Ueber „die üblichsten Eisenanalysen“ hat A. Tamm*) geschrieben; ich begnüge mich, auf das Original aufmerksam zu machen.

Die Bestimmung des gesammten Kohlenstoffgehaltes in Stahl und Roheisen, welche H. F. Starr**) beschreibt, kann hier nur erwähnt werden, da die benutzte Methode nicht neu ist. Dasselbe gilt auch von der Veröffentlichung V. Eggertz',***) über welche ohne unmittelbaren Vergleich mit den älteren Publicationen desselben Autors nicht wohl berichtet werden kann.

Untersuchung der Fette. H. Yssel de Schepper und A. Geitel†) stellen den Werth eines Fettes, speciell für Stearin- respective Glycerinfabrikation fest, indem sie die Feuchtigkeit, Nichtfett, Gesamtgehalt an Fettsäuren und Glycerin, schliesslich die Menge der festen Fettsäuren im Kerzenmaterial bestimmen. 40—50 g Fett werden in einem mit Glasstab tarirten Becherglas 1 Stunde bei 110°, 2 Stunden bei 125° C. getrocknet. Der Gewichtsverlust ergibt den Wassergehalt, einschliesslich etwa verflüchtigter Spuren Glycerin. Hierauf wird das wieder geschmolzene Fett bei 60—70° C. durch ein tarirtes Filter filtrirt, letzteres mit Benzol ausgewaschen und bei 80—90° C. getrocknet. Die Gewichtszunahme des Filters entspricht dem Schmutzgehalt des Fettes. Enthalten Fette freies Glycerin, so erhält man meist feuchte Filter, denen das Glycerin (mit Farbstoff) durch Alkohol entzogen werden kann. Seifenhaltige Fette, wie z. B. Knochenfett, filtriren sehr schlecht, und nimmt man bei denselben am besten auch eine Aschenbestimmung vor. ††)

Aus der allgemeinen Zersetzungsgleichung der Fette:

$\text{C}_3\text{H}_5 (\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O})^3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})^3 + 3\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OOH}$
 ergeben sich — das Moleculargewicht der Fettsäure mit a bezeichnet — folgende Werthe für den Fettsäure- (f) und Glyceringehalt (g)

$$f = \frac{300a}{3a + 38} \quad \text{und} \quad g = \frac{9200}{3a + 38}.$$

*) Berg- u. Hüttenm. Ztg. **41**, 448 (aus Jern-Kont. Annaler 1882. S. 123).

) Berg- u. Hüttenm. Ztg. **41, 532.

***) Berg- u. Hüttenm. Ztg. **42**, 6 „Ueber Kohlenstoffproben für Eisen, theils mit Jod, theils colorimetrisch ausgeführt.“

†) Dingler's polyt. Journ. **245**, 295.

††) Fette, welche mit Schwefelkohlenstoff extrahirt sind, müssen schwefelfrei sein, weil sonst die verwendeten Zinngeräthe angegriffen werden. Ist die Seifenlösung des betreffenden Fettes hell, so kann man auf Schwefel mit Bleiacetat prüfen, andernfalls hängt man ein Stück Silberblech in dieselbe.

Behufs Ermittlung des Werthes a verseifen die Verfasser 50 g Fett mit 40 cc Kalilauge von 1,4 spec. Gew. und 40 cc Alkohol in bekannter Weise, kochen mit 1 l Wasser ungefähr $\frac{3}{4}$ Stunden, zersetzen mit Schwefelsäure, waschen und trocknen die Fettsäuren. 1—5 g derselben werden nun zur Ermittlung des Moleculargewichtes mit Kalilauge von bekanntem Gehalt*) titrirt, der Rest wird zur Werthbestimmung der Fettsäuren aufbewahrt. Bezeichnet α die Anzahl Zehntel-Cubikcentimeter, welche zur Neutralisation von 1 g irgend welcher Fettsäuren nöthig sind, so ergibt sich zwischen a und α die Beziehung $a = \frac{270 \cdot 100}{\alpha}$.

Um nun den Gehalt an Neutralfett, N , zu bestimmen, titrirt man 1 g des getrockneten und filtrirten Fettes**) mit Kalilauge von dem angegebenen Gehalte. Bezeichnet man die Anzahl der verbrauchten Zehntel-Cubikcentimeter mit n , so ergibt sich der Gehalt an freien Fettsäuren $F = \frac{100 n}{\alpha}$, also $N = 100 - \frac{100 n}{\alpha}$ Procent des Fettes.

Hieraus folgt für ein Fett vom Neutralfettgehalt N und vom Moleculargewicht der Fettsäuren a : $f = \frac{100 [1 - (n : \alpha)]}{100} \frac{300 a}{3 a + 38} + 100 \frac{n}{\alpha}$ und

$g = \frac{100 [1 - (n : \alpha)]}{100} \frac{9200}{3 a + 38}$. Einfacher (wenn auch nicht so genau)

und den praktischen Verhältnissen gut entsprechend sind folgende Formeln $f = 94,5 \frac{100 - n}{100} + n$ und $g = 10,5 \frac{100 - n}{110}$, beziehungsweise

$f = 100 - 0,055 N$ und $g = 0,105 N$. Ist die zur Werthbestimmung der Fettsäuren reservirte Masse frei von Neutralfett, d. h. gibt 1 g derselben in heissem Alkohol gelöst mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit keine Trübung, so bestimmt man mit einem in Zehntel-Grade getheilten Thermometer den Erstarrungspunkt. Als letzteren nimmt man den höchsten Punkt an, welchen das Thermometer erreicht, wenn man die in einem circa 2 cm weiten Glascylinder befindlichen Fettsäuren in dem Augenblick umrührt, in welchem die Gefässwandungen sich mit

*) 100 $cc = 37,037 cc$ Normalsäure; 1 g Margarinsäure erfordert zur Sättigung genau 10 cc dieser Lauge.

**) wenn der Neutralfettgehalt, wie namentlich bei Talg, sehr hoch ist unter Zusatz von Aether. — Ich bemerke, dass der meiste Aether merklich sauer reagirt, das zur Sättigung desselben erforderliche Alkali daher in Anrechnung gebracht werden muss. W. L.

Krystallen bedecken, und dann das Thermometer sich selbst überlässt. Die folgende Tabelle ergibt den gesuchten Gehalt für Palmölfettsäuren und für Talgfettsäuren auf Grund empirisch ermittelter Werthe. Zu berücksichtigen ist, dass beim Mischen von Talg- mit Palmölfettsäuren von gleichem Erstarrungspunkt in den durch die Fabrikation gebotenen Verhältnissen eine Erniedrigung des Erstarrungspunktes um etwa 2° stattfindet.

Vom Erstarrungspunkt (Grad C.)	Palmölfettsäuren enthalten Proc. Stearin von				Talgfettsäuren enthalten Proc. Stearin von			
	48°	50°	52°	55,4°	48°	50°	52°	54,8°
5	—	—	—	—	—	—	—	—
10	4,2	3,6	3,2	2,6	3,2	2,7	2,3	2,1
15	10,2	9,8	7,8	6,6	7,5	6,6	5,7	4,8
20	17,4	15,0	14,4	11,0	13,0	11,4	9,7	8,2
25	26,2	22,4	19,3	16,2	19,2	17,0	14,8	12,6
30	34,0	30,5	26,6	22,3	27,9	23,2	21,4	18,3
35	45,6	40,8	35,8	29,8	39,5	34,5	30,2	25,8
36	48,5	43,2	38,0	31,8	42,5	36,9	32,5	27,6
37	51,8	45,5	40,3	33,6	46,0	40,0	34,9	29,6
38	55,5	48,8	42,6	35,8	49,5	42,6	37,5	32,0
39	59,2	51,8	45,6	38,2	53,2	45,8	40,3	34,3
40	63,0	55,2	48,6	40,6	57,8	49,6	43,5	37,0
41	66,6	58,7	52,0	43,0	62,2	53,5	47,0	40,0
42	70,5	62,2	55,2	45,5	66,6	57,6	50,5	42,9
43	74,8	66,0	58,8	48,5	71,8	62,0	54,0	46,0
44	79,2	70,2	62,0	51,4	77,0	66,2	58,4	49,8
45	84,0	74,5	66,0	54,3	81,8	71,0	62,6	53,0
46	89,4	78,8	69,8	57,8	87,5	75,8	67,0	56,8
47	94,3	83,0	74,0	61,0	93,0	80,9	71,5	60,8
48	100,0	88,0	78,6	65,0	100,0	87,2	76,6	65,0
49		94,2	83,5	69,1		93,0	81,7	69,5
50		100,0	89,0	73,4		100,0	87,0	74,5
51			94,5	78,0			93,5	79,8
52			100,0	82,8			100,0	84,8
53				87,6				90,1
54				92,2				95,3
55				97,5			(54,8)	100,0
55,4				100,0				

Auch zur Ermittlung des Gehaltes der Fabrikationsproducte (Residu, Olein etc.) an dünnem Olein von 5,4° und gemischtem Stearin

von 48°, d. h. zur ungefähren Werthermittlung, geben die Verfasser folgende empirisch ermittelte Tabelle:

Erstarrungs- punkt (Grad C.)	Procent gemischten Stearins von 48°	Erstarrungs- punkt	Procent gemischten Stearins von 48°	Erstarrungs- punkt	Procent gemischten Stearins von 48°
5,4	—	20	12,1	35	39,5
6	0,3	21	13,2	36	43,0
7	0,8	22	14,5	37	46,9
8	1,2	23	15,7	38	50,5
9	1,7	24	17,0	39	54,5
10	2,5	25	18,5	40	58,9
11	3,2	26	20,0	41	63,6
12	3,8	27	21,7	42	68,5
13	4,7	28	23,3	43	73,5
14	5,6	29	25,2	44	78,9
15	6,6	30	27,2	45	83,5
16	7,7	31	29,2	46	89,0
17	8,8	32	31,5	47	94,1
18	9,8	33	33,8	48	100,0
19	11,0	34	36,6		

Zur Bestimmung von Neutralfett hat Max Gröger*) die früher von ihm angegebene Methode**) für den Fall vereinfacht, dass das Verhältniss der verschiedenen Fettsäuren in dem noch unverseiften Neutralfette und dem daraus entstandenen Gemenge freier Fettsäuren dasselbe ist. Zur Ausführung bedarf man eine Lösung von 60 g Aetzkali in 1 l Alkohol von mindestens 96 % Tr. und eine wässrige Lösung von 50 g concentrirter Schwefelsäure zu 1 l (oder nahezu normale Salzsäure). Nachdem ermittelt ist, wie viel alkoholisches Kali nöthig ist um 1 cc der Säure zu sättigen, wobei Phenolphthaleïn als Indicator dient, werden 6—10 g (Wägung nicht erforderlich) der auf Neutralfett zu prüfenden Fettsäuremasse in einem 200 cc fassenden Kölbchen in 50 bis 60 cc starkem Weingeist unter Erhitzen vollständig gelöst. Man setzt einige Tropfen alkoholische Phenolphthaleïnlösung zu, lässt aus einer Bürette so viel alkoholische Kalilösung zufließen, bis die Rothfärbung beim Schütteln nicht mehr sofort verschwindet, und notirt die verbrauchte, den freien Fettsäuren entsprechende Menge. Alsdann fügt

*) Dingler's polyt. Journ. 246, 286.

**) Diese Zeitschrift 22, 289.

man eine gemessene Menge überschüssiger Kalilauge zu, erhitzt 30 Minuten lang am Rückflusskühler zu gelindem Sieden*) und titrirt mit der Säure zurück bis zum Verschwinden der Rothfärbung. Die verbrauchte Säuremenge rechnet man auf Kali um und erhält so das überschüssig zugesetzte Kali, welches von dem zur Verseifung zugesetzten Quantum abgezogen werden muss, um das zur Neutralisation der gebundenen Fettsäuren erforderlich gewesene Kali zu erhalten. Handelt es sich um weniger genaue Versuche, so kann man die im Neutralfett enthaltene Glycerinmenge vernachlässigen und das Verhältniss der freien Fettsäuren zu den gebundenen, welches direct den verbrauchten Kalimengen entspricht, gleich dem Verhältniss der freien Fettsäuren zum Neutralfett setzen. Andernfalls rechnet man für 95,6 Fettsäuren 100 Neutralfett als Correctur; dieselbe entspricht der durchschnittlichen Zusammensetzung derjenigen Neutralfette, welche bei der Kerzenfabrikation zur Verwendung gelangen.

Das Hederichöl (fettes Oel von *Raphanus raphanistrum* L., *Raphanistrum arvense* Wallr.), welches gegenwärtig als Verfälschungsmittel des Rüböles dient, besitzt nach E. Valenta**) im nicht raffinirten Zustande eine Dichte von 0,9175 bei 15° C. Es ist schwer verseifbar; 1 g desselben bedarf zur Verseifung 174 mg Aetzkali, während 1 g rohes Rüböl 177 mg desselben erfordert. Schwefelsäure von 1,635 Dichte färbt Hederichöl dunkelgrün, solche von 1,530 olivengrün, bei längerem Stehen nachdunkelnd; Schwefelsäure von 1,470 specifischem Gewicht färbt dunkelgrün, lässt man das Gemisch einige Zeit stehen, so bilden sich zwei Schichten, bei Hederichöl ist die obere Schicht grasgrün, die untere spangrün gefärbt, während Rüböl ein fast gleichförmiges Olivenbraungrün in beiden Schichten zeigt. Salpetersäure von 1,18 Dichte färbt olivengrün mit einem Stich in's Gelbbraune, solche von 1,22 olivengrün mit einem Stich in's Gelbe; bei längerem Stehen bilden sich zwei Schichten, von denen die obere gelb, die untere grünlich gefärbt erscheint. Salpetersäure von 1,33 specifischem Gewicht färbt Hederichöl dunkel-braungrün, Rüböl zeigt eine braune in's Rothe ziehende Färbung. Nitroschwefelsäure***) färbt Hederichöl dunkelbraun, während

*) Sollte hierbei die Rothfärbung verschwinden, so muss man mehr alkoholische Kalilauge zugeben.

**) Dingler's polyt. Journ. 247, 36.

***) Gleiche Theile Schwefelsäure von 1,845 Dichte und Salpetersäure von 1,330 Dichte.

Rüböl kaffeebraun wird. Königswasser *) färbt dunkel-gelbgrün. Salpetersäure (1,33 Dichte) und Natronlauge (1,33 Dichte) geben mit Hederichöl ein chocoladefarbenes Gemisch, nach längerem Stehen bilden sich zwei Schichten, deren obere weiss, bei Gegenwart von grösseren Mengen Rüböl gelb gefärbt erscheint. Natronlauge von 1,34 Dichte färbt Hederichöl gelbgrün, Rüböl gelbbraun. Concentrirte Lösung von rothem chromsaurem Kali mit Schwefelsäure versetzt färbt Hederichöl braun, in's Olivengrüne ziehend; Rüböl erscheint licht rothbraun gefärbt. Barbot's Reagens **) färbt Hederichöl dunkel-olivengrün, Rüböl braun, in's Rothe ziehend. Syrupdicke Phosphorsäure färbt olivengrün. Zur Ausführung der Reactionen werden 5 Volumtheile Oel mit 1 Theil des Reagens' 3 Minuten lang geschüttelt, dann stehen gelassen. Werden 5 g eines auf Hederichöl zu prüfenden Oeles mit Kalilauge und Weingeist unter Erwärmen theilweise verseift, die Seifelösung von dem noch unverseiften (goldgelb gefärbten, fast geruch- und geschmacklosen) Oele durch Filtriren getrennt, so färbt sich, falls grössere Mengen von Hederichöl vorhanden sind, das eingeeengte Filtrat beim Versetzen mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction deutlich grün.

Ueber die Bestimmung des in den Samen der Cruciferen und in den Oelkuchen aus vorhandener Myrconsäure gebildeten Senföles hat V. Dirks ***) eine längere, sehr ausführliche Arbeit veröffentlicht. Zur Bestimmung des Senföles verfährt man nach den Mittheilungen des Verfassers am besten folgendermaassen.

Der benutzte Apparat besteht aus einer dicht mit grossem Kühler verbundenen tubulirten Retorte. Das andere Ende des Kühlers trägt einen fast rechtwinklig gebogenen Vorstoss, dessen röhrenförmig dünn ausgezogener Schenkel durch einen doppelt durchbohrten Stopfen bis zum Boden einer Flasche führt. In die zweite Durchbohrung dieses Stöpsels ist das rechtwinklig gebogene Rohr eines Will-Varrentrapp'schen Stickstoffapparates eingesetzt, dem ein zweiter gleicher Apparat angefügt ist. Durch den ganzen Apparat kann mit Hülfe der Wasserluftpumpe ein Luftstrom gezogen werden. Zur Ausführung eines Versuches werden die Flasche und beide Stickstoffapparate mit alkali-

*) 25 Volumtheile concentrirte Salzsäure, 1 Volumtheil concentrirte Salpetersäure.

**) mit Stickoxyd gesättigte concentrirte Salpetersäure.

***) Landw. Versuchsstationen 28, 179; vom Verfasser eingesandt.