

auf der Überführung des Schwefelkohlenstoffs in Xanthogenat und Oxydation seines Schwefels mit alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung beruht.

Man mischt in einem Becherglas 25 *ccm* Benzol mit 70 *ccm* 96-prozentigem Alkohol und 10 *ccm* 8-prozentiger Natriumhydroxydlösung. Nach halbstündigem Stehen fügt man 5 *ccm* konzentrierte, säurefreie Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu und destilliert den Alkohol auf dem Wasserbade ab. Man verdünnt mit 200 *ccm* Wasser, säuert mit Salzsäure an und fällt die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Titrimetrisch lässt sich die Bestimmung in der Weise ausführen, dass man für die Überführung in Xanthogenat Normal-Natronlauge verwendet und nach der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd die überschüssige Lauge mit $\frac{n}{5}$ -Säure unter Verwendung von Methylorange als Indikator zurücktitriert. 1 *ccm* Normal-Natronlauge entspricht 0,019 *g* Schwefelkohlenstoff.

Thiophen wird durch alkalische Wasserstoffsuperoxydlösung nicht angegriffen.

Die Bestimmung von Naphtalin in verbrauchtem Oxyd bespricht William C. Davis¹⁾.

Die Abscheidung des Naphtalins aus dem Oxyd, wie es zum Reinigen von Leuchtgas verwendet wird, geschieht durch Verflüchtigung in einem Strome heisser Luft oder besser durch Dampfdestillation. Im Destillat wird das Naphtalin mit einer Pikrinsäurelösung bekannten Gehaltes ausgefällt und die überschüssige Pikrinsäure mit $\frac{n}{10}$ -Natronlauge zurücktitriert. Genügend genaue Resultate erhält man auch, wenn man nach der Destillation von 10 *g* des Oxyds das Destillat mit fester Pikrinsäure sättigt.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Gehärtete Fette. In den letzten Jahren hat ein Verfahren technische Bedeutung gewonnen, welches darauf beruht, dass Fettsäureglyzeride unter dem Einfluss gewisser Katalysatoren — meistens fein verteiltes Nickel oder Nickeloxyd, aber auch kolloidales Palladium u. a. — gasförmigen Wasserstoff anzulagern vermögen. Die ungesättigten Fettsäuren gehen dabei in gesättigte über, und die weichen Fette oder flüssigen Öle und Trane werden hart. Das Verfahren wird im grossen ausgeübt, und die erhaltenen «gehärteten», bzw. «hydrierten» Fette werden teils unter Phantasienamen, wie Talgol, Talgit, Candelol, Coryphol, Crisco,

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 33, 1120 (1914); durch Chem. Zentrbl. 86, I, 222 (1915).

teils unter Namen wie «Erdnuss-Oleo», «Sesam-Oleo», «Erdnuss-Margarin», «Sesam-Margarin» usw. in Verkehr gebracht. Sie dienen hauptsächlich zur Seifenfabrikation, doch ist auch mehrfach ihre Verwertung zur Herstellung von Speisefetten ins Auge gefasst worden. Ihre technische Darstellung wurde von A. Bömer¹⁾, M. Auerbach²⁾, C. Ellis³⁾ und F. Bergius⁴⁾ beschrieben.

Die erlittenen Veränderungen der Fette kennzeichnen sich, wie zu erwarten und wie auch die angeführten Arbeiten experimentell belegen, in erster Linie in einer Herabsetzung der Jodzahl. Dieselbe kann geradezu bis auf Null heruntergebracht werden, doch geht man in der Praxis fast niemals so weit. Immerhin werden z. B. aus Erdnussöl Erzeugnisse mit der Jodzahl 42, aus Sesamöl solche mit der Jodzahl 25, aus Waltran mit der Jodzahl 45, aus Kokosfett mit der Jodzahl 1 hergestellt. Die Trane büßen ihre hohe Hexabromidzahl ein. Der Schmelzpunkt steigt auf 50⁰ und mehr, die Dichte nimmt zu, der Brechungsexponent ab, und die Polenske'sche Differenzzahl⁵⁾ ändert sich. Von den Veränderungen der Konsistenz war bereits die Rede; daneben geht auch der spezifische Geruch und Geschmack verloren, so dass z. B. mittelhartes Erdnussöl von Neutral Lard, gehärteter Waltran von Hammeltalg nach Aussehen, Konsistenz, Geruch und Geschmack nicht zu unterscheiden sind. Wenn anderseits auch Verseifungszahl, Säurezahl, Gehalt an Unverseifbarem und (beim Rizinusöl) die Azetylzahl praktisch unverändert bleiben, so sind die geschilderten Veränderungen doch derartige, dass sie die bisherigen Grundlagen zur Beurteilung der Fette stark erschüttern und die Aufsuchung neuer Merkmale dringend fordern.

In diesem Sinne ist es wichtig, dass, wie A. Bömer fand, Cholesterin und Phytosterin beim Härten der Fette unverändert bleiben, dass also die Phytosterinazetatprobe nicht nur die gehärteten Pflanzenöle als solche zu erkennen, sondern sie selbst in geringen Mengen in tierischen Fetten nachzuweisen gestattet. Von den Farbenreaktionen der Öle bleibt nach A. Bömer, sowie nach W. Normann und E. Hugel⁶⁾ die Baudouin'sche Reaktion des Sesamöles nicht nur erhalten, sondern sie tritt nach dem Härten sogar auffallend stark auf. Die Halphen'sche Reaktion des Baumwollsaatöles wird schon im ersten Beginn der Härtung zerstört, die Bechi'sche Reaktion tritt bei einem schwach gehärteten Baumwollsaatöl noch deutlich, bei einem stark gehärteten sehr undeutlich auf. Zu gleichen Ergebnissen kamen H. Kreis und E. Roth⁷⁾, die überdies fanden, dass bei gehärtetem Sesamöl, Erdnussöl und Baumwollsaatöl die Reaktion von Bellier⁸⁾, wenn auch mit etwas veränderter Farbenabstufung, eintrat. Auch gab

¹⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **24**, 104 (1912). — ²⁾ Chem. Ztg. **37**, 297 (1913). — ³⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. **5**, 95 (1913); **6**, 117 (1914). — ⁴⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. **27**, I, 513, 522 (1914). — ⁵⁾ Vergl. diese Ztschrft. **49**, 710 (1910). — ⁶⁾ Chem. Ztg. **37**, 815 (1913). — ⁷⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **25**, 81 (1913). — ⁸⁾ Vergl. diese Ztschrft. **44**, 238 (1905).

ihnen gehärtetes Sesamöl noch einige andere Farbenreaktionen, insbesondere trat die nach Soltsien¹⁾ in normaler Weise ein, hingegen blieb die nach Bishop²⁾ aus.

Zum Nachweis der gehärteten Öle kann man von der Tatsache Gebrauch machen, dass sie beim Härtingsprozess fast immer geringe Mengen (einige Tausendstel %) Nickel aufnehmen. Nach Fr. Prall³⁾ kann man den Nachweis des Nickels in folgender Weise führen. 5—10 g Fett werden mit der gleichen Raummenge konzentrierter Salzsäure im Reagensglase im Wasserbad $\frac{1}{2}$ Stunde unter öfterem Umschütteln erwärmt; dann wird die Masse durch ein angefeuchtetes Filter filtriert und der saure Auszug in einer Porzellanschale verdampft. Der Rückstand wird mit einer 1%igen alkoholischen Dimethylglyoximlösung betupft. Bei Gegenwart von Nickel zeigt sich Rotfärbung, die mitunter beim Zusatz von Ammoniak noch besser hervortritt. Ist der saure Auszug selbst schon stark gefärbt, so entfärbt man ihn vor Anstellung der Reaktion durch Tierkohle.

Prall fand hierbei, dass auch manche frisch gepressten Öle beim Behandeln mit Salzsäure und direkter Prüfung mit Dimethylglyoximlösung und Ammoniak Rotfärbung zeigen, obwohl sie kein Nickel enthalten. Er ging deshalb dazu über⁴⁾, die Prüfung auf Nickel lieber in der Asche der Fette vorzunehmen. 100—200 g Fett werden in einer Platinschale derart eingeäschert, dass man es bis zum Sieden und zur Entzündung erhitzt, dann ohne weiteres Erhitzen ruhig wegbrennen lässt und schliesslich den Rückstand glüht. Die Asche wird mit 3—5 ccm salzsäurehaltigem Wasser (5—10 Tropfen Salzsäure) aufgenommen, etwas erhitzt, um den grössten Teil der überschüssigen Salzsäure zu entfernen, und dann mit Ammoniak übersättigt. Nach einigen Stunden filtriert man etwa ausgeschiedenes Ferri- und Aluminiumhydroxyd ab, dampft das Filtrat in einer kleinen Porzellanschale zur Trockne und betupft den Rückstand zuerst mit Ammoniak, dann mit alkoholischer Dimethylglyoximlösung. Auch bei Gegenwart von nur 0,1—0,01 mg Nickel tritt noch deutliche Rotfärbung ein. — A. W. Knapp⁵⁾ begnügte sich zum Nachweis des Nickels mit der Prüfung der salzsauren Ausschüttlung von 50 g Fett mittels Schwefelammoniums.

J. Klimont und K. Mayer⁶⁾ hatten gehärtete Trane in Händen, die nickelfrei waren. Nachdem somit die Prüfung auf Nickel kein durchgreifendes Merkmal der gehärteten Fette darstellt, suchten sie nach einem anderen Kennzeichen. Sie glauben, durch Ermittlung des hochschmelzenden, durch gebrochene Kristallisation abgetrennten Anteiles die Beimischung gehärteten Tranes zu Oleomargarin nachweisen zu können. 2—3 g Fett werden in ein 50 ccm-

1) Vergl. diese Ztschrft. 39, 723 (1900). — 2) Vergl. diese Ztschrft. 44, 238 (1905). — 3) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 24, 109 (1912). — 4) Ztschrft. f. angew. Chem. 28, I, 40 (1915). — 5) Analyst 38, 102 (1913). 6) Ztschrft. f. angew. Chem. 27, I, 645 (1914).

Messkölbchen eingewogen, durch Einstellen in warmes Wasser geschmolzen und in Azeton, das bis zur Marke eingefüllt wird, unter Umschütteln gelöst. Nach 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur (15°) werden die abgeschiedenen Kristalle auf einem gewogenen Filter abgesaugt. Das Filter wird bei 100° bis zum Verschwinden des Azetongeruches getrocknet und dann gewogen. In Oleomargarin fanden die Verfasser auf diesem Wege 12—13 $\%$ Ausscheidungen, in zwei Sorten Handelsmargarine 16—18 $\%$, in gehärtetem Tran 64 $\%$. Mischungen gaben zwischenliegende Werte, und die Verfasser glauben, dass man Zusätze von 10 $\%$ gehärtetem Tran an der Erhöhung der Ausscheidungsmenge über 16 $\%$ erkennen könne.

Gehärtetes Erdnussöl enthält nach H. Kreis und E. Roth¹⁾ immer noch Arachinsäure, die sich am besten nach folgendem Verfahren auffinden lässt, das auch zum Nachweis des Erdnussöles in gewöhnlichen Ölen empfohlen wird. 20 g Fett werden mit 40 ccm alkoholischer Kalilauge (200 g KOH in 1 l Alkohol von 70 $\%$) verseift, man fügt 60 ccm Alkohol hinzu, säuert mit 50 $\%$ iger Essigsäure an (erforderlich etwa 15 ccm) und gibt in der Siedehitze 1,5 g Bleiazetat, gelöst in 50 ccm Alkohol, hinzu. Nach längerem Stehen (bei gehärteten Ölen 3 Stunden, bei gewöhnlichen Ölen über Nacht) werden die ausgeschiedenen Bleisalze an der Pumpe abgesaugt, und durch Kochen mit 5 $\%$ iger Salzsäure zersetzt. Die Menge der so gewonnenen Fettsäuren beträgt in allen Fällen etwa 2 g. Sie werden in 50 ccm 90 $\%$ igem Alkohol durch gelindes Erwärmen gelöst; die Lösung stellt man dann 30 Minuten in Wasser von 15° . Erhält man eine Kristallisation, so werden die Kristalle abgesaugt und noch einmal aus 25 ccm, dann aus 12,5 ccm 90 $\%$ igem Alkohol unkristallisiert. Bei Anwesenheit von wenigstens 5 $\%$ Erdnussöl wird der Schmelzpunkt der dritten Kristallisation über 70° liegen. Ist die Menge der ausgeschiedenen Kristalle gering, so empfiehlt es sich, im Allihn'schen Röhrchen über Asbest abzusaugen, den Rückstand in Äther zu lösen und den Äther zu verdunsten. So erhält man immer genügend Material zu weiteren Kristallisationen.

W. Normann und E. Hugel²⁾ zeigen, dass dieses Verfahren nicht nur die Gegenwart gehärteten Erdnussöls, sondern auch diejenige gehärteter Trane und gehärteten Rüböls anzeigt. Die ungesättigten Fettsäuren der Trane gehen beim Hydrieren in Arachinsäure und Behensäure, die Erukasäure des Rüböls geht in Behensäure über. Bei gehärteten Tranen bedarf die Bleifällung keines längeren Stehens als bis zur Abkühlung; die erste Kristallisation der Fettsäuren wird wegen ihrer grösseren Menge 100—150 ccm Alkohol erfordern. Die Erwärmung beim Auflösen ist nicht zu lange auszudehnen, um Esterbildung zu vermeiden. Dreimaliges Umkristallisieren aus immer kleineren Alkoholmengen reicht für mälsig gehärtete Fette meistens aus. Fette

¹⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 25, 82 (1913). — ²⁾ Chem. Ztg. 37, 815 (1913).

von höherer Konsistenz müssen einige Male mehr umkristallisiert werden, ehe der Schmelzpunkt konstant ist. In einem Falle schmolzen die Fettsäuren aus einem gehärteten Waltran (vom Schmelzpunkt 44°) nach sechsmaligem Umkristallisieren aus Alkohol konstant bei 63° ; durch nochmaliges Umkristallisieren aus Azeton stieg der Schmelzpunkt auf 76° . In zweifelhaften Fällen muss man also verschiedene Lösungsmittel versuchen. Werden höhere Schmelzpunkte als 70° erreicht, so ist nach den Verff. der Beweis für die Gegenwart gehärteten Trans, Rüb- oder Erdnussöles als erbracht anzusehen. Die Entscheidung zwischen ersterem und den beiden letzteren kann — falls keine Mischungen vorliegen — die Phytosterinazetatprobe (vergl. oben S. 66) liefern.

Die Verwendung der gehärteten Öle für Speisezwecke hält A. Bömer¹⁾ unter folgenden Bedingungen für zulässig. Sie dürfen kein Nickel und keine anderen fremden, aus dem Härtungsprozess herrührenden Stoffe enthalten. Sie müssen ferner durch sorgfältige physiologische Versuche auf ihr Verhalten im menschlichen Körper geprüft sein und sich als unschädlich erwiesen haben. Endlich müssen die zu verwendenden Rohfette und Öle an sich zur menschlichen Ernährung geeignet sein; es hätten also gehärtete Fette z. B. aus Pferdefett, Tranen, Knochenfetten usw. zur Verwertung als Speisefett auszuschneiden. Speisefette aus gehärteten Fetten wären auf dem Nahrungsmittelmarkte als «Kunstspeisefett» zu bezeichnen. Nach K. B. Lehmann²⁾ ist der Nickelgehalt der von ihm untersuchten gehärteten Erdnuss-, Sesam- und Baumwollsaatöle so gering ($0,1$ — 6 mg/kg), dass er zu hygienischen Bedenken keinen Anlass bietet. Fütterungsversuche an Hunden und Menschen ergaben auch in anderer Beziehung nichts, was irgendwelche Bedenken gegen die Verwendung dieser gehärteten Fette zur menschlichen Ernährung rechtfertigen würde.

Bestimmung des Wassergehaltes im Käse. Das Verfahren von C. Mai und E. Rheinberger³⁾ wurde zunächst von A. Geiger⁴⁾, von E. Nockmann⁵⁾ und von F. Utz⁶⁾ mit gutem Erfolge nachgeprüft. Alle drei empfehlen die Arbeitsweise. Nockmann erhielt bei vergleichenden Bestimmungen zwischen dem neuen Verfahren und der Ermittlung durch Trocknen bei ersterem in Übereinstimmung mit Mai und Rheinberger, etwas höhere, unter sich gut übereinstimmende Werte. Utz, der bei der Destillationsmethode als Zusatz nicht Petroleum, sondern die unter 150° übergehenden Anteile des Petroleums benutzte, fand nach demselben bald höhere, bald niedrigere Werte als durch Trocknen des mit Seesand verriebenen Käses bei 103 — 105° . Diese Differenzen sind aber meist nur gering; sie überschreiten selten $0,5\%$, nur in ganz vereinzelten Fällen betragen sie mehr als 1% .

¹⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **24**, 110 (1912). — ²⁾ Chem. Ztg. **38**, 798 (1914). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. **52**, 60 (1913); **53**, 314 (1914). — ⁴⁾ Milchw. Zentrbl. **41**, 737 (1912); durch Ztschrft. f. angew. Chem. **26**, II, 158 (1913). — ⁵⁾ Hildesheimer Molkereiztg. **27**, 27 (1913); durch Ztschrft. f. angew. Chem. **26**, II, 277 (1913). — ⁶⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. **26**, I, 271 (1913).