das Material nicht genügend fein aufgeschlossen werden kann, wie es für die Aufnahme in den Probenehmer erforderlich ist. In solchen Fällen wird man das vielleicht auf Erbsen- bis Eigrösse zerkleinerte Material über die Vortrommel führen, die bei entsprechend eingestellter Schlitzbreite eine grössere Menge aufzunehmen und abzuscheiden vermag; das Abgeschiedene kann dann durch eine Zerkleinerungsmaschine noch entsprechend aufgeschlossen und danach auf den Probenehmer gebracht werden.

Zur Trennung von Gesteinstheilen etc. nach dem specifischen Gewicht empfiehlt F. Beyerinck¹⁾ eine Lösung von Jodoform in Bromoform, die in gesättigtem Zustande eine Dichte von 2,97 aufweist.

Zur Darstellung von chemisch reinem Schwefelwasserstoff benutzt J. R. Michler²⁾ eine Calciumsulhydratlösung von 19 bis 20° Baumé, die in einem 4 bis 5 Liter fassenden Entwicklungsgefäss durch Salzsäure zersetzt wird.

Die Lauge wird durch einen Fülltrichter, der auch als Sicherheitsrohr dient, in das Gefäss eingefüllt. Aus einem Reservoir, das mit einem zweiten Tubulus des Entwicklungsgefässes verbunden ist und höher steht als dieses, kann man Säure einfliessen lassen, während durch Oeffnen eines Hahnrohres dem Gas der Austritt gestattet werden kann.

Das aus Calciumsulhydrat bereitete Gas ist frei von Wasserstoff und Arsenwasserstoff.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Die Trennung der Fettsäuren und deren Anwendung bei der Analyse der Fette. Die Trennung der ungesättigten Fettsäuren von gesättigten mit Hilfe der Löslichkeit ihrer Bleisalze in Aether wurde schon von Fr. Varrentrapp³⁾ und nach ihm u. A. von J. Muter

¹⁾ Chemiker-Zeitung **21**, 853.

²⁾ Chemiker-Zeitung **21**, 659.

³⁾ Liebig's Annalen der Chemie **35**, 196 (1840).

vorgenommen. Der letztgenannte Verfasser schlug dann in Gemeinschaft mit L. de Koningh¹⁾ vor, die Jodzahl der aus den ätherlöslichen Bleisalzen abgeschiedenen Säuren zu bestimmen und sie zur Charakterisierung des Fettes neben der gewöhnlichen Hübl'schen Jodzahl zu benutzen. A. von Asboth²⁾ gab eine Berechnungsweise an, welche aus den Ergebnissen derartiger Bestimmungen die quantitative Ermittlung eines Cottonölszusatzes zu Schweineschmalz ermöglicht.

Das Verfahren von Muter und de Koningh ist von F. Wallenstein und H. Finck³⁾ derart modificirt worden, dass die Anwendung eines besonderen Apparates, der sogenannten Muter'schen Röhre, entbehrlich wurde. Circa 3 g Fett werden mit 30 cc $\frac{1}{2}$ normaler alkoholischer Kalilauge in einem 250 cc fassenden Kolben verseift. Nach vollendeter Verseifung versetzt man mit etwas Phenolphthalein, dann mit 10 procentiger Essigsäure, bis die Rothfärbung verschwindet, und neutralisirt schliesslich genau mit $\frac{1}{2}$ normaler alkoholischer Kalilauge. Der Kolbeninhalt wird unter Umrühren in dünnem Strahle in eine kochende Bleiacetatlösung (30 cc 10 procentige Bleiacetatlösung und 200 cc Wasser) eingegossen. Das Becherglas, in welchem sich Bleiseife gebildet hat, stellt man sofort in kaltes Wasser, rührt 10 Minuten um und lässt hierauf mehrere Stunden ruhig stehen. Die Bleiseife setzt sich hierbei am Boden und an den Wänden des Glases fest, und man kann die überstehende Flüssigkeit abgiessen und die Bleiseife mit siedendem Wasser gründlich durchwaschen, ohne ein Filter zu benutzen und ohne erhebliche Verluste befürchten zu müssen. Man wäscht bis zum Verschwinden der Bleireaction und trocknet nach dem Abkühlen die Bleiseife mit Filtrirpapier gut ab. Alsdann löst man die getrocknete Bleiseife mit 80 cc Aether ab, bringt die Aufschwemmung in eine Drechsel'sche Waschflasche, deren Grundrohr um $\frac{2}{3}$ verkürzt ist, und spült mit 30 cc Aether nach. In die Flasche lässt man nun eine Minute lang Wasserstoff einströmen, klemmt hierauf die Zuführungsrohre auf beiden Seiten luftdicht ab und lässt über Nacht stehen. Nach Verlauf dieser Zeit ist die ätherische Lösung klar und bei weissen Fetten farblos. Sorgt man nicht für Ausschluss der Luft, so resultirt eine

1) J. Muter und L. de Koningh, The Analyst **14**, 61, u. **15**, 49; vergl. auch N. J. Lane, Journal of the American chemical society **15**, 110 und L. de Koningh, ebenda **17**, 740.

2) Chemiker-Zeitung **14**, 93.

3) Chemiker-Zeitung **18**, 1189.

dunkelgelbe und oxydirte Lösung. Man giesst nun den gesammten Flascheninhalt durch ein Faltenfilter, schüttelt das klare Filtrat in einem Scheidetrichter mit 40 cc Salzsäure (1:4) aus und wäscht die ätherische Schicht nochmals mit angesäuertem Wasser. Hierauf bringt man die ätherische Schicht in ein Becherglas, lässt zur Trennung von mitgerissenen Wassertropfen kurze Zeit absitzen und filtrirt eventuell zu demselben Zweck durch ein Faltenfilter in ein kleines Kölbchen. Letzteres setzt man in ein warmes Wasserbad und verjagt den Aether vollständig in einem starken Kohlensäurestrom. Von den zurück bleibenden flüssigen Fettsäuren verwendet man 0,25 bis 0,3 g zur Bestimmung der Jodzahl.

Nach diesem Verfahren erhielten Wallenstein und Finck folgende Werthe:

	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren. („Innere Jodzahl.“)	Jodzahl des Glycerides. („Aeussere Jodzahl.“)
Berliner Rindertalge	92,2	38,3
Australische Rindertalge . . .	92,4	45,2
Ungarische Hammeltalge . . .	92,7	38,6
Amerikanische Schweineschmalze (Western steam lard) . . .	104,5	65,4
Berliner Schweineschmalze (Liesen- fett).	96,6	52,7
Ungarisches Schweinefett . . .	96,2	60,4
Wiener „	95,2	60,9
Rumänisches „	96,0	59,5
Amerikanisches weisses Cottonöl	147,5	108,0
Nordamerikanisches gelbes „	147,3	107,8
Englisches weisses „	146,8	106,5
Aegyptisches gelbes „	148,2	108,0
Deutsches weisses „	147,1	107,7
Peruanisches gelbes „	147,8	106,8
Rüböl	120,7	101,1
Erdnussöl	128,5	98,9
Nigeröl	147,5	133,5
Maisöl	140,7	122,0
Cocosfett	54,0	8,4.

Die »inneren Jodzahlen« der thierischen Fette überschreiten nur sehr wenig den theoretischen Werth für Oelsäure (90,0). Diese

Ueberschreitung beweist jedoch andererseits, dass auch die thierischen Fette ungesättigte Fettsäuren mit mehr als einer doppelten Bindung in geringen Mengen enthalten.¹⁾ Die hohe innere Jodzahl der Pflanzenöle entspricht dem hohen Gehalte derselben an derartigen Säuren (Linolsäure, Linolensäure, Isolinolensäure etc.).

Für die qualitative Untersuchung eines Speisefettes wird die innere Jodzahl, je nachdem dieselbe über 105 oder unter 96 liegt, sofort angegeben, ob ein Zusatz von Pflanzenfett (Oel) positiv erwiesen oder positiv ausgeschlossen ist, vorausgesetzt, dass kein Cocosfett vorhanden ist, was leicht durch die Verseifungszahl erkannt wird.²⁾ Innerhalb der Zahlen 96 und 105 wird die Kritik sehr vorsichtig sein müssen. Bei notorisch amerikanischem Schweinefett gilt 105 als Grenzzahl zwischen reiner und verfälschter Waare.

Die Verfasser zeigen noch, wie man aus der inneren und der äusseren Jodzahl den Cottonölgehalt in Mischungen von Cottonöl und thierischem Fett berechnen kann.

E. von Raumer³⁾ bedient sich eines nur sehr wenig abweichenden Verfahrens zur Isolirung der flüssigen Fettsäuren. Er bestätigt, dass bei deutschem Schweineschmalz die innere Jodzahl 93 bis 97, bei reinem amerikanischem dagegen 97 bis 103 beträgt. Versuche, die Glyceride der flüssigen Fettsäuren, anstatt der letzteren selbst, für derartige Bestimmungen zu isoliren, führten zu keinem Erfolg. Der Verfasser hatte versucht, dieses Ziel durch fractionirte Krystallisation des Fettes aus Aether, aus Alkohol und aus Amylalkohol zu erreichen.

von Raumer bespricht gelegentlich dieser Mittheilungen auch die Frage des oberen Grenzwertes für die äussere Jodzahl des amerikanischen Schweineschmalzes. Die Durchschnittszahl aller von ihm untersuchten authentischen Proben amerikanischen Fettes von verschiedenen Körpertheilen beträgt 66,4; das Mittel der Hauptfettmenge, nämlich Rücken- und Bauchfett, 64,1, das Mittel für Bauchfett allein 62,9. Zieht man nun in Betracht, dass das Flohmen-, Gekröse- oder Darmfett, welches doch hauptsächlich zur Schmalzgewinnung verwendet wird, hierbei noch nicht in Anrechnung kam, dass dieses Fett aber auch für

¹⁾ In der That wies W. Fahrion (Chemiker-Zeitung **17**, 610) im Schweineschmalz Linolsäure nach.

²⁾ Ist die Gegenwart von Rindstalg in Betracht zu ziehen, so muss die untere Grenze natürlich auf 92 herabgesetzt werden. L. G.

³⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1897, S. 210 u. 247.

amerikanische Schweine Jodzahlen von 54 bis 57 zeigt, so ergibt sich, dass hierdurch die Durchschnittsjodzahlen bei den Fetten aus amerikanischen Raffinerien noch eine beträchtliche Erniedrigung erfahren. Es dürfte daher mit einer äusseren Jodzahl von 66,0 als oberster Grenze den amerikanischen Fetten bereits eine weit gehende Concession gemacht sein; sollte die Jodzahl von 66 durch Cottonölszusatz bedingt sein, so gibt hierüber die innere Jodzahl sicheren Aufschluss.

H. Schlegel¹⁾ vertheidigt dem gegenüber die Gültigkeit des in den deutschen Vereinbarungen²⁾ aufgestellten oberen Grenzwertes 64 für die äussere Jodzahl auch des amerikanischen Schmalzes. Die freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie fasste auf Grund dieser Mittheilungen eine Resolution zu Gunsten der Zahl 64. Auch die Grenze für die innere Jodzahl des amerikanischen Schweinefettes, welche von Raumer auf 104 festgesetzt hatte, will Schlegel auf 102 herabsetzen.

F. Voigtländer³⁾ wendet sich in einer Arbeit, die eine zusammenfassende Darstellung der Verhältnisse auf dem Schmalzmarkt und eine kritische Würdigung der Beurteilungsnormen enthält, gegen den von Schlegel vertretenen Standpunkt. Seines Erachtens muss man eine Jodzahl von 67 oder 68 noch zulassen, sobald die weitere Untersuchung keine verdächtigen Momente gibt. Er glaubt sogar behaupten zu können, dass im Durchschnitt Schmalze mit einer Jodzahl 67 weniger häufig gefälscht sind, als solche mit der Jodzahl 64. Amerikanisches Schmalz mit »normaler« Jodzahl soll häufig durch einen Zusatz von Rindstalg entsprechend hergerichtet worden sein. Der Verfasser weist weiter darauf hin, dass combinirte Fälschungen mit Rindstalg und Pflanzenöl auch mit Hülfe der inneren Jodzahl oft nicht zu erkennen sind. Voigtländer hält es nicht für angebracht, eine bestimmte Grenzzahl für die Jodzahl des amerikanischen Schmalzes aufzustellen, vielmehr soll die Beurtheilung sich auf die Gesamtanalyse (Bevorzugung des Nachweises von Stalg) stützen unter besonderer Berücksichtigung der specifischen äusseren Eigenschaften.

Die vorstehend erwähnten Verfahren zur Trennung der flüssigen von den festen Fettsäuren durch die Löslichkeit der Bleisalze der

1) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 4, 350.

2) Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungs- und Genussmitteln etc. Heft I. Berlin 1897, S. 105.

3) Zeitschrift für angewandte Chemie 1898, S. 857.

ersteren in absolutem Aether leiden nach A. Lidoff¹⁾ an dem Fehler, dass auch stearinsaures und palmitinsaures Blei nicht vollständig unlöslich sind. Der Verfasser fand folgende Werthe:

Bleisalz der	Bleigehalt	100 cc absoluten Aethers lösen
Stearinsäure	26,29 %	0,0148 g
Palmitinsäure	28,39 %	0,0138 g.

Auch E. Twitchell²⁾ fand gelegentlich einer kritischen Würdigung der hierher gehörenden Methoden, dass 0,015 g eines Gemisches gleicher Theile von Bleistearat und Bleipalmitat in 100 cc Aether von 25° C. löslich sind und selbst beim Abkühlen auf 0° noch nicht wieder auskrystallisiren.

Das Verfahren von Muter und de Koningh, beziehungsweise von Wallenstein und Finck, liefert die flüssigen, ungesättigten Fettsäuren nicht in quantitativer Ausbeute.³⁾ Nach K. Farnsteiner⁴⁾ rührt die Verminderung der Ausbeute davon her, dass die compacte Masse der Bleisalze in der Kälte nur schwierig durch Aether extrahirt wird. Eine Methode, welche die Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren mit einer Genauigkeit von 1 bis 3 % zulässt, gründete Farnsteiner auf das Verhalten der Bleisalze zu Benzol. Das letztere verhält sich gegen dieselben bei gewöhnlicher Temperatur wie Aether; in mässiger Wärme jedoch werden auch die Bleisalze der festen Fettsäuren leicht gelöst. Beim Abkühlen dieser Lösungen fallen die letzteren Salze in krystallinischer, leicht filtrirbarer Form so gut wie vollständig wieder aus während die Bleisalze der flüssigen Säuren in Lösung bleiben.

0,6 bis 1 g Fett werden mit alkoholischer Lauge verseift, nach Zusatz von wenig Phenolphthaleinlösung wird die Lösung mit Essigsäure neutralisirt, der Alkohol nahezu abgedampft, die Seife in etwa 100 cc kochendem Wasser gelöst und mit 30 cc einer siedenden, etwa 1 g Bleiacetat enthaltenden Lösung gefällt. Durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser werden die Bleiseifen in compacter Form ausgeschieden; man wäscht sie in ähnlicher Weise aus wie bei dem Verfahren von Wallenstein und Finck. Die fertig ausgewaschenen Bleiseifen werden

¹⁾ Journ. ph. ch. russe **24**, 524; durch Bull. de la soc. chim. de Paris [3. sér.] **10**, 356.

²⁾ Journal of the American chemical society **17**, 289.

³⁾ Vergl. O. Hehner, diese Zeitschrift **32**, 360 (1893).

⁴⁾ Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **1**, 390.

durch vorsichtiges Abtupfen mit Filtrirpapier abgetrocknet und dann in 50 cc Benzol bei mässiger Wärme gelöst. Man lässt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur etwa 15 Minuten stehen, um eine grobkrySTALLINISCHE Ausscheidung zu erzielen, und kühlt sodann die Flüssigkeit etwa 2 Stunden auf 8 bis 12° ab.¹⁾

Hierauf filtrirt man die Benzollösung von dem auskrySTALLISIRTEN Antheil ab indem man sie durch ein Glasrohr absaugt, dessen unteres Ende durch einen als Filter dienenden Wattebausch verstopft ist. Wegen der näheren Beschreibung dieser Vorrichtung verweise ich auf das Original. Der von der Mutterlauge getrennte krySTALLINISCHE Rückstand wird mit circa 10 cc Benzol von etwa 10° C. gewaschen und dann mit 25 cc Benzol zum Sieden erhitzt, so dass er gelöst wird. Die Lösung kühlt man 1 Stunde auf 8 bis 12° C. ab und filtrirt wieder ab. In derselben Weise führt man eine dritte Fällung aus 25 cc Benzol aus, so dass im Ganzen 120—130 cc Benzolfiltrat erhalten werden.

Zur Abscheidung der flüssigen Fettsäuren schüttelt man die vereinigten Filtrate in der üblichen Weise mit dem gleichen Volumen 10procentiger Salzsäure bis zur völligen Zersetzung der Salze, wäscht noch zweimal mit Wasser nach, filtrirt die Lösung der Fettsäuren durch ein lockeres Wattefilter in einen Kolben und destillirt im Wasserstoffstrom ab. Zur Bestimmung der festen Fettsäuren löst man die ausgewaschenen Bleisalze in 25 bis 30 cc siedendem Benzol und zersetzt sie durch circa 15 Minuten langes Erhitzen dieser Benzollösung mit 10procentiger Salzsäure am Rückflusskühler. Beim Abdestilliren des Benzols fällt in diesem Falle die Verwendung des Wasserstoffs fort.

Liegen freie Fettsäuren zur Analyse vor, so lässt sich die Ueberführung derselben in die Bleisalze sehr leicht durch Erhitzen ihrer Auflösung in Benzol mit Bleihydroxyd erreichen. Auf 1 Theil voraussichtlich vorhandener fester Säuren setzt man etwa 0,4 Theile, und auf 1 Theil voraussichtlich vorhandener flüssiger Säuren etwa 0,2 Theile Bleihydroxyd zu.

Aus der inneren Jodzahl eines Fettes und der ursprünglichen Jodzahl lässt sich — wie schon erwähnt — der Gehalt desselben an

¹⁾ Ein längeres Stehenlassen ist nicht zu empfehlen, da hierbei Oxydation der ungesättigten Säuren erfolgen würde, und die Bleisalze dieser oxydirten Säuren sich unlöslich abscheiden. Ist man durch besondere Umstände dennoch zu längerem Stehenlassen gezwungen, so muss man die Luft in dem Kölbchen durch Wasserstoff verdrängen und dann das Kölbchen zustopfen.

flüssigen Fettsäuren berechnen. Diese Berechnung liefert etwas höhere Werthe (bis 3 %) als die directe Bestimmung nach vorstehender Methode. Es rührt dies von einer Verminderung der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren her, weil dieselben bei den mit ihrer Abscheidung verbundener Operationen eine geringe Oxydation erfahren haben.

Farnsteiner¹⁾ stellte weiter fest, dass man die Bestimmung der Hübl'schen Jodzahl beliebiger Fette eben so gut und mit demselben Ergebniss in Benzollösung durchführen kann wie in Chloroformlösung, vorausgesetzt, dass das Benzol thiophenfrei ist. Man kann daher die Bestimmung der inneren Jodzahl in den mit Benzol isolirten ungesättigten Fettsäuren derart vereinfachen, dass man von der erhaltenen Benzollösung dreimal je 25 cc abpipettirt. Zwei dieser Portionen dienen zur Bestimmung der Jodzahl; die dritte wird in einem gewogenen Kölbchen im Wasserstoffstrom behufs Feststellung des Gewichtes der zur Bestimmung der Jodzahl verwendeten Fettsäuren abdestillirt.²⁾ — Die inneren Jodzahlen der nach dem Benzolverfahren abgeschiedenen Fettsäuren fand der Verfasser übereinstimmend mit denjenigen, die nach Wallenstein und Finck gewonnen waren.

G. Halphen³⁾ benutzte zur Trennung der flüssigen und festen Fettsäuren die Löslichkeit der Zinksalze der ersteren in Schwefelkohlenstoff. 10 g der zu trennenden Fettsäuren werden in 200 cc Schwefelkohlenstoff gelöst. Man gibt 5 g Zinkoxyd zu und lässt die Mischung in einem verstopften Kolben unter häufigem Umschütteln 6 Stunden stehen. Dann filtrirt man vom ungelösten Antheil ab, wäscht das Filter gut mit Schwefelkohlenstoff aus und entfernt das Lösungsmittel aus dem Filtrat durch Destillation. Der Rückstand, bestehend aus den Zinksalzen der flüssigen Fettsäuren, wird 1 Stunde in einem trockenen Luftstrom bei 90° getrocknet und gewogen. Um den Zinkgehalt der Salze zu bestimmen, schüttelt man die gewogene Masse mit 50 cc Normal-Schwefelsäure, bis alle Fettsäuren in Freiheit gesetzt sind, und bringt

1) Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **1**, 529.

2) Bei der Isolirung mit Hilfe von Aether ist eine derartige Vereinfachung unmöglich. Bereits ältere Untersuchungen (vergl. H. Brunner, Chemiker-Zeitung **13**, Repert. 46 (1889) ergaben, dass man in ätherischen Fettlösungen keine Jodzahlen bestimmen kann, und E. von Raumer (Zeitschrift für angewandte Chemie 1897, S. 248) bestätigte das neuerdings.

3) Journal de pharmacie et de chimie **30**, 241; durch The Analyst **19**, 282.

das Volumen der wässrigen Schicht auf 200 cc. 100 cc dieser wässrigen Lösung werden mit Normal-Natronlauge zurücktitrirt.

Der Verfasser hebt hervor, dass die löslichen Zinksalze von reinem Schweineschmalz, von Rindstalg und Hammeltalg bernsteinfarben sind, während die aus Baumwollsaatöl oder aus damit verfälschtem Schweineschmalz orangeroth aussehen.

Nach D. Wesson¹⁾ lässt sich nach dieser Methode nur eine sehr unvollkommene Trennung erzielen. Die Anwendung von Gasolin an Stelle des Schwefelkohlenstoffs gibt bessere, jedoch immer noch unbefriedigende Resultate.

E. Twitchell²⁾ versuchte eine Trennung der beiden Gruppen von Fettsäuren auf ihr verschiedenes Verhalten gegen Schwefelsäure zu gründen. Stearinsäure und Palmitinsäure werden bei gewöhnlicher oder bei nicht zu hoher Temperatur von concentrirter Schwefelsäure nicht angegriffen, während Oelsäure und Linolsäure unter denselben Bedingungen in Verbindungen übergehen, die in Petroläther unlöslich sind.³⁾ Man müsste also hiernach die gesättigten Fettsäuren aus der Reactionsmischung mit Petroläther ausschütteln können. Das gelingt jedoch nicht, weil sie in dem Ueberschuss der concentrirten Schwefelsäure leichter löslich sind als in Petroläther. Um das zu vermeiden, muss man 85 procentige Schwefelsäure anwenden⁴⁾, erhält dann aber die gesättigten Fettsäuren nicht in ganz reinem Zustande, so dass das Verfahren nur annähernd richtige Werthe liefert.

0,5 bis 1 g Fettsäuren werden auf dem Boden eines Erlenmeyerkolbens ausgebreitet, durch Einstellen des Kolbens in Eis zum Erstarren gebracht und hierauf mit 3 cc 85 procentiger Schwefelsäure gelinde erwärmt, bis die Reaction einzutreten beginnt. Nach Vollendung derselben schüttelt man den Kolbeninhalt 1 bis 2 Minuten mit 50 cc Petroläther durch, decantirt den geklärten Petroläther und wäscht zweimal

1) Journal of the American chemical society **17**, 735.

2) Journal of the society of chemical industry **16**, 1002.

3) Oelsäure liefert hierbei Stearinschwefelsäure $C_{17}H_{34}(SO_4H).COOH$. Vergl. hierzu A. Ssabanejew, Berichte der deutschen chem. Gesellsch. **19** c, 239 (1886); M., C. und A. Saytzeff, Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **35**, 369 (1887) und A. C. Geitel, ebenda [N. F.] **37**, 53 (1887).

4) Es geht nicht an, die Fettsäuren zunächst mit concentrirter Schwefelsäure zu behandeln und danach mit Wasser zu verdünnen, weil hierbei Zersetzungen eintreten, insbesondere die Stearinschwefelsäure in Mono-Oxystearinsäure übergeht.

mit je 10 cc Petroläther nach. Die vereinigten Petrolätherlösungen werden im Scheidetrichter mit Wasser gewaschen, schliesslich verdunstet, und die zurückbleibenden festen Fettsäuren gewogen. Der verwendete Petroläther muss zuvor mit einem halben Gewicht Schwefelsäure eine Stunde bei 100° C. digerirt, mit Wasser gewaschen und umdestillirt worden sein.

Zur quantitativen Bestimmung der Stearinsäure in Fettsäuremischungen, wie sie aus den Fetten nach erfolgter Verseifung durch Mineralsäuren abgeschieden werden, benutzen O. Hehner und C. A. Mitchell¹⁾ deren Schwerlöslichkeit in Alkohol von 0° C. 100 cc Alkohol vom specifischen Gewicht 0,8183 (entsprechend 94,4 Volumprocent) lösen bei 0° nur 0,15 g Stearinsäure, dagegen etwa 1,3 g Palmitinsäure. Auch die ungesättigten Fettsäuren sind leicht löslich darin. Die Stearinsäurebestimmung wird so ausgeführt, dass gewogene Mengen des zu analysirenden Fettsäuregemisches bei 0° mit Alkohol von der angegebenen Stärke²⁾, der zuvor mit Stearinsäure bei 0° gesättigt war, ausgezogen werden. Die Stearinsäure bleibt dann ungelöst zurück.

Von festen Fettsäuren wiegt man 0,5 bis 1 g, von flüssigen 5 g in einen gewogenen Kolben von 150 cc Inhalt ab und fügt circa 100 cc mit Stearinsäure bei 0° gesättigten Alkohol³⁾ hinzu. Der Kolben wird verstopft, auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis alle Stearinsäure gelöst ist, und über Nacht bei einer Temperatur von 0° gehalten. Hierzu benutzten die Verfasser eine Eiskiste, bestehend aus einer Metallkiste, an deren Innenseiten geeignete Träger für die Klammern angelöthet waren, in welche die in Eiswasser eintauchenden Kolben eingespannt wurden. Diese Metallkiste war in eine hölzerne eingepasst, und der Raum zwischen Metall und Holz mit Wolle und Sägespänen ausgefüllt. Ebenso wurde ein Kissen von Wolle und Flanell zwischen die Deckel der beiden Kisten gelegt.

Am anderen Morgen wird der Kolben, ohne dass man ihn aus dem Eiswasser herauszieht, gelinde geschüttelt, um die Krystallisation zu

¹⁾ The Analyst **21**, 316; auch Journal of the American chemical society **19**, 32.

²⁾ Es kommt nicht darauf an, dass diese Stärke genau inne gehalten wird.

³⁾ Zur Herstellung desselben löst man 3 g Stearinsäure in 1 l warmem Alkohol, kühlt die Lösung in der sogleich zu beschreibenden Eiskiste ab und filtrirt sie mit Hülfe der noch zu erwähnenden Vorrichtung.

fördern, und danach noch wenigstens eine halbe Stunde der Ruhe überlassen. Der Alkohol wird dann mit Hilfe der in Figur 18 abgebildeten und ohne weiteres verständlichen Vorrichtung abgesaugt, ohne dass man den Kolben aus dem Eiswasser entfernt.

Die Glocke des kleinen Saugtrichters soll nicht mehr als 6 mm Durchmesser haben, sie wird mit feinem Kattun überspannt. Man saugt die Mutterlauge möglichst vollständig ab; die ablaufende Flüssigkeit muss klar sein. Den Rückstand wäscht man dreimal mit je 10 cc der auf 0° abgekühlten, gesättigten, alkoholischen Stearinsäurelösung aus. Hierauf spült man den kleinen Trichter, dessen Verbindung mit der Saugvorrichtung inzwischen gelöst wurde, mit etwas heissem Alkohol in den Kolben ab und hebt letzteren aus der Eiskiste. Der Alkohol wird

Fig. 18.

dann verdunstet, und der Kolben mit der zurückgebliebenen Stearinsäure bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Da die Gefäßwände und die auskrystallisierte Stearinsäure etwas Waschflüssigkeit zurückhalten, so bringt man hierfür eine Correctur an, indem man von der gewogenen Stearinsäure 0,005 g abzieht. Zur Controle bestimmt man am Schluss den Schmelzpunkt; derselbe soll nicht unter 68,5° C. liegen. Fremde Fettsäuren irgend welcher Art, flüchtige und nichtflüchtige, gesättigte und ungesättigte, beeinflussen das Resultat nicht. Zahlreiche Beleganalysen ergaben gute Uebereinstimmung mit dem wahren Stearinsäuregehalt.

Von den Ergebnissen, welche die Verfasser mit Hilfe dieser Methode gewannen, theile ich zunächst folgende Tabelle über den Stearinsäuregehalt der Fettsäuremischung aus verschiedenen Fetten mit:

Rinderstearin	50—51 %
Oleomargarin	21,3—23,6 %
Margarine I	24,8 %
Margarine II	11,7 %

Pferdefett (Nierenfett)	0
Baumwoll-Stearin	3,3 %
Chinesischer Pflanzentalg ¹⁾ . .	0
Cocosfett	40 %
Maisöl	0
Mandelöl	0
Olivenöl	0
Erdnussöl	7 %.

Bei Schweinefett fanden die Verfasser beim Fett vom Kopf, vom Schinken und vom Rücken je 9 %, im Brustfett 11 % und im »Flare«-Fett 15 % Stearinsäure in den Fettsäuren. Aehnliche Schwankungen ergaben sich in der Zusammensetzung des von verschiedenen Körperteilen stammenden Schafs fettes.

Die sogenannten »Schmalzkrystalle«²⁾, die man beim Umkrystallisiren des Schweineschmalzes aus Aether erhält, fallen um so reicher an Stearinsäure aus, je öfter man sie umkrystallisirt. Um so ähnlicher wird aber damit auch ihre Krystallform derjenigen der Krystalle aus Rinder-Stearin und nach dreimaligem Umkrystallisiren sind sie von diesen nicht mehr zu unterscheiden.

Butterfett scheint Stearinsäure entweder gar nicht, oder nur in minimalen Quantitäten zu enthalten. Es würde das eventuell ein wichtiger Unterschied gegenüber der Margarine sein. Die Verfasser behalten sich nähere Mittheilungen hierüber noch vor.

Schwierigkeiten fanden die Verfasser bei der Anwendung ihrer Methode nur gelegentlich der Untersuchung von Japanwachs. Dieses besteht nach den bisherigen Untersuchungen³⁾ lediglich aus Palmitin und Palmitinsäure. Dennoch blieben wechselnde Mengen in Alkohol von 0° unlöslicher Fettsäuren zurück. Dieses eigenartige Verhalten erfordert noch eine nähere Untersuchung.

Die Verfasser prüften auch, ob sich die von W. Heintz⁴⁾ angewandten Methoden der fractionirten Fällung alkoholischer Fettsäurelösungen mit wässriger Baryumacetatlösung oder alkoholischer Blei-

¹⁾ Von *Stillingia sebifera*.

²⁾ Vergl. diese Zeitschrift **33**, 747 (1894).

³⁾ B. Stahmer, *Liebig's Ann. der Chemie* **43**, 335 (1842); F. Krafft, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **21**, 2265 (1888); C. Hell und Chr. Jordanoff, ebenda **24**, 938 (1891).

⁴⁾ *Journal für praktische Chemie* **66**, 1 (1855).

beziehungsweise Magnesiumacetatlösung zur quantitativen Bestimmung der Stearinsäure benutzen lassen. Das Resultat war ein negatives.

Schliesslich verweise ich noch auf eine von den Verfassern mitgetheilte Tabelle der Schmelzpunkte von Stearinsäure-Palmitinsäure-Mischungen, deren Werthe ziemlich gut mit den älteren von Heintz übereinstimmen.

Bereits K. Hazura¹⁾ und seine Mitarbeiter hatten die ungesättigten Fettsäuren, die in den natürlichen Fetten vorkommen, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in Oxyfettsäuren übergeführt. Je nachdem die betreffenden Säuren eine, zwei oder drei Doppelbindungen besaßen, wurden Di-, Tetra- und Hexa-Oxyfettsäuren erhalten. Mit Hülfe dieser Reaction gewannen die Verfasser auch Unterlagen zur annähernden Kenntniss der Zusammensetzung einiger trocknender Oele, insbesondere betreffend deren Gehalt an Oelsäure, Linolsäure und Linolensäure (beziehungsweise Isolinolensäure).²⁾ Ebenso stellten sie auch die Di-, Tetra- und Hexa-Bromadditionsproducte der ungesättigten Fettsäuren dar, welche den eben erwähnten Oxyssäuren entsprechen. Bereits aus diesen Untersuchungen ging hervor, dass unter den gewöhnlichen trocknenden Oelen nur Leinöl Säuren mit drei Doppelbindungen (Linolensäure und Isolinolensäure) in grösserer Menge enthält und dadurch sich von den übrigen Oelen unterscheidet.

Derartige Studien nahmen in neuester Zeit O. Hefner und C. A. Mitchell³⁾ wieder auf und gelangten hierbei zu einer Methode

¹⁾ K. Hazura, Monatshefte für Chemie **7**, 637 (1886); **8**, 147, 260 (1887); **10**, 190 (1889); K. Hazura und A. Friedreich, ebendasselbst **8**, 156 (1887); K. Hazura und A. Grüssner, ebendasselbst **8**, 944 u. 947 (1887); **10**, 196 u. 242 (1889); R. Benedikt und K. Hazura, ebendasselbst **10**, 353 (1889); K. Hazura, Zeitschrift f. angewandte Chemie 1889, S. 283.

²⁾ Auch W. Fahrion (Chemiker-Zeitung **17**, 610) benutzte die Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zur quantitativen Bestimmung der ungesättigten Säuren und vor allem zum qualitativen Nachweis der Linolsäure. Die Anwendung desselben Principes ermöglichte D. Kurbatoff (Journ. russ. chem. Gesellsch. **24**, 26; durch Journ. of the chemical society **64**, 392) den Nachweis von Linolsäure im Fett des weissen Hasen, des grauen Hasen, der Robbe vom caspischen Meer, des Wels und des Störs. Vergl. auch C. Amthor und J. Zink über trocknende Thierfette, speciell auch Hasenfett, diese Zeitschrift **36**, 1. Schliesslich ist an dieser Stelle noch eine Arbeit von E. Ljubarsky, Journal f. prakt. Chemie [N. F.] **57**, 19, zu erwähnen, in der mit Hülfe der gleichen Methoden der Nachweis der Phytetölsäure (oder Hypogäasäure) im Seehundsfett erbracht wird.

³⁾ The Analyst **23**, 310.

der quantitativen Bestimmung von Linolensäure und Isolinolensäure. Namentlich beschäftigten sie sich mit den Bromadditionsproducten und fanden, dass das hexabromirte Product, die Hexabromstearinsäure, direct aus der ätherischen Lösung der rohen Leinölfettsäuren durch Zusatz von Brom unlöslich abgeschieden wird. Hält man gewisse, im Original schärfer präcisirte Bedingungen strenge inne, so kann man vollständige Trennung von etwa mit ausgeschiedenen Tetra- bromproducten erzielen. Leinölfettsäuren liefern 21 % Hexabromderivate. Bestimmt man die Menge der Hexabromderivate, welche aus den Fettsäuren einer beliebigen Mischung erhalten werden, so kann man daraus den Leinölgehalt der Mischung berechnen.

Besser noch erreicht man dieses Ziel, wenn man nicht die Fettsäuren, sondern die Oele selbst einer ähnlichen Behandlung unterwirft. 1 bis 2 g Oel werden in 40 cc Aether gelöst, dem man einige Cubikcentimeter Eisessig hinzugefügt hat. Die Lösung wird in einer Eiskiste¹⁾ gekühlt und mit Brom versetzt. Man lässt dann am besten über Nacht in Eis stehen; doch ist das nicht unbedingt nöthig. Hierauf saugt man mit Hülfe der vorhin abgebildeten Saugvorrichtung ab, wobei man den kleinen Glockenrichter mit dünnem, biegsamem Sämischleder überspannt, wäscht viermal mit je 10 cc Aether von 0° nach²⁾ und trocknet den Rückstand zu constantem Gewicht. Dieser Rückstand ist natürlich nicht Hexabromstearinsäure, sondern er ist ein Glycerid. Die Verfasser stellen es als wahrscheinlich hin, dass er ein gemischter Ester ist, enthaltend 2 Molecüle der hexabromirten und 1 Molecül der dibromirten Säure. Seine Formel wäre also:

3 verschiedene Muster Leinöl lieferten 23,8, beziehungsweise 25,8, beziehungsweise 24,9 % von dieser Verbindung. Wallnussöl gab, in zwei Bestimmungen, 1,9 und 1,42 %; Mohnöl, Paranussöl, Maisöl, Baumwollsamensöl, Olivenöl, Oelfirnissbaumöl (von *Elaeococca vernicia*) und Mandelöl hinterliessen überhaupt keinen Rückstand. Leinöl lässt

¹⁾ Vergl. S. 176.

²⁾ Auch wenn der Waschäther nicht gekühlt ist, entsteht noch kein beträchtlicher Fehler.

sich daher in Mischungen mit anderen Oelen mit Hülfe des beschriebenen Verfahrens quantitativ bestimmen.

Einige andere Oele gaben gleichfalls nur geringe Mengen von Bromderivaten. Rüböl, welches eine ungesättigte Oxysäure, die Rapsinsäure $C_{17}H_{32}(OH) \cdot COOH$, enthält, lieferte nur $0,9\%$. Das ähnliche Senfschotenöl gab $1,5\%$. Anders verhielten sich dagegen die Thrane. Dorschleberthran gab mit Brom einen Niederschlag, der nur theilweise fest war, zum anderen Theil aus einem schweren Oel bestand, das nur schwer von dem festen Antheil getrennt werden konnte. Schliesslich wurde eine feste, weisse Substanz, in der Ausbeute $42,9\%$, erhalten sie enthielt $56,32\%$ Brom. Dorschthran verhielt sich ähnlich und gab $35,5\%$ unlösliche Verbindungen, Haifischthran gab 22% und Walfischthran 25% .

Mit der Trennung der einzelnen ungesättigten Fettsäuren von einander beschäftigte sich auch K. Farnsteiner.¹⁾ Die Versuche, eine quantitative Bestimmung der Oelsäure auf deren Ueberführung in Elaïdinsäure zu gründen, führten zu keinem befriedigenden Ergebniss. Die günstigsten Verhältnisse für die Elaïdinsäurebildung liegen vor, wenn man 20 bis 25 cc gasförmiges Stickoxyd bei 10 bis 20° C. auf 1 g Oelsäure einwirken lässt. Unter diesen Bedingungen werden 86% der angewandten Oelsäure umgewandelt. Elaïdinsaures Blei verhält sich gegen Aether und Benzol ebenso wie die Bleisalze der gesättigten Fettsäuren; es lässt sich also in den Reactionsproducten die unangegriffene Oelsäure von der Elaïdinsäure nach denselben Methoden trennen, welche oben für die Trennung von flüssigen und festen Fettsäuren beschrieben wurden.

Bessere, aber doch nicht ausreichende Ergebnisse lieferte die Untersuchung der Barytsalze der Fettsäuren. Oelsaurer Baryt löst sich in Benzol, das nur 5% oder auch etwas weniger 95 procentigen Alkohol enthält, beim Erwärmen sehr leicht auf und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in Form eines silberglänzenden, lockeren Krystallpulvers wieder ab. Die Abscheidung ist so vollständig, dass quantitative Bestimmungen darauf gegründet werden können; 100 cc des Lösungsmittels behalten nur 0,015 g Baryumoleat in Lösung. Die Barytsalze anderer ungesättigter Säuren, zum Beispiel der Linolsäure, sind in Benzol löslich; diejenigen der festen Fettsäuren dagegen unlöslich. Oelsäure wird

1) Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 2, 1.

also nach diesem Verfahren mit den festen Fettsäuren zusammen bestimmt und ist von ihnen nach dem früher¹⁾ beschriebenen Verfahren mit Hülfe der Bleisalze zu trennen. Nach diesen Principien konnte Farnsteiner bei Olivenöl, Erdnussöl, Schweineschmalz und Cacaofett brauchbare Oelsäurebestimmungen ausführen. Das Verfahren versagte jedoch bei Fetten, die viel benzollösliche Baryumsalze lieferten, wie Butterfett, Sesamöl und Cottonöl. Ein wesentlicher Antheil des ölsauren Baryts verblieb hier bei der Analyse in der Benzollösung, während ein entsprechender Antheil fremder Säuren mit dem ölsauren Baryt zusammen ausfiel.

Farnsteiner beschreibt schliesslich noch eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Linolsäure, beruhend auf der Schwerlöslichkeit ihres Tetrabromadditionsproductes, der Tetrabromstearinsäure, in kaltem Petroläther. Man geht entweder von dem Gemisch der gesammten Fettsäuren aus, oder von dem Gemisch der flüssigen Fettsäuren, die nach der früher beschriebenen Methode isolirt wurden. In einigen Fällen, in welchen die Untersuchungsobjecte viel feste Säuren und viel Oelsäure enthielten, verfuhr der Verfasser auch so, dass er zunächst die festen Säuren und die Oelsäure in der eben beschriebenen Weise mit Hülfe der Barytsalze eliminirte und die weiteren Bestimmungen in den Fettsäuren der benzollöslichen Baryumsalze vornahm.

Die Bromirung der Säuren erfolgte bei einem Theil der Versuche in Chloroformlösung (circa 1 g Säuren in etwa 10 cc Chloroform) mit Hülfe einer Lösung von Brom in Chloroform (etwa 1 g Brom in circa 10 cc Chloroform) durch Zusammengiessen der Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur. Nach einiger Zeit wurde der Ueberschuss an Brom und Chloroform entfernt, was in den meisten Fällen durch Abdestilliren und Ausblasen des Kölbchens oder durch Schütteln mit einer wässrigen Lösung von Natriumsulfit und Salzsäure und darauf folgendes Abdestilliren des Chloroforms geschah. Das zurückbleibende Bromadditionsproduct wurde in circa 50 cc kochendem Petroläther gelöst, die Lösung über Nacht stehen gelassen, und hierauf nach zweistündigem Abkühlen auf etwa $+12^{\circ}$ C. die auskrystallisirte Tetrabromstearinsäure mit Hülfe der früher²⁾ erwähnten Vorrichtung abfiltrirt. Der Rückstand wurde nochmals aus heissem Petroläther umkrystallisirt, von der Mutterlauge getrennt und gewogen. Bei einem anderen Theil der Versuche wurden

¹⁾ S. 172.

²⁾ S. 173.

die Fettsäuren in Petroläther — auf 1 g Säure circa 20 cc — gelöst und hierzu eine frisch bereitete Lösung von etwa 1 g Brom in 20 cc Petroläther zugesetzt. Das Gemisch blieb über Nacht stehen, wurde dann einige Stunden auf Eis gekühlt, das ausgeschiedene Bromid abfiltrirt und mit abgekühltem Petroläther gewaschen. Die an dem Wattefilter haftenden Partikel der Ausscheidung spült man zweckmässig nicht mit Petroläther, sondern mit Aether in den das Bromproduct enthaltenden Kolben zurück und destillirt vorsichtig den Aether ab.

Die auf die eine oder die andere Weise erhaltene Tetrabromstearinsäure ist fast rein, 1 g derselben entspricht 0,4667 g Linolsäure. Man identificirt sie durch den Schmelzpunkt ($113\text{--}114^{\circ}\text{C.}$) und durch die titrimetrische Bestimmung des Moleculargewichtes, welches gleich 600 (entsprechend einer Säurezahl von 93,3) sein muss. Hierzu löst man 0,4 bis 0,8 g des Bromproductes bei möglichst gelinder Wärme in 50 bis 100 cc neutralem Alkohol auf und titirt nach Zusatz von Phenolphthalein mit $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$ normaler alkoholischer Kalilauge bis zur bleibenden Röthung.

Nach dieser Methode fand der Verfasser folgende Mengen Linolsäure, ausgedrückt in Procenten der gesammten Fettsäuren:

Cottonöl	17,8 $\frac{0}{0}$
Sesamöl	12,6 $\frac{0}{0}$
Erdnussöl	6 $\frac{0}{0}$
Mandelöl	6 $\frac{0}{0}$
Pferdefett	9,9 $\frac{0}{0}$.

Diese, sowie die folgenden Angaben sind nur unter der bisher noch nicht experimentell geprüften Voraussetzung streng richtig, dass alle vorhandene Linolsäure quantitativ in Tetrabromstearinsäure übergeht. In Olivenöl, Rübol und Butterfett liess sich Linolsäure nicht nachweisen, in Schweinefett war sie nur in quantitativ nicht bestimmbar Mengen vorhanden. Die genannten vier Fette gaben jedoch geringe Mengen eines Bromadditionsproductes, das beim Kochen mit Petroläther nicht in Lösung ging, bei circa 170° schmolz und aus Hexabromstearinsäure bestand. Sie enthalten also Spuren von Linolensäure. Grössere Mengen des Hexabromproductes wurden neben dem Tetrabromderivat aus Senföl erhalten; die Trennung beider kann erfolgen, indem man zum Beispiel die Petrolätherlösung heiss filtrirt und die zurückbleibende Hexabromstearinsäure aus Benzol umkrystallisirt. Senföl enthielt hiernach circa 4 $\frac{0}{0}$ Linolensäure neben circa 4,5 $\frac{0}{0}$ Linolsäure.