

C—C₁, die wahre Säurezahl: B+C₁. Die Bemerkung Stiepels, dass die Laktone nach der Verseifung bei der Säurezerlegung vorwiegend in die Anhydridform zurückgehen, ist natürlich für die ganze Bestimmungsmethode massgebend. Für die Molekulargewichtsbestimmung kleiner Fettsäuremengen, die Bestimmung der zur Neutralisation erforderlichen Alkalimengen und Wägung der erhaltenen Kaliseifen wurden von W. Arnold¹⁾ Angaben veröffentlicht, die dem mit der Fettanalyse vertrauten Analytiker selbstverständlich erscheinen dürften. Die qualitative und quantitative Bestimmung flüchtiger Fettsäuren führen F. Edelstein und Fr. Csonka²⁾ mit Hilfe der Vakuum-Destillation durch und destillieren unter Anwendung von Phosphorsäure $D = 1,12$ so lange, bis das letzte Destillat von 800 bis 1000 ccm nicht mehr als 1 ccm $\frac{1}{10}$ Natronlauge zur Neutralisation verbraucht. Das neutrale Destillat wird auf 30 ccm eingeeengt und fraktioniert mit Silbernitrat gefällt. Zur Fabrikationskontrolle wird die Bestimmung der Gesamtfettsäuren im Soap-stock nach Angaben von Fr. N. Smalley³⁾ in der Weise ausgeführt, dass in 0,5 g Substanz die Jodzahl nach Wijs in Tetrachlorkohlenstofflösung bestimmt und diese durch Division mit einem Faktor 1,24 in Fettsäuregehalt umgerechnet wird. Der Faktor 1,24 ist durch Vergleich der Jodzahlen und der Fettsäuregehalte in 150 Proben Soap-stock ermittelt worden. Zum Zweck der Herbeiführung einheitlicher Untersuchungsmethoden für Soap-stock und Soap-stockprodukte beschrieb C. Stiepel⁴⁾ zunächst die Cottonsoapstock-Produkte, die Feststellung des Gesamtfettes, des verseifbaren Gesamtfettes, die Trennung der harzartigen Stoffe mit Hilfe von Petroläther, in dem diese unlöslich sind, und die Bestimmung des Neutralfettgehaltes. Norman Evers⁵⁾ gründete den Nachweis und

die quantitative Bestimmung von Arachisöl auf die bekannte Isolierung der Arachinsäure. Nach einer Arbeit von G. Bouchard¹⁾ enthalten alle Fette Stickstoffmengen von 0,5 bis 1%, und zwar die tierischen mehr als die pflanzlichen Fette und Oele. Verf. dieses Berichtes hat für Wollfettpräparate, z. B. in den früher (1898) untersuchten Kristallisationsfraktionen der Wollfettalkohole, einen Stickstoffgehalt von 0,2% festgestellt.

Der Nachweis von Tranen in anderen Oelen nach dem Verfahren von Marcusson und Huber ist eine Kombination des Halphen-schen Bromierungsverfahrens mit der von Lewkowitsch vorgeschlagenen Trennung der Hexabromide von den Octobromiden mittels Benzol. C. Stiepel²⁾ weist darauf bezugnehmend nach, dass Leinöle und Trane durch Erhitzen so verändert werden können, dass die Hexa- bzw. Octobromidzahl stark herabgedrückt und so der Nachweis von Tran ungenau wird. Die Untersuchung eines Neutraline genannten Fettpräparates, das man fälschlicherweise als Pferdefett oder als Gemisch dieses Oeles mit Klauenöl bezeichnet hatte, ergab, dass hier ein durch Erhitzung desodorisierter Tran vorlag. Die Säurezahl, Verseifungszahl, Jodzahl, Titer und mittleres Molekulargewicht im Vor-, Mittel- und Nachlauf der Destillation von Knochenfett, Palmöl und Waltran wurde von Josef Suck³⁾ bestimmt. Die Fettbestimmung in Futtermitteln mittels Trichloräthylen führt R. Neumann⁴⁾ so aus, dass 5g Substanz mit 100 ccm des Lösungsmittels eine Stunde lang im Schüttelapparat behandelt werden. Nach halbstündigem Absitzen wird filtriert, 50 g des Filtrates werden in ein tariertes Fläschchen gegeben, das Lösungsmittel abdestilliert, dann eine Stunde getrocknet und bei 100° C ausgeblasen. (Fortsetzung folgt.)

¹⁾ Chem.-Zeit. Repert. 1912, Nr. 48, p. 241.

²⁾ Chem. Zentralblatt 1912, II, 1154.

³⁾ Chem.-Zeitung 1912, Nr. 131, p. 1271.

⁴⁾ O: Chem. Revue 1912, p. 272.

⁵⁾ Chem. Revue 1912, Nr. 12, p. 305.

¹⁾ Chem. Rev. 1912, Nr. 10, p. 250.

²⁾ O: Seifensiederztg. 1912, Nr. 36, p. 953. R: Chem. Revue, p. 250.

³⁾ Seifensiederztg. 1912, Nr. 37, p. 982.

⁴⁾ O: Chem.-Ztg. 1911, p. 1025.

Ueber gehärtete Trane.

Von Dr. Clemens Grimme.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für Warenkunde des Instituts für angewandte Botanik, Hamburg).

In neuerer Zeit tauchen auf dem Markte immer mehr grössere Posten von gehärteten Oelen auf, die ihren Weg in die Nahrungsmittelfabrikation und die Seifenfabriken finden. Die Produkte sind meist von weisser bis hellgelber Farbe, von schmalzartiger bis talgiger Konsistenz

und lassen äusserlich nicht den geringsten Schluss auf ihre Herkunft zu. Während für die Seifen- oder Kerzenfabrikation es ganz einerlei ist, aus welchem Rohmaterial das gehärtete Oel hergestellt ist, liegt die Sache für den Nahrungsmittelchemiker schon viel komplizierter.

Abgesehen von einem etwa vorhandenen minimalen Gehalte an Nickel, der bei Verarbeitung nicht entsäuerter Oele aus der Kontaksubstanz aufgenommen sein kann, ausserdem abgesehen von der noch der exakten physiologischen Klärung harrenden Frage, wie weit die Härtung getrieben werden darf, um die Verdaulichkeit der Fette nicht zu beeinträchtigen, kommt es in der Nahrungsmittelchemie hauptsächlich darauf an, dass die zur Härtung verwendeten Oele schon an sich zur menschlichen Ernährung geeignet sind.

Leider muss gleich gesagt werden, dass unsere sonst so weit ausgebaute Fettchemie zurzeit nicht in der Lage ist, einwandfrei festzustellen, aus welchem Oele oder Fette das gehärtete Fett hergestellt ist, da der Härtungsprozess zu tief in die Zusammensetzung der Oele eingreift. Zwar bleibt die Bömersche Phytosterinazetatprobe bestehen, so dass man wenigstens nachweisen kann, ob das Fett tierischen oder pflanzlichen Ursprungs ist. Die sonst zur Identifizierung so wichtige Jodzahl wird direkt illusorisch, da durch die Härtung die ungesättigten Fettsäuren schliesslich in Stearinsäure übergeführt werden, so dass also mit dem Grade der Härtung die Jodzahl sinkt. Es muss also die letzte Hoffnung auf die Farbreaktionen der Fette und Oele gesetzt werden.

Meines Wissens sind in dieser Richtung Versuche nur erst von Bömer¹⁾ mitgeteilt worden,

der seine Versuche mit gehärtetem Sesamöl und Baumwollsaatöl gemacht hat mit dem Erfolge, dass die Halphensche Reaktion vollständig versagte, während die Reaktionen mit Baudouin und Hauchecorne intakt blieben. Versuche mit anderen Oelen resp. Reaktionen sind mir nicht bekannt geworden.

Es ist klar, dass bei dem fast gleichen Verhalten der gehärteten Endprodukte die Technik versuchen wird, Fette in die Margarine- und Kunstspeisefettfabrikation zu leiten, die sonst nicht zur menschlichen Ernährung Verwendung finden, z. B. Pferdefett, Trane, Knochenfette usw. Von diesen werden wohl die Trane im grössten Massstabe hergestellt, so dass es mir nicht ausgeschlossen scheint, dass sie nach durchgemachter Härtung als Rohstoff für die Nahrungsmittel-fabrikation angepriesen werden.

Vorliegende Arbeit soll versuchen, ob es möglich ist, den Nachweis von gehärteten Tranen zu führen. Nachstehende Tabelle bringt die wichtigsten Konstanten einiger Proben von gehärtetem Tran, woraus sich ergibt, dass die erhaltenen Werte durchaus keinen Schluss auf die Provenienz zulassen. Die von mir untersuchten Muster I und II sind von reinweisser Farbe, besitzen talgige resp. schmalzartige Konsistenz, haben angenehmen Geruch und Geschmack und sind äusserlich durchaus nicht von Talg resp. Schmalz zu unterscheiden.

| Nr. | Bezeichnung | Aussehen (Farbe und Konsistenz) | Spez. Gewicht 15° | Schmelz- punkt | Erstar- rungs- punkt | Brech- ungs- index 40° | Säure- zahl | Säurezahl als freie Oelsäure o/o | Verseif- ungs- zahl | Jodzahl (Wijs) | Author |
|-----|-------------------|------------------------------------|-------------------------|-------------------|----------------------------|---------------------------------|----------------|---|---------------------------|-------------------|------------------------|
| 1 | Gehärteter Tran I | weiss, talgartig | 0,9271 | 47,2° | 34,9° | 1,4529 | 1,94 | 1,00 | 189,3 | 23,24 | Grimme |
| 2 | desgl. II | weiss, schmalzartig | 0,9256 | 38,5° | 31,6° | 1,4575 | 1,00 | 0,52 | 188,8 | 58,34 | desgl. |
| 3 | Waltran, gehärtet | weiss, talgartig | — | 45,1° | 33,9° | 1,4587 | 1,2 | — | 192,3 | 45,2 | Bömer ¹⁾ |
| 4 | desgl. technisch | gelb, talgartig | — | 45,4° | 33,7° | 1,4587 | 1,1 | — | 193,0 | 46,8 | desgl. |
| 5 | Gehärteter Tran | weiss | 0,9268 | 48,0° | 45,5° | — | — | 0,83 | 173,5 | 7,8 | Aufrecht ²⁾ |

Da also die Konstanten zur Identifizierung des Rohproduktes unbrauchbar sind, müssen die Farbreaktionen herangezogen werden, deren es bei den Tranen eine ganze Legion gibt. Leider wird dadurch aber auch die Frage wieder reichlich kompliziert. Abgesehen von einigen allgemein gültigen Reaktionen dienen sie zur Klassifizierung der Trane untereinander in Robben-, Wal-, Leber- und Fischtrane, wieder andere gehen auf einen ganz bestimmten Fisch. Da bei den untersuchten beiden Proben nur festgestellt werden konnte, dass sie über London nach Hamburg eingeführt waren, so konnte aus der Herkunft durchaus kein orientierender Schluss gezogen werden, dass also sämtliche Farbreaktionen zur eventuellen Feststellung des

Ausgangsmaterials herangezogen werden mussten.

Die einzelnen Farbreaktionen finden sich in der umfangreichen Fettliteratur zerstreut, so dass ich es für angebracht hielt, sie in folgendem so vollständig wie möglich zusammenzustellen. Eine kritische Bewertung der einzelnen Reaktionen will ich nicht geben. Es lag mir nur daran festzustellen, ob die eine oder andere brauchbar ist, um Tran in einem gehärteten Fette nachzuweisen.

Nach der heute wohl allgemein gültigen Einteilung der Trane gliedere ich sie in:

1. Robbentrane.
2. Waltrane.
3. Lebertrane.
4. Fischtrane.

Die Farbreaktionen sind so geordnet, dass ich erst die für die ganze Klasse gültigen Reaktionen anführe und dann eventuell die für einzelne Vertreter dieser Klasse spezifischen.

1. Robbentrane.

Rauchende Salpetersäure: färbt rotbraun. Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,65—1,70): bringt anfänglich eine rotgelbliche, dann rötlichbraune und endlich eine braunrote (blutartige) Färbung hervor.

Salpetersäure und Schwefelsäure (1:1): verursacht eine rötliche, dann braune Färbung. Die Uebergänge bis zum Braun verlaufen sehr schnell.

Sirupöse Phosphorsäure: färbt braun.

Konzentriertes Königswasser: beim Schütteln entsteht ein blassgelbes, schwach nuanciertes Gemenge.

2. Waltrane.

Rauchende Salpetersäure: erzeugt anfänglich eine bräunliche Färbung mit sehr geringem bläulichen Anfluge; später braun, endlich schwarzbraun.

Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,65—1,70): färbt zunächst braun, später schwarzbraun.

Salpetersäure und Schwefelsäure (1:1): beim Mischen mit dem gleichen Volumen Tran entsteht erst eine gelbe, dann rötliche, schliesslich schmutzigbraune Färbung.

Sirupöse Phosphorsäure: färbt rotbraun.

Natronlauge: färbt rotbraun.

3. Lebertrane.

A. Allgemeine Reaktionen.

Rauchende Salpetersäure: färbt zunächst blutrot, dann blaurot bis braun.

Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,65—1,70): färbt violett bis violettblauschwarz.

Salpetersäure und Schwefelsäure (1:1): färbt gelbrot, dann ziegelrot, schliesslich rotbraun mit violetterm Anfluge.

Sirupöse Phosphorsäure: färbt rot.

Natronlauge: färbt rot.

Phosphormolybdänsäure (1 %): Lässt man die Lösung eines Lebertranes in Chloroform nach dem Durchschütteln mit Phosphormolybdänsäure stehen, so bildet sich an der Berührungsstelle ein blauer Ring.

Konzentrierte Schwefelsäure in Lösung mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff: Frische Lebertrane geben in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff gelöst mit konzentrierter Schwefelsäure eine blaue Färbung. Bei ranzigen Tranen ist die Farbe purpurrot.

B. Für einzelne Lebertrane spezielle Reaktionen.

a) Dorschlebertran.

Rauchende Salpetersäure: Gibt man auf ein Uhrglas 10—15 Tropfen Dorschlebertran und lässt von der Seite 3—5 Tropfen rauchende Salpetersäure zufließen, so entsteht an der Einlaufstelle eine Rotfärbung. Nach dem Umrühren wird die Färbung feurig rosa, später rein zitronengelb.

Besprengt man mittels eines Glasstabes eine mit Dorschlebertran getränkte Scheibe Filtrierpapier mit rauchender Salpetersäure, so macht sich an den Besprengungsstellen eine schön rote Färbung bemerkbar.

Konzentriertes Königswasser: Beim Schütteln mit Dorschlebertran entsteht ein grünlich dunkelgelbes Liniment, das nach $\frac{1}{2}$ Stunde braun wird und bei längerem Stehen braun bleibt.

Konzentrierte Salzsäure: 5 g Dorschlebertran werden in einem Reagenzglas in 5 ccm Azeton gelöst, mit 1 ccm konzentrierter Salzsäure 1 Minute kräftig geschüttelt und darauf mit 5 ccm Petroläther gemischt. Nach der Trennung der Schichten ist die untere gelbbraun gefärbt.

Schwefelsäure + Salpetersäure + Wasser: Mischen von 5 Teilen Dorschlebertran mit 1 Teil eines erkalteten Gemisches gleicher Teile konzentrierter Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure und Wasser. Es entsteht eine rote Färbung, die bald blasser wird.

Reaktion nach Kremel: Etwa 10 Tropfen Dorschlebertran werden auf einem Uhrglase mit 1—2 Tropfen rauchender Salpetersäure zusammengerieben. Es entsteht eine feurig rosa Färbung, die nach ein paar Minuten zitronengelb, manchmal auch schmutzig-bräunlichgelb wird.

Reaktion nach Meyer: 10 Teile Dorschlebertran mit 1 Teil einer Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure (1:1) in einer Glasstöpselflasche schütteln. Echter Dorschlebertran wird feurig rosa mit raschem Uebergange in zitronengelb.

Reaktion nach Liebermann-Vogt: Zu einer gekühlten Mischung von 20 Tropfen Chloroform, 40 Tropfen Essigsäureanhydrid und 3 Tropfen Schwefelsäure werden 3 Tropfen Dorschlebertran gegeben und umgeschüttelt. Es entsteht eine prächtige Blaufärbung, die bald in grün übergeht.

Reaktion nach Bellier: Absolut nitritfreie Salpetersäure, gesättigte benzolische Resorzinlösung und Dorschlebertran werden übereinander geschichtet, dann einmal umgeschüttelt. Es entsteht eine bleibende Orangerotfärbung.

b) Brosmenlebertran.

Reaktion nach Kremel: feurig rosa, dann zitronengelb.

Reaktion nach Liebermann-Vogt: prächtige Blaufärbung, die bald in grün übergeht.

Reaktion nach Bellier: bleibende Orangerotfärbung.

c) Seifischlebertran.

Rauchende Salpetersäure: Gibt man auf ein Uhrglas 10—15 Tropfen Tran und lässt von der Seite 3—5 Tropfen rauchende Salpetersäure zufließen, so entsteht an der Berührungsstelle eine intensive Blaufärbung, die beim Umrühren braun, nach 2—3 Stunden mehr oder weniger reingelb wird.

Reaktion nach Kremel: intensiv braungelb.
Reaktion nach Liebermann-Vogt: Violett-färbung.

Reaktion nach Bellier: erst hell- bis dunkelgrau, dann bleibend tief fuchsinrot.

Reaktion nach Sörvig und Bore zur Unterscheidung von Dorsch-, Brosmen- und Seifischlebertran:

Das auf bekannte Weise isolierte Unverseifbare wird

a) mit rauchender Salpetersäure betupft. Es entsteht bei:

Dorschlebertran eine intensiv blaue, bald verschwindende Farbe,

Seifischlebertran eine rötliche, bald verschwindende Farbe,

Brosmenlebertran eine violette, bald verschwindende Farbe,

β) in etwas Chloroform gelöst und mit 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Es kennzeichnet sich:

Dorschlebertran durch eine stark braune, nach wenigen Minuten braune Farbe,

Seifischlebertran durch eine braune, nach wenigen Minuten rote Farbe,

Brosmenlebertran durch eine rötliche, nach einigen Minuten intensiv rote Farbe.

d) Schellfischlebertran.

Reaktion nach Kremel: feurige Rotfärbung.

Reaktion nach Liebermann-Vogt: blasse Blaufärbung.

Reaktion nach Bellier: bleibende Orangerotfärbung.

e) Lengfischlebertran.

Reaktion nach Kremel: keine Rotfärbung.

Reaktion nach Liebermann-Vogt: Rotfärbung.

Reaktion nach Bellier: erst hell- bis dunkelgrau, dann bleibend tief fuchsinrot.

f) Haifischlebertran.

Reaktion nach Kremel: keine Rotfärbung.

Reaktion nach Liebermann-Vogt: Violett-färbung.

Reaktion nach Bellier: erst hell- bis dunkelgrau, dann bleibend tief fuchsinrot.

4. Fischtrane.

A. Allgemeine Reaktionen.

Rauchende Salpetersäure: färbt braun.

Schwefelsäure (spez. Gew. 1,65-1,70): färbt zunächst grünlich, dann braun, endlich schwarz.

Salpetersäure und Schwefelsäure (1:1): färbt erst gelb, dann grünlich, schliesslich braun.

Sirupöse Phosphorsäure: färbt rotbraun.

Natronlauge: färbt rotbraun.

B. Für einzelne Fischtrane spezielle Reaktionen.

a) Tran des Schweinsfisches (Delphinus Phacaena)

Konz. Schwefelsäure: gibt mit der Lösung des Tranes in Chloroform eine schwachviolettblaue Färbung, die rasch in dunkelrot übergeht.

Reaktion nach Kremel: zunächst schwach rosa, bald unrein orangegelb.

b) Tran des „Candle-fish“.

Salpetersäure (spez. Gew. 1,27): mit $\frac{1}{3}$ seines Volumens Salpetersäure vermischt entsteht sofort eine rosa Farbe, die langsam in bernsteingelb übergeht.

Schwefelsäure: färbt zunächst tiefbraun, später gelbbrot.

c) Menhadentran.

Konz. Salzsäure: 5 g Tran werden in 5 ccm Azeton gelöst, mit 1 ccm konz. Salzsäure eine Minute kräftig geschüttelt und darauf mit 5 ccm Petroläther gemischt. Nach dem Absitzen ist die untere Schicht blaugrün gefärbt.

Vorstehende Reaktionen wurden alle auf die beiden fraglichen, gehärteten Trane angewendet und ergaben dabei nachstehende Resultate:

Rauchende Salpetersäure:

- I. in der Kälte reingrün, bei gelindem Erwärmen gelb.
- II. in der Kälte olivgrün, bei gelindem Erwärmen gelb.

10 bis 15 Tropfen des geschmolzenen Tranes wurden auf ein Uhrglas gegeben und bei Schmelztemperatur von der Seite 3-5 Tropfen rauchende Salpetersäure zulaufen gelassen. Es entstanden nachstehende Färbungen:

- I. an der Berührungsstelle blau, nach dem Vermischen gelb.
- II. an der Berührungsstelle grün, nach dem Vermischen zunächst blau, dann gelb.

Eine Scheibe Filtrierpapier wurde mit dem geschmolzenen Trane getränkt und darauf mit einem Glasstabe rauchende Salpetersäure gesprengt. Die besprengten Stellen waren bei

- I. reingrün.
- II. olivgrün.

Schwefelsäure (spez. Gew. 1,65-1,70):

- I. in der Kälte farblos, beim gelinden Erwärmen zunächst braunrot, nach längerem Stehen violett.
- II. in der Kälte farblos, beim Erwärmen dunkelviolettröt.

Salpetersäure und Schwefelsäure (1:1):

- I. intensiv gelb.
- II. intensiv gelb.

Königswasser: I. hellgelb.
II. hellgelb.

Salzsäure: I. farblos.
II. farblos.

Sirupöse Phosphorsäure: I. schwach gelb.
II. schwach gelb.

Natronlauge: I. farblos.
II. farblos.

Phosphorwolframsäure: I. schwach violett.
II. schwach violett.

Konz. Schwefelsäure: Die Lösung des Tranes in Chloroform färbt sich auf Zusatz von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure bei

- I. hellgelb.
- II. kräftig gelbbraun.

Reaktion nach Kremel:

- I. sofort reingelb.
- II. zunächst hellblau, dann gelb.

Reaktion nach Meyer:

- I. sofort gelb.
- II. sofort intensiv gelb.

Reaktion nach Liebermann-Vogt:

- I. zunächst olivgrün, später reingrün.
- II. zunächst braungrün, später olivgrün.

Reaktion nach Sörvig und Bore:

a) mit rauchender Salpetersäure:

- I. hellblau, dann über gelb in farblos.
- II. intensiv blau, dann über gelb in farblos.

b) mit konz. Schwefelsäure:

- I. blauröt, später braun.
- II. blau, später braunrot.

Reaktion nach Bellier:

- I. in der Kälte farblos, bei geringem Erwärmen kräftig braunrot.
- II. in der Kälte hellgelb, bei gelindem Erwärmen leuchtend braunrot.

Das Ergebnis der Untersuchungen ist also kurz folgendes: Die gehärteten Trane geben sehr charakteristische Farbenreaktionen, deren Farbe mit dem Grade der Härtung abnimmt. Jedoch stimmen sie mit den in der Literatur angegebenen Farbenreaktionen für die einzelnen Tranarten nicht überein, so dass kein Rückschluss auf die Provenienz des Ausgangstranes gemacht werden kann. Ich halte jedoch die Reaktionen spezifisch genug, um auf ihnen den Nachweis von Tranen in gehärteten Oelen basieren zu können, obwohl ich mir wohl bewusst bin, dass bei der vorliegenden Untersuchung von nur 2 Proben noch kein abschliessendes Urteil gegeben wird. Es wird mein Bestreben sein, nach Beschaffung weiteren Materials über die Nachprüfung der Farbenreaktionen zu berichten.

Es schien mir interessant, die beiden gehärteten Trane auf einen etwaigen Gehalt an Nickel zu untersuchen. Gearbeitet wurde mit zwei Methoden:

1. Methode Prall (mitgeteilt von Bömer¹⁾): 5—10 g Fett werden mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure im Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde lang in einem Reagenzglas 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 1prozentigen alkoholischen Dimethylglyoxim-(Diacetyldioxim-) Lösung betupft. Beim Vorhandensein von Nickel zeigt sich eine Rotfärbung, die mitunter beim Zusatz von etwas Ammoniak noch besser hervortritt. Ist der saure Auszug selbst schon stark gefärbt, so entfärbt man den

Farbstoff vor Anstellung der Reaktion durch Tierkohle.

2. Unter Anwendung von Fortinis³⁾ Nickelreagenz. Bei gleicher Arbeitsweise wie bei 1 wurde an Stelle der alkoholischen 1 prozentigen Dimethylglyoximlösung eine Lösung von 0,5 g Dimethylglyoxim in 5 ccm 96 prozentigem Alkohol + 5 ccm konzentriertem Ammoniak verwendet.

Es gelang der Nachweis von Nickel in beiden gehärteten Tranen, und zwar lieferte das Fortinische Reagenz die deutlichsten, dunkelsten Rotfärbungen.

Benutzte Literatur:

¹⁾ A. Bömer: Gehärtete Oele (Zeitschrift für Unters. der Nahrungs- und Genussmittel, 24 [1912], 104–112).

²⁾ Aufrecht: Beitrag zur Kenntnis der gehärteten Oele (Pharmazeutische Zeitung, 57 [1912], 876).

³⁾ V. Fortini: Chemiker-Zeitung, 36, 1461.

Jahresbericht auf dem Gebiete der zur Firnis- und Lackherstellung verwendeten Rohstoffe, Hilfs- und Ersatzstoffe, sowie der Firnis- und Lackfabrikation für 1912.

Von Professor Max Bottler in Würzburg.

(Fortsetzung.)

III. Arbeiten und Mitteilungen über Balsame und Harze, Kunstharze. Arbeiten über Asphalt, Kautschuk und Wachs. Arbeiten und Mitteilungen über Lacke.

Ernest J. Parry¹⁾ berichtet über Kopaivabalsam. Verf. bemerkt unter anderem, dass er bei einer neuerlichen Untersuchung verschiedener unverfälschter südamerikanischer Balsame ätherische Oele erhielt, die hinsichtlich des Drehungsvermögens ein anderes Verhalten zeigen (wie Cocking²⁾ angegeben hat); im übrigen waren die Unterschiede im Drehungsvermögen so gering, dass danach nur auf eine unlohnende Verfälschung mit afrikanischem Balsam hätte geschlossen werden können. Es bedarf also noch weiterer Untersuchungen der Oele verschiedener Balsamsorten, ehe die Cockingsche Probe als gültig anerkannt werden kann.

T. Tusting Cocking³⁾ wendet sich in einem neuen Artikel über „Kopaivabalsam“ gegen die Auslassungen Parrys und erklärt es für durchaus unnötig, das ätherische Oel aus dem zu untersuchenden Balsam durch Destillation mit Wasserdampf (wie Parry vorschlug) zu gewinnen; nach des Verf. Ansicht erhält man das ätherische Oel vielmehr in ziemlich gleicher Ausbeute und von gleichen optischen Eigenschaften, auch beim Zerlegen in einzelne Fraktionen, z. B. wenn man das Oel im Wasserdampfstrom überdestilliert oder im Vakuum bei etwa 25 mm Druck abdestilliert usw. Für das Abdestillieren des Oels im Vakuum empfiehlt Verf. einen von ihm konstruierten Destillationsaufsatz, der das Uebergehen harziger Anteile völlig verhindert. Nach des Verf. Erfahrung

geben alle unverfälschten Kopaivabalsame ätherische Oele, deren Drehungsvermögen durchweg höher ist als dasjenige der im Vakuum daraus gewonnenen ersten Fraktion in Menge von 10 % des Oeles. Verf. teilt schliesslich noch das Ergebnis der Untersuchung zweier (mit 5 bis 6 % Gurjunbalsam) verfälschter Kopaivabalsame mit. Ueber den Harzbalsam von Abies Cephalonica berichtet Emmanuel J. Emmanuel¹⁾. Verf. fand in diesem Produkt 5,2 % Elatsäure (in Ammonkarbonat lösl. einbas. Säure), 70 % Elatin- und Elatinolsäure (in Natriumkarbonat lösliches Säuregemisch), 17,4 % ätherisches Oel, 5,2 % Resen, ferner Bitterstoff und mechanische Beimengungen.

Edwin F. Hicks²⁾ berichtet über neue Farbenreaktionen für einige Harze (Kolophonium, Dammar, Elemi, Kauri, Manilaharz, Mastix, Sandarak, Schellack, Zanzibarkopal) mit Halphens Kolophonreagens. Letzteres besteht aus zwei Lösungen: (A) 1 Vol. Phenol gelöst in 2 Vol. Tetrachlorkohlenstoff und (B) 1 Vol. Brom gelöst in 4 Vol. Tetrachlorkohlenstoff. Die Prüfung wird folgendermassen ausgeführt: Eine kleine Menge des gepulverten Harzes (oder des betreffenden Harzrückstandes) wird in 1–2 ccm der Lösung A gelöst und die Lösung in eine Vertiefung einer für Farbenreaktionen bestimmten Porzellanplatte gegeben; dann gibt man in eine unmittelbar benachbarte Vertiefung etwa 1 ccm der Lösung B und lässt die Bromdämpfe auf die Oberfläche der in der anderen Vertiefung sich befindenden Harzlösung einwirken (manchmal ist es vorteilhaft, schwach zu blasen, um die Reaktion zu beschleunigen). Es werden dann die Farbreaktionen, die bei

¹⁾ The Chemist and Druggist 80, p. 51, d. Chem. Zentralblatt 1912, Bd. 1, Nr. 6, p. 418.

²⁾ Vergl. Chem. Zentralblatt 1910, Bd. 2, p. 845.

³⁾ The Chemist and Druggist 80, p. 128. The British Drug Houses Ltd., Analytical Lab. London, d. Chem. Zentralbl. 1912, Bd. 1, Nr. 12, pp. 13–14.

¹⁾ Arch. Pharm., Bd. 250, H. 2; Chem. Revue über d. Fett- und Harzind. 1912, H. 4, p. 81.

²⁾ Journ. of Ind. and Engin. Chem., 3, pp. 86–87, d. Chem. Zentralblatt 1912, Bd. 1, Nr. 1, p. 54.