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

Jahrgang 1898.

August.

Heft 8.

Ueber die Verwendung
von Benzol bei der Bestimmung der Jodzahl der Fette
und des flüssigen Anthells der Fettsäuren.

Von

K. Farnsteiner.

(Mittheilung aus dem staatlichen hygienischen Institut zu Hamburg.)

Vor Kurzem¹⁾ berichtete ich über ein Verfahren zur Trennung der ungesättigten Säuren der Fette von den gesättigten mit Hilfe von Benzol. Dieses Verfahren erschien mir für die Gewinnung der flüssigen Fettsäuren wegen der relativ schnellen Ausführbarkeit der Trennung geeignet, einen weiteren Vortheil hoffte ich durch direkte Jodirung der Lösung der Fettsäuren ohne vorheriges Abdestilliren des Benzols erreichen zu können. Dieses letztere Ziel hat v. Raumer²⁾ bei der Trennung der Bleisalze durch Aether schon früher angestrebt, jedoch bei direkter Jodirung in ätherischer Lösung unbefriedigende Resultate erhalten. Versuche, die Jodaddition mit der Hübl'schen Lösung bei Gegenwart von Benzol auszuführen, liegen meines Wissens noch nicht vor. Meine ersten Versuche darüber, ob Benzol unter den bei der Jodzahlbestimmung obwaltenden Bedingungen Jod absorbiert, ergaben, dass eine erhebliche, nicht zu vernachlässigende Jodabsorption eintritt. 15 cem Benzol nahmen z. B. in einigen Stunden 0,035 g Jod auf. Das zu diesen Versuchen verwendete Benzol behielt diese Eigenschaft trotz mehrfacher Destillation unter Verwerfung der ersten und letzten Antheile des Destillates und trotz längerer Behandlung mit verdünnten Säuren und Alkalilösung. Schliesslich fand ich, dass das Benzol reichliche Mengen von Thiophen enthielt. Weitere Versuche mit einem von Kahlbaum stammenden thiophenfreien Benzol ergaben nun regelmässig, dass dieses Präparat aus der Hübl'schen Lösung keine Spur Jod aufnimmt.

Mit diesem Benzol wurden die folgenden vergleichenden Bestimmungen der Jodzahlen verschiedener Fette bei Gegenwart von Chloroform und Benzol ausgeführt. Die Bestimmung an sich erfordert keinerlei Abweichungen von der üblichen Arbeitsweise. Die Versuche 3—10 wurden von Herrn Nahrungsmittelchemiker H. Varges ausgeführt.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1898, 390.

²⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1897, 248.

Art des Fettes	Jodzahl bei Gegenwart von		Differenz bei Anwendung von Benzol
	Chloroform	Benzol	
1. Schmalz I, selbst ausgelassen	49,0	48,7	— 0,3
2. - II, hiesiges Schlächterschmalz	49,7	49,5	— 0,2
3. Kunstspeisefett	76,1	75,2	— 0,9
4. Talg I	40,2	39,7	— 0,5
5. - II, australischer	44,3	44,0	— 0,3
6. - III, -	44,7	44,1	— 0,6
7. Gänseschmalz I, rein	69,8	69,0	— 0,8
8. - II -	77,7	77,9	+ 0,2
9. - III, mit Schweineschmalz	72,9	72,2	— 0,7
10. Sesamöl	103,9	103,1	— 0,8
11. Baumwollsaamenöl	101,1	100,8	— 0,3
12. Leinöl	178,9	177,0	— 1,9

Hiernach liegen die Differenzen zwischen den mit Chloroform und Benzol erhaltenen Jodzahlen, abgesehen von der Zahl für Leinöl, innerhalb einer Einheit, und zwar ist die Jodzahl bei Gegenwart von Benzol bis auf einen Fall etwas niedriger gefunden worden als mit Chloroform. Da die Abweichungen nicht grösser sind als bei Doppelbestimmungen mit einem Lösungsmittel, so wird man aus diesen Versuchen schliessen können, dass die Gegenwart von Benzol die Jodaddition nicht stört.

Für die Bestimmung der Jodzahl des flüssigen Antheils der Fettsäuren nimmt man eine ungefähr 1 g flüssige Fettsäuren enthaltende Fettmenge, also bei Schmalz etwa 2 g, bei Oelen etwa 1,2—1,5 g in Arbeit. Man stellt in der üblichen Weise die Bleisalze der Fettsäuren her, löst dieselben in 100 ccm Benzol in gelinder Wärme, lässt 10—15 Minuten zur Einleitung einer grobkrySTALLINISCHEN Fällung stehen, kühlt sodann 2 Stunden auf 8—12° C. ab und filtrirt ohne Nachwaschen entweder in der von mir für die quantitative Trennung vorgeschlagenen Weise oder durch ein Papierfilter die Lösung der Bleisalze in einen Scheidetrichter ab. Trübes Durchlaufen des Filtrates wie bei Aetherlösungen kommt nicht vor. Durch Schütteln des Filtrates mit ca. 100 ccm 10%-iger Salzsäure bis zur annähernden Klärung der Benzolschicht werden die flüssigen Säuren in Freiheit gesetzt. Man wäscht zweimal mit je 100 ccm Wasser und filtrirt die Benzollösung durch ein Papierfilter oder Watte, ohne nachzuwaschen.

Dem Filtrat entnimmt man dreimal je 25 ccm ohne wesentlichen zeitlichen Unterschied. Zwei dieser Portionen lässt man in die für die Bestimmung der Jodzahl dienenden Gefässe fliessen, die dritte in ein Kölbchen von bekanntem Gewicht.

Die beiden in den Jodirungskolben befindlichen Portionen der Benzollösung werden mit 25 bis 30 ccm Jodlösung vermisch und wie üblich weiter behandelt.

Die dritte Portion wird inzwischen im Wasserstoffstrom behufs Feststellung des Gewichtes der zur Bestimmung der Jodzahl verwendeten Fettsäuren abdestillirt. Nimmt man nach dem Uebergehen des Benzols den Kühler und

Destillationsrohr verbindenden Kork aus dem Kühler, so ist, wenn man das im kochenden Wasserbade liegende Kölbchen häufiger dreht, in 10 Minuten alles Benzol ausgetrieben. Durch eine zweite ähnliche Behandlung nach der ersten Wägung überzeugt man sich von dem Eintritt der Gewichtskonstanz. Die auf diese Weise erhaltene Substanz eignet sich ebenfalls noch zur Bestimmung der Jodzahl.

Im Folgenden theile ich die Resultate einiger Versuche mit, welche ich zum Vergleich der Trennungsmethoden durch Aether und durch Benzol angestellt habe. Zwei Versuche, bei denen lediglich Benzol zur Verwendung kam, sind angeführt, um zu zeigen, dass das Abdestilliren des Benzols im Wasserstoffstrom ohne Einfluss auf das Absorptionsvermögen der flüssigen Säuren ist. Bei gleichzeitiger Verwendung von Benzol und Aether zur Trennung der Bleisalze wurden bei Versuch V die Benzol- und Aetherlösungen möglichst gleichmässig behandelt, insbesondere in Bezug auf die Dauer des Stehens, die Verwendung von Wasserstoff etc., bei Versuch II und IV entsprechend den untenstehenden Angaben.

No.	Art des Fettes	Jodzahlen für den flüssigen Antheil der Fettsäuren. Die Trennung ist bewirkt durch:					Bemerkungen
		Aether		Benzol			
		1	2	1	2	Nach dem Abdestilliren des Benzols 3	
I	Schmalz, selbst ausgelassen	—	—	86,5	86,5	86,5	Lösung der Bleisalze stand über Nacht ohne Wasserstoff.
II	- - -	90,7	—	—	—	93,0	Trennung durch Aether heiss ausgeführt. Ohne Wasserstoff.
III	- amerikanisch	—	—	96,2	96,2	96,3	Die Ueberführung in die Bleisalze geschah durch Kochen der Lösung der Fettsäuren in Benzol mit Bleihydroxyd.
IV	Speisefett, aus Talg und Cottonöl	123,4	124,1	124,5	124,5	125,3	Mit Aether: Ueber Nacht unter Wasserstoff.
	Mittel:	123,75					Mit Benzol: 3 Stunden an der Luft nach der Fällung.
V	Fettsäuregemisch	133,1	132,4	132,7	132,7	131,6	Die Bleisalze standen über Nacht unter Wasserstoff.
	Mittel:	132,75					

Nach den obigen Resultaten scheinen mir die beiden Trennungsmethoden, soweit sonst die Oxydationsmöglichkeit die gleiche ist, dieselben Jodzahlen zu liefern, vermuthlich wird man jedoch bei der Trennung mit Benzol etwas höhere Werthe erhalten, wenn die Behandlung in der oben angegebenen Weise erfolgt.

Nach dem obigen Verfahren ist es möglich, die Bestimmung der Jodzahl des flüssigen Anthells der Fettsäuren eines Fettes in einem Tage bequem auszuführen, wenn man auf die Jodirung der flüssigen Säuren ein dreistündiges Stehen rechnet. Diese Zeit reicht nach meinen Erfahrungen dafür aus.

Die amtliche Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten enthält keine Bestimmungen über die Feststellung der Jodzahl des flüssigen Anthells der Fettsäuren. Vermuthlich ist die Aufnahme einer derartigen Vorschrift unterblieben, weil die Methode von Muter und de Koningh keine genügende Gewähr für ein gleichmässiges Arbeiten zu bieten schien, es wäre sonst schwer verständlich, warum man auf die Ausnutzung einer so werthvollen Untersuchungsmethode, wie die Bestimmung der Jodzahl des flüssigen Anthells der Fettsäuren es ist, Verzicht leisten sollte.

Das oben vorgeschlagene Verfahren gestattet ein genau gleichmässiges Arbeiten unter möglichster Einschränkung der Oxydation während der einzelnen Operationen, sodass gleichmässige Resultate zu erwarten sind und ich dasselbe den Fachgenossen zur Prüfung im Hinblick auf später zu treffende Vereinbarungen hiermit unterbreite.

Inzwischen bin ich mit Versuchen beschäftigt, eine weitere erst zum Theil hinsichtlich ihrer praktischen Verwendbarkeit sichergestellte, ebenfalls auf Vereinfachung abzielende Beobachtung weiter auszuarbeiten. Dieselbe besteht darin, dass die bei Zimmertemperatur gefällten Bleisalze auf Zusatz von Benzol beim Erwärmen der Flüssigkeiten und Umschwenken sich völlig in das Benzol überführen und auf diese Weise trennen lassen. Da das Uebergehen von Alkohol — herrührend von der Verseifungslauge — in die für die Jodirung bestimmte Benzollösung vermieden werden muss, so wird vielleicht die Verseifung mit Glycerinnatron etc. in diesem Falle zum Ziele führen.

Beiträge zur Analyse der Fette.

III. Ueber den Nachweis von Baumwollsamööl im Schweinefett.

Von

A. Bömer in Münster i. W.

Der Nachweis von Baumwollsamööl im Schweinefett ist in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher Arbeiten der Nahrungsmittelchemiker gewesen, aber immer noch gehen die Ansichten darüber, welches die zuverlässigste Methode für diesen Nachweis ist, zum Theil weit auseinander.

Wenn wir die Ansichten über die Zuverlässigkeit der verschiedenen Methoden näher betrachten, so können wir verschiedene Gruppen unterscheiden. Die Einen legen das Hauptgewicht auf die sog. Farbenreaktionen und sprechen vorwiegend nur diesen eine beweisende Kraft zu. Von den Farbenreaktionen hat die Bechi'sche Probe die meiste Anwendung gefunden. Sie ist aber für die Beurtheilung wie alle derartigen Farbenreaktionen nur mit