Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 3.

1. August 1906.

12. Band.

**Zur Kenntnis der Halphen'schen Reaktion auf Baumwoll-
samenöl.**

Von

B. Kühn und F. Bengen.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Königlichen Auslands-
fleischbeschauestelle zu Stettin.

Die nähere Veranlassung zu dieser Arbeit gab uns der Umstand, daß die Halphen'sche Prüfung¹⁾ auf Baumwollsaamenöl, wenn sie nach der Vorschrift, welche die zu dem Gesetze betr. die Schlachtvieh- und Fleischschau erlassene Anweisung für die chemische Untersuchung von Fleisch und Fetten enthält, mit dem gleichen Fett und den gleichen Reagentien wiederholt ausgeführt wird, verschiedene Ergebnisse hinsichtlich der Stärke der Färbung liefern kann.

Diese Verschiedenheit zeigt sich namentlich dann, wenn die Menge des in dem Fett enthaltenen Baumwollsaamenöles verhältnismässig gering ist, nämlich etwa 1—10 % beträgt; bei einem größeren Gehalt an Baumwollsaamenöl oder bei reinem Baumwollsaamenöl tritt dieser Unterschied, vorausgesetzt, daß die Reaktion mit 5 g Fett ausgeführt wird, nicht hervor.

In der amtlichen Vorschrift für die Prüfung auf Baumwollsaamenöl findet sich keine Angabe über die Größe der angewandten Reagentgläser und über die Länge und Weite der Steigrohre. Die Größe dieser Apparate ist aber, wie auch schon K. Fischer und H. Peyau²⁾ aufgefallen ist, auf die Stärke der Reaktion von Einfluß.

Bei Anwendung eines kurzen Steigrohres entweicht der siedende Schwefelkohlenstoff schneller aus dem Reaktionsgemisch wie bei einem langen Steigrohre von gleicher Weite; sind die Steigrohre gleich lang, aber verschieden weit, so läßt das weitere Rohr den Schwefelkohlenstoff leichter wie das engere entweichen; ferner kann der Fall eintreten, daß bei zwei gleich großen Reagentgläsern der Schwefelkohlenstoff aus dem einem Glase wegen Siedeverzugs langsamer entweicht wie aus dem anderen; diese Verschiedenheit kann sich noch schärfer ausprägen, wenn die Reagentgläser verschiedene Weite haben. Es kann also die Zeit, welche vergeht, bis der nicht in Reaktion tretende Schwefelkohlenstoff aus dem Fettgemisch entfernt ist, eine ganz verschiedene

¹⁾ Halphen, Journ. Pharm. Chim. 1897, [6] 6, VI, 390; Chem. Centralbl. 1897, II, 1161 und Vierteljahresschrift Nahrungs- und Genußmittel 1897, 12, 524.

²⁾ Diese Zeitschrift 1905, 9, 81.

sein. In dieser Verschiedenheit liegt aber nach unseren Erfahrungen die Ursache für die Verschiedenheit der Stärke der Reaktion bei demselben Fette; mit der Dauer des Entweichens des Schwefelkohlenstoffes verzögert sich nämlich der Eintritt der Farbenreaktion und, wenn der überschüssige Schwefelkohlenstoff gar nicht entweichen kann (also beim Erhitzen unter guter Rückflußkühlung), dann geben Fettgemische, welche bis 4% Baumwollsaamenöl enthalten, beim Erhitzen im kochenden Wasserbade während 30 Minuten überhaupt keine Reaktion.

Fig. 1.

Zur Bestätigung hierfür dienen die folgenden von uns ausgeführten Versuche:

Verschiedene Gemische aus farblosem, reinem amerikanischem Schweineschmalz mit 1—5% Baumwollsaamenöl wurden im kochenden Wasserbade der Einwirkung des Halphen'schen Reagens ausgesetzt; die angewendeten Reagentgläser hatten bei einer Länge von 20 cm eine lichte Weite von 3,5 cm; um das Entweichen des siedenden Schwefelkohlenstoffes zu verhindern, wurde an einem Rückflußkühler erhitzt, dessen Kühlrohr in einer Länge von 40 cm von Wasser stark umspült und durch dichten Korkverschluß mit dem Reagensrohr verbunden war; an die obere Mündung des Kühlrohres schloß sich, durch einen Kork damit verbunden, ein kleines Reagentglas an (vergl. beistehende Figur 1), in welches etwa entweichender Schwefelkohlenstoff hineingelangen mußte. Dem auf diesem Reagentglase sitzenden Korne war zur Möglichkeit des Druckausgleiches seitlich eine kleine Rinne eingefeilt. Bei der beschriebenen Anordnung destillierte während der Versuche keine Spur von Schwefelkohlenstoff aus dem Reaktionsgemisch ab.

Bei jedem Versuche wurden 5 g Fettgemisch mit 5 ccm Amylalkohol und 5 ccm Schwefelkohlenstoff, der 1% Schwefelblumen gelöst enthielt, erhitzt. Das weite Reagensrohr stand so tief in einem kupfernen Wasserbade, daß das Fettgemisch vom kochenden Wasser ganz umspült war. Der Lichtzutritt zu dem Reaktionsgemisch war ausgeschlossen; dies erschien deshalb geboten, weil das Licht, besonders das Sonnenlicht, nach P. Soltsien¹⁾ auf den Verlauf der Reaktion bald fördernd bald hemmend einwirken soll. Nach P. N. Raikow und N. Tscherweniwanow²⁾ soll die Halphen'sche Reaktion im Sonnenlicht sogar ohne Erhitzen eintreten können.

Das Ergebnis unserer Versuche ist in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

¹⁾ Zeitschr. öffentl. Chem. 1901, 7, 25—27.

²⁾ Chem.-Ztg. 1899, 23, 1025 und 1900, 24, 562 und 583.

Versuch No.	Angewendet. Fettgemisch		Beobachtete Reaktion
	Reines Schweinefett	Baumwoll- samenöl	
1	4,95 g	0,05 g	Nach 30 Minuten langem Erhitzen keine Färbung; nach dreistündigem Erhitzen ebenfalls noch keine Färbung.
2	4,90 g	0,10 g	Nach 30 Minuten langem Erhitzen keine Färbung; nach 1-stündigem Erhitzen leichte Gelbfärbung, die nur an einer farblosen Gegenprobe wahrgenommen werden konnte; nach 2-stündigem Erhitzen keine Vermehrung der Gelbfärbung.
3	4,85 g	0,15 g	Die gleiche Erscheinung wie bei dem Versuch No. 2.
4	4,80 g	0,20 g	Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen keine Färbung; nach 1-stündigem Erhitzen leichte Gelbfärbung; nach 2-stündigem Erhitzen leichte Rosafärbung.
5	4,75 g	0,25 g	Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen beginnende Rosafärbung.

Zum Beweise für die Wirksamkeit des angewandten Halphen'schen Reagens sowie für die Reaktionsfähigkeit des benutzten Baumwollsamenöles wurden 5 g des zu Versuch Nr. 1 benutzten Fettgemisches — also ein 1% Baumwollsamenöl enthaltendes Schweineschmalz — in demselben Reagensrohre und in demselben Wasserbade, jedoch ohne Rückfluß-Wasserkühlung, der Halphen'schen Probe unterworfen; es trat nach Verlauf von 15 Minuten deutliche Rotfärbung ein.

Die verzögernde bezw. hemmende Wirkung des Schwefelkohlenstoffes auf den Eintritt der Reaktion steht also durch diese Versuche außer Zweifel; sie dürfte ihre Ursache darin haben, daß, solange noch Schwefelkohlenstoff destilliert, die nötige Höhe der Temperatur, welche nach Halphen¹⁾ 100—105° betragen soll, nicht erreicht wird.

Daß der überschüssige Schwefelkohlenstoff als solcher nicht störend wirkt, geht aus der Arbeit von A. Steinmann²⁾ hervor, nach welcher die Halphen'sche Reaktion bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff auch dann eintritt, wenn im zugeschnmolzenen Rohre im siedenden Wasserbade erhitzt wird.

Hervorgehoben soll an dieser Stelle werden, daß der Schwefelkohlenstoff bei der Halphen'schen Reaktion nicht etwa fehlen darf; seine Gegenwart ist im Gegenteil, wie unten gezeigt wird, zum Gelingen der Reaktion eine unerläßliche Bedingung; nur das längere Verweilen des überschüssigen Schwefelkohlenstoffes im Reaktionsgemisch ist zu vermeiden. P. Soltsien³⁾ hat vielleicht deshalb vorgeschlagen, nur wenig Schwefelkohlenstoff anzuwenden.

Aus den beschriebenen Versuchen folgt, daß die Größe der benutzten Reagensgläser und Steigrohre von Einfluß auf die Intensität der Reaktion sein muss — wenigstens nach Verlauf derselben Reaktionsdauer —; denn eine Verschiedenheit der Apparate bedingt eine Verschiedenheit der Dauer des Entweichens des Schwefelkohlen-

¹⁾ Revue générale des sciences pures et appliquées. Paris 1900; diese Zeitschrift 1900, 3, 773.

²⁾ Schweizer. Wochenschr. Chem. u. Pharm. 1901, 39, 360; diese Zeitschrift 1902, 5, 1138.

³⁾ Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, 5, 106 u. 135; Pharm. Ztg. 1903, 48, 19.

stoffes; ferner wird erklärlich, daß bei zwei in gleichen Apparaten ausgeführten Parallelversuchen verschiedene Färbungen erhalten werden können, wenn bei dem einen der Versuche durch Siedeverzug, der übrigens nach unseren Erfahrungen häufiger eintritt, ein regelrechtes Hochdestillieren bezw. Verdampfen des Schwefelkohlenstoffes verhindert wird. Zur Vermeidung dieses Siedeverzuges leistet ein erbsengroßes Bimssteinstückchen gute Dienste.

Vielleicht trägt auch diese hemmende Wirkung des Schwefelkohlenstoffes zur Erklärung dafür bei, warum verschiedene Forscher über die Empfindlichkeit der Halphen'schen Reaktion so verschiedene Angaben machen. Während z. B. J. Wauters¹⁾ noch 0,25 % Baumwollsaamenöl in Gemischen erkennt, weist R. D. Oilar²⁾ noch $\frac{1}{16}$ % davon im Schweineschmalz nach. K. Fischer und H. Peyau³⁾ erhalten noch mit 0,05 g Baumwollsaamenöl eine deutliche Reaktion, d. h. mit einer Mischung, die — bei Anwendung von 5 g Fett — 1 % Baumwollsaamenöl enthält. E. Wrampelmeyer⁴⁾ scheint bei dem Nachweise von Baumwollsaamenöl in Fettgemischen unter 5 % desselben nicht herunter gegangen zu sein.

Allerdings ist darauf hinzuweisen, daß die verschiedenen Baumwollsaamenöle des Handels nach K. Fischer und H. Peyau gegen das Halphen'sche Reagens nicht eine gleich starke Empfindlichkeit zeigen. Aus diesem Grunde dürfte auch das Verfahren von C. Strzyzowski⁵⁾, welcher die Menge des Baumwollsaamenöles kolorimetrisch quantitativ bestimmen will, zu einwandfreien Ergebnissen nicht führen.

In das Wesen der Halphen'schen Reaktion ist man bis jetzt noch wenig eingedrungen. D. Holde und R. Pelgry⁶⁾ haben zwar schon vor längerer Zeit die Absicht ausgesprochen, den Träger der Reaktion zu isolieren; allein bis jetzt scheinen sie darüber nichts veröffentlicht zu haben. P. N. Raikow⁷⁾ hat die Ansicht geäußert, daß der die Halphen'sche Reaktion bedingende Körper den Charakter einer ungesättigten Säure haben müsse, weil das Baumwollsaamenöl durch Kaliumpermanganat und Schwefelsäure dem Halphen'schen Reagens gegenüber seine Aktivität verliert; nach P. N. Raikow muß man sich die Entstehung der roten Verbindung durch Anlagerung von Schwefel an eine doppelte oder dreifache Kohlenstoffbindung erfolgend denken, wodurch Sulfoaldehyd- oder Sulfoketongruppen entstehen, welche zu den Chromophoren gehören. Diese Deutung der Reaktion läßt aber den Schwefelkohlenstoff außer Betracht, welcher nach Halphen⁸⁾ zum Eintritt der Reaktion absolut notwendig ist. Auch wir haben uns überzeugt, daß die Halphen'sche Reaktion nicht eintritt, wenn sie ohne Schwefelkohlenstoff angestellt wird; ebensowenig geht aber auch die Reaktion vor sich, wenn man andererseits den Schwefel fortläßt. P. N. Raikow hat zwar beobachtet, daß eine schwache Rotfärbung bei der Halphen'schen Reaktion schon durch Schwefelkohlenstoff allein hervorgebracht werden kann; allein unsere Versuche zeigen, daß ganz reiner, frisch destillierter Schwefelkohlenstoff — wir haben zu dem

¹⁾ Bull. Assoc. Belge Chim. 1899, **13**, 104; diese Zeitschrift 1900, **3**, 439.

²⁾ Amer. Chem. Journ. 1900, **24**, 355; diese Zeitschrift 1901, **4**, 753.

³⁾ Diese Zeitschrift 1905, **9**, 81.

⁴⁾ Diese Zeitschrift 1901, **4**, 25.

⁵⁾ Pharm. Post 1899, **23**, 736; diese Zeitschrift 1900, **3**, 439.

⁶⁾ Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1899, **6**, 67; diese Zeitschrift 1899, **2**, 726.

⁷⁾ Chem.-Ztg. 1899, **23**, 1025; 1900, **24**, 562 u. 583; 1902, **26**, 10.

⁸⁾ Bull. Soc. Chim. Paris 1905, [3] **33/34**, 108; diese Zeitschrift 1906, **11**, 30.

Zwecke den Schwefelkohlenstoff des Handels dreimal über Quecksilber destilliert und dann rektifiziert; er siedete konstant bei $46,5^{\circ}$ — ohne gleichzeitige Anwendung von Schwefel keine Spur einer Rotfärbung hervorruft.

Beide Körper also, Schwefel und Schwefelkohlenstoff, müssen zum Zustandekommen der Reaktion ihre Mitwirkung ausüben, und man geht wohl nicht fehl in der Annahme, daß beide Körper an dem Aufbau des Farbstoffmoleküles beteiligt sind.

Nun hat Schwefelkohlenstoff die Eigenschaft, Amid- und Imidgruppen basischer Körper in der Weise anzugreifen, daß Sulfocarbaminverbindungen entstehen; ebenso vereinigt sich Schwefelkohlenstoff mit solchen Körpern, welche alkoholische Hydroxyl- oder Sulphydroxylgruppen besitzen, zu Derivaten der Xanthogensäure bzw. Sulfokohlensäure.

Von dem ersten dieser Gedanken ausgehend, schüttelten wir Baumwollsaamenöl (20 g) etwa 10 Minuten lang mit der gleichen Menge Salzsäure (1,124), in der Kälte sowohl wie in der Wärme gehörig durch, um etwa vorhandene basische Verbindungen zu entfernen; die abgehobene Salzsäure wurde mit dem gleichen Volumen Äther einmal gewaschen und dann verdampft; sie hinterließen nur Spuren einer harzigen festen Substanz, welche sich teilweise in Wasser löste und in dieser Lösung mit Platinchlorid keinen Niederschlag erzeugte. Mit dem Halphen'schen Reagens (5 ccm Amylalkohol, 5 ccm Schwefelkohlenstoff und 0,05 g Schwefel) in der üblichen Weise erhitzt, gab diese harzige Substanz keine Spur einer Rotfärbung, während das gewaschene Baumwollsaamenöl die Halphen'sche Reaktion in unveränderter Stärke zeigte. Statt der Salzsäure wurde bei anderen Versuchen sowohl reines Wasser wie schwach mit Salzsäure angesäuertes Wasser zum Ausschütteln des Baumwollsaamenöles verwendet; auch hier gaben die geringen Extraktionsrückstände im Gegensatz zu dem extrahierten Öle die Halphen'sche Reaktion nicht. Hiernach scheinen basische stickstoffhaltige Gruppen die Träger der Halphen'schen Reaktion nicht zu sein.

Hierauf wurde Baumwollsaamenöl mit rauchender Salzsäure behandelt; gegen diese zeigt das Öl ein äußerst bemerkenswertes Verhalten. Wir verfahren wie folgt:

200 ccm frisches, mit dem Halphen'schen Reagens stark reagierendes Baumwollsaamenöl wurden mit dem gleichen Volumen konc. Salzsäure (Spez. Gew. 1,19) bei gewöhnlicher Temperatur im Scheidetrichter tüchtig durchgeschüttelt, bis eine Emulsion entstanden war; sobald die beiden Schichten sich zu trennen anfangen, wurde das Schütteln wiederholt; bei erneutem Beginn der Trennung beider Schichten wurde wiederum tüchtig durchgeschüttelt; so wurde im Verlaufe von etwa 1 Stunde im ganzen 6-mal geschüttelt und dann das Reaktionsgemisch bis zur Trennung der beiden Schichten der Ruhe überlassen. Hierauf wurde die Salzsäure abgehoben, das Öl mit 150 ccm Wasser einmal durchgeschüttelt und das Wasser zur Salzsäure gegeben. Die salzsaure Flüssigkeit wurde mit Äther einmal gewaschen und dann die Hälfte derselben eingedampft; es hinterließ ein geringer schwarzbrauner, harziger Rückstand, welcher in Lösung mit Platinchlorid keinen Niederschlag und auch keine Halphen'sche Reaktion gab; die andere Hälfte der salzsauren Flüssigkeit wurde mit Natronlauge genau neutralisiert, zur Trockne gedampft, mit absolutem Alkohol ausgezogen, filtriert, wiederum eingedampft, mit absolutem Alkohol ausgezogen und filtriert. Der beim Eindampfen erhaltene Rückstand wurde zum dritten Male mit absolutem Alkohol ausgezogen, filtriert und verdampft. Es wurde in geringer Menge eine gelbe klebrige Masse erhalten, welche in

Lösung durch Natronlauge und durch Platinechlorid nicht verändert wurde und die Halphen'sche Reaktion nicht gab.

Das im Scheidetrichter verbliebene Öl wurde durch 10-maliges Waschen mit dem gleichen Volumen Wasser von der Salzsäure nach Möglichkeit befreit, alsdann, in dem gleichen Volumen Äther gelöst, noch einige Male mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen, mit gekörntem Chlorcalcium über Nacht getrocknet, filtriert und auf dem Wasserbade vom Äther befreit.

Das erhaltene Öl war in Farbe und Konsistenz dem ursprünglichen Öle gleich; der Geruch war angenehmer, der Geschmack nicht so fade wie beim ursprünglichen Öl.

Die Konstanten waren, wie folgende Tabelle zeigt, nur wenig verändert:

	Ursprüngliches Öl	Mit Salzsäure (1,19) behandeltes Öl
Farbe	hellgelb	hellgelb
Refraktion bei 39°	58,3	57,0
Verseifungszahl	197,9	195,2
Jodzahl	108,5	106,3
Säuregrad	0,2	1,6
Reaktion nach Halphen	positiv	negativ
Reaktion nach Welmans	positiv	positiv
Schmelzpunkt des Phytosterinacetates (4. Krystallisation)	122,00	122,00

Durch rauchende Salzsäure wird also das Baumwollsaamenöl ohne nennenswerte Änderungen seiner Eigenschaften gegen das Halphen'sche Reagens völlig inaktiv; die Welmans'sche Reaktion hingegen bleibt hierbei bestehen¹⁾.

Das mit rauchender Salzsäure behandelte Baumwollsaamenöl enthält geringe Mengen Chlor, welche durch die Kupferspan-Reaktion nachweisbar sind, während das ursprüngliche Öl am Kupferspan keine Chlor-Reaktion gibt; der Chlorgehalt scheint aber nicht von noch anhaftender Salzsäure herzurühren, sondern er ist anscheinend ein konstitutiver; denn, wenn das Öl jetzt noch verschiedene Male mit Wasser gewaschen wird, wobei das letzte Waschwasser mit Silbernitrat selbst nach stundenlangem Stehen keine Chlor-Reaktion gibt, bleibt die Grünfärbung am Kupferspan bestehen.

Die Erniedrigung der Refraktion und der Jodzahl sowie der Gehalt des inaktivierten Baumwollsaamenöles an Chlor berechtigen zu dem Schlusse, daß ein bestimmter, wenn auch geringer Teil der ungesättigten Kohlenstoffbindungen durch Aufnahme von Salzsäure in einen gesättigten bzw. gesättigteren Zustand übergeht, und da das Baumwollsaamenöl hierbei seine Aktivität gegen das Halphen'sche Reagens verliert, so scheint gerade derjenige Teil der ungesättigten Kohlenstoffbindungen angegriffen zu werden, welcher den Träger der Halphen'schen Reaktion darstellt.

Hier entsteht natürlich die Frage, woher es kommt, daß trotz des Überschusses an Salzsäure nur ein so geringer Teil der ungesättigten Bindungen angegriffen wird,

¹⁾ Wie in einer späteren Arbeit gezeigt werden wird, lassen sich aber die Pflanzenöle durch einfaches Erhitzen auf dem Wasserbade eventuell unter Zugabe von Spuren Wasserstoffsuperoxyd oder durch die Einwirkung des Sonnenlichtes gegen das Welmans'sche Reagens inaktiv machen.

daß also, wie die Jodzahl und die Refraktion zeigen, der größte Teil derselben intakt bleibt. Diese Frage aber beantwortet sich leicht.

Von Brom und Jod sowie von deren Wasserstoffverbindungen ist es bekannt, daß sie sich sehr leicht an ungesättigte Kohlenstoffatome in offener Kette addieren; Salzsäure hingegen wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur in vereinzelten Fällen addierend und zwar:

1. bei gewissen Äthylenkomplexen, in denen sich wenig Wasserstoffatome an den ungesättigten Kohlenstoffatomen befinden; Gruppen vom Typus $\text{CH}_2 = \text{CR}_2$ und $\text{CHR} = \text{CR}_2$ z. B. addieren Salzsäure schon in der Kälte, dagegen die einfach alkylierten Gruppen $\text{CHR} = \text{CHR}$ bzw. $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ erst bei höherer Temperatur;

2. bei gewissen Acetylderivaten; Tetrolsäure z. B. geht durch Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur leicht in β -Chlorkrotonsäure über.

Nichts steht demnach der Annahme entgegen, daß im Baumwollsaamenöl ein ungesättigter Komplex bezeichneter Art als Träger der Halphen'schen Reaktion enthalten ist und daß nur dieser Komplex von rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur unter Einbuße seiner Reaktionsfähigkeit gegen das Halphen'sche Reagens angegriffen wird.

Jodiertes Baumwollsaamenöl müßte demnach erst recht gegen die Halphen'sche Reaktion inaktiv sein. Der Versuch bestätigt diese Annahme auch vollkommen.

Man braucht die nach der Jodzahlbestimmung erhaltene farblose Chloroformlösung des Öles nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium nur zu verdampfen und das rückständige Öl der Halphen'schen Reaktion zu unterwerfen; es tritt keine Reaktion ein; eine auftretende Gelbfärbung bzw. Rotgelbfärbung rührt von ausgeschiedenem Jod her, das mit Thiosulfat sofort entfärbt werden kann, während die Halphen'sche rote Verbindung gegen Thiosulfat beständig ist.

Ebenso ist bromiertes Baumwollsaamenöl gegen das Halphen'sche Reagens inaktiv. Wir verfahren bei der Bromierung wie folgt:

Eine Lösung von 10 g Baumwollsaamenöl in 25 ccm Äther (spez. Gew. 0,720) wurde mit einer Lösung von 6 g Brom in 20 ccm Eisessig allmählich versetzt. Es trat sofort Entfärbung ein. Die hellgelbe Lösung wurde mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther verdunstet. Das zurückbleibende zähflüssige, gelbgefärbte Öl gab keine Halphen'sche Reaktion.

Die Refraktion des bromierten Öles betrug 86,5 bei 40°, war also, offenbar infolge des Bromgehaltes, sehr hoch; eine Bestimmung der Verseifungszahl konnte wegen Abspaltung von Kaliumbromid beim Kochen mit alkoholischem Kali nicht ausgeführt werden; die Jodzahl betrug noch 27,48.

Daß auch durch Chlor eine Inaktivierung des Baumwollsaamenöles hervorgerufen wird, haben schon K. Fischer und H. Peyau nachgewiesen.

Merkwürdig ist nur, daß naszierender Wasserstoff, sowohl aus saurer wie aus alkalischer Lösung entwickelt, ohne Einwirkung auf den Träger der Halphen'schen Reaktion ist.

Wenn 10 g Baumwollsaamenöl in mit Wasser gesättigter ätherischer Lösung mit 50 g 1 0/0-igem Natriumamalgam bei schwacher Wärme andauernd geschüttelt werden, ist ein Verschwinden oder eine Abschwächung der Halphen'schen Reaktion nicht bemerkbar; ebensowenig läßt sich, wie K. Fischer und H. Peyau gefunden haben, der bei der Halphen'schen Reaktion wirksame Körper des Baumwollsaamenöles durch Zink und Schwefelsäure zerstören.

Es entsteht nun die Frage, ob der die Halphen'sche Reaktion bedingende Körper in dem Baumwollsaamenöl in Gestalt einer Säure bezw. eines Glycerids derselben enthalten ist. Die Form als freie Säure dürfte ausgeschlossen sein; eine solche müßte sich durch Alkalien entfernen lassen, was nach K. Fischer und H. Peyau nicht der Fall ist. Die Annahme eines Glycerids ist aber zulässig und zwar aus folgenden Gründen:

100 g Baumwollsaamenöl wurden nach der Bömer'schen Vorschrift verseift; die nach der Entfernung der ätherlöslichen Bestandteile (Phytosterin etc.) zurückgebliebene Seifenlösung wurde auf dem Wasserbade vom gelösten Äther befreit und mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die abgeschiedenen Fettsäuren wurden mit heißem Wasser geschmolzen und wiederholt damit gewaschen. Ihre mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterließ nach Filtration und Abdampfen des Äthers das Fettsäuregemisch als helles Öl; es gab die Halphen'sche Reaktion ebenso stark wie das ursprüngliche Baumwollsaamenöl; selbst nach 3-stündigem Trocknen bei 100° war die Halphen'sche Reaktion ohne Abschwächung aufgetreten; erst nachdem die Fettsäuren (10 g) 7 Stunden auf 100° erhitzt worden waren, trat unter einer offenbar durch Sauerstoffaufnahme bedingten Bräunung der Fettsäuren die Halphen'sche Reaktion ganz zurück.

Bemerkt soll noch werden, daß der ätherische Auszug der Seifenlösung, welcher das Phytosterin etc. enthält, die Halphen'sche Reaktion nicht gibt.

Hiernach dürfte die Annahme zutreffen, daß der im Baumwollsaamenöl enthaltene, die Halphen'sche Reaktion hervorrufoende Körper in einer an Glycerin gebundenen ungesättigten sauren Verbindung und zwar entweder in einem Äthylenabkömmling mit nicht normaler Kohlenstoffkette oder in einem Acetylderivat zu suchen ist.

Betreffs des chemischen Vorganges bei der Halphen'schen Reaktion soll zunächst an eine Beobachtung von G. Halphen¹⁾ selbst erinnert werden, wonach sich bei der Reaktion Schwefelwasserstoff entwickelt und zwar bei der Gegenwart von Amylalkohol bedeutend mehr als bei der Abwesenheit desselben.

Wir können diese Beobachtung bestätigen. Alle von uns untersuchten Pflanzenöle wie Baumwollsaamenöl, Rüböl, Erdnußöl, Sesamöl, auch flüssiges Paraffin, entwickeln, mit Schwefelblumen erhitzt, Schwefelwasserstoff; bei 100° geht die Entwicklung desselben langsamer vor sich wie bei höherer Temperatur und bei Gegenwart von Amylalkohol ist die Entwicklung reichlicher wie ohne diesen.

Es ist nun denkbar, daß der ungesättigte aktive Komplex durch Aufnahme von naszierendem Schwefelwasserstoff sich in ein Merkaptanderivat umwandelt, dessen Sulfhydroxylgruppe mit Schwefelkohlenstoff zu einem Sulfokohlensäurekomplex zusammentritt; sehr wahrscheinlich ist es, daß nach Bildung dieses Komplexes noch Kondensationen eintreten.

Eine Bestätigung dieser Deutung ist u. E. am ehesten durch Isolierung der aktiven ungesättigten Verbindung aus dem Gemenge der flüssigen Fettsäuren (bei einem Acetylenabkömmling vielleicht über die Kupferverbindung, bei einem Äthylen-derivat über das Salzsäureadditionsprodukt) und durch das Studium ihrer Eigenschaften zu erwarten.

Außer der von K. Fischer und H. Peyau aufgefundenen Inaktivierung

¹⁾ Bull. Soc. Chim. Paris 1905, [3], 33/34, 108; diese Zeitschrift 1906, 11, 30.

des Baumwollsamensöles gegen die Halphen'sche Reaktion mittels Schwefliger Säure ist die von uns angegebene Inaktivierung mittels rauchender Salzsäure die einzige, bei welcher die Natur des Baumwollsamensöles so wenig verändert wird, daß seiner Verwendung zu Genußzwecken nichts im Wege steht.

Das Baumwollsamensöl kann zwar schon durch bloßes Erhitzen über 200° gegen das Halphen'sche Reagens unempfindlich gemacht werden; allein hierbei wird die Verwendbarkeit des Öles für Speisezwecke durch den schlechten Geschmack, durch den hohen Säuregrad etc. erheblich vermindert bzw. ganz ausgeschlossen.

Wenn aber ein durch Schweflige Säure oder durch rauchende Salzsäure inaktiviertes Baumwollsamensöl im Verein mit Talg zur Verfälschung benutzt wird, so kann die übliche Vorprüfung (Refraktion, Farben-Reaktion, Jodzahl, Verseifungszahl) niemals auf den Verdacht einer Verfälschung hinlenken.

Wir sind daher mit K. Fischer und H. Peyau der Meinung, daß die Bömer'sche Phytosterinacetat-Probe bei Schweineschmalz-Untersuchungen auch möglichst oft in den Fällen ausgeführt werden sollte, bei denen die Vorprüfung negativ ausgefallen ist.

Die Bestimmung der Rohfaser im Kakao.

Von

W. Ludwig.

Mitteilung aus der Chemischen Untersuchungsanstalt der Stadt Leipzig.

Wenngleich der Rohfaser, einem organischen Stoffe der Pflanze, der nicht zu den stickstofffreien Extraktstoffen gerechnet wird und der in Wasser und in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist, in den Nahrungsmitteln infolge der meist nur davon vorhandenen geringen Menge keine allzugroße Bedeutung beigemessen wird, so hat doch die Erfahrung in den mit der Untersuchung von Nahrungsmitteln betrauten Laboratorien gezeigt, daß die Holzfaser oder Rohfaser vielfach eine größere Rolle spielt, als ihr gegenüber den anderen Bestandteilen eigentlich zukommt. Denn obgleich bei der Reinigung bzw. Zubereitung der dem Pflanzenreiche entstammenden Nahrungsmittel, z. B. bei den Früchten und Samen, die Entfernung der Rohfaser, sei es als Samenschale beim Kakao oder sei es als Fruchtschale beim Pfeffer, in den meisten Fällen mechanisch bewerkstelligt wird und sonach die Rohfaser einen Abfall darstellt, der im äußersten Falle noch zur Fütterung der Tiere Verwendung finden kann, wird sie desungeachtet doch häufig in feingemahlenem Zustande in gewinnbringender Absicht mit zur Herstellung von Nahrungsmitteln verwertet und dient so als brauchbares Verfälschungsmittel. Um derartigen unreellen Handlungsweisen energisch entgegenzutreten zu können, hat die Nahrungsmittelchemie chemische Methoden auszuarbeiten gesucht, mittels derer man derartige Zusätze zu Nahrungsmitteln erkennen und wenn möglich auch quantitativ feststellen kann. Eine der ersten dieser Methoden war die von Henneberg und Stohmann, die in Fachkreisen vielfach Anwendung gefunden hat und die in verschiedene wissenschaftliche Handbücher aufgenommen worden ist. Der besseren Übersicht wegen lasse ich die bekannteren Methoden hier folgen:

Nach Henneberg und Stohmann¹⁾ verfährt man in folgender Weise: Es werden 3 g der fein zerteilten harz- und fettfreien Substanz mit 200 ccm verdünnter Schwefelsäure

¹⁾ Vergl. Elsner, Praxis des Chemikers 1900, 485 und 44.