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

Heft 3.

1. August 1908.

16. Band.

Zur Kenntnis des Baumwollsamens und des daraus gewonnenen Öles.

Von

H. Wagner und J. Clement.

Mitteilung aus dem Staatlichen chemischen Untersuchungsamte
zu Duisburg-Ruhrort.

Die zur Familie der Malvaceen gehörigen *Gossypium*-Arten tragen als Früchte walnuß- bis apfelgroße Kapseln, die bei der Reife in drei bis fünf Klappen aufspringen und die mit mehr oder weniger langen Haaren, der Baumwolle, bedeckten Samen enthalten. Die Baumwollstaude gedeiht in allen Erdteilen zwischen dem 41. Grade nördlicher und dem 36. Grade südlicher Breite; in Europa wird sie vereinzelt bis zum 46. Grade nördlicher Breite angebaut; sie benötigt eine mittlere Jahrestemperatur von 17,5 bis 25° C.

Die wichtigsten Baumwollkultur treibenden Länder sind:

1 In Amerika: a) Die Südstaaten von Nordamerika: Georgia, Florida, Nord- und Südkarolina, Mississippi, Virginia, Texas etc., sowie Mexiko. — b) Die südamerikanischen Staaten: Brasilien, Uruguay, Paraguay, Peru.

2. In Afrika: Ägypten und Algerien.

3. In Asien: Indien.

Von geringerer Bedeutung ist der Anbau im Kaplande, in Natal, Persien, China, Japan, in der Levante, in der Krim, in Astrachan, Turkestan, Australien und einigen anderen Ländern.

Man unterscheidet in den Anbauländern eine ganze Reihe von Kulturvarietäten der Baumwollstaude, die sich aber botanisch alle auf 5 bzw. 3 Hauptarten zurückführen lassen: 1. *Gossypium herbaceum*, ein krautartiges Gewächs, das hauptsächlich in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika und Ägypten angebaut wird, 2. *Gossypium barbadense*, eine auf Barbados und den Bahama-Inseln beheimatete strauchartige Pflanze und 3. *Gossypium arboreum*, baumartig, deren Stamm bis zu 6 Meter hoch wird, im tropischen Afrika und Südasien wachsend.

Die Benennung der Baumwollsamens des Handels geschieht durchweg entweder nach den Herkunftsländern oder nach den Ausfuhrhäfen. Man unterscheidet einerseits nord- und südamerikanische, afrikanische, indische etc. Saat, andererseits New-Orleans-, Galveston-, Savanna-, Pernambuco-, Payta-, Maranhao-, Bombay-, Calcutta-, Alexandria-, Smyrna-, Mersyne- etc. Saat.

Die äußere Beschaffenheit der hauptsächlich für den Weltmarkt in Betracht kommenden Baumwollsamens aus Ägypten, Amerika und Indien ist sehr verschieden.

Nach J. Lewkowitsch¹⁾ besitzt die ägyptische Saat eine glatte Hülse, von der sich die anhaftende Wolle mittels geeigneter Maschinen leicht entfernen läßt, während der amerikanische und besonders der ostindische Samen von einem dichten Filz bedeckt ist, dessen Haare derart fest an den Samenschalen haften, daß sie mechanisch nicht entfernt werden können.

Über die Zusammensetzung der Baumwollsaamen gibt J. König²⁾ eine Zusammenstellung von Analysen aus den Jahren 1856 bis 1892, der wir nachstehende Mittelzahlen entnehmen:

	Wasser	Stickstoff-Substanz	Fett	Stickstofffreie Extraktstoffe	Rohfaser	Asche
Nicht entschälte Samen	9,29	19,09	19,95	23,41	23,75	4,51 %
Entschälte Samen	7,28	29,55	27,23	24,07	4,62	7,25 „

J. Lewkowitsch¹⁾ untersuchte Samen verschiedener Herkunft auf ihren Ölgehalt, sowie auf ihren Gehalt an Kernen und Hülsen mit folgendem Ergebnis:

Art der Saat		Kerne	Hülsen	Öl in		
				ganzer Saat	Kernen	Hülsen
Ägyptische Saat	1899	60,0 %	40,0 %	21,99 %	37,41 %	—
	1900	60,06 „	40,2 „	23,93 „	38,70 „	0,67 %
Mersyne-Saat		44,4 „	54,8 „	18,67 „	37,44 „	1,20 „
Bombay-Saat		51,0 „	49,0 „	20,56 „	39,28 „	1,08 „
Amerikanische Saat	. .	—	—	23,46 „	—	—

E. W. Thompson³⁾ fand für amerikanische und indische Saat:

	Gewicht der Samen	Samenfleisch	Schalen	Öl
Amerikanische Saat	11,9 g	55,0 %	45,0 %	21,4 %
Indische Saat	4,5 „	44,4 „	55,6 „	16,0 „

Nach J. Sk . . . y⁴⁾ stehen russische und amerikanische Samen im Gehalt an Fett und Hülsen einander sehr nahe; ihre mittlere Zusammensetzung ist folgende: Schale 45 0/0, Fett 20 0/0, sonstige Bestandteile 35 0/0.

D. Tschernewsky⁵⁾ findet bei der Untersuchung der in Mittelasien kultivierten Baumwollsaamen verschiedener Herkunft an: a) in amerikanischen Samen aus Andischan 23,46 0/0, b) in Samen aus Upland 21,19 0/0, c) in ägyptischen Samen 23,35 0/0, d) in Samen aus Buchara 17,15 0/0 und 17,75 0/0 Öl.

Hiernach scheint durch Verpflanzen der Baumwollsaat auf fremden Boden — wenigstens für Mittelasien — der Ölgehalt nicht wesentlich beeinflusst zu werden. Im Gegensatz hierzu teilt J. Lewkowitsch¹⁾ mit, daß amerikanische und ägyptische Saat durch Verpflanzen nach Bokkara Saat mit einem Gehalt von nur 17,5 0/0 Öl lieferten.

Unsere Untersuchungen über die Zusammensetzung der Baumwollsaamen erstreckten

¹⁾ J. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse. 1905, 2, 96.

²⁾ J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 1903, 1, 615 bis 616.

³⁾ Seifenfabrikant 1907, 27, 1147; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 21, 1014—1015.

⁴⁾ Westn. schirow. weschtsch 1901, 2, 252; Chem.-Ztg. 1902, 26, Rep. 26.

⁵⁾ Journ. rusk. phys.-chim. obscht. 34, 503—504; diese Zeitschrift 1905, 10, 561

sich auf 8 Muster, die uns unter nachstehender Bezeichnung mit der beschriebenen äußeren Beschaffenheit übermittelt wurden:

1. Nordamerikanische Saat. Hülse tiefschwarz, die langfaserige Wolle bedeckt den Samen nur lose und läßt sich leicht mit der Hand ablösen.

2. Nordamerikanische Saat. Der Samen ist mit einem dichten, grauweißen Filz bedeckt, der fest an der braunen Samenschale haftet.

3. Maranhão-Saat. Hülse braunschwarz, die anhaftende Wolle läßt sich leicht ablösen.

4. Pernambuco-Saat. Samenschale teilweise tiefschwarz ohne Wolle, teilweise braun mit graugrünem bzw. grauweißem Filz überzogen.

5. Afrikanische Saat. Hülse braun, fast ohne Wolle.

6. Ägyptische Saat. Hülse dunkelbraun, mit wenigen, leicht ablösbaren Haaren bedeckt.

7. Indische Saat. Samen sehr klein, mit brauner Samenschale und dichtem, grauem Filzüberzug.

8. Saat aus Turkestan, von Amerika dorthin verpflanzt. Hülse dunkelbraun, mit fest anhaftendem, graugrünem bzw. grauweißem Filze.

Die Samen No. 1, 3, 5, 6 wurden vor der Untersuchung möglichst vollständig von der anhaftenden Wolle befreit, während die übrigen, mit dichtem Filzüberzuge versehenen Samen ohne weitere Behandlung zur Analyse benutzt wurden. Die Analyseergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

No.	Bezeichnung der Saat	Mittleres Gewicht von 100 Samen g	Kerne %	Hülsen %	Wasser %	Stickstoff-Substanz %	Fett		Stickstoff-freie Extraktstoffe %	Rohfaser %	Asche %
							Äther-extrakt %	Petrol-äther-extrakt %			
1	Nordamerikanische (lange Wollhaare)	10,6	61,0	39,0	11,70	19,30	22,94	22,41	21,21	21,44	3,94
2	Nordamerikanische (kurzer, dichter Filz)	12,3	55,3	44,7	11,58	16,80	21,48	20,93	23,59	23,08	4,02
3	Maranhão . . .	13,2	59,1	40,9	9,15	21,86	21,26	20,60	23,52	21,07	3,80
4	Pernambuco . .	12,0	58,4	41,6	9,58	22,15	20,91	20,33	21,98	22,46	3,50
5	Afrikanische . .	12,3	62,9	37,1	11,54	18,87	22,46	21,83	23,52	19,90	4,34
6	Ägyptische . . .	12,5	63,0	37,0	12,36	19,23	23,16	22,63	22,14	19,60	4,04
7	Indische	5,6	50,4	49,6	12,31	19,18	17,31	16,90	28,23	20,10	3,28
8	Turkestanische .	10,6	57,8	42,2	10,70	20,10	22,36	21,28	23,22	21,19	3,51
	Mittel	11,14	58,49	41,51	11,11	19,69	21,44	20,86	23,43	21,10	3,80

Wird bei der Bestimmung des Öles in den Baumwollsamen Äther als Extraktionsmittel verwendet, so wird neben Fett auch ein Teil der schleimigen Bestandteile, die meist in Form von Albumin vorhanden sind, gelöst. Deshalb wurde neben dem Ätherextrakt auch der Petrolätherauszug bestimmt und dieser zur Berechnung der stickstofffreien Extraktstoffe herangezogen. Die Rohfaser wurde nach dem Verfahren von J. König¹⁾ bestimmt.

¹⁾ J. König, Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. 3. Auflage, 1906, 249.

Aus den Baumwollsaamen wird technisch das rohe Baumwollsaamenöl durch Auspressen gewonnen; chemische Verfahren, z. B. Extraktion durch Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff oder Petroläther werden heute in der Technik nur wenig angewendet. Die Saamen, denen die Wollhaare nicht fest anhaften, werden durch Egreniermaschinen entfasert, darauf zerquetscht und die zerkleinerte Masse mittels starker Pressen ausgepresst. Die mit dicht anhaftendem Filze bedeckten Saamen werden vor der Zerkleinerung durch geeignete Maschinen enthülst, wobei gleichzeitig die Schalen von den Kernen getrennt werden.

Um für unsere Untersuchungen über das Baumwollsaamenöl ein möglichst einwandfreies Material zu erhalten, verschafften wir uns eine Reihe technischer Rohöle; aus den oben erwähnten Saamen No. 1, 2, 5, 6, 7, 8 stellten wir uns die Rohöle selbst dar, und zwar aus den Saamen No. 1, 5, 6, 7 durch Auspressen, aus den Saamen No. 2 und 8, von denen uns nur eine beschränkte Menge zur Verfügung stand, durch Extraktion mit Äther. Die Saamen wurden auf einer Handmühle zermahlen und die zerkleinerten Kerne durch Sieben von den Schalentheilen möglichst befreit. Das Auspressen des Öles erfolgte mittels einer Differentialhebelpresse, die einen Druck von 150 Kilogramm pro Quadratcentimeter, im ganzen einen Druck von etwa 25000 Kilogramm auszuüben vermochte. Da das Öl bei Zimmertemperatur sehr schlecht aus der Presse läuft, wurden die Teile der Presse sowie das Preßgut auf 50—70° C. erwärmt. Die Farbe der Rohöle, sowohl der technischen, wie der von uns selbst dargestellten, war mehr oder weniger dunkelbraunrot. Die Kerne der Baumwollsaamen enthalten in ihrem Inneren einen tiefbraunen Farbstoff, der mit dem Öl aus den zerquetschten Zellen herausgelöst wird und so das Öl stark färbt. In diesem Zustande ist das Öl nicht verwendbar, da es außer dem Farbstoff noch eine Reihe sonstiger Verunreinigungen, wie freie Fettsäuren, Oxyfettsäuren, Schleimssubstanzen etc. enthält. Es muß daher gereinigt werden. Dieses geschieht in der Weise, daß eine zur Neutralisation der Fettsäuren genügende oder diese etwas übersteigende Menge Alkalilauge zugesetzt wird, welche den Farbstoff und die Verunreinigungen mit der sich abscheidenden Seife ausfällt, worauf das überstehende, hellgelbe Öl abgezogen und durch Waschen weiter gereinigt werden kann. Wir hielten uns bei diesem Reinigungsprozeß an das von H. Krümmel¹⁾ beschriebene Verfahren über das Raffinieren von Cottonöl und das in der Chemiker-Zeitung (1902, 26, 237—238) beschriebene Verfahren, das wir unseren Laboratoriumszwecken entsprechend abänderten.

Das Rohöl wurde bei etwa 20° mit einer abgemessenen Menge 10/o-iger wässriger Natronlauge — die nötige Menge Alkali wurde durch vorheriges Titrieren von 5 g in neutralem Äther-Alkohol gelöstem Rohöl mit $\frac{1}{2}$ N.-Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator festgestellt und außer der berechneten Menge noch ein kleiner Überschuß an Lauge zugegeben — in Erlemeyer-Kolben 20—30 Minuten lang kräftig geschüttelt. Hierbei zeigt sich die eigentümliche Erscheinung, daß beim Zusetzen der Lauge die Oberfläche des Rohöles sich erst blau, dann violett färbt, bis allmählich der Ton in ein tiefes Dunkelbraunschwarz übergeht; der Farbstoff ballt sich zusammen und scheidet sich mit der gebildeten Seife aus. Alsdann wurde auf 50—60° erwärmt, wiederum längere Zeit kräftig durchgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Das Öl hatte sich dann klar abgeschieden und ließ sich leicht von

¹⁾ Chem.-Ztg. 1904, 28, 123—124.

dem am Boden und den Glaswänden haftenden Satz — in der Technik „Mucilage“ oder „Soapstock“ genannt — durch Filtrieren trennen. Sollte das Öl nicht die gewünschte helle Farbe besitzen, so kann das Verfahren nochmals mit wenig Alkali wiederholt werden. Das vom Farbstoffseifensatz getrennte Öl wurde im Schütteltrichter zuerst mit kaltem, dann mit warmem Wasser von etwa 70—80° mehrmals ausgewaschen, bis alles Alkali entfernt war, worauf das Öl in einer Porzellanschale zunächst auf dem Wasserbade, dann im Trockenschränke unter Umrühren getrocknet und durch ein trockenes Filter filtriert wurde.

Die Konstanten der Rohöle und der gereinigten Öle sind in den Tabellen auf S. 150 und 151 zusammengestellt.

Im Anschlusse hieran seien zum Vergleich mit den aus absolut einwandfreiem Material gewonnen Reinölen auch die Analysen einiger von uns untersuchten Handelsöle, sowie die bisher beobachteten Werte, die wir J. König¹⁾, J. Lewkowitsch²⁾, Benedikt-Ulzer³⁾ und Einzelarbeiten entnehmen, mitgeteilt.

Zu den Untersuchungsverfahren seien einige Erläuterungen gegeben: Die Bestimmung des Schmelzpunktes der Fettsäuren erfolgte in dem Apparate von Thoms. Die Schmelzpunktröhrchen waren etwa 6 cm lang, die lichte Weite betrug 1,5 bis 2 mm, die Wandstärke $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ mm; sie wurden bis zur Hälfte mit den Fettsäuren angefüllt und 24 Stunden lang an einem kühlen Orte aufbewahrt. Als Schmelzpunkt wurde die Temperatur angenommen, bei der das Fettsäulchen vollkommen klar wurde. Der Erstarrungspunkt der Fettsäuren ist identisch mit dem Titerstest nach Dalican⁴⁾. Bei der Bestimmung der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren benutzten wir eine Kombinierung der von Tortelli und Ruggeri⁵⁾ und von W. Fahrion⁶⁾ vorgeschlagenen Verfahren. Wir arbeiteten folgendermaßen: 5 g Öl wurden mit 2 g Kalihydrat und 25 ccm Alkohol verseift, die Seifenlösung mit 50 ccm Wasser verdünnt und unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator mit Essigsäure genau neutralisiert. Diese Lösung wurde in schwachem Strahle unter fortwährendem Umrühren in siedende Bleiacetatlösung (50 ccm 10%ige Bleiacetatlösung und 200 ccm Wasser) gegossen. Die beim Erkalten an den Glaswänden sich festsetzenden Bleiseifen wurden mehrmals mit heißem und dann mit kaltem Wasser gewaschen, darauf durch Betupfen mit Filtrierpapier möglichst vollständig vom Wasser befreit und mit etwa 150 ccm Äther in ein Erlenmeyer-Kölbchen gebracht, sodaß dieses bis zum Halse gefüllt war. Nach ungefähr 3-stündigem Stehen bei starker Abkühlung wurde die ätherische Lösung durch ein trockenes Faltenfilter in einen Scheidetrichter filtriert und zur Zersetzung der Bleiseifen mit 25 ccm 10%iger Salzsäure geschüttelt. Nachdem sich die Schichten getrennt hatten, wurde die Bleichloridlösung abgelassen und die ätherische Lösung der Fettsäuren dreimal mit je 25 ccm kohlensäurehaltigem Wasser — erhalten durch Einleiten von Kohlensäure in das Waschwasser sowie durch Verdrängung der über-

¹⁾ J. König, Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. 3. Auflage, 1906, 542—543.

²⁾ J. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Fette, Öle und Wachse. 1905, 2, 96—110.

³⁾ Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. 4. Auflage, 1903, 628—640.

⁴⁾ Vergl. J. Lewkowitsch a. a. O. 1, 194—195.

⁵⁾ Vergl. J. Lewkowitsch a. a. O. 1, 384—385.

⁶⁾ Chem.-Ztg. 1906, 30, 267—268; diese Zeitschrift 1907, 14, 536—538.

stehenden Luft im Schütteltrichter durch Kohlensäure — gewaschen. Hierauf wurden 25 ccm 5 % iger wässriger Natronlauge zugegeben und einige Zeit kräftig durchgeschüttelt, wobei sich eine Emulsion von Seife und Äther bildet; nach Zusatz von 10 ccm Alkohol und nochmaligem Durchschütteln erfolgte schnelle Trennung der Schichten. Die wässerig-alkoholische Lösung, in welche die Seifen übergegangen sind, wurde in einen zweiten Scheidetrichter abgelassen, mit 25 ccm 10 % iger Salzsäure angesäuert und mit 50—70 ccm niedrig siedendem Petroläther ausgeschüttelt. Die Petrolätherlösung wurde darauf dreimal mit je 25 ccm kohlensäurehaltigem Wasser ausgewaschen, durch ein trockenes Faltenfilter in einen Erlenmeyer-Kolben filtriert, und der Petroläther im Kohlensäurestrom auf dem Wasserbade abdestilliert, wobei der Kolben zum Schluß einige Zeit in das siedende Wasser eingetaucht wurde. Wir haben nach diesem Verfahren bei allen Parallelversuchen — jede Bestimmung wurde mindestens zweimal ausgeführt — immer sehr gut übereinstimmende Ergebnisse erhalten. Die Ermittlung der übrigen Werte erfolgte nach den allgemein üblichen Verfahren.

Wie aus den Zusammenstellungen ersichtlich ist, liegen die gefundenen Werte nicht sämtlich innerhalb der in der Literatur angegebenen Grenzen. Bei den von uns selbst gereinigten Ölen zeigen die Refraktometerzahlen der Öle, besonders bei 25° fast durchweg niedrigere Werte, als sie bisher beobachtet wurden. Wahrscheinlich ist dies darauf zurückzuführen, daß unsere Bestimmungen an vollkommen frischen bzw. frisch gereinigten Ölen ausgeführt wurden. Die niedrigen Jodzahlen der Fettsäuren (106,2) und der flüssigen Fettsäuren (134,4) des aus indischer Saat hergestellten Öles finden ihre Erklärung in der an sich niedrigen Jodzahl (101,4) dieses Öles.

I. Rohöle und selbst gereinigte Öle.

A. Rohöle.

a) Selbst dargestellte Rohöle.

No.	Herkunft der Saat bzw. des Öles	Spezifisches Gewicht bei 15°	Refraktometerzahl			Jodzahl
			bei 25°	bei 40°	Schweine- fett- Skala	
1	Nordamerikanische (glatt)	0,9258	70,1	62,0	+10,2	112,6
2	„ (wollig) ¹⁾	0,9305	73,5	64,6	+14,2	112,6
3	Afrikanische	0,9243	68,6	60,2	+ 9,5	109,9
4	Ägyptische	0,9249	68,3	60,2	+ 9,4	109,3
5	Indische	0,9251	67,6	58,8	+ 8,3	101,5
6	Turkestanische ¹⁾	0,9316	72,6	64,0	+13,7	110,4

b) Technische Rohöle.

7	Pernambuco-Öl	0,9243	67,4	58,3	+ 7,6	105,8
8	Payta + Savanilla-Öl (1:2)	0,9309	73,4	65,5	+13,4	108,9
9	Payta + Peru-Öl (1:1)	0,9310	73,0	64,0	+13,1	109,5
10	Bombay-Öl	0,9248	67,2	59,0	+ 9,2	105,1
11	Smyrna-Öl	0,9229	67,0	58,8	+ 8,2	109,7

¹⁾ Die Öle dieser Saaten wurden durch Extraktion mit Äther gewonnen.

B. Gereinigte Öle.

a) Öle,

1. aus selbst dargestellten Rohölen

No.	Herkunft der Saat bezw. des Öles	Spezif. Gewicht bei 15°	Refraktometerzahl			Polarisation im 100 mm- Rohr	Heh- ner- sche Zahl	Versei- fungs- zahl	Jodzahl	Säure- grade
			bei 25°	bei 40°	Schwei- nefett- Skala					
1	Nordamerikanische (glatt)	0,9225	67,5	59,0	+8,3	-0,12°	95,9	194,7	112,0	0,30
2	" (wollig)	0,9229	67,7	59,3	+8,4	±0	95,8	194,3	111,3	0,35
3	Afrikanische	0,9219	66,9	58,7	+7,6	±0	95,7	195,1	110,1	0,35
4	Ägyptische	0,9223	66,6	58,5	+7,8	-0,08°	95,7	195,2	108,9	0,20
5	Indische	0,9224	66,4	58,5	+7,0	±0	95,6	195,1	101,4	0,80
6	Turkestanische	0,9222	66,8	58,4	+7,8	—	95,9	195,4	110,6	0,60

2. aus technischen Rohölen.

7	Pernambuco-Öl	0,9228	67,1	8,2	+7,2	—	95,8	194,6	106,4	0,20
8	Payta- + Savanilla-Öl . (1:2)	0,9223	66,3	58,1	+7,3	—	95,6	194,7	106,6	0,40
9	Payta- + Peru-Öl (1:1) .	0,9229	66,7	58,2	+7,3	—	95,7	195,0	106,9	0,65
10	Bombay-Öl	0,9224	67,1	58,5	+8,0	—	95,6	193,6	105,4	0,20
11	Smyrna-Öl	0,9220	67,0	58,5	+8,0	—	95,7	194,2	109,6	0,25
	Mittel	0,9224	66,9	58,5	+7,7	—	95,7	194,7	108,1	0,37

b) Fettsäuren,

1. der Öle aus selbst dargestellten Rohölen.

No.	Herkunft der Saat bezw. des Öles	Schmelz- punkt ° C	Erstar- rungs- punkt ° C	Refrakto- meterzahl bei 40°	Neutrali- sations- zahl	Jodzahl	Flüssige Fettsäuren	
							Refrakto- meterzahl bei 40°	Jodzahl
1	Nordamerikanische (glatt) .	38,9°	33,1°	44,5	203,0	115,4	51,2	146,7
2	" (wollig)	39,5°	33,2°	46,2	203,4	114,9	51,6	150,1
3	Afrikanische	39,7°	34,7°	44,4	203,0	115,7	51,2	149,1
4	Ägyptische	39,3°	33,8°	44,1	206,3	113,1	50,0	144,5
5	Indische	39,4°	33,6°	44,5	202,9	106,2	49,4	134,4
6	Turkestanische	38,7°	32,9°	44,5	203,7	115,8	49,7	150,4

2. der Öle aus technischen Rohölen.

7	Pernambuco-Öl	40,3°	35,1°	44,5	205,0	110,7	50,1	147,1
8	Payta- + Savanilla-Öl (1:2)	39,9°	34,0°	44,5	203,4	110,7	50,5	146,8
9	Payta- + Peru-Öl (1:1) .	39,9°	34,6°	44,6	203,2	110,8	49,5	146,8
10	Bombay-Öl	38,3°	33,3°	45,5	203,0	110,5	50,1	144,4
11	Smyrna-Öl	38,1°	32,8°	45,0	204,0	114,0	50,7	147,2
	Mittel	39,3°	33,7°	44,8	203,7	112,5	50,4	146,1

II. Öle des Handels.

a) Öle.

No.	Herkunft	Spezif. Gewicht bei 15°	Refraktometerzahl			Polarisation im 100 mm- Rohr	Heh- ner- sche Zahl	Versei- fungs- zahl	Jodzahl	Säure- grade
			bei 25°	bei 40°	Schwei- nefett- Skala					
1	Amerikanisch	0,9219	66,3	58,0	+7,3	-0,050	95,8	196,1	103,9	0,4
2	"	0,9231	67,5	58,2	+7,6	-0,100	95,9	196,1	107,6	0,3
3	Deutsch	0,9225	67,2	58,6	+7,5	± 0	95,7	195,8	107,7	0,6
4	"	0,9230	68,1	59,3	+8,6	± 0	95,6	195,3	112,3	0,4
5	Unbekannt	0,9221	68,8	58,1	+9,4	-0,050	96,1	196,2	104,3	0,4
Mittel		0,9225	67,6	58,4	+8,1	—	95,8	195,9	107,1	0,42
In der Literatur angegebene Werte		Niedrigst	0,9200	67,6	58,4	—	93,97	191,0	100,9	0,2
		Höchst	0,9300	69,4	61,0	—	96,17	200,5	120 ¹⁾	1,8

b) Fettsäuren.

No.	Herkunft	Schmelz- punkt ° C	Erstar- rungs- punkt ° C	Neutrali- sations- zahl	Jodzahl	Flüssige Fettsäuren		
						Refrakto- meterzahl bei 40°	Refrakto- meterzahl bei 40°	Jodzahl
1	Amerikanisch	42,7	37,8	203,0	108,8	44,1	50,8	147,5
2	"	40,8	35,5	202,8	112,2	44,6	50,6	147,0
3	Deutsch	40,0	34,3	202,9	112,3	44,9	51,5	144,0
4	"	39,0	33,0	202,7	116,8	45,6	51,4	147,2
5	Unbekannt	41,1	35,6	203,8	108,7	44,6	49,0	146,7
Mittel		40,7	35,2	203,0	111,8	44,8	50,7	146,5
In der Literatur angegebene Werte		Niedrigst	34,0	30,5	201,6	—	51,4	136,0
		Höchst	43,0	40,0	208,0	—	53,7 ²⁾	152,0

Die bei der Gewinnung des Baumwollsaamenöles hinterbliebenen Preßrückstände enthalten immer noch eine beträchtliche Menge Öl. Um zu erfahren, ob das in den Rückständen verbliebene Fett vielleicht hinsichtlich seiner Konstanten von den ausgepreßten Ölen verschieden ist, extrahierten wir einige der Rückstände mit Äther, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. Die gewonnenen Öle wurden nach dem oben beschriebenen Verfahren gereinigt. Die Untersuchungsergebnisse waren folgende:

¹⁾ Weems und Grettenberg (Proceedings of the Iowa Academy of Sciences 1901; diese Zeitschrift 1902, 5, 465) finden in Baumwollsaamenölen des Handels Jodzahlen, die bis zu 82 heruntergehen.

²⁾ Von einem Analytiker.

Öle aus Preßrückständen.

Bezeichnung der Saat	Extraktionsmittel	Refraktometerzahl			Verseifungszahl	Jodzahl
		bei 25°	bei 40°	Schweinefett-Skala		
Nordamerikanische Saat (glatt)	Äther	69,6	60,4	+9,4	195,1	112,6
Afrikanische Saat	Äther	66,7	58,4	+7,5	193,4	108,1
	Petroläther	66,9	58,6	+7,6	193,7	107,4
Ägyptische Saat	Äther	67,0	57,8	+7,7	193,3	109,6
	Petroläther	66,6	57,8	+7,6	193,5	108,3
	Tetrachlorkohlenstoff	67,6	59,5	+8,6	197,2	109,7
Indische Saat	Äther	66,4	57,9	+7,0	193,2	100,9
	Petroläther	66,5	58,0	+7,3	193,3	100,9
	Tetrachlorkohlenstoff	66,4	58,0	+7,2	194,5	100,9

Diese wenigen ermittelten Werte zeigen im großen und ganzen dieselben Zahlen wie bei den ausgepreßten Ölen, nur sind einige Werte etwas niedriger. Wir nahmen von einer weiteren Untersuchung dieser Öle Abstand.

Das Baumwollsaamenöl, das in der Technik in außerordentlich großen Mengen gewonnen wird, findet wegen seines billigen Preises ausgedehnte Verwendung in der Lebensmittelindustrie, hauptsächlich bei der Herstellung von Margarine und Kunstspeisefetten. Auch als wohlfeiles Speiseöl kommt es in den letzten Jahren immer mehr zur Geltung. Vielfach wird es aber auch zur Verfälschung von besseren Speiseölen sowie von Schweineschmalz und anderen Speisefetten benutzt.

Die Halphen'sche Reaktion auf Baumwollsaamenöl.

Für den Nachweis des Baumwollsaamenöles sind zahlreiche Methoden — in erster Linie Farbenreaktionen — vorgeschlagen worden, von denen die Halphen'sche Reaktion wohl als die zuverlässigste gelten kann. Nach der amtlichen Vorschrift wird sie wie folgt ausgeführt:

5 ccm Fett werden mit der gleichen Raummenge Amylalkohol und 5 ccm einer 1%-igen Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff in einem weiten, mit Korkverschluß und weitem Steigrohre versehenen Reagensglase etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Tritt eine Färbung nicht ein, so setzt man nochmals 5 ccm der Schwefellösung zu und erhitzt von neuem $\frac{1}{4}$ Stunde lang.

Die Ausführung des Verfahrens bietet keine Schwierigkeiten, sie bringt jedoch manche Unannehmlichkeiten mit sich. Die Belästigung durch den aus dem Steigrohre herausdestillierenden Schwefelkohlenstoff und Amylalkohol ist nicht gering zu veranschlagen. Hustenreiz und Atembeschwerden treten auf und machen das Arbeiten, vor allem dort, wo tagtäglich derartige Prüfungen vorgenommen werden müssen und keine geeigneten Abzugsvorrichtungen vorhanden sind, zu einem äußerst unangenehmen. Der Ersatz des Steigrohres durch gut arbeitende Rückflußkühler ist zu verwerfen¹⁾.

¹⁾ Vergl. Kühn und Bengen in dieser Zeitschrift 1906, 12, 145—153.

Durch den zurücktropfenden Schwefelkohlenstoff wird das Reaktionsgemisch fortwährend wieder abgekühlt und die nach Halphen notwendige Höhe der Reaktionstemperatur von 100—105° nicht erreicht. So gaben Fettgemische, die bis zu 4% Baumwollsaamenöl enthielten, beim Arbeiten mit Rückflußkühlern während 30 Minuten überhaupt keine Reaktion. Kühler mit besonderer Auffangvorrichtung für den abdestillierenden Schwefelkohlenstoff, wie Farnsteiner¹⁾ sie anwendet, dienen nicht gerade zur Vereinfachung des ganzen Apparates.

Eine wesentliche Änderung nahm Steinmann²⁾ vor, der das Steigrohr fortließ und die Reaktion in zugeschmolzenen Glasröhren ausführte. Die Färbung soll bei dieser Arbeitsweise ebenso rasch und ebenso scharf erfolgen, wie nach der ursprünglichen Halphen'schen Vorschrift. Nach Utz³⁾ soll die nach Steinmann ausgeführte Reaktion aber viel später eintreten und auch keine so starke Färbung geben, wie es nach der amtlichen Vorschrift der Fall ist. Zu gerade

Fig. 2.

entgegengesetzten Ergebnissen gelangte E. Rupp⁴⁾, der die Reaktion in fest verschlossenen Glasstöpselflaschen von etwa 50 ccm Inhalt vornahm. Die Versuche zeigten, daß bei Gemischen mit verhältnismäßig hohem Baumwollsaamenölgehalt zwischen Druckprobe und vergleichender Reagensrohrprobe keine besonderen Unterschiede hervortraten, daß aber bei größeren Verdünnungen die Druckproben sich rascher und stärker färbten, als die Reagensrohrproben. Die Ausführung der Halphen'schen

¹⁾ Vergl. Bericht über die Nahrungsmittelkontrolle in Hamburg 1903/1904, 32—33; diese Zeitschrift 1906, **11**, 297.

²⁾ Schweizer Wochenschr. Chem. u. Pharm. 1901, **39**, 560—562; diese Zeitschrift 1902, **5**, 1138.

³⁾ Österr. Chem.-Ztg. 1902, **5**, 361—363; diese Zeitschrift 1903, **6**, 621.

⁴⁾ Diese Zeitschrift 1907, **13**, 74—76.

Reaktion in Druckfläschchen findet sich ferner noch bei Sjollemma und Tulleken¹⁾. Durch die Rupp'schen Versuche angeregt, prüften auch wir das Prinzip der Steinmann'schen Abänderung der Halphen'schen Reaktion auf seine Brauchbarkeit. Unser Bestreben richtete sich zunächst auf die Herstellung geeigneter, möglichst handlicher Druckfläschchen mit sicher wirkendem Verschuß. Nach einigen Versuchen fanden wir eine brauchbare Form. Die Fläschchen²⁾ sind $11\frac{1}{2}$ cm lang und besitzen bei einer Wandstärke von 2—3 mm eine lichte Weite von 2 cm. Der Verschuß wird durch einen Porzellankopf mit Gummiplatte erzielt, welcher durch einen Bügel mit Schraube fest angedrückt werden kann. Die einzelnen Fläschchen können zu 10 Stück in ein Gestell gebracht werden, worin sie dann in die gewöhnlichen Hofmann'schen Wasserbäder eingesetzt und erhitzt werden können. Die Formen des Fläschchens, des Verschlusses und des zugehörigen Gestelles sind aus der Abbildung auf S. 154 zu ersehen.

Die Fläschchen sind äußerst widerstandsfähig, sie können unbedenklich in das siedende Wasserbad eingetaucht werden. Bei fast täglichem Gebrauche innerhalb 7—8 Monaten hatten wir bisher noch keinen Verlust zu verzeichnen.

Die nachstehenden Versuche wurden teils in den erwähnten Druckfläschchen, teils in dickwandigen Reagensgläsern mit Steigrohr ausgeführt. Bekanntlich ist der frühere oder spätere Eintritt und die Stärke der Reaktion von mancherlei Umständen abhängig. Wir erwähnen nur die verschiedene Herkunft und das Alter der Öle, die Form der Gläser, die Weite und Höhe der Steigrohre, Siedeverzug und die Art der Erhitzung. In Berücksichtigung dieser verschiedenen Umstände trafen wir, um möglichst einwandfreie Vergleichswerte zu erzielen, folgende Anordnungen:

1. Bei jeder Versuchsreihe wurde dasselbe Öl benutzt.
2. Druckfläschchen und Reagensrohre hatten dieselbe lichte Weite von 2 cm.
3. Die Höhe der Steigrohre betrug bei allen Versuchen 80 cm, die lichte Weite 8 mm.
4. Zur Verhinderung des Siedeverzuges wurde in alle Reagensrohrproben ein gleich großes Stückchen Bimsstein gegeben.
5. Jede Versuchsreihe wurde unter Benutzung des oben erwähnten Gestelles gleichzeitig in demselben Wasserbade angestellt. Das Gestell wurde in das siedende Wasserbad gebracht und die Zeit von dem Wiederbeginne des Siedens an gemessen.

I. Versuchsreihe: Gemische von Schweineschmalz mit Öl No. I des Handels und zwar mit 35, 30, 25, 20, 15 % Öl. Angewandte Mengen Fett und Reagenzien entsprechend der amtlichen Vorschrift. Die Färbung war nach 5—10 Minuten bei allen Proben ein sehr starkes Rot. Bemerkenswerte Unterschiede in den Färbungen zwischen Druckproben und Reagensrohrproben traten nicht in die Erscheinung.

II. Versuchsreihe: Gemische von Schweineschmalz mit Öl No. I des Handels und zwar mit 10, 5, 2, 1, und 0,5 % Öl. Angewandte Mengen Fett und Reagenzien gemäß der amtlichen Vorschrift. Die Ergebnisse waren folgende:

¹⁾ Diese Zeitschrift 1902, 5, 914—916.

²⁾ Diese Druckfläschchen fertigt die Firma C. Gerhardt in Bonn an.

Gehalt des Fettes an Baumwollsaamenöl	Dauer des Siedens	Färbung im Druckfläschchen	Färbung im Reagensrohr
10 %	5 Minuten	rosa	rosa
	15 "	stark rot	stark rot
	30 "	desgl.	desgl.
5 %	5 Minuten	schwach rosa	rosa
	15 "	deutlich rot	deutlich rot
	30 "	stark rot	stark rot
2 %	5 Minuten	farblos	Stich ins Rötliche
	15 "	deutlich rosa	deutlich rosa
	30 "	deutlich rot	deutlich rot
1 %	5 Minuten	farblos	farblos
	15 "	schwach rosa	orange
	30 "	deutlich rot	deutlich gelbrot
0,5 %	5 Minuten	farblos	farblos
	15 "	Stich ins Rötliche	Stich ins Gelbe
	30 "	schwach rosa	schwach orange

Die Versuche wurden in derselben Anordnung mit den Ölen No. 4 und 5 des Handels wiederholt.

Abgesehen von kleinen Unterschieden in der Stärke der Färbung ergab sich dasselbe Bild. Die Färbungen wurden sofort nach dem Herausnehmen der Proben aus dem Wasserbade verglichen und festgestellt. Der Farbenton war bei den Reagensrohrproben meistens ein gelb-roter, bei den Proben im Druckfläschchen immer ein blau-roter. Dieselbe Beobachtung wurde bereits von E. Rupp¹⁾ gemacht. Aus den vorstehenden Versuchsreihen ergibt sich bereits die völlige Gleichwertigkeit der Verfahren, wenigstens in bezug auf die endgültige Farbenstärke. Der frühere Eintritt der Reaktion erfolgte bei niedrigprozentigen Gemischen bei den Reagensrohrproben, im Gegensatz zu den Versuchen E. Rupp's. Wir kommen bei den folgenden Versuchen noch näher auf diesen Punkt zurück.

Die Bestimmung der Empfindlichkeitsgrenze der verschiedenen Baumwollsaamenöle gegenüber der Halphen'schen Reaktion diente uns zur weiteren Prüfung der Gleichwertigkeit der beiden Verfahren. Fischer und Peyau²⁾ geben als niedrigste Grenze für den Nachweis 1% in Gemischen an, entsprechend 0,05 g Baumwollsaamenöl, Raikow und Tscheweniwanow³⁾ 0,5%; nach Wauters⁴⁾ und nach Oilar⁵⁾ sollen sich noch geringere Mengen nachweisen lassen. Da wir bei unseren vorhergehenden Versuchen die Wahrnehmung gemacht hatten, daß bei Gemischen mit 0,5% Baumwollsaamenöl nur schwache Farbtönungen auftraten, die allerdings nicht übersehen werden konnten, prüften wir zunächst sämtliche Öle in 1%-igen Mischungen mit

¹⁾ Diese Zeitschrift 1907, **13**, 74—76.

²⁾ Diese Zeitschrift 1905, **9**, 81—90.

³⁾ Chem.-Ztg. 1899, **23**, 1025—1028; diese Zeitschrift 1900, **3**, 437—439.

⁴⁾ Bull. Assoc. Belge. Chim. 1899, **13**, 404—416; diese Zeitschrift 1900, **3**, 439.

⁵⁾ Amer. Chem. Journ. 1900, **24**, 355—373; diese Zeitschrift 1901, **4**, 753—754.

Schweineschmalz. Neben jeder Reagensrohrprobe wurde die entsprechende Druckprobe gleichzeitig in demselben Wasserbade angesetzt. Die Dauer des Erhitzens betrug bei allen Proben gleichmäßig 30 Minuten. Von den 11 selbst gereinigten Ölen gaben 9 Proben deutliche rote bzw. rotviolette Färbungen, zwei Proben, nämlich Öl No. 2 und No. 11 waren nur schwach gelblich bzw. rötlich gefärbt. Erst bei 2⁰/₀- und 3⁰/₀-igen Mischungen gaben auch diese Öle eine deutliche Rotfärbung. Von den 5 Handelsölen zeigte sich bei 4 Proben die Empfindlichkeitsgrenze bei 1⁰/₀, bei dem Öl No. 2 erst bei einem Gehalte von 2⁰/₀.

Hieraus ist zu schließen, daß die verschiedenen Baumwollsamönl. die farbgebende Substanz in verschiedener Menge enthalten. Eine kolorimetrische Messung der Menge des Baumwollsamönl. in einem Gemische mittels der Halphen'schen Reaktion wie Strzyzowski¹⁾, Wauters und Oilar sie vorschlugen, ist daher unmöglich.

Bei diesen Versuchen trat die Einwirkung des Lichtes auf das Zustandekommen der Reaktion auffällig in die Erscheinung. Wenn die Proben nach 30 Minuten aus dem Wasserbade herausgenommen wurden, waren die Reagensrohrproben mehr oder weniger gefärbt, während die Proben in den Druckfläschchen farblos waren oder nur einen ganz geringen Stich ins Rötliche besaßen. Die Druckrohrproben wurden aber beim Stehen am Lichte schnell rot, die Färbung erreichte nach $\frac{1}{4}$ bis höchstens $\frac{1}{2}$ Stunde ihre größte Stärke und war dann ebenso stark und in vielen Fällen sogar noch stärker als bei den Reagensrohrproben, die am Lichte nur wenig nachdunkelten. Die Vergleichung der Intensität der Farbtonung und ihre Beurteilung erfolgte bei diesen Versuchen daher immer erst nach $\frac{1}{2}$ -ständigem Stehen im zerstreuten Tageslichte. Die Beobachtung, daß die Druckproben nach 30 Minuten langem Sieden im Wasserbade farblos blieben, wurde nur bei niedrigprozentigen Gemischen gemacht, bei fünf- und höherprozentigen Gemischen erfolgte schon nach kurzer Zeit im Wasserbade starke Färbung (Versuchsreihe I und II). Die in der Versuchsreihe II auch bei niedrigprozentigen Gemischen beobachteten Färbungen nach 15—30 Minuten lassen sich dahin erklären, dass die Proben nach 5 Minuten zur Vergleichung der Farbstärke auf kurze Zeit aus dem Wasserbade herausgenommen wurden und diese kurze Zeit der Belichtung genügt hatte, um die Reaktion einzuleiten.

Erhitzt man die Proben unter Zutritt des Lichtes, z. B. in einem Becherglase, so erfolgt der Beginn der Reaktion bei den Druck- und Reagensrohrproben, gleichgültig ob niedrig- oder hochprozentige Gemische vorliegen, ziemlich gleichzeitig und die Reaktion erreicht in derselben Zeit auch dieselbe Stärke.

III. Versuchsreihe: Für das Zustandekommen der Halphen'schen Reaktion sind Schwefelkohlenstoff und Schwefel unbedingt notwendig (Kühn und Bengen)²⁾, Amylalkohol kann fehlen, der Zusatz befördert aber die Reaktion (Soltsien)³⁾. Die nach der amtlichen Vorschrift zuzusetzenden Mengen von 5 ccm „Schwefelkohlenstofflösung“⁴⁾ und 5 ccm Amylalkohol sind reichlich bemessen, wie der aus dem Steigrohre herausdestillierende Überschuss deutlich beweist. Soltsien⁵⁾ schlug bereits einen

¹⁾ Pharm. Post 1899, 23, 736; diese Zeitschrift 1900, 3, 439.

²⁾ Diese Zeitschrift 1906, 12, 145—153.

³⁾ Zeitschrift für öffentl. Chemie, 1899, 5, 106—107 und 1901, 7, 25—27; diese Zeitschrift 1899, 2, 725 u. 1901, 4, 753.

⁴⁾ Der Kürze halber nennen wir weiterhin die 1⁰/₀-ige Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff „Schwefelkohlenstofflösung“.

⁵⁾ Pharm.-Ztg. 1903, 48, 19; diese Zeitschrift 1904, 7, 243.

geringeren Zusatz von Schwefelkohlenstoff und Amylalkohol vor und zwar auf 5 g Fett 3 ccm Amylalkohol und 1 ccm Schwefelkohlenstofflösung. Wir versuchten nun mit Hilfe unserer Druckfläschchen die Frage zu lösen, ob eine Verminderung des Schwefelkohlenstoff- und Amylalkoholzusatzes auf die endgültige Farbenstärke der Reaktion von Einfluß ist oder nicht, und bei welchen geringsten Zusätzen in derselben Zeit eine gleiche Farbenstärke erzielt wird, wie bei den nach der amtlich vorgeschriebenen Arbeitsweise nötigen Zusätzen. Wir verfahren folgendermaßen:

In der Voraussetzung, daß die bei einem niedrigen Gehalte an Baumwollsaamenöl erzielten Ergebnisse ohne weiteres auch bei einem höheren Gehalte ihre Gültigkeit haben, benutzten wir Mischungen von Schmalz mit 2% Baumwollsaamenöl. Die angewandte Menge Fett betrug bei allen Versuchen 5 g. Die zwischen 1 und 5 ccm Schwefelkohlenstofflösung und 1 und 5 ccm Amylalkohol in ganzen Zahlen möglichen Kombinationen wurden an 2 Ölen durchgeführt. In der nachstehenden Tabelle seien 2 von den 10 Versuchsreihen angeführt. Jede Versuchsreihe bestand aus 5 Druck- und den entsprechenden 5 Reagensrohrproben. Die Siededauer betrug 30 Minuten, die Bestimmung der Farbstärke erfolgte nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen am zerstreuten Tageslichte.

Angewendete Fettmenge	Schwefelkohlenstofflösung	Amylalkohol	Färbung	Angewendete Fettmenge	Schwefelkohlenstofflösung	Amylalkohol	Färbung
5 g	1 ccm	5 ccm	rosa	5 g	1 ccm	3 ccm	schwach rosa
5 "	2 "	5 "	deutlich rot	5 "	2 "	3 "	deutlich rot
5 "	3 "	5 "	desgl.	5 "	3 "	3 "	desgl.
5 "	4 "	5 "	desgl.	5 "	4 "	3 "	desgl.
5 "	5 "	5 "	desgl.	5 "	5 "	3 "	desgl.

Die Versuche zeigten, daß bei einem Zusatze von 3—5 ccm Schwefelkohlenstofflösung und 3—5 ccm Amylalkohol die Färbungen fast immer gleich stark ausfielen; bei 2 ccm Schwefelkohlenstofflösung oder 2 ccm Amylalkohol war die Farbenstärke in den meisten Fällen gleich der, die durch höheren Gehalt erzielt wurde, in einigen Fällen aber etwas schwächer. Durch 1 ccm Schwefelkohlenstofflösung oder 1 ccm Amylalkohol wurden immer schwächere Färbungen erzielt als bei größerem Zusatze obiger Reagenzien.

Auch bei diesen Versuchen erwies sich das Druckverfahren als völlig gleichwertig, ja vielfach überlegen dem Siedeverfahren, wenn die Färbungen nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen am Lichte verglichen wurden.

IV. Versuchsreihe: Wie oben erwähnt, ist auf die Stärke der Halphen'schen Reaktion neben vielen anderen Umständen auch das Alter der Öle von Einfluß, da durch die Einwirkung des Sonnenlichtes die farbgebende Substanz allmählich zerstört oder unwirksam wird. Der Grad der Abschwächung hängt natürlich von der Art der Aufbewahrung ab. Raikow¹⁾ setzte 2 Proben Baumwollsaamenöl in hermetisch verschlossenen Flaschen 17 Monate lang dem direkten Sonnenlichte aus. Die Stärke der Halphen'schen Reaktion betrug nach dieser Zeit nur noch ein Fünftel der ursprünglichen.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1902, 26, 10—11; diese Zeitschrift 1902, 5, 1139.

Fischer und Peyau¹⁾ beobachteten nach 5 Monate langem Aufbewahren von Ölproben in teilweise gefüllten, weiten Flaschen gleichfalls eine Abschwächung der Reaktion. Wir konnten bei 5 Handelsölen nach einer Aufbewahrungsdauer von über einem Jahre im zerstreuten Lichte keine bemerkenswerte Abschwächung der Reaktion feststellen. Die Färbung war in Gemischen mit 1 % Baumwollsaamenöl nach 30 Minuten langem Sieden noch ebenso deutlich rot bzw. rosa, wie vor einem Jahre. Die Öle waren in gewöhnlichen verschlossenen Medizinflaschen aufbewahrt worden. Ein 8 Jahre altes Öl gab in 2 %-iger Mischung noch eine deutliche Rotfärbung. H. Sprinkmeyer²⁾ berichtet von einem Öl, das nach 3 Jahre langem Aufbewahren im Laboratorium — die Art der Aufbewahrung ist nicht angegeben — bei der Prüfung nach dem Halphen'schen Verfahren innerhalb 30 Minuten überhaupt keine Färbung mehr gab. Die Jodzahl des Öles war in den 3 Jahren von 108,9 auf 54,2 gefallen. Eine derartige Veränderung eines Öles durch einfaches Aufbewahren ist bisher wohl noch nicht beobachtet worden. Es ist ja bekannt, daß die Jodzahl mit dem Alter abnimmt; nach Lewkowitsch³⁾ wird sie durch das Alter aber nicht wesentlich beeinflusst, selbst durch Oxydation hervorgerufene Schwankungen der Jodzahl sind bei den halbtrocknenden Ölen weniger stark. Ballantyne⁴⁾ fand nach 5-monatiger Einwirkung des Sonnenlichtes auf ein Baumwollsaamenöl mit der Jodzahl 106,84 bei Luftabschuß nur eine Abnahme der Jodzahl um 0,44, bei Luftzutritt eine Abnahme von 6,72. Bei unseren mehrfach erwähnten 5 Handelsölen zeigte sich nach einem Jahre folgende Abnahme der Jodzahl:

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
Jodzahl	Amerikanisch	Amerikanisch	Deutsch	Deutsch	Unbekannt
Ursprünglich	103,9	107,6	107,7	112,2	104,3
Nach einem Jahre	103,4	106,2	106,1	109,6	103,3

Das oben erwähnte 8 Jahre alte Öl hatte eine Jodzahl von 99,8; Wijs⁵⁾ berichtet über eine 7 Jahre alte Probe mit der Jodzahl 95,4.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Auf Grund unserer Versuche über die Halphen'sche Reaktion glauben wir zu folgenden Schlußfolgerungen berechtigt zu sein:

1. Die Ausführung der Halphen'schen Reaktion in Druckfläschchen ist der Arbeitsweise nach der alten Vorschrift überlegen, denn die Färbungen erfolgen ebenso scharf und ebenso sicher, die Handhabung ist besonders bei Massenuntersuchungen einfacher und die der amtlichen Vorschrift anhaftenden vorher erwähnten Unannehmlichkeiten werden vermieden.
2. Der Zusatz von Schwefelkohlenstofflösung und Amylalkohol zu 5 g Fett kann ohne Beeinträchtigung der Farbenstärke auf je 3 ccm ermäßigt werden. Auch beim Arbeiten mit Steigröhren ist ein nochmaliger Zusatz der Reagentien

¹⁾ Diese Zeitschrift 1905, 9, 81—90.

²⁾ Diese Zeitschrift 1908, 15, 19—20.

³⁾ J. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Fette, Öle und Wachse. 1905, 1, 281.

⁴⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, 31; vergl. J. Lewkowitsch a. a. O. 1, 281.

⁵⁾ Diese Zeitschrift 1903, 6, 692—697.

- überflüssig, da die Reaktion dadurch nicht gefördert wird. Tritt bei 15 Minuten langem Sieden im Wasserbade keine Färbung ein, so ist die Siededauer auf 30 Minuten zu erhöhen.
3. Die Empfindlichkeitsgrenze der Halphen'schen Reaktion liegt bei einer Siededauer von 30 Minuten und der Forderung einer deutlichen Rotfärbung bei einem Gehalte von mindestens 1 0/0 Baumwollsamönl.
 4. Der Ausfall der Halphen'schen Reaktion in alten Ölen ist weniger von der Aufbewahrungszeit als vielmehr von der Art der Aufbewahrung — d. h. ob offen oder verschlossen, ob im Hellen oder Dunkeln aufbewahrt — abhängig.

Unsere Versuche, die im Baumwollsamönl enthaltene, farbgebende Substanz der Halphen'schen Reaktion darzustellen oder über ihre voraussichtliche Konstitution neue Anhaltspunkte zu bringen, waren trotz vieler Bemühungen erfolglos.

Der im Baumwollsamönl in sehr geringer Menge vorkommende schwefelhaltige Körper (Dupont)¹⁾ ist nicht der Träger der Halphen'schen Reaktion, wie wir in Übereinstimmung mit Fischer und Peyau²⁾ feststellen konnten. Dieser Körper gibt aber die Bechi'sche Reaktion in großer Schärfe; die Richtigkeit der Ansichten von Soltsien³⁾, Charabot und March⁴⁾, sowie Gill und Dennison⁵⁾, die das Auftreten der Bechi'schen Reaktion auf den im Baumwollsamönl enthaltenen schwefelhaltigen Körper zurückführten, ist demnach wohl anzunehmen. Der flüchtige, schwefelhaltige Körper wurde von uns durch Destillation von Baumwollsamönl mit überhitztem Wasserdampf und Ausschüttelung des Destillates mit Äther gewonnen.

Er findet sich auch in dem unverseifbaren Anteil der Öle und in dem bei der Reinigung der Rohöle sich bildenden Farbstoff-Seifensatz, „Soapstock“ oder „Mucilage“, über dessen Zusammensetzung wir in einer späteren Arbeit berichten werden.

Herrn Dr. J. Lewkowitsch-London und den Rheinisch-Westfälischen Margarine-Werken (Dr. Max Bömer & Cie.) in Emmerich, die uns bei unserer Arbeit durch Überlassen von Material und durch Mitteilungen freundlichst unterstützten, sei auch an dieser Stelle unser verbindlichster Dank ausgesprochen.

¹⁾ Bull. Soc. Chim. 1895, 696.

²⁾ Diese Zeitschrift 1905, 9, 81—90.

³⁾ Zeitschrift für öffentl. Chemie, 1899, 5, 281—299; diese Zeitschrift 1900, 3, 115.

⁴⁾ Bull. Soc. Chim. Paris 1899, [3] 21, 552—554; diese Zeitschrift 1900, 3, 115.

⁵⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 1902, 24, 397—398; diese Zeitschrift 1903, 6, 381.