestehen aus Zellulose, d. h. aus einem Stoff, welcher die Wirkung kapillarer Röhren ausübt. Mit der röhrenförmigen Struktur der Baumwolle und anderer natürlich vorkommender Arten von Zellulose hängt es zusammen, daß Geflechte aus diesen Substanzen die geschmolzene Fettsubstanz zum »Steigen« bringen. Damit ist zugleich gesagt, daß Wolle und überhaupt Textilstoffe anderer Struktur nicht verwendbar sind.

Aber auch die aus Zellulose hergestellten Dochte müssen »präpariert« sein. Im natürlichen Zustande hinterlassen sie bei der Verbrennung einen kohligen Rückstand, welcher die Kapillarwirkung bald stört. Man tränkt sie daher mit Stoffen, welche sich mit den Aschebestandteilen verbinden und den ganzen Rest zum Abspringen bringen.

Gewöhnlich dient dazu Borax: man legt die Dochte etwa drei Stunden in eine Lösung von 1 kg Borax in 50 l Wasser, nachdem man sie vorher durch Alkohol benetzbarer gemacht hat.

Nachher wird abgewaschen und durch Dampf getrocknet.

Auch Ammoniaksalze sind verwendbar.

Ferner ist die Anzahl der Fäden im Dochte nicht ohne Bedeutung. Die Menge der Dochtmasse ist jedesmal dem Leuchtstoffe durch besondere Versuche anzupassen und nicht allein verschieden für ganz verschiedene Leuchtstoffe, z. B. Stearinsäure, Talg, Walrat und Wachs, sondern jeder Art von Stearinsäure, die aus den erwähnten Betrieben hervorgeht, besonders anzupassen.

Erst wenn dies durch besondere Versuche festgestellt ist, folgt der Prozeß des Gießens der Kerzen und zwar, um mit den einfachsten Verhältnissen anzufangen,

A. unter Benutzung von Formen für Handbetrieb.

Bezüglich der Formen gilt Folgendes. Sie müssen aus einem

Material sein, welches chemisch widersteht, also nicht durch Einwirkung geschmolzener Fettsäuren Salze liefert, welche die gegossenen Kerzen unschön machen. Dabei dürfen sie nicht porös sein und die Fettmasse einsaugen, sondern müssen sich nach dem Erkalten glatt davon ablösen.

Am besten entspricht diesen Anforderungen eine Legierung von Zinn und Antimon oder von 1 Teil Blei mit 2 Teilen Zinn.

Die Form muß ferner so eingerichtet sein, daß der Docht genau in die Mitte gespannt werden kann; sie ist in der Regel gegen die Spitze etwas verjüngt, damit das gegossene Stück leichter losläßt.

Am einfachsten ist dies Alles bei den zum Gießen mit der Hand benutzten Formen. Sie haben außer dem verjüngten röhrenartigen Teil einen »Kopf«, d. h. einen trichterartig erweiterten Einguß. An letzterem ist ein Steg und in desen Mitte eine Öse für den Docht. Den Docht zieht man mittels eines gabelartigen Drahtes durch diese Öse und durch das Loch in der Spitze, in welche er so paßt, daß das Durchfließen von Stearinsäure nicht eintritt.

Nach dem Gießen wird abgekühlt und dadurch lose gemacht, weil Zusammenziehung eintritt.

Ist der Hohlraum weniger einfach, will man z. B. gewundene Kerzen gießen, so wird das gegossene Stück, wie ein Korkzieher, durch Drehung aus der Form gezogen. Außerdem gibt es Formen, die aus mehreren Stücken bestehen und nach erfolgtem Guß auseinandergenommen werden.

Alles dies sind aber Besonderheiten, die zurücktreten gegenüber der gebräuchlichen Arbeit mit sogenannten Kerzengießmaschinen. In diesen Apparaten sind viele Reihen von Formen der einfacheren Art zusammengestellt, und erfolgt der Guß von tausend und mehr Kerzen mit einem Male.

Obwohl diese Apparate sehr verschiedene Einrichtung haben und im einzelnen hier nicht zu besprechen sind, hat doch Folgendes allgemeine Bedeutung.

a) Der kastenförmige Raum der Maschine enthält unter den Formen ebenso viele Dochtspulen, von welchen sich der Docht abwickelt, um jedesmal nach dem Guß abgeschnitten zu werden.

Während des Gießens sind sämtliche Dochte durch Klemmvorrichtungen festgehalten, so daß sie in der Mitte der Form bleiben.

b) Vor dem Gießen wird der ganze Raum durch Dampf erwärmt, so daß er dieselbe Temperatur wie die geschmolzenen Kerzenstoffe hat. Nachher wird durch einen Ventilator stark abgekühlt, damit die gegossenen Massen sich zusammenziehen und als feste Kerzen leicht aus den Formen gehen.

c) Die fertigen Kerzen werden, nachdem man den Docht abgeschnitten hat, durch Kurbeln zu zweien oder mehreren emporgezogen.

Diese wesentlichen Einrichtungen sieht man auf der Figur 115.

Natürlich sind die abgeschnittenen Kerzen dann noch nicht fertig. Sie werden zugeschnitten, poliert und zuweilen gebleicht.

Das Polieren kann durch Handarbeit geschehen mit Tüchern, die durch Spiritus befeuchtet sind. Meistens aber läßt man die Kerzen sich aneinander glatt reiben, indem man sie längere Zeit auf Flanellunterlagen, mehrere zusammen in rollender Bewegung erhält.

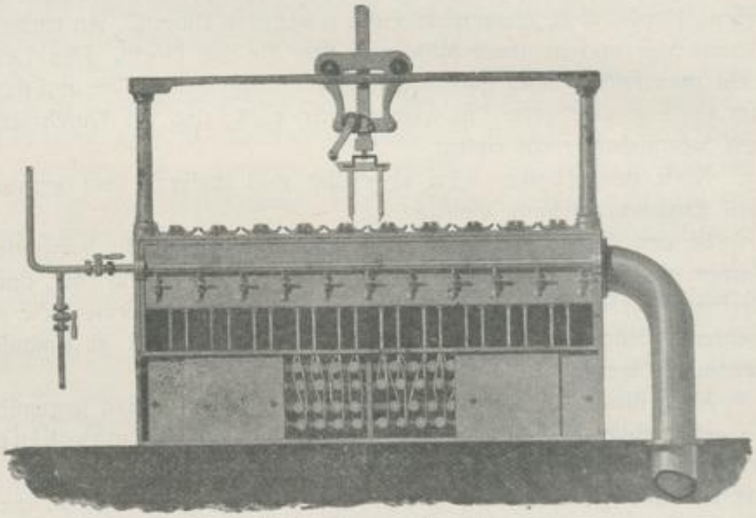


Fig. 115. Kerzengießapparat.

Etwaiges Bleichen wird durch Aussetzen an die Luft bewirkt, wozu, wie beim Wachs erläutert, längere Zeit erforderlich ist. Sonne und Tau wirken dabei am schnellsten.

In dieser dem Gebrauche angepaßten Form kann man nun die Stearinsäure wiederum mit den Glyzeriden, sowie mit anderen festen Leuchtstoffen vergleichen. Dies ist besonders geschehen hinsichtlich der Leuchtkraft, d. h. der relativen Lichtwirkung, welche durch gleiche Mengen verschiedener, für Kerzen verwendbarer Stoffe zu erzielen ist.

Die Methode, die dafür im Gebrauch ist, also das Verfahren der Photometrie, hat aber nicht nur für Kerzenstoffe Wert. Man kann sagen, daß sie täglich an Bedeutung gewinnt, weil die verschiedensten Arten der Beleuchtung um den Vorrang miteinander streiten. Auf die Photo-

metrie wird also zurückzukommen sein, wenn es sich um Leuchtgas, Acetylen usw. handelt.

Hier sei nur das Ergebnis der Vergleichung der erwähnten Kerzenstoffe angeführt.

Man weiß, daß die Leuchtkraft der Stearinsäure diejenige des Talgs bedeutend übertrifft, so daß auch hierdurch die Darstellung gerechtfertigt wird.

Freilich stehen in dieser Beziehung Walrat und Wachs über beiden genannten; sie sind aber seltenere, schwerer für den allgemeinen Gebrauch zu beschaffende Kerzenstoffe.

In runden Zahlen drückt man das Verhältnis so aus, daß gleiche Leuchtkraft haben:

10	Teile	Walrat	in	Form	von	Kerzen
14	»	Wachs	»	»	»	»
15	»	Stearinsäure	»	»	»	»
19	»	Talg	»	»	»	»

Man braucht also ungefähr zwei Talgkerzen, um die Helligkeit zu erzielen, welche eine Walratkerze, d. h. die Hälfte des Gewichts Walrat liefert. Zwischen beiden stehen Wachs und Stearinsäure etwa in der Mitte.

Da nun im allgemeinen Verkehr minderwertige Stoffe für bessere ausgegeben werden, z. B. nicht jede »Stearinkerze« aus guter Stearinsäure und nicht jede sogenannte Wachskerze aus Bienenwachs besteht, so muß man unterscheiden können. Dies führt natürlich zu eingehenderen Untersuchungen und Bestimmungen, wenn Gemenge vorliegen; aber das erste, einfache Mittel, die Stearinsäure zu erkennen, gibt schon das Verhalten gegen Schwefelsäure an die Hand. Stearinsäure, Palmitinsäure usw. werden dadurch nicht verändert. Die drei anderen, genannten Kerzenstoffe aber bräunen sich, da sie ja Glyzeride oder Ester sind, wenn nicht vollständig, so doch zum Teil.

Weiter unterscheidet man die drei anderen Kerzenstoffe nach dem Schmelzpunkt; Talg schmilzt bei 37—40°, Walrat bei 50—54° und Wachs bei 62—81°. Allerdings gibt dies nur allgemeinen Anhalt; man kann aber schon sagen: niedriger Schmelzpunkt deutet auf Talg, hoher auf Wachs und dann folgt weitere Untersuchung.

Wie die Stearinsäure, bleibt Paraffin bei der Schwefelsäureprobe unverändert, wie erwähnt. Aber auch davon ist Stearinsäure leicht zu unterscheiden, da sie sich in Alkohol löst und saure Reaktion zeigt.

Damit können die festen Kerzenstoffe als gekennzeichnet verlassen werden.

Bei ihrer Herstellung wurde wiederholt auf den Umstand hin-

gewiesen, daß die Gleichungen noch Anderes aus den Glyzeriden ableiten.

Die anderen Produkte der Fettspaltung sind Ölsäure und Glyzerin. Man erhält z. B. aus 100 Teilen Talg oder Palmöl:

41—42 Teile Stearinsäure,
50 » Ölsäure,
9—8 » Glyzerin.

Die Ölsäure könnte wohl noch mehr Verwendung finden und ist hier näher zu besprechen.

Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$ gehört zu den ungesättigten Säuren. Sie hat die Konstitution: $C_8H_{17} \cdot CH = CH(CH_2)_7 \cdot CO_2H$, also eine doppelte Bindung im Molekül. Sie ist über 4° eine wasserhelle Flüssigkeit, welche weder als solche noch in alkoholischer Lösung saure Reaktion zeigt. Bei 4° erstarrt sie zu einer weißen kristallinischen Masse, welche leicht wieder schmilzt.

Nur bei Luftabschluß bleibt sie unverändert. An der Luft oxydiert sie sich und zwar um so schneller, je wärmer sie ist. Nachher reagiert sie sauer und erstarrt nicht mehr leicht.

Im luftverdünnten Raume, bei 0,2 mm Quecksilberdruck, destilliert sie unzersetzt, bei 175°.

Durch Behandlung mit salpetriger Säure wird sie, entsprechend dem Oleïn, in Elaïdinsäure übergeführt, eine Isomere, die kristallisiert und bei 45° schmilzt. Leider ist dieser Schmelzpunkt zu niedrig, um die Elaïdinsäure der Palmitinsäure und Stearinsäure als Kerzenstoff an die Seite zu stellen.

Beim Schmelzen der Ölsäure mit Kali erhält man Palmitinsäure, aber nur wenig, neben Essigsäure.

Das Bestreben geht im allgemeinen dahin, aus der Ölsäure hochschmelzende Produkte zu gewinnen, welche für die Kerzenfabrikation etwa den dreifachen Wert haben wie Ölsäure.

Bei trockener Destillation liefert die Ölsäure neben anderen Zersetzungsprodukten (Kohlenwasserstoffen) Essigsäure und Sebacylsäure, $C_{10}H_{18}O_4$, vom Schmelzpunkt 127°; doch ist diese als Kerzenstoff nicht brauchbar.

Anwendungen. Die Ölsäure findet wohl als »Spinnöl« in der Textilindustrie Verwendung, sonst aber wenig, weil es schwer ist, Formen zu finden, in denen sie sich unverändert hält. Um sie in Salze überzuführen, muß man kochen, als ob man Fett verseifte.

Diese Salze, d. h. Seifen, finden natürlich Benutzung; auch ist das Bleisalz als Bleipflaster der Pharmazie bekannt. Es ist löslich in Äther und Ölen, wie bei Firnis erwähnt wurde.

Im ganzen aber könnte die Ölsäure noch andere und bessere Verwendung finden. Eine besondere Bedeutung wäre deshalb dem auf die Überführung der Ölsäure in Stearinsäure gerichteten Verfahren der Herforder Maschinenfett- u. Ölfabrik Leprince & Siveke[1]) beizumessen, welches auf Reduktion der flüssigen Ölsäure mit Nickel und Wasserstoff beruht. Dieses Verfahren ist neuerdings wesentlich verbessert worden[2]).

Vor der Besprechung des dritten Produkts aus Fetten und Ölen, des Glyzerins, fragt es sich, welche Verfahren benutzt werden können, um Glyzeride und Fettsäuren im Verkehr zu unterscheiden, nach dem schon durch einige Reaktionen auf das Bedürfnis, solche Unterscheidung zu machen, hingewiesen wurde.

Bei der großen Ähnlichkeit, welche diese Stoffe zeigen, ist es ganz besonders schwer, mit Bestimmtheit anzugeben, welches Öl oder Fett man vor sich hat, namentlich da in der Regel keine Individuen, sondern Gemenge vorliegen. Aus diesem Grunde liefern das spezifische Gewicht und der Schmelzpunkt nur selten zuverlässige Angaben.

Dagegen haben im allgemeinen Verkehr die Verseifungszahl und die Jodzahl Bedeutung erlangt.

Die Verseifungszahl gibt an, wieviel Gramm Kalihydrat zur Verseifung von 1000 g Fett erforderlich sind. Man ermittelt sie durch Verseifung mit titrierter Kalilösung bei Gegenwart von Alkohol und Neutralisierung mit titrierter Säure. Die Zahl ist sehr verschieden; z. B. erfordern

1000 g	Stearin	188,8 g	Kalihydrat
» »	Butyrin	556,3 »	»

Da nun z. B. Kokosnußöl viel mehr butyrinartige Glyzeride enthält, wie Palmöl, ist die Verseifungszahl des ersteren viel höher, wenn es auch wie Palmöl aussieht (etwa 260, wenn letzteres 200 hat).

Man erhält also Zahlen, welche besonders für die Seifenfabrikation Wert haben, weil sie für jedes Naturfett andere sind.

Die Jodzahl gibt die Aufnahmefähigkeit der Fette, Öle und der freien Fettsäuren für Jod an. Diese Fähigkeit beruht darauf, daß die Fette und Öle immer Verbindungen ungesättigter Säuren, welche Halogene aufnehmen können, enthalten — oft wenig, oft mehr. Am leichtesten zu messen ist die Aufnahme von Jod.

Während Stearinsäure, Palmitinsäure, kurz die gesättigten Säuren,

---

[1]) Vgl. Chemisches Centralblatt 1903 I S. 1199.

[2]) Vgl. Pat. 211 669, 221 890 v. O. Erdmann.

keine Reaktion mit Jod zeigen, wird Jodlösung durch Ölsäure entfärbt, und zwar nehmen 100 g Ölsäure 90 g Jod unter Entfärbung auf.

Dazu dient eine Jodlösung, welche man durch Lösen von Jod und Quecksilberchlorid in Alkohol erhält.

Die zu prüfenden Fette oder Öle sind mit Chloroform verdünnt.

Man kann mit dieser Probe nicht nur feststellen, ob und wieviel Ölsäure eine sogenannte Stearinsäure noch enthält. Sie führt auch zur Unterscheidung der natürlichen Öle und Fette. Diese enthalten immer in Form von Glyzeriden gewisse Mengen von Säuren der Acrylsäure- oder Tetrolsäure-Reihe. Alle entfärben daher etwas Jod. Aber die gefundene Jodzahl ist sehr verschieden.

Diese Zahl ist festgestellt für die normalen Fette usw.; sie gibt nur einen schätzbaren Anhalt, weil die Zahlen bei dem hohen Atomgewicht des Jods sehr verschieden sind. Es entfärbt z. B.

normales	Olivenöl	83 % Jod
»	Rüböl	100 % »
»	Baumwollsamenöl	110 % »

Man kann also in vielen Fällen danach unterscheiden und dann weitere Merkmale zuziehen.

Das letzte Spaltungsprodukt der Fette und Öle ist Glyzerin, Propenylalkohol, $C_3H_5(OH)_3$.

Eigenschaften des Glyzerins.

Es ist kristallisierbar, schmilzt bei 20° C. und siedet bei 290°, wobei jedoch eine kleine Menge von Polyglyzerinen entsteht.

Im geschmolzenen Zustande hat es das spezifische Gewicht 1,26 bis 1,28 und destilliert bei 290°. Es zieht stark Wasser an und zwar bis zu 50 %. Deshalb ist es äußerst schwer zum Kristallisieren zu bringen und zerfließt gleich wieder zu wasserheller, süß schmeckender Flüssigkeit. Die Gemenge mit Wasser erstarren erst bei sehr niedrigen Temperaturgraden, viel schwieriger als die beiden Bestandteile; z. B. erstarrt Glyzerin mit 50 % Wasser bei 34°, Gemenge mit weniger Wasser sogar noch niedriger. Davon macht man Gebrauch für Gasuhren usw., damit sie nicht einfrieren.

Glyzerin wirkt konservierend, jedenfalls im Zusammenhange mit der Fähigkeit, Wasser zu binden.

Außer mit Wasser, mischt sich Glyzerin in jedem Verhältnis mit Alkohol und anderen organischen Stoffen, z. B. mit Essigsäure, aber nicht mit Äther.

Auch Glyzerin ist am Docht zu entzünden; doch ist diese Flamme von derjenigen der Stearinsäure wesentlich verschieden. Die Kapillarwirkung des Dochtes veranlaßt eine gewisse Verdunstung des Glyzerins,

so daß die Entzündung grade gelingt. Dabei findet aber keine trockene Destillation, keine Bildung von Gasen und Zersetzungsprodukten statt.

Das Glyzerin brennt, wie Spiritus, mit blasser, nicht leuchtender Flamme. Aber es entwickelt sich kein Strom von Gas, der nach Unterbrechung zu entzünden wäre, es tritt kein Glühen von Kohlenstoff ein. Hieraus ergibt sich, daß die beiden Spaltungsprodukte derjenigen Glyzeride, die man zuerst für Beleuchtungszwecke benutzte, am Docht brennbar sind; aber das eine leuchtet, das andere nicht.

Darin liegt die Erklärung, daß Stearinsäure höhere Leuchtkraft besitzt, als ihr Glyzerid, und dieser Umstand gehört zu denjenigen, welche die Spaltungsarbeit bezahlt machten. Jetzt kommt hinzu, daß das Glyzerin als solches aus den Spaltungsprodukten zu gewinnen ist und seine besondere Verwendung hat.

Ähnlich wie Alkohol, ist Glyzerin ein Lösungsmittel für Farbstoffe usw., aber nur in beschränktem Maße.

Vorkommen des Glyzerins.

Das Glyzerin macht 8—9 % der Spaltungsprodukte der Glyzeride aus, findet sich also in erheblicher Menge und in Lösung, wenn Glyzeride durch Alkalien, durch Kalk, durch überhitzten Wasserdampf oder durch Enzyme zerlegt wurden. Nur bei Verseifung durch Schwefelsäure ist auf Glyzerin nicht zu rechnen, weil mit diesem Prozesse zu viele Zersetzungen verbunden sind. Glyzerin entsteht ferner bei der geistigen Gärung der Zuckerarten, und zwar macht es 2—3 % des vergorenen Zuckers aus.

Die sogenannten Schlempen, die nach dem Abdestillieren des Alkohols bleiben, enthalten also namhafte Mengen von Glyzerin.

Darstellung des Glyzerins.

Die bisher benutzten Rohstoffe sind:

1. Unterlauge der Seifensiederei;
2. wässerige Flüssigkeiten der Stearinsäurefabriken, darunter besonders die mittels Hochdruck erhaltenen, als die konzentriertesten, d. h. etwa 5° B°. schweren;
3. wässerige Lösungen, die von der Spaltung der Öle durch Enzyme herrühren.

Von der Darstellung her enthalten alle diese Rohstoffe entweder Alkali oder Säure, auch organische Nebenstoffe.

Durch Neutralisieren, Abdampfen und Abkühlen bringt man die anorganischen Stoffe zum größten Teile zur Ausscheidung. Dann wird Dampf von 100—110° durchgeleitet, bis dieser nicht mehr sauer reagiert, so daß die flüchtigen Verunreinigungen entweichen.

Endlich wird auf 280° erhitzt und mit Dampf von gleicher Temperatur destilliert, wie die Figur 116 erkennen läßt.

In einer Reihe von Vorlagen verdichten sich dann verschiedene Destillate und zwar:

	Glyzerin vom spezifischen Gewicht	mit Wassergehalt
1. konzentriertestes	1,26	1—2 %
2. konzentriertes	1,24	6 %
3. schwächeres	1,20	20—22 %.

Die Anordnung der Vorlagen, die aus Kupfer bestehen, sieht man auf der Zeichnung.

Nicht etwa zufällig sind mehrere gleich aussehende Apparate hinter-

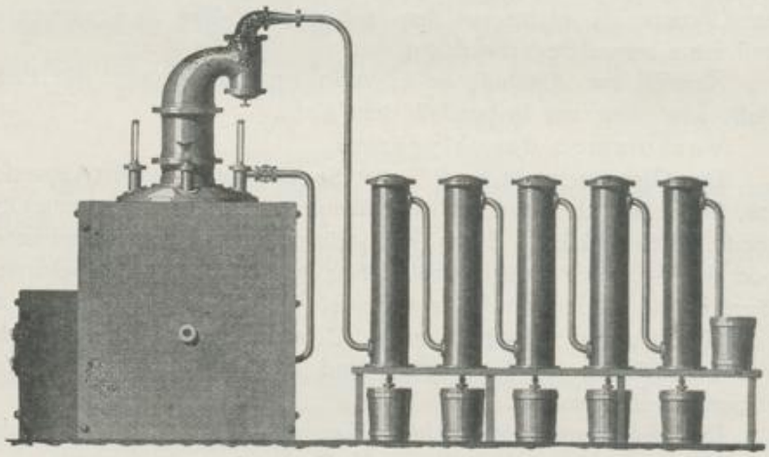


Fig. 116. Darstellung des Glyzerins.

einander aufgestellt. Sie dienen dem Zweck einer Trennung bei der Destillation in der angegebenen Weise.

Das konzentrierteste Glyzerin, welches sich in den ersten Vorlagen verdichtet, ist zur weiteren Reinigung über Kohle zu filtrieren, und zwar geschieht dies warm und in aufsteigender Richtung. Die beiden anderen können im Vakuumapparate verstärkt werden, oder sie werden nochmals destilliert.

Verwendung des Glyzerins.

Das Glyzerin gehört:

1. zu den Genußmitteln. Wir genießen es im normalen Wein und normalen Bier; ebenso wird es diesen Getränken und anderen Genußmitteln absichtlich zugesetzt;
2. dient es zum Aufbewahren von Genußmitteln, die feucht bleiben

sollen, also für Früchte, Senf und dergleichen. In gleichem Sinne findet es für anatomische Präparate Benutzung.

3. auf Grund seiner Schlüpfrigkeit ist es ein »Schmiermittel« für Maschinen; in demselben Sinne wird es
4. für kosmetische und Hautpräparate viel benutzt;
5. weil die Gemenge von Glyzerin und Wasser so schwer erstarren und zugleich schwer verdunsten, dienen sie zur Füllung von Gasuhren und Meßapparaten mit flüssiger Absperrung;
6. aus Glyzerin macht man Sprengstoffe, die für den Bergwerksbetrieb, für den Tunnelbau usw. unentbehrlich geworden sind.

Obwohl deren Darstellung in dem Kapitel »Sprengstoffe« bereits beschrieben worden ist, ist hier doch zu der Sache noch folgendes zu bemerken.

Die Salpetersäureester des Glyzerins, welche als Sprengstoffe dienen, sind ebenso zu unterscheiden, wie die Glyzeride der Ölsäure, Palmitinsäure usw. Wie wir sahen, daß bei dem Worte »Oleïn« gewöhnlich an Trioleïn gedacht wird, obwohl es auch Monoleïn und Dioleïn gibt, so bezeichnet man mit dem Worte »Nitroglyzerin« gewöhnlich den Ester, welcher dreimal den Rest der Salpetersäure enthält, also

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot NO_3 \\ CH \cdot NO_3 \\ CH_2 \cdot NO_3. \end{array}$$

Dieser ist allerdings zuerst in Aufnahme gekommen und macht in passenden Gemengen mit Kieselgur, Kollodiumwolle usw. gewöhnlich die als »Dynamite« bezeichneten Sprengstoffe aus.

Es ist aber durchaus nicht das einzige Derivat des Glyzerins, welches für diesen Zweck hergestellt wird.

Erstens gibt es Isomere der Formel $C_3H_5(NO_3)_3$, welche als stabilere und labilere Form zu unterscheiden sind. In diesen sind entweder die Gruppen anders gelagert, also vielleicht zwei an einem Kohlenstoffatom, oder verschieden konstruiert — in dem einen Fall durch Stickstoff, in den anderen durch Sauerstoff mit der Kohlenstoffgruppe verbunden.

Zweitens gibt es neben diesen, gewöhnlich mit dem Namen Nitroglyzerin belegten Estern, die richtiger als Trinitroglyzerin bezeichnet würden, noch wenigstens zwei andere, von denen Dinitroglyzerin, $C_3H_2(OH)(NO_3)_2$ ebenfalls dargestellt wird.

Außerdem lassen sich die Chlorhydrine für gewisse Verwendungen herstellen, also z. B. $C_3H_5(Cl)(NO_3)_2$. Sie entstehen durch successive Einwirkung von Salzsäure und von Salpetersäure auf Glyzerin.

Alles dies hat in der Praxis Bedeutung, weil die im Sprengbetriebe

gestellten Anforderungen ziemlich verschieden sind und die geringere Gefährlichkeit der letztgenannten Verbindungen ihnen einen Vorzug vor dem zuerst bekannt gewordenen Trinitroglyzerin geben kann.

Deshalb wurde gesagt, daß die Benutzung des Glyzerins zur Herstellung von Derivaten im Zunehmen begriffen ist, und wir sehen im ganzen, daß durch die Fette und Öle, sowie durch ihre Spaltungsprodukte viele und wichtige Betriebe bedingt sind.

1. Feb. 1914 Berlin.

In nicht geringerem Maße gilt dies von den

Kohlenhydraten,

d. h. den Verbindungen, welche neben Kohlenstoff die beiden Elemente Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnis, in welchem sie Wasser bilden, enthalten.

Von diesen nehmen wir die

Zellulose

vor und betreten damit ein Gebiet, welches von chemischer Seite noch viel zu wenig bearbeitet ist, obwohl diese Bearbeitung große Erfolge verspricht.

Eigenschaften. Zellulose ist ein weißer, nicht kristallinischer, aber bestimmte Form zeigender »organisierter« Stoff.

Sie zeigt Eigentümlichkeiten der Form, welche, auf natürlichem Wege entstanden, künstlich nicht nachzuahmen sind und für die Verwendung großen Wert haben.

Beispiele davon geben die in Figur 117 wiedergegebenen mikroskopischen Bilder gewisser Arten von Zellulose, welche im gereinigten Zustande dem unbewaffneten Auge gleich erscheinen: Baumwolle, Flachs, Nessel, Hanf usw. Alle sind röhrenförmige Gebilde. Aber die Röhren sind gröber oder feiner, mehr oder weniger geöffnet, auch wohl plattgedrückt, so daß sie in die Form eines Bandes übergehen. Auch das spezifische Gewicht ist verschieden. Darin liegen große Verschiedenheiten für denjenigen, der aus Zellulose ein Gewebe oder Papier oder sonst etwas machen will.

Alkalien sowohl wie Säuren bewirken, zwar nicht sofort, wenn sie verdünnt sind, aber sonst unter den verschiedensten Umständen bemerkenswerte Veränderungen der Zellulose.

Natron z. B. wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Diese Einwirkung ist als »Mercerisieren« der Baumwolle noch zu erläutern und läuft wahrscheinlich auf eine Verminderung der Molekulargröße hinaus.

Das Molekül der natürlichen Zellulose ist als ein Multiplum von $C_6H_{10}O_5$, wohl mindestens als $(C_6H_{10}O_5)_{12}$ anzunehmen.