

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Mit dem Gebiete der Fette und Öle beschäftigen sich wieder einige Arbeiten.

Einen Beitrag zur Kenntnis der Halphen'schen Reaktion auf Baumwollsaatöl liefert E. Gastoldi¹⁾. Seine Untersuchungen ergaben, dass die Halphen'sche Farbreaktion nicht vom Amylalkohol selbst, sondern von seinen Verunreinigungen wie Pyridin, Chinolin, Anilin, Ätzkali, Ätznatron und Ammoniak hervorgerufen wird. Er gibt deshalb bei Ausführung der Reaktion Pyridin zu. Seine Vorschrift lautet: Zu 5 ccm des zu untersuchenden Öls gibt man 1 Tropfen Pyridin und 4 ccm Schwefelkohlenstoff (mit 1^o/₁₀ Schwefel) und erwärmt ¹/₂ Stunde lang im Wasserbade. Auf diese Weise können noch 0,25^o/₁₀ Baumwollsaatöl sicher nachgewiesen werden.

Die Bestimmung des Seifengehaltes konsistenter Fette beschreibt J. Marcusson²⁾. 10 g des Fettes digeriert man im Erlenmeyerkolben mit 100 ccm Azeton (frisch destilliert!) in der Kälte unter Zerdücken mit einem Glasstabe, bis die festen Bestandteile ganz fein verteilt sind. Man filtriert ab und wäscht mit Azeton aus, bis die Waschflüssigkeit rückstandsfrei ist. Auf dem Filter befinden sich nun die Seifen und die anorganischen Bestandteile. Nach dem Durchstossen des Filters spült man alles mit heissem Benzol-Alkohol (9 : 1) in ein Kölbchen und kocht kurze Zeit. Die warme Lösung der Seifen wird filtriert und eingedampft; den Eindampfrückstand trocknet man bei 105^o und wägt.

Bei grossen Mengen Alkaliseife empfiehlt es sich, die Benzol-Alkohollösung mit einer gewogenen Menge gechlühten Sandes einzudampfen. Bilden sich klumpige, Öl einschliessende Massen, so wird die Azetonbehandlung wiederholt und zum Auswaschen dem Azeton zuletzt auf 3 Teile 1 Teil Benzin zugesetzt.

Man kann auch die Alkaliseifen neben Kalk- oder Tonerdeseife bestimmen, indem man die in Azeton unlöslichen Seifen mit 50^o/₁₀ igem Alkohol kocht und den Rückstand mit Benzolalkohol erhitzt.

Bei Gegenwart von harzsaurem Kalk, der in Azeton etwas mehr löslich ist, als fettsaurer Kalk, muss eine entsprechende Korrektur angebracht werden. Die Menge der löslichen Seifen berechnet man aus dem Aschengehalt, wobei das mittlere Molekulargewicht der zugehörigen Säuren zu 300 angenommen wird.

Die in Azeton löslichen, öligen Bestandteile werden in bekannter Weise nachgewiesen. Die in Azeton unlöslichen, aber in Benzolalkohol löslichen Seifen werden erforderlichenfalls mit Salzsäure zersetzt und daraufhin geprüft, ob fettsaure oder harzsaure Verbindungen vorliegen; im salzsauren Auszug kann man die Seifenbasis ermitteln. Das Wasser bestimmt man nach dem Xylolverfahren³⁾ oder aus der Differenz.

¹⁾ Giorn Farm. Chim. **61**, 289 (1912); durch Chem. Zentrbl. **83**, II, 758 (1912).
— ²⁾ Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **20**, 43 (1913); durch Chem. Zentrbl. **84**, I, 1365 (1913); — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. **49**, 515 (1910) u. **53**, 313 (1914).

Über die Analyse von Ölabbfallfetten teilt C. Stiepel¹⁾ folgendes mit: Während bei den Knochenfetten die Asche hauptsächlich aus kohlen-saurem Kalk besteht, besteht sie bei den Abfallölen fast ganz aus kohlen-saurem Natrium. Da dieser Aschengehalt aus der im Fett vorhandenen Seife stammt, kann man aus ihm annähernd die vorhandene Seifen-menge berechnen.

Ein qualitativer Nachweis für Alkaliseifen in Abfallfetten besteht darin, dass man 2—3 g Öl oder Fett in 15—20 ccm Azeton löst. 1% Seife (entsprechend ca. 0,17% Soda) verursacht eine deutliche Trübung dieser Lösung.

Zum Nachweise von Ameisensäure und Essigsäure in glyzerin-haltigen Flüssigkeiten destilliert man nach Leo Bonnes²⁾ 2—4 ccm der Lösung nach Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure, bis $\frac{3}{4}$ derselben übergegangen sind. Man neutralisiert das Destillat mit einem geringen Überschuss an Kalziumkarbonat, dampft es, ohne zu filtrieren, zur Trockne und unterzieht den Trockenrückstand der trockenen Destillation. Das in 1—2 ccm Wasser aufgefangene Destillat prüft man mit Leys'scher³⁾ Rosanilindisulfidlösung auf Aldehyde und mit Nitroprussidnatrium nach Legal⁴⁾ auf Azeton.

Erhält man nach Leys eine positive Reaktion, so enthielt die untersuchte Flüssigkeit Ameisensäure, auch wenn die Reaktion nach Legal negativ bleibt.

Fällt dagegen die letztere Reaktion positiv aus, während sie nach Leys negativ ist, so ist hiermit der Nachweis der Essigsäure geführt. Beide Säuren sind vorhanden, wenn beide Reaktionen eintreten.

Die Titration von Weinsäure mit Permanganat lässt sich nach Reginald S. Dean⁵⁾ nicht direkt ausführen, da Weinsäure durch Permanganat nicht vollständig zu Kohlensäure und Wasser oxydiert wird. Die Reaktion verläuft vielmehr in saurer Lösung unter Bildung von Ameisensäure als Zwischenprodukt, welche in alkalischer Lösung zu Kohlensäure oxydiert wird. Man verfährt deshalb so, dass man die Lösung der Tartrate mit 3 ccm Salpetersäure ansäuert und kochend mit Kaliumpermanganat titriert; dann neutralisiert man die Lösung, fügt Zinknitrat hinzu und titriert mit Permanganat weiter nach Volhard.

Über Zitronensäure bringt T. C. N. Broeksmid⁶⁾ eine Arbeit, in der er darauf aufmerksam macht, dass ausser Zitronensäure auch Äpfelsäure die Jodoformreaktion zeigt. Beide Säuren können durch ihre Baryumsalze getrennt werden, da das Baryumzitat aus Wasser amorph ausfällt, während dieses Salz der Äpfelsäure in Wasser löslich

¹⁾ Seifensieder Ztg **40**, 199 (1913); durch Chem. Zentrbl. **84**, I, 1729 (1913).

— ²⁾ Bull. Sciences Pharmacol. **20**, 99 (1913); durch Chem. Zentrbl. **84**, I, 1364 (1913).

— ³⁾ Vergl. auch diese Ztschrft. **38**, 677 (1899); **46**, 35 (1907). — ⁴⁾ Vergl. diese

Ztschrft. **22**, 464 (188). — ⁵⁾ Chem. News **112**, 154 (1915); durch Chem.

Zentrbl. **87**, I, 1195 (1916). — ⁶⁾ Pharm. Weekbl. **52**, 1637 (1915); durch Chem.

Zentrbl. **87**, I, 439 (1916).