

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

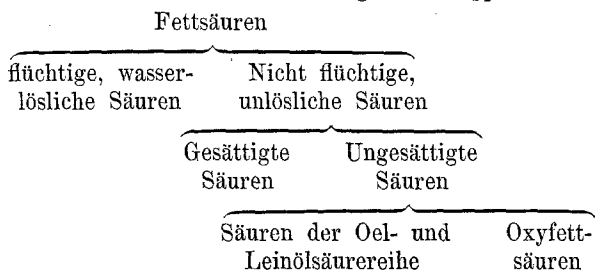
F. Hofmeister und W. Lenz.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Lenz.

Untersuchung der Fette. Die in den natürlichen Fetten vorkommenden Fettsäuren kann man in folgende Gruppen einteilen:



Die flüchtigen Säuren können nach Reichert,^{*)} die unlöslichen nach Hehner^{**)} bestimmt werden. Das nach Hübl^{***)} gemessene Jodadditionsvermögen gestattet, Schlüsse auf den Gehalt eines Fettes an ungesättigten Fettsäuren zu ziehen. Zur Ermöglichung einer bisher nicht berücksichtigten Beurtheilung des Gehaltes eines Fettes an Oxyfettsäuren haben R. Benedikt und F. Ulzer^{†)} eine neue Methode zur Untersuchung von Fetten ausgearbeitet, bei welcher die betreffenden Fettsäuren acetylirt werden. Hierbei bleiben diejenigen Säuren, welche keine Hydroxylgruppen enthalten, unverändert. Ermittelt man nun die Kalimengen, welche einerseits zur Neutralisation, andererseits zur Verseifung der acetylirten Fettsäuren erforderlich sind, so werden bei Gegenwart der acetylirbaren Oxyfettsäuren Differenzen zwischen diesen beiden Werthen gefunden werden, deren Grösse dem Gehalt an Oxy-

^{*)} Diese Zeitschrift **18**, 68.

^{**)} Diese Zeitschrift **16**, 145.

^{***)} Diese Zeitschrift **25**, 432.

^{†)} Zeitschr. f. d. chem. Ind. 1887, p. 149; vergl. auch die Mittheilung derselben Verfasser in Monatshefte für Chemie **8**, 41.

fettsäuren entspricht. Enthält eine nicht acetylierte Fettsäure $2,3-n$ Hydroxyle, so ist die zur Verseifung benötigte Kalimenge $2,3-n$ mal so gross als die zur Neutralisation erforderliche. Kennt man die Natur der vorhandenen Oxyfettsäure nicht, oder enthält das Fett mehrere Oxyfettsäuren, so lässt sich aus dem Ergebniss der Untersuchung zwar kein Procentgehalt an Oxyfettsäuren berechnen, man gewinnt aber, ähnlich wie bei den Methoden Reichert's und Hübl's, werthvolle Anhaltspunkte zur Unterscheidung und Identificirung der Fette.

Behufs Ausführung einer Untersuchung verfahren die Verfasser in folgender Weise:

100 g des Oeles werden mit 70 g in 50 cc Wasser gelöstem Kalihydrat und 150 cc starkem Weingeist bis zur vollständigen Verseifung am Rückflusskühler gekocht. Der Kolbeninhalt wird in eine geräumige Schale ausgegossen, mit 1 l Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und so lange gekocht, bis die Fettsäuren als vollkommen klare Schicht obenauf schwimmen und der Alkohol vertrieben ist. Die Fettschicht wird noch zweimal mit Wasser ausgekocht, dann durch Abhebern oder mittelst des Scheidetrichters vom Wasser getrennt und in ein kleines Becherglas gegossen, aus welchem sie nach dem völligen Absetzen des Wassers im Lufttrockenkasten bei einer ihren Schmelzpunkt um 20 bis 30° übersteigenden Temperatur durch ein trockenes Filter gegossen werden.

50 g der Fettsäuren werden sodann mit 40 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden in einem Kölbchen mit Rückflussrohr gekocht, die Mischung wird in ein hohes Becherglas von 1 l Inhalt entleert, mit 500 bis 600 cc heissem Wasser übergossen und gekocht*). Um ein Stossen der Flüssigkeit zu vermeiden, leitet man durch ein nahe dem Boden des Bechers mündendes Capillarrohr einen langsamen Kohlensäurestrom ein. Nach einiger Zeit hebert man das Wasser ab und kocht noch dreimal mit der gleichen Wassermenge aus. Dann ist, wie man sich durch Prüfung mit Lackmuspapier überzeugen kann, alle Essigsäure entfernt. Endlich filtrirt man die acetylierten Säuren im Luftbade durch ein trockenes Filter und wägt 4 bis 5 g zur Bestimmung der Säurezahl, 1 bis 1,5 g zur Bestimmung der Verseifungszahl ab. » Säurezahl « und » Ver-

*) Essigsäureanhydrid wird durch warmes Wasser sehr rasch zerlegt. Versuche, die Entfernung der Essigsäure dadurch zu beschleunigen, dass man nach dem Kochen mit Essigsäureanhydrid statt in Wasser in verdünnten Weingeist eingoss, haben ergeben, dass sich dabei ein Theil der Fettsäure leicht ätherificirt.

seifungszahl« bezeichnen die Anzahl von Milligrammen Kalihydrat, welche zur Neutralisation, respective zur Verseifung, von 1 g des Fettsäuregemisches nothwendig ist. Die Differenz zwischen diesen beiden Zahlen heisst »Acetylzahl«.

Zur Bestimmung der Säurezahl löst man die gewogenen Fettsäuren in fusel- und säurefreiem Weingeist auf und titirt sie nach Zusatz von Phenolphthalein als Indicator mit $\frac{1}{2}$ Normalnatronlauge.

Die Bestimmung der Verseifungszahl wird nach der von Köttsorfer*) gegebenen Vorschrift in folgender Weise ausgeführt. Die erforderlichen Lösungen sind:

1. Titirte Salzsäure, am besten etwa $\frac{1}{2}$ -normal. Der Titer muss mit grosser Sorgfalt gestellt sein.

2. Titirte Kali- oder Natronlauge, ebenfalls etwa $\frac{1}{2}$ -normal.

3. Alkoholische Kalilauge. Man löst ungefähr 30 g mit Alkohol gereinigtes Kalihydrat in möglichst wenig Wasser und verdünnt mit fuselfreiem Weingeist auf 1 l. Man lässt die Lösung 2 Tage stehen und filtrirt sie in eine Flasche, in deren Hals man einen Kautschukpfropfen eingepasst hat, durch dessen einfache Bohrung eine bis an den Boden der Flasche reichende 25 cc-Pipette hindurchgeht. Dieselbe ist an ihrem oberen Ende mit einem Stückchen Schlauch und Quetschhahn verschlossen. Die Flasche wird an einem gleichmässig warmen Orte aufbewahrt. War der Weingeist rein, so nimmt die Flüssigkeit auch nach längerem Stehen keine braune, sondern nur eine gelbliche Färbung an.

4. Alkoholische Phenolphthaleinlösung mit etwa 1 g des Farbstoffes in 200 cc Weingeist. In den Kautschukpfropfen der Flasche ist eine 1 cc-Pipette eingesetzt. —

Die Substanz wird in einem weithalsigen Kölbchen von 100 bis 150 cc Inhalt abgewogen. Dann füllt man die in die Vorrathsflasche eingesetzte 25 cc-Pipette genau bis zur Marke mit alkoholischer Kalilauge und lässt dieselbe in den Kolben fliessen. Ist die Hauptmenge abgelassen, so lässt man noch einige Zeit abtropfen, wobei man die nachfliessenden Tropfen zählt, um bei allen folgenden Versuchen die Pipette genau bis zu demselben Punkte entleeren zu können. Sodann erhitzt man den mit einem kleinen Trichter bedeckten Kolben 15 Minuten auf dem Wasserbade zum schwachen Sieden, fügt 1 cc Phenolphthaleinlösung zu und titirt mit Salzsäure bis zur Entfärbung zurück.

*) Diese Zeitschrift 18, 199.

In genau derselben Weise stellt man den Titer der alkoholischen Kalilösung. Man erwärmt also wieder 25 cc derselben 15 Minuten auf dem Wasserbade und titirt sodann mit Salzsäure. Da ihr Titer etwas veränderlich ist, so wird er vor jeder Versuchsreihe neu gestellt.

Aus der Differenz zwischen der zweiten und ersten Titirung lässt sich die Kalimenge leicht berechnen, welche zur Verseifung der Substanz nothwendig war und daraus ergibt sich die Verseifungszahl.

Die bei der Untersuchung der wichtigsten Oele gefundenen Zahlen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Fettsäuren aus:	Nicht acetylirt		Acetylirt		
	Säure- zahl	Mole- cular- ge- wicht	Säure- zahl	Versei- fungs- zahl	Acetyl- zahl
Arachisöl	198,8	282,2	193,3	196,7	3,4
Cottonöl	199,8	280,8	195,7	212,3	16,6
Crotonöl	201,0	279,1	195,7	204,2	8,5
Hanföl	199,4	281,3	196,8	204,3	7,5
Leinöl	201,3	278,7	196,6	205,1	8,5
Mandelöl	201,6	278,3	196,5	202,3	5,8
Mohnöl	200,6	279,7	194,1	207,2	13,1
Nussöl	204,8	273,9	198,0	205,6	7,6
Olivenöl	197,1	284,6	197,3	202,0	4,7
Pfirsichkernöl	202,5	277,0	196,0	202,4	6,4
Ricinusöl	177,4	316,2	142,8	296,2	153,4
Rüböl	182,5	307,4	178,5	184,8	6,3
Sesamöl	200,4	279,9	192,0	203,5	11,5
Soluble castor oil . . .	195,2	287,4	184,5	246,7	62,2

Die erste Spalte dieser Tabelle enthält die Säurezahlen der nicht acetylirten Fettsäuren, aus welchen nach der Formel $M = 56100 : S$ die in der zweiten Spalte stehenden mittleren Moleculargewichte berechnet sind. Die Säurezahlen des Rüböles und Ricinusöls sind auffallend niedrig. Es steht dies in voller Uebereinstimmung mit den von Valenta ermittelten Verseifungszahlen dieser Oele. Der Grund dieser Erscheinung liegt in dem hohen Moleculargewicht der darin enthaltenen Fettsäuren, der Brassicasäure und Ricinusölsäure.

Die dritte, vierte und fünfte Spalte enthalten die Säurezahlen, Verseifungs- und Acetylzahlen der acetylirten Fettsäuren. Die Betrachtung der Acetylzahlen lehrt, dass von den natürlichen Oelen nur das Rici-

nusöl mit der Zahl 153,4 einen grossen Gehalt an Oxyfettsäuren besitzt, dass aber auch andere Oele, insbesondere Cottonöl, Mohnöl und Sesamöl, nicht ganz zu vernachlässigende Mengen solcher Säuren enthalten.

Das Verfahren lässt sich somit sehr gut zur Untersuchung von Ricinusöl anwenden, indem es ermöglicht die Abwesenheit von Verfälschungen festzustellen und die Menge beigemischter Oele genau zu bestimmen, da schon ein Zusatz von nur 5 Procent eines anderen Oeles die Acetylzahl um 7,5 Einheiten erniedrigt.

Das in die Tabelle aufgenommene »soluble castor oil« oder »auflösliche Ricinusöl« von Johnson Bros. in Hull enthält ebenfalls bedeutende Mengen von Oxyfettsäuren. Dieses Product dürfte zu den in den letzten Jahren in England fabricirten »oxydirten Oelen« oder »blown oils« gehören. Man erhält dieselben, wenn man einen Luftstrom durch ein auf eine gewisse Anfangstemperatur erhitztes fettes Oel (Rüböl, Cottonöl) bläst, wobei sich die Fette oxydiren. Bei richtiger Leitung des Processes erhält man ein Product, welches dem Ricinusöl in Bezug auf das specifische Gewicht und die Viscosität sehr nahe steht. Die »oxydirten Oele« unterscheiden sich vom Ricinusöl dadurch, dass sie in Alkohol schwer löslich und mit Mineralölen mischbar sind. Die letztere Eigenschaft gestattet ihre Anwendung zur Herstellung von Schmierölen.

Das »soluble castor oil« ist hellgelb, schwach getrübt und gibt eine rothbraune Seife, aus welcher sich die ebenso gefärbten Fettsäuren abscheiden lassen. Dieselben sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und schmelzen bei 39 bis 41°. Der hohe Schmelzpunkt und die Verseifungszahl (195,2) der Fettsäuren machen es wahrscheinlich, dass das Product aus Cottonöl dargestellt ist.

Bei der Untersuchung von aus Mineralölen und fetten Oelen zusammengesetzten Schmierölen wird die Acetylzahl Aufschluss über die Anwesenheit oxydirter Oele geben können.

Auch bei der Untersuchung von Wachsarten kann das Acetylverfahren häufig gute Dienste leisten. Verseift man ein Wachs und zerlegt die Seife mit Salzsäure, so scheidet sich eine Mischung von Fettsäuren und höheren Fettalkoholen ab. Acetylirt man dieses Gemenge, so werden die Alkohole in ihre Essigsäureester verwandelt, so dass die acetylirte Substanz stets eine ziemlich grosse Acetylzahl besitzen wird, die, wie die Verfasser sich überzeugt haben, bei verschiedenen Wachsarten verschieden gross ist.

Bei gelbem Bienenwachs war z. B. die Säurezahl der acetylierten Mischung von Fettsäuren und -alkoholen = 78,3, die Verseifungszahl = 154, somit die Acetylzahl = 75,7.

Durch eine ganze Reihe von Arbeiten ist nachgewiesen, dass die Türkischrothöle Oxyfettsäuren enthalten. Scheidet man die Gesamtfettsäuren aus den verschiedenen Türkischrothölen des Handels ab, so ergibt sich, dass die Acetylzahl von Ricinustürkischrothöl ungefähr derjenigen des Ricinusöles selbst gleich ist, wogegen die aus Oliven- und Cottontürkischrothöl dargestellten Fettsäuren weit grössere Acetylzahlen als die ursprünglichen Oele geben. Doch liegen die Zahlen immer noch weit unter der des Ricinusöles, so dass die Methode ein Mittel zur Unterscheidung der Türkischrothöle verschiedener Abstammung bildet.

Der Nachweis unverseifbarer Oele in fetten Oelen u. s. w. nach Geissler*) leidet bekanntlich an dem Uebelstande, dass von der Seifelösung das Unverseifbare nicht selten zurückgehalten wird; schüttelt man nach Allen die Seifelösung mit Aether aus, so setzt sich häufig der Aether, beziehungsweise die ätherische Lösung, nicht oder nicht vollständig ab.

Beide Uebelstände**) vermeidet Focke***) indem er 20 g des gut durchgemischten Untersuchungsmateriales (fette Oele, Oleine, Walkfette) mit 8—10 g Kalihydrat und 50 cc Alkohol auf dem Wasserbade verseift, den Alkohol verjagt, die Seife in Wasser löst und durch Salzsäure zersetzt. Sobald die ausgeschiedenen Fettsäuren eine klare Schicht bilden, lässt man erkalten, zieht die saure wässrige Lösung mittelst Heber möglichst vollständig ab und wäscht von neuem mit kaltem oder lauwarmem Wasser bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt.†)

*) Diese Zeitschrift 19, 114.

**) Ich kann dieselben aus eigener Praxis bestätigen, und habe es stets am vortheilhaftesten gefunden, die Seifelösung mit einer reichlichen Menge Bimssteinstückchen einzutrocknen und dem trocknen Rückstand das Unverseifte durch reinen Petroläther zu entziehen. Der Verdunstungsrückstand dieser Lösung kann dann durch nochmaliges Behandeln mit alkoholischem Kali u. s. w. leicht gereinigt, und die Menge des Unverseifbaren bestimmt werden. W. L.

***) Repert. der analyt. Chemie 5, 349.

†) Für den Nachweis des Mineralöles allein, resp. dessen quantitative Bestimmung, ist das sorgfältige Auswaschen überflüssig; die kleine Mühe dieser Arbeit wird jedoch dadurch belohnt, dass man durch Titration der Fettsäuren gleichzeitig das beste Mittel an der Hand hat die Mineralölbestimmung zu controliren.

Die (eventuell Kohlenwasserstoffe enthaltenden) Fettsäuren werden in Aether gelöst, filtrirt, der Aether verdunstet und das Gewicht des Rückstandes bestimmt. *) Etwa 10 g desselben werden nun in einem geräumigen Kolben abgewogen, in 50 cc Alkohol gelöst, nach Zusatz von etwas Phenolphthalein starke Natronlauge (1 : 3) zugefügt, bis ein kleiner Ueberschuss an Natron vorhanden ist, und dann schnell — die alkoholische Seifelösung darf noch nicht erstarrt sein **) — mit 100 cc Petroläther ***) kräftig geschüttelt. Man lässt absetzen, fügt hiernach etwa 500 cc Wasser zu, mischt die Flüssigkeit durch gelindes Schütteln einigemal, und stellt zur Klärung bei Seite. Nach erfolgter Klärung wird die wässrige Seifelösung mittelst Hebers möglichst vollständig abgezogen, und die Petrolätherlösung nochmals mit etwa 300 cc Wasser behandelt. Die ätherische Lösung wird sich jetzt meist nicht vollständig klären; um eine klare Lösung zu erhalten entfernt man den grössten Theil der wässrigen Lösung und lässt dann in dünnem Strahl unter kreisender Bewegung 10 cc Alkohol in die ätherische Lösung laufen. Nach 5 bis 10 Minuten hat sich die Petrolätherschicht völlig geklärt, so dass man den grössten Theil derselben klar abgiessen und den Rest mittelst Scheide-trichters von der wässrigen Seifelösung trennen kann. Statt der zugefügten 100 cc Petroläther wird man gewöhnlich 80—85 cc klare Lösung erhalten; man bringt dieselbe in ein grosses, hohes Uhrglas, welches man in ein weites, flaches stellt, und lässt in gelinder Wärme verdunsten.

Im Anschluss hieran kann auf eine Arbeit von Finkener †) über Bestimmung der Mineralöle in fetten Oelen, sowie eine gegen diese Arbeit gerichtete Kritik von Th. Morawski ††) nur Bezug genommen werden. Letzteres gilt auch bezüglich zweier werthvoller Mittheilungen Alfred H. Allen's »Ueber die Verseifungsäquivalente der fetten

*) Man unterlässt weiteres Erwärmen, sobald die Gewichtsabnahme nach je viertelstündigem Trocknen sich nur noch in Centigrammen bewegt. Bei Oeleen erhält man gewöhnlich 97—98% der angewendeten Substanz, bei den Walfetten, dem höheren Gehalt an neutralem Fett entsprechend, weniger.

**) andernfalls muss sie durch gelindes Erwärmen wieder flüssig gemacht werden.

***) Derselbe muss frisch rectificirt sein und darf keine über 80° C. siedenden Bestandtheile enthalten.

†) Mittheilungen aus den Königl. technischen Versuchsanstalten in Berlin 1886, S. 13.

††) Dingler's pol. Journ. 260, 512.

Oele«*) und »Notiz über Reichert's Destillations-Methode«,**) in welchen Zusammenstellungen der mit Hülfe genannter Untersuchungsmethoden für die verschiedenen Fette erhaltenen Zahlen gegeben werden.

Ueber die Jodadditionsmethode Hübl's, insbesondere über die Veränderlichkeit der zu derselben benutzten Jodlösung, haben O. Schweissinger und R. Marzahn***) eine Reihe von Versuchen angestellt, aus deren Ergebnissen sie schliessen, dass die Hübl'sche Jodlösung zu veränderlich ist, um als Titerflüssigkeit benutzt werden zu können. Das verbrauchte Jod wird nicht allein vom Oele, sondern auch noch durch anderweite chemische Vorgänge gebunden. Die erhaltenen Jodzahlen fallen bei concentrirten Lösungen höher, bei verdünnteren niedriger aus, auch die Zeit der Einwirkung ist von wesentlichem Einfluss auf die Jodzahl. Die Verfasser halten daher die Hübl'sche Jodmethode in ihrer gegenwärtigen Form nicht für geeignet zur Fettuntersuchung. Dieses Urtheil geht jedoch sicher zu weit. So hat Benedikt†) bei Anwendung des in Rede stehenden Verfahrens stets gute Ergebnisse erhalten, besonders für Olivenöl. Auch Dieterich††) erhielt für die meisten Oele gute Ergebnisse und nur bei Erdnussöl von Hübl abweichende. Für Leinöl fand Benedikt dagegen die von Hübl ermittelte Jodzahl (154—160) zu niedrig; es ergab sich 170—181 (Schweissinger fand mit seiner schwächsten Jodlösung 142,9, mit seiner stärksten 172,8 für dasselbe Leinöl).

Benedikt glaubt, die niedrigen Zahlen, welche zuweilen erhalten werden, einschliesslich der von Hübl für Leinöl erhaltenen Zahlen, auf nicht genügenden Jodüberschuss zurückführen zu müssen. Nach den Erfahrungen Benedikt's soll der Ueberschuss nicht unter 30 % der angewandten Jodmenge betragen. Ganz besonders ist dies erforderlich bei trocknenden Oelen. 0,15—0,18 g derselben erfordern die Anwendungen von 25 cc Hübl'scher Jodlösung. Dem entsprechend fand Benedikt für mehrere trocknende Oele höhere Jodzahlen als Hübl; es wurden gefunden für

	nach v. Hübl	nach Benedikt
Leinöl . . .	136—160	170—181
Hanföl . . .	143	157,5
Nussöl . . .	142—144	145,7
Mohnöl . . .	135—137	141,4

*) The Analyst 11, 145.

**) The Analyst 12, 11.

***) Pharm. Centralhalle 28, 146.

†) Zeitschr. f. d. chem. Industrie 1887, Heft 8; Pharm. Centralhalle 28, 239.

††) Helfenberger Annalen.

Die hohe Jodzahl des Leinöles findet ihre Erklärung in dem von Hazura gelieferten Nachweis, dass das Leinöl neben der Leinölsäure noch grössere Mengen einer bisher unbekannten, wasserstoffärmeren Säure enthält, welche 6 Atome Jod zu addiren vermag.

F. W. A. Woll*) hält die Bestimmung der Jodzahl für angezeigt bei Butteruntersuchungen, da dieselbe weniger Mühe und Aufmerksamkeit erfordere, als die Methoden von Hehner, Reichert und Koettstorfer, deren Ergebnisse leicht durch diese auf wesentlich anderen Grundlagen beruhende Prüfung bestätigt werden können. Bei sorgfältiger Titerstellung der Jodlösung differirten Parallel-Versuche mit derselben Substanz selten um mehr als 0,1 der Jodzahl. Die Jodzahl schwankt für reine Butterarten ziemlich stark, so dass an eine quantitative Bestimmung mit Hülfe derselben nicht zu denken ist. Die Jodzahl des reinen Butterfettes fand Woll zu 25,7—37,9 (im Durchschnitt von 25 Proben 30,83**); 10 Proben Butterin***) ergaben Jodzahlen von 36,1—50,6, 5 Proben Oleomargarin ergaben 48,0 bis 54,9, im Mittel 50,7.†)

Bruno Röse††) empfiehlt, wie vor ihm schon Valenta†††) und Andere, bei Untersuchung von Fetten die Jodzahl§) nicht für die Fette selbst, sondern für die in Freiheit gesetzten Fettsäuren derselben zu ermitteln. Um bei Darstellung der letzteren eine störende Veränderung durch Aufnahme von Sauerstoff zu vermeiden, verfährt Röse folgendermassen: 4—5 g Fett werden mit alkoholischem Kali in einem Kolben auf dem Wasserbade verseift und nach dem Abdestilliren des Alkohols die letzten Reste desselben mit Hülfe eines trocknen Kohlen-säurestromes entfernt. Die Seife wird jetzt in etwa 60—80 cc warmem Wasser gelöst und mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure versetzt. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt in einen schmalen graduirten Cylinder von 250 cc Inhalt (der noch $\frac{1}{2}$ cc abzulesen gestattet) übergeführt, die an dem Kolben haftenden Theile anfangs mit etwas Wasser, später mit Aether nachgespült, um die Gesamtmenge

*) Agricultural Science; vom Verfasser im Sonderabdruck eingesandt.

**) Im Mittel von 56 durch verschiedene Verfasser untersuchten Proben 33,32.

***) Oleomargarin mit einem Zusatz von Butter.

†) Im Mittel von 15 durch verschiedene Verfasser untersuchten Proben 51,91.

††) Repert. der analyt. Chemie 6, 685.

†††) Diese Zeitschrift 25, 437.

§) Diese Zeitschrift 25, 434.

der ausgeschiedenen Fettsäuren in dem Cylinder zu vereinigen. Zur wässrigen Schicht, die etwa 100 cc betragen soll, wird ungefähr ein annähernd gleiches Volumen Aether gefügt und der Inhalt des wohlverschlossenen Cylinders durchgeschüttelt. Das Volumen der abgeschiedenen ätherischen Lösung, welche sämtliche Fettsäuren, mit Ausnahme eines Theiles der in Wasser löslichen, enthält, wird durch Ablesen festgestellt und in einem aliquoten Theil (20 cc), der mittelst einer Pipette zu entnehmen ist, die Menge des Gelösten durch Eindampfen und nachheriges Trocknen im Kohlensäurestrom ermittelt.

Ein anderer Theil der ätherischen Fettsäurelösung wird zur Bestimmung der Oelsäure verwendet, welche man nach des Verfassers Versuchen am besten so vornimmt, dass man die ätherische Lösung*) mit Bleioxyd bei 15—20° C. volle 3—4 Tage lang**) im wohl verschlossenen Kölbchen macerirt. Alsdann wird nach dem Absetzen des Bleioxydes ein Theil der Lösung***) herausgenommen und durch ein kleines Filter in ein tarirtes Kölbchen filtrirt in der Weise, dass der Zufluss aus der Pipette auf das zu Anfang gefüllte Filter in dem Maasse erfolgt, als die Flüssigkeit unten abfließt, so dass das Filter stets bis zur Leerung der Pipette gefüllt bleibt. Das Auswaschen wird nach dem Ablaufen der ätherischen Lösung mittelst Aethers möglichst schnell vorgenommen, von der filtrirten Lösung der Aether abdestillirt, der Kolbeninhalt bei gelinder Wärme im trocknen Kohlensäurestrom getrocknet und gewogen. Zur Ausführung der Bleibestimmung in dem gewogenen ölsauren Bleioxyde wurde der Kolbeninhalt mit 5 cc verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) erwärmt, zur Lösung der abgeschiedenen Oelsäure 80 cc Weingeist (von 95 %) zugefügt, und die Menge des Niederschlages auf tarirtem Filter nach den Regeln der Kunst bestimmt.

Durch Combination des gewichtsanalytischen Verfahrens mit demjenigen der Jodzahlen für freie Fettsäuren ist man im Stande, bei Gemischen von Stearin- und Palmitinsäure selbst mit 3 verschiedenen ungesättigten Fettsäuren die Mengenverhältnisse der letzteren zu einander

*) Zu den Versuchen mit reiner Oelsäure verwendete Verfasser 1 g Oelsäure, 1/2 g Bleiglätte und etwa 80 cc wasserfreien Aether.

**) Digerirt man in der Wärme, so ist Abscheidung von Oelsäure in Form einer basischen Verbindung zu befürchten; die Zeit von 3—4 Tagen genügt, um eine neutrale Reaction der Flüssigkeit eintreten und damit vorhandene Stearinsäure hinreichend abscheiden zu lassen.

***) In den oben bezeichneten Versuchen 50 cc.

mit hinreichender Genauigkeit feststellen zu können. Die Berechnung geschieht mit Hülfe folgender Gleichungen:

Seien x , y , z die Procentzahlen der einzelnen ungesättigten Fettsäuren, c deren ermittelte Summe, a das gefundene mittlere Moleculargewicht, a_1 , a_2 , a_3 die Moleculargewichte der einzelnen Fettsäuren, b die gefundene mittlere Jodzahl, b_1 , b_2 , b_3 die Jodzahlen der einzelnen Fettsäuren, so ist:

$$x + y + z = c$$

$$\frac{a_1 x}{100} + \frac{a_2 y}{100} + \frac{a_3 z}{100} = a$$

$$\frac{b_1 x}{100} + \frac{b_2 y}{100} + \frac{b_3 z}{100} = b$$

Den Anfang einer grösseren Arbeit über die Fette, nämlich Mittheilungen über Rinds-, Schweine-, Hammel-, Kalbsfett, Butter, Margarin, Illipefett und Cacaoöl, haben Ch. Dubois und L. Padé*) veröffentlicht. Ich verfehle nicht, auf diese Mittheilungen aufmerksam zu machen, da sich dieselben im Auszuge nicht gut wiedergeben lassen.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes benutzt Bensemann**) Schmelzröhrchen, welche unmittelbar vor ihrem Uebergang in die Capillare etwas aufgeblasen sind. Man bringt nun ein Pröbchen der geschmolzenen Substanz an die Seite dieser Aufblasung, lässt erstarren und verfährt wie gewöhnlich. Bezüglich der einzelnen mit Hülfe dieses Verfahrens ermittelten Zahlen kann hier wohl auf das Original Bezug genommen werden.

Bei Anstellung der Elaïdin-Reaction ist nach Finkerner***) die Art und Weise des Verfahrens durchaus nicht gleichgültig. Fügt man zu 10 cc reinen Olivenöls in einem verschliessbaren Reagensglase 1 cc Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht und 0,4 g metallisches Kupfer in etwa 1 mm starken Spänen, so beginnt die Einwirkung der Säure auf das Kupfer sofort unter merklicher Temperaturerhöhung und ist nach einer halben Minute wesentlich beendet. Schüttelt man den Inhalt des Reagensglases durcheinander, so werden die rothen Dämpfe, die sich oberhalb des Oels befanden, absorbiert, und das Oel, auf 10 bis 12° abgekühlt, erstarrt innerhalb 30 Minuten zu einer vollständig festen Masse. Ersetzt man die Salpetersäure durch Schwefelsäure von

*) Bull. soc. chim. de Paris **43**, 207.

) Repert. der analyt. Chemie **6, 202.

***) Mittheil. der chem. techn. Versuchsanstalten; Pharm. Centralhalle **28**, 136; Pharm. Ztg. **31**, 498.

1,53 specifischem Gewicht und das Kupfer durch eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Kali, so bilden sich rothe Dämpfe wie vorhin. Beim Schütteln werden dieselben absorbirt, aber das Oel, auf 10 bis 12° C. abgekühlt, erstarrt auch nach 24 Stunden nicht.

Behandelt man das Oel auf gleiche Weise mit Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht und salpetrigsaurem Kali, so fängt das Oel erst nach etwa 12 Stunden an fest zu werden. Nimmt man Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht und salpetrigsaures Kali, so tritt die Erstarrung nach 3 Stunden ein. Beim Mischen des Oels mit Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht ohne einen andern Zusatz erstarrt das Oel nicht. Ein Gemisch aus gleichen Volumen rauchender Salpetersäure und Wasser bringt das Oel nach 4 Stunden zum Erstarren. Werden salpetrigsaure Dämpfe durch das Oel geleitet, so tritt die Erstarrung erst nach mehreren Stunden ein. Wendet man statt der Kupferspäne Quecksilber an, so hält die Einwirkung der Säure auf das Quecksilber länger an, und die Erstarrung des Oeles geht nicht so schnell vor sich. Bei Anwendung von 0,8 g Kupfer statt 0,4 g auf 1 cc Salpetersäure wird die Erstarrung nicht geändert. Verdoppelt man die Menge des Kupfers und der Salpetersäure, so erstarrt das Oel später. Wird die Menge der Salpetersäure und des Kupfers halbhirt, so wird das Product fester. Ein Ersatz der Kupferspäne durch Kupfer in einem Stück ändert die Erstarrung nicht merklich. Stellt man eine Probe einer durch gelindes Erwärmen erhaltenen Lösung von reinem Elaïdin in der gleichen Menge reinen Olivenöls eine halbe Stunde in Wasser von 10° C. und darauf in Wasser von 15° C., so ist am folgenden Tage diese Probe fester als eine andere, die von Anfang an in Wasser von 15° C. gestanden hat.

Nach den angeführten Versuchen ist die Elaïdin-Reaction so auszuführen, dass die Umstände bei der chemischen Einwirkung und bei der Erstarrung möglichst dieselben sind. Salpetersäure und Kupfer haben die Erstarrung am besten herbeigeführt und lässt sich hierbei der Verlauf der Reaction auf eine einfache Weise hinreichend gleichmässig machen.

Die Resultate für die verschiedenen Versuche sind in 10 Tabellen zusammengestellt, aus denen sich absolut sichere Schlüsse noch nicht ziehen lassen. Das Wenige, was daraus sicher hervorgeht, ist, dass

1. von den untersuchten Oelen das reine Olivenöl (Nizza-Speiseöl) unter allen Bedingungen am schnellsten erstarrt, Baumwollsaamenöl, Mohnöl und Leinöl jedweder Provenienz aber nicht erstarren.

2. dass Klauenfett (Ol. pedum Tauri) und Erdnussöl (Arachis-Oel) — besonders aber das erstere — hinsichtlich des Reactionsproductes der Elaidin-Reaction dem guten Olivenöl am nächsten stehen und sich lediglich durch die längere Erstarrungsdauer von ihm unterscheiden lassen.

3. dass Gemische zweier Oele durchaus abweichende Resultate geben, und dass mithin die Elaidin-Reaction bei Gemischen keinen festen Anhalt bietet.

Verfälschungen des Olivenöles will Audouynaud*) durch ein jedenfalls eigenartiges Verfahren ermitteln. Er nimmt ein Reagensglas von 15 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser, welches in Cubikcentimeter getheilt ist. In dasselbe werden 2 cc Oel gemessen, 0,1 g gepulvertes Kaliumbichromat zugegeben, das Ganze geschüttelt und mit Salpeterschwefelsäure auf 4 cc aufgefüllt. Man bewegt wieder, wobei die Flüssigkeit braunroth wird. Nach 2 Minuten fügt man gewöhnlichen 65grädigen Aether zu, so dass das Volumen des Ganzen 5 cc beträgt, und mischt. Die grünliche Flüssigkeit schäumt nach einigen Minuten auf, reichliche rothe Dämpfe entwickeln sich und schliesslich schwimmt das Oel auf der Oberfläche der Flüssigkeit mit eigenartiger Färbung. Dieselbe ist bei reinem Olivenöl grün, bei Olivenöl, welches mindestens 5 % Sesam-, Erdnuss-, Baumwollsamens-, Mohnöl enthält, ist die Färbung gelblich bis gelb, selbst röthlich-gelb, je nach Art und Menge der in der Mischung vorhandenen Bestandtheile. Um die Färbungen besser wahrzunehmen, fügt man zur Mischung Wasser, bis das Volumen des Ganzen 10 cc beträgt.

Levallois**) hat eine Reihe sicher unverfälschter, in der Gegend von Nizza gewonnener Olivenöle untersucht und gefunden, dass die Dichte des reinen Olivenöles bei 15° C. 0,9167—0,9177, bei 24° 0,911 betrug.***).

Ein weiteres sehr wichtiges Unterscheidungsmerkmal ist die Bromabsorption. 5 g Oel werden in einem Rohre von 15 cm Länge und 15 mm Durchmesser mit 10 cc einer Lösung von Kali in 93 procentigem Alkohol (1 : 5) versetzt und geschüttelt; sodann schliesst man die Röhre unvollkommen und erhitzt $\frac{1}{4}$ Stunde lang im Wasserbade bis zum be-

*) Comptes rendus 101, 752.

**) Comptes rendus 104, 371; Chemiker-Ztg. 11, 53; Repert. der analyt. Chemie 7, 219.

***) Bei 24° wurde ferner gefunden für Baumwollsamensöl 0,9165; Erdnussöl 0,912; Mohnöl 0,9205; Rapsöl 0,910; Leindotteröl 0,920; Leinöl 0,928.

ginnenden Sieden, füllt hierauf mit Alkohol zu 50 cc auf, säuert 5 cc dieser Lösung in einer mit Glasstopfen verschliessbaren Röhre mit Salzsäure an und setzt dann möglichst concentrirte wässrige Bromlösung hinzu, bis nach starkem Schütteln bleibende schwache Gelbfärbung eintritt. Die hierdurch nothwendige Correctur beträgt etwa 0,1 cc. Der Titer der Bromlösung wird mit 10 cc einer $\frac{1}{100}$ -Lösung arseniger Säure in mit Salzsäure angesäuertem Wasser bestimmt. Die vom Verfasser untersuchten Olivenöle erforderten auf 1 g 0,500—0,544 g Brom. Andere unverfälschte Oele erforderten auf 1 g: Baumwollsamöl 0,645 g, Sesamöl 0,695 g, Erdnussöl 0,530 g, Mohnöl 0,835 g, Rapsöl 0,640 g, Leindotteröl 0,817 g, Leinöl 1,000 g Brom. Hiernach gibt nur das Erdnussöl eine auch für Olivenöl geltende Bromzahl. Die Unterscheidung zwischen diesen Oelen ist indess sehr leicht, da die Lösung der Erdnussölseife in 50 cc Alkohol bei 15° fast augenblicklich fest wird, während die Lösung der Olivenölseife flüssig bleibt.

Ueber Oliven-, Sesam- und Baumwollsamöl haben auch T. Leone und A. Longi*) gearbeitet; sie theilen mit, dass die Menge der durch Verseifung dieser Oele erhältlichen festen Säuren für alle drei nahezu dieselbe ist, ebenso die Menge des zur Verseifung erforderlichen Kalis. Bemerkenswerthe Unterschiede finden sich in der Dichtigkeit der Oele selbst, sowie ihrer Säuren bei 100° C. und in den Refractions-Indices der Oele. Schliesslich beginnen die Säuren des Olivenöles bei 24° zu schmelzen und sind bei 27° völlig geschmolzen, während diejenigen des Sesam- und Baumwollsamöles bei 36—40, beziehungsweise 36,5—40°, schmelzen, und bei 34—30, beziehungsweise 34—32°, erstarren.

Die Dichtigkeit der Fette bei 100° C. ist bekanntlich speciell zur Butteruntersuchung herangezogen worden, weil man annahm, dass Naturbutter bei 100° C. ein höheres specifisches Gewicht habe als alle anderen thierischen und pflanzlichen Fette. Fleischmann nahm als Minimalgewicht echter Butter bei 100° C. 0,8650 an. F. Benecke**) hat bei 100° C. folgende specifischen Gewichte gefunden: Erdnussöl 0,8630; Sesamöl 0,8675 und Mohnöl 0,8710. Die der Anwendung des Margarimeters zu Grunde liegende Annahme ist daher nicht ganz richtig.

*) Gazz. chim. 16, 393; durch Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 20, Ref. 300.

**) Zeitschr. für Nahrungsmittelunters. u. Hygiene 1, 87; Chemiker-Ztg. 11, 132.

Immerhin wird das genannte Instrument für Vorprüfungen einen gewissen Werth behalten, denn thatsächlich ist das specifische Gewicht der jetzt im Handel befindlichen Kunstbutter durchweg niedriger als das echter Naturbutter.

Bezüglich des Nachweises von Hypogaea- und Arachinsäure bestätigt Joseph Herz*), dass es sehr schwierig ist dieselben rein abzuscheiden. Geringe Mengen der letzteren lassen sich nach Herz noch unter dem Mikroskope nachweisen, indem man die weingeistige Lösung der zur Schmelzpunktsbestimmung dienenden Fettsäuren auf dem Objectglase während des Verdunstens beobachtet. Erst schiessen einzelne kurze Nadelchen an, die sich dann zu zierlich verästelten Gebilden vereinigen und mit den mehr bogig gerundeten, eisblumenartigen Formen der Stearinsäure, die im polarisirten Lichte dasselbe Farbenspiel zeigen, nicht zu verwechseln sind, falls man an Vergleichsobjecten diese Formen studirt hat. Durch Nachweis derselben kann man noch kleine Mengen Erdnussöl in anderen Oelen erkennen.

P. Soltsien**) hat Leinölsorten, welche normal trockneten und sich weder bei der sonstigen Untersuchung noch in ihrem äusseren Verhalten verdächtig zeigten, schwefelhaltig gefunden. Er glaubt daher, dass der Schwefelgehalt nicht, wie sonst angenommen, als ein Beweis für Gegenwart von Cruciferenölen angesehen werden könne***), und fordert zu weiteren Beobachtungen in der angedeuteten Richtung auf.

Bezüglich der Sicherheit des Nachweises von Sesamöl durch die bekannte Reaction mit Salzsäure und Rohrzucker hat C. Schädler†) Angaben gemacht, auf welche hier jedoch nur Bezug genommen werden kann.

Nach dem Berichte der italienischen Commission ††), welche die Me-

*) Repert. der analyt. Chemie **6**, 604. Von einer Wiedergabe der an diesem Orte mitgetheilten Zusammenstellung verschiedener Jodzahlen u. s. w. kann mit Rücksicht auf die in dieser Zeitschrift **25**, 434 u. f. enthaltene umfassende Zusammenstellung wohl Abstand genommen werden, zumal die Originalzahlen von Herz sich, zum Theil wenigstens, nicht auf authentisch reines Material beziehen.

) Chem. techn. Central-Anz.; Deutsch-Amerik. Apotheker-Ztg. **7, 369.

***) Jedenfalls nicht bei Oelen, welche mit Schwefelkohlenstoff extrahirt sind. Bezüglich der Bestandtheile des Rüboles ist übrigens die Arbeit von C. L. Reimer und W. Will zu vergleichen; Berichte der deutschen chem. Gesellsch. zu Berlin **20**, 2385.

†) Rep. der analyt. Chemie **6**, 604.

††) Chem. Ztg. **11**, 1328.

thoden zum Nachweise des Baumwollsamensöles im Olivenöle geprüft hat, soll man mit Hülfe der bekannten Silbernitrat-Reaction (nach Bechi) nur dann brauchbare Resultate erhalten, wenn das Reagens freie Salpetersäure enthält, und die Oele filtrirt angewandt werden. Man benutzt zwei Reagentien. I besteht aus: Silbernitrat 1 g, Alkohol 200 g, Aether 40 g, Salpetersäure 0,1 g. II besteht aus: Amylalkohol 100 g, Rapsöl 15 g. 10 cc des Untersuchungsobjectes werden mit 10 cc des Reagens II und 1 cc des Reagens I gemischt, gut durchgeschüttelt und dann $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf etwa 100° C. erhitzt. Die eintretende mehr oder minder starke Bräunung lässt einen Zusatz von 15 % Baumwollsamensöl recht wohl erkennen. Unter 10 % wird die Reaction unsicher. Bei zu wenig freier Salpetersäure kann auch reines Olivenöl sich bräunen, zu viel freie Säure würde die Bräunung mit Baumwollsamensöl beeinträchtigen.

Schliesslich kann im Anschlusse hieran auf eine Mittheilung von H. Hager*) über die Unterscheidung der Cacaobutter und der Cocosbutter nur aufmerksam gemacht werden, da dieselbe sich im Auszuge nicht gut wiedergeben lässt.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. Hofmeister.

Die Verwendung des Congoroths als Indicator zur Prüfung der Reaction des Harns hat E. Brücke**) im Hinblick auf Wurster's Bemerkungen***) nochmals geprüft. Er fand dabei, dass in der That Ammonsalze die Untersuchung mit Congoroth erheblich stören können, insofern dabei ammonhaltige Flüssigkeiten selbst bei beträchtlichem Gehalt an freier Essigsäure eine ähnliche Rothfärbung zeigen wie der Harn. Er konnte aber zugleich zeigen, dass der färbende Stoff nicht in beiden Fällen derselbe sein kann. Wird in mit Congoroth gefärbten Harn Magnesiumsulfat eingetragen, so entsteht ein rother Niederschlag, während in Lösung von Ammonacetat Braunfärbung und Abscheidung

*) Pharm. Ztg. 31, 274.

**) Sitzber. der Kais. Akademie der Wissenschaften z. Wien 96, III. Abth. Nov.-Heft 1887.

***) Diese Zeitschrift 27, 118

Fresenius, Zeitschrift f. analyt. Chemie. XXVII. Jahrgang.