



Melissenbach Hiffarth & Co. Berlin Lithograv.

S. Rudolf Benedikt

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Analyse der Fette

und Wachsarten.

Von

Dr. Rudolf Benedikt,

weil. Professor an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Dritte erweiterte Auflage,

herausgegeben

von

Ferdinand Ulzer,

Professor am k. k. Technologischen Gewerbe-Museum in Wien.

Mit dem Bildniss Benedikts in Photogravure und 48 Textfiguren.



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

1897.

ISBN 978-3-662-38642-2

ISBN 978-3-662-39498-4 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-662-39498-4

Softcover reprint of the hardcover 3rd edition 1897

Rudolf Benedikt.

Alle Freunde und Collegen des hervorragenden Gelehrten waren auf das tiefste erschüttert, als ihnen im Laufe des vergangenen Winters die Trauerbotschaft zukam, dass Professor Rudolf Benedikt am 6. Februar von einem tückischen Leiden hinweggerafft worden sei. Alle wussten wohl, dass er bereits seit der Mitte des Jahres 1895 kränkelte, aber niemand ahnte, dass der Tod diesen kräftigen, noch jugendlich frischen Mann so rasch abberufen werde. Die folgenden Zeilen geben eine Lebensbeschreibung von ihm — sie seien dem Andenken des ausgezeichneten Lehrers und Forschers geweiht!

Rudolf Benedikt wurde am 5. Juli 1852 in Wien geboren, absolvierte das Untergymnasium und die Oberrealschule daselbst und bezog 1868 das Polytechnikum, an welchem er bis 1871 studierte. Alsdann arbeitete er ein Semester in Berlin unter Baeyer und Rose und bezog hierauf die Universität in Heidelberg, wo er als Schüler Bunsens und Kirchhoffs im Jahre 1872 sein Doctorexamen ablegte.

Wieder nach Wien zurückgekehrt, trat er seine akademische Carrière als Assistent bei Professor Pohl an, folgte aber alsbald im Jahre 1873 freudig dem Rufe des Professors Hlasiwetz. Er verblieb als dessen Assistent bis zu Hlasiwetz' Tode, der 1876 erfolgte. Im Jahre 1874 legte er noch die Lehramtsprüfung für Chemie und Physik ab.

Als nach dem Tode Hlasiwetz' dessen Lehrkanzel getheilt und die Lehrkanzel für „analytische Chemie“ an Professor Weselsky, und diejenige für „allgemeine Chemie“ an Professor Bauer übertragen wurde, verblieb er, nachdem er sich als Privatdocent für die Chemie der Stickstoffverbindungen an der k. k. technischen Hochschule habilitirt hatte, als Adjunct bei Professor Weselsky.

In dieser Stellung wurde ihm im Jahre 1878 die *venia legendi* für Tinctorialchemie, Färberei und Zeugdruck erweitert. Als im Jahre 1883 Professor Weselsky in den Ruhestand übertrat, wurden die beiden Lehrkanzeln unter Professor Bauer wieder vereinigt, Benedikt leitete jedoch selbständig das Laboratorium für analytische Chemie und versah auch die Vorlesungen über diesen Gegenstand. Auch wurde er im Jahre 1885 zum Mitglied der Staatsprüfungs-Commission für das chemisch-technische Fach ernannt, als deren Vorsitzender er von 1890 bis zu seinem Tode fungirte.

Im Jahre 1888 wurde er nach erfolgter Berufung des Prof. Zulkowsky von der k. k. technischen Hochschule in Brünn an die technische Hochschule in Prag vom Professorencollegium der erstgenannten Hochschule *primo loco* für die Lehrkanzel für chemische Technologie vorgeschlagen. Er verblieb jedoch in Wien und wurde, nachdem er 14 Jahre als Adjunct an der technischen Hochschule thätig war, im Jahre 1890 zum Extraordinarius ernannt.

Bald darauf erhielt er das Decanat der chemischen Fachschule, welches Ehrenamt ihm dann noch ein zweites Mal übertragen wurde, und 1893 wurde er, nachdem die vereinigten Lehrkanzeln für allgemeine und analytische Chemie wieder getheilt worden waren, zum ordentlichen Professor für analytische Chemie berufen.

Für diese Lehrkanzel richtete er sofort, nachdem die Mittel hierzu vom Parlamente bewilligt worden waren, ein mit allen modernen Einrichtungen ausgestattetes Laboratorium ein. Leider sollte er in demselben nicht lange mehr wirken; denn nach den Sommerferien des Jahres 1895 kehrte er bereits als kranker Mann nach Wien zurück, wo sich sein carcinomatöses Leiden rapid verschlimmerte, bis er am 6. Februar 1896 demselben erlag.

Als Lehrer war Professor Benedikt einzig. Stets klar und deutlich und streng sachlich im Vortrage, war er ein tüchtiger Experimentator und ein milder Prüfer — mit einem Worte ein Lehrer, an dem seine Schüler mit schwärmerischer Verehrung hingen. Jederzeit war er für dieselben zu sprechen, er war ihnen nicht allein Lehrer und Rathgeber, sondern ein wirklicher, aufrichtiger Freund.

Seiner Meinung gab Benedikt stets offen und rückhaltlos Ausdruck, er war streng gerecht und tadelte, wo der Tadel am Platze war.

Dies wäre eine kurze Beschreibung der Lehrthätigkeit Professor Benedikts, nicht minder bedeutend war er als Forscher.

Bereits als Assistent bei Professor Pohl publicirte er zwei Arbeiten:

„Ueber die Destillation des Zuckers mit Kalk“ und

„Ueber das einbasische Kalksaccharat.“

Durch Professor Hlasiwetz wurde er zu einer Reihe von Arbeiten über Phloroglucin, Phloreïn, Hämateïn, Brasileïn, Mac-lurin etc. angeregt.

Von hervorragendem Interesse sind von diesen Arbeiten die in der Zeit 1879—1883 erschienenen Publicationen über die Bromoxyilverbindungen der Phenole, jener eigenthümlichen Körperklasse, welche Stenhouse gefunden hatte, und welche von Benedikt erweitert und aufgeklärt wurde.

Nach diesen Arbeiten wurde von Benedikt eine Anzahl von Arbeiten über Glyciretin, über Azoverbindungen, Resorcinfarbstoffe etc. gemeinsam mit Weselsky veröffentlicht, wonach v. Hübl, Julius und Hazura der Reihe nach Benedikts Mitarbeiter wurden.

Viele von den angeführten Arbeiten standen in naher Beziehung zu den organischen Farbstoffen, welche einen Theil von Benedikts Unterrichtsgebiet ausmachten; dieser Lehrthätigkeit entstammt auch ein 1883 erschienenenes, übersichtliches Werkchen „Die künstlichen Farbstoffe (Theerfarben)“, das von E. Knecht in Bradford unter dem Titel „The chemistry of the Coaltar Colours“ übersetzt, in zwei englischen Auflagen erschienen ist. Mit dem Jahre 1885 verliess Professor Benedikt das Arbeitsgebiet der aromatischen Chemie und stellte sich die Untersuchung der Fette und Wachsarten zur Aufgabe.

Viele eigene Arbeiten und viele von ihm beeinflusste und mit seinen Schülern publicirte Arbeiten gingen um diese Zeit aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien hervor.

v. Hübl war zu seiner Arbeit über die Aufnahmefähigkeit der verschiedenen Fette und Oele gegen Jod angeregt worden; hiermit war die Jodadditionsmethode, welche sich heute so allgemein in der Fettanalyse eingebürgert hat, geschaffen worden. Benedikt erkannte zuerst den Werth der Reichert'schen, Hohner'schen und Köttstorfer'schen Zahl in der Fettanalyse — er brachte die „quantitativen Reactionen“ ganz allgemein zur Geltung, und auf diesen Reactionen fusst die moderne Analyse der Fette.

Von allgemein geübten und anerkannten Methoden in der Fettanalyse arbeitete Benedikt mit Zsigmondy seine Glycerinbestimmung nach dem Permanganatverfahren, mit Ulzer die Bestimmung der Acetylzahl zum Nachweise von Oxyfettsäuren, mit Cantor das Acetinverfahren zur Glycerinanalyse aus. Eine grosse

Anzahl von einschlägigen Arbeiten publicirte er ferner mit seinen Schülern Grüssner, Strache, Mangold und Anderen.

Seine gemeinsam mit Ulzer veröffentlichte Arbeit „Zur Kenntniss der Türkischrothöle“ wurde von der Société industrielle de Mulhouse durch Verleihung der grossen silbernen Medaille preisgekrönt. Seine Erfahrungen auf dem Gebiete der Fettchemie hat Professor Benedikt in seinem Lehrbuche „Die Analyse der Fette und Wachsarten“ niedergelegt, dessen dritte Auflage hier nunmehr vorliegt. Eben mit der Bearbeitung dieser dritten Auflage beschäftigt, wurde er vom Tode ereilt. Er trug sich noch mit der Idee, mit Hilfe der „quantitativen Reactionen“ auch der Untersuchung der ätherischen Oele und der Harze näher zu treten.

Die im Jahre 1892 erschienene zweite Auflage war von Lewkowitzsch in das Englische übersetzt und erweitert worden.

Vielfach wurde Professor Benedikt auch zu Berathungen und Begutachtungen herangezogen, wozu ihn seine ausgedehnten Studienreisen in Deutschland, Frankreich, Belgien und der Schweiz, sowie in Oesterreich selbst auch praktisch befähigten.

Im Jahre 1892 wurde er nach Schweden berufen, um sein Gutachten über Separatoren und Emulsoren abzugeben, im Jahre 1894 fungirte er als Sachverständiger in dem Corditprocesse von Nobel gegen die englische Regierung, im Jahre 1887 wurde ihm von der grossherzoglich badischen Regierung und den vereinigten Breslauer Oelfabriken das alleinige Schiedsrichteramt übertragen, und auch in dem Patentstreite der Firma Jaffé & Darmstaedter gegen die Norddeutsche Wollkämmerei wurde er als Schiedsrichter angerufen.

Wollte man Professor Benedikts Wirken und Schaffen mit wenigen Worten ehren, so könnte man hierzu treffend die Worte der „Chemischen Revue für Fett- und Harz-Industrie“, einer Zeitschrift, zu deren Gründung gleichfalls Benedikt die Anregung gab, wählen:

„Nicht allein denjenigen ist er gestorben, die ihm durch Familienbände am nächsten gestanden, das Vaterland hat an ihm eine Zierde, die Wissenschaft einen Heros, die Industrie einen Schöpfer, seine Schüler ein weithinleuchtendes Vorbild und einen unersetzlichen Lehrer, und die Menschheit einen Charakter verloren.“

Ferdinand Ulzer.

Professor Rudolf Benedikts Publicationen:

1. Die künstlichen Farbstoffe von Dr. Rudolf Benedikt, Kassel 1883.
2. Analyse der Fette und Wachsarten. Von R. Benedikt. I. Aufl. Berlin 1886
II. Aufl. Berlin 1892.
3. Übungsaufgaben als erste Anleitung zur quantitativen Analyse. Von Dr. Ph. Weselsky und Dr. R. Benedikt. Wien 1884.

Wissenschaftliche und chemisch-technische Abhandlungen:

4. Ueber die Destillationsproducte des Zuckers mit Kalk. Von R. Benedikt. *Annal. d. Chem. u. Pharm.* 1872.
5. Ueber das einbasische Kalksaccharat. Von R. Benedikt. *Ber. d. deutsch. chem. Ges. in Berlin* 1873.
6. Ueber die Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd auf Metaamidobenzoësäure. Von R. Benedikt, *ibid.* 1874.
7. Ueber einige Salze der Borsäure. Von R. Benedikt, *ibid.* 1874.
8. Ueber Phloroglucin. Von R. Benedikt, *ibid.* 1875.
9. Ueber das Paramorin, ein Product der trockenen Destillation des Morins. Von R. Benedikt, *ibid.* 1875.
10. Ueber Hämatein, Brasileïn und Phloreïn. Von R. Benedikt. *Ann. der Chem. u. Pharm.* 1875.
11. Ueber Mono- und Diacetylpyrogallol. Von R. Benedikt. *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 1876.
12. Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Tribromphloroglucin. Von R. Benedikt. *Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. in Wien* 1876.
13. Zur Kenntniss des Glycyretins. Von Ph. Weselsky und R. Benedikt. *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 1876.
14. Zur Kenntniss des Maclurins. Von R. Benedikt. *Ann. der Chem. u. Pharm.* 1876.
15. Ueber die Einwirkung von Brom auf Phloroglucin. Von R. Benedikt. *Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. in Wien* 1877.
16. Ueber Mononitrobrencatechin. Von R. Benedikt, *ibid.* 1877.
17. Ueber Trinitroso- und Trinitrophloroglucin. Von R. Benedikt, *ibid.* 1878.
18. Ueber Azophenole. Von Ph. Weselsky und R. Benedikt, *ibid.* 1878.
19. Zur Kenntniss des Pentabromresorcins. Von R. Benedikt, *ibid.* 1878.
20. Ueber einige Azoverbindungen. Von Ph. Weselsky und R. Benedikt. *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 1879.
21. Ueber Bromoxylderivate des Benzols. Von R. Benedikt. *Sitzungsber. der kaiserl. Akad. in Wien* 1879.
22. Ueber Dibromhydrochinon. Von R. Benedikt, *ibid.* 1879.
23. Ueber Bromoxylderivate des Benzols. Von R. Benedikt, *ibid.* 1880.

24. Ueber Resorcinfarbstoffe. Von Ph. Weselsky und R. Benedikt, *ibid.* 1880.
25. Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Pyrogallussäureäther. Von R. Benedikt, *ibid.* 1881.
26. Ueber Hydrochinon- und Orcinäther. Von Ph. Weselsky und R. Benedikt, *ibid.* 1881.
27. Ueber Dinitro- und Trinitroresorcine. Von R. Benedikt und v. Hübl, *ibid.* 1881.
28. Ueber einige Nitroderivate aus der Reihe des Brenzcatechins. Von Ph. Weselsky und R. Benedikt, *ibid.* 1882.
29. Reactionen zur Erkennung der Eosine. Von R. Benedikt. *Chemikerzeitung* 1882.
30. Ueber Chlor- und Bromoxylderivate des Benzols. Von R. Benedikt. *Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. in Wien* 1882.
31. Ueber Nitroderivate des Resorcins. Von R. Benedikt. *Ber. d. deutsch. chem. Ges. in Berlin* 1883.
32. Notizen über Halogenderivate. Von R. Benedikt und M. v. Schmidt. *Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. in Wien* 1883.
33. Ueber Diresorcine und Diresorcinephtaleine. Von R. Benedikt und P. Julius, *ibid.* 1884.
34. Ueber das Morin. Von R. Benedikt und K. Hazura, *ibid.* 1884.
35. Ueber das Morin. Von denselben, *ibid.* 1884.
36. Ueber ein neues Resorcineblau. Von R. Benedikt und P. Julius, *ibid.* 1884.
37. Ueber Resorcinfarbstoffe. Von Ph. Weselsky und R. Benedikt, *ibid.* 1884.
38. Ueber das Morin. Von R. Benedikt u. K. Hazura, *ibid.* 1884.
39. Zur Bestimmung des Glycerins in verdünnten wässrigen Lösungen und in Fetten. Von R. Benedikt und R. Zsigmondy. *Chemikerzeitung* 1885.
40. Ueber Chlor- und Bromderivate des Phloroglucins. Von R. Benedikt und K. Hazura. *Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. in Wien* 1885.
41. Ueber die Untersuchung von Acetylverbindungen und eine neue Methode zur Analyse der Fette. Von R. Benedikt u. F. Ulzer, *ibid.* 1887.
42. Zur Kenntniss der Türkischrothöle. Von R. Benedikt und F. Ulzer, *ibid.* 1887.
43. Die v. Hübl'sche Jodadditionsmethode. Von R. Benedikt. *Zeitschr. für die chem. Industrie* 1887.
44. Ueber oxydirte Oele. Von R. Benedikt und F. Ulzer, *ibid.* 1887.
45. Die Analyse des Türkischrothöles. Von R. Benedikt, *ibid.* 1887.
46. Zur Kenntniss des Schellacks. Von R. Benedikt und E. Ehrlich. *Sitzungsbericht der kaiserl. Akad. in Wien* 1888.
47. Zur Kenntniss des Destillatstearins. Von R. Benedikt. *Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. in Wien* 1888.
48. Ueber die Bestimmung des Glyceringehaltes von Rohglycerinen. Von R. Benedikt und Cantor. *Sitzungsber. der kais. Ak. in Wien* 1888.
49. Ueber die Oxydation des β -Naphtols zu *o*-Zimmtcarbonsäure. Von E. Ehrlich und R. Benedikt, *ibid.* 1888.
50. Zur Kenntniss des Schellacks. Von R. Benedikt und F. Ulzer, *ibid.* 1888.
51. Ueber die volumetrische Bestimmung des Zinkoxydes. Von R. Benedikt und Cantor. *Zeitschr. f. ang. Chem.* 1888.
52. Zur quantitativen Bestimmung von Methoxyl. Von R. Benedikt und A. Grüssner. *Chemikerzeitung* 1889.
53. Zusammensetzung der festen Fette des Thier- und Pflanzenreiches. Von R. Benedikt und K. Hazura. *Monatshefte für Chemie* 1889.

54. Ueber ätherische Oele. Von R. Benedikt und A. Grüssner. Chemikerzeitung 1889.
 55. Ueber die Umwandlung von Oelsäure in feste Fettsäuren. Von R. Benedikt. Monatshefte für Chemie 1890.
 56. Ueber eine quantitative Reaction des Lignins. Von R. Benedikt und M. Bamberger. Monatshefte für Chemie 1890.
 57. Zur Bestimmung des Holzschliffgehaltes im Papier. Von R. Benedikt und M. Bamberger. Chemikerzeitung 1891.
 58. Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf schwefelhaltige Substanzen. Von R. Benedikt. Monatshefte für Chemie 1891.
 59. Zur Analyse der Fette. Von R. Benedikt. Chemikerzeitung 1891.
 60. Zur Analyse des Bienenwachses. Von R. Benedikt und K. Mangold. Chemikerzeitung 1891.
 61. Alkoholbestimmung nach Röse. Von R. Benedikt, *ibid.* 1891.
 62. Ueber Flufssäure. Von R. Benedikt, *ibid.* 1891.
 63. Ueber die Analyse von Bleiglanz und Bleisulfat. Von R. Benedikt, *ibid.* 1892.
 64. Ueber die Oxydation von Alkohol. Von R. Benedikt u. Neudörfer, *ibid.* 1892.
 65. Ueber die Trennung von Blei und Silber. Von R. Benedikt. Chemikerzeitung 1892.
 66. Ueber Nitrocellulosen. Von R. Benedikt. Chemikerzeitung 1894.
 67. Bestimmung von Chlor in Fetten. Von R. Benedikt und Zikes, *ibid.* 1894.
-

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die chemische Untersuchung der Fette, welche bis vor wenigen Jahren arg vernachlässigt war, hat in letzter Zeit eine so erfreuliche Ausbildung erhalten, dass viele der wichtigsten Fragen, welche der Handel, die Industrie, die Controle der Nahrungsmittel u. s. w. an den Chemiker über die Fette zu stellen haben, ohne Schwierigkeit gelöst werden können. Der Verfasser hatte es sich bei Bearbeitung der ersten Auflage dieser Analyse der Fette und Wachsarten zur Aufgabe gemacht, das reichhaltige, in Zeitschriften chemischen, pharmaceutischen und technischen Inhalts zerstreute Material zu sammeln, systematisch anzuordnen und zum Theil auch zu ergänzen, und dabei die Hoffnung ausgesprochen, damit den Anstoss zur allgemeineren Anwendung der neueren Methoden der Fettanalyse zu geben.

Diese Hoffnung ist nicht nur reichlich in Erfüllung gegangen, sondern es hat sich auch die Forschung seit dem Erscheinen der ersten Auflage dieses Buches der Ausbildung neuer Methoden zur Analyse der Fette noch intensiver zugewendet, so dass dieselbe nunmehr ein fast abgeschlossenes System besitzt wie kaum ein anderer Zweig der technischen organischen Analyse, und es scheinen kann, dass sie die Lehrmeisterin für die Untersuchung der ätherischen Oele, der Harze, Balsame und anderer Materialien werden wird.

In diesem Sinne wird die Analyse der Fette auch für den Lernenden die beste Einführung in das Studium der technischen organischen Analyse selbst sein.

Ein Vergleich der ersten mit der vorliegenden zweiten Auflage wird zeigen, dass ich bestrebt war, den nun auch bedeutend vergrösserten Stoff noch übersichtlicher anzuordnen.

Den Herren Dr. Adolf Geitel, Leopold Mayer, O. Schweisinger, Eduard Valenta und allen Andern, die mich mit ihrem Rath unterstützten, sage ich meinen besten Dank.

Zahlreiche wertvolle Angaben sind ferner einigen grösseren Werken entnommen worden, von denen ganz besonders genannt seien:

Die Fette. Nach Theodor Chateau bearbeitet und mit Zusätzen vermehrt von Dr. Hugo Hartmann. Leipzig. Wolfgang Gerhard 1854.

Lehrbuch der organischen qualitativen Analyse von Prof. Dr. Chr. Th. Barfoed. Kopenhagen. Andr. Fred. Høst & Sohn 1881.

Die Technologie der Fette und Oele von Dr. Carl Schaedler. Berlin. Polytechnische Buchhandlung 1883.

Chemisch-technische Analyse von Dr. Jul. Post. Braunschweig. F. Vieweg & Sohn 1881.

Wien, October 1891.

Dr. Rudolf Benedikt.

Vorwort zur dritten Auflage.

Mehr noch als die erste Auflage dieses Buches hat die zweite Anregung zur Arbeit auf dem Gebiete der chemisch-technischen Analyse der Fette gegeben.

Eben mit der Ausarbeitung der vorliegenden dritten Auflage beschäftigt, wurde Prof. Benedikt plötzlich vom Tode hinweggerafft.

Von dem Verleger seines Werkes mit der Herausgabe betraut, habe ich mich bemüht, die von Benedikt eingeschlagene Richtung weiter zu verfolgen und bei Einhaltung seiner Eintheilung alle wichtigeren Angaben mit Literaturcitaten zu versehen, welche jederzeit leicht ein Quellenstudium ermöglichen.

Von Werken, welchen häufiger wertvolle Angaben entnommen worden waren, sei neben den von Benedikt schon im Vorwort zur zweiten Auflage angeführten Werken noch Benedikt und Lewkowsch's *Chemical analysis of oils, fats and waxes* erwähnt.

Von Zeitschriften fanden in erster Linie die Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin, die Chemikerzeitung, die Zeitschrift für angewandte Chemie und die Zeitschrift für analytische Chemie neben zahlreichen anderen deutschen, französischen, englischen und italienischen Fachzeitschriften Verwendung. In allen Fällen, wo dies anging, sind jedoch bei den Literaturcitaten neben der Angabe, wo sich die Originalabhandlungen in fremden Sprachen vorfinden, noch Angaben über die Referate über diese Abhandlungen in deutschen Zeitschriften angeführt.

Es sei mir gestattet, allen Freunden und Collegen, welche mir bei der Ausarbeitung dieses Buches mit ihrem Rath zur Seite standen, und Herrn Dr. Seidel, welcher mich auch bei Versuchen zur Erprobung der Verwendbarkeit mancher Methoden unterstützte, hiermit meinen wärmsten Dank auszusprechen und der Hoffnung Ausdruck zu geben, dass diese Auflage sich einer gleich günstigen Aufnahme erfreuen möge, wie die beiden anderen.

Wien, April 1897.

Ferdinand Ulzer.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Rudolf Benedikt	III
Professor Rudolf Benedikts Publicationen	VII
<hr style="width: 20%; margin: 10px auto;"/>	
I. Bestandtheile der Fette und Wacharten	1
A. Säuren	2
Vorkommen 3. Schmelzpunkte 5. Siedepunkte 5. Löslichkeit 6. Reactionen 6.	
1. Säuren der Reihe $C_n H_{2n} O_2$	10
Buttersäure 10. Isovaleriansäure 11. Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Umbellulsäure, Laurinsäure 11. Myristinsäure, Isocetinsäure, Palmitinsäure, Margarinsäure 12. Stearinsäure 13. Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure 16. Melissinsäure 17.	
2. Säuren der Reihe $C_n H_{2n-2} O_2$	17
Tiglinsäure, Hypogäasäure, Physetölsäure, Oelsäure 18. Elaidin- säure 21. Isoölsäure 21. Döglingsäure, Jecoleinsäure, Eruca- säure, Brassidinsäure 22.	
3. Säuren der Reihe $C_n H_{2n-4} O_2$	23
Leinölsäuren 23.	
4. Säuren der Reihe $C_n H_{2n-6} O_2$	24
Linolensäure 24. Jecorinsäure 25.	
5. Säuren der Reihe $C_n H_{2n-8} O_2$	25
6. Säuren der Reihe $C_n H_{2n-2} O_3$	25
Ricinusölsäure 25. Rapinsäure 26.	
7. Oxystearinsäuren und Homologe	27
Monooxystearinsäure, β -Oxystearinsäure, α -Oxystearinsäure, Stearolacton 27. Dioxystearinsäure, Dioxybehensäure, Tri- oxystearinsäure 28. Tetraoxystearinsäure, Hexaoxystearin- säure 29.	
B. Alkohole	29
1. Alkohole der Reihe $C_n H_{2n+2} O_3$	29
Glycerin 29. Isoglycerin 34.	
2. Alkohole der Reihe $C_n H_{2n+2} O$	35
Cetylalkohol 35. Oktadekylalkohol, Cerylalkohol, Myricyl- alkohol 36.	

	Seite
3. Alkohole $C_n H_{2n} O$	36
4. Andere Alkohole der Fettreihe	37
5. Alkohole der aromatischen Reihe	37
Cholesterin 37. Phytosterin, Isocholesterin 40.	
II. Physikalische und chemische Eigenschaften der Fette und Wachsarten	41
1. Fette	41
Gehalt der Fette an fremden Substanzen und freien Fettsäuren 41. Darstellung und Eigenschaften der reinen Glyceride 42.	
Triacetin, Tributyrin, Tripalmitin, Tristearin 44. Triolein 45. Eigenschaften der Fette und Oele 45.	
2. Wachsarten	52
3. Verhalten der Fette und Wachsarten bei der Verseifung	53
III. Bestimmung der nicht fettähnlichen Beimengungen und Vorbereitung der Substanz zur Analyse	57
Probenahme 57. Bestimmung des Gehaltes an Wasser 58. Bestimmung des Gehaltes an Nichtfetten 59. Bestimmung des Fettgehaltes 60. Vorbereitung der Fette zur Analyse 64. Gewinnung der in einem Fette enthaltenen, unlöslichen Fettsäuren für die Analyse 66. Das Abwägen für die Analyse 67.	
IV. Methoden zur Ermittlung der physikalischen Eigenschaften der Fette	69
1. Bestimmung des Grades der Consistenz und Viscosität	69
2. Spectroskopische Untersuchung	86
3. Mikroskopische Untersuchung	86
4. Bestimmung des specifischen Gewichtes	86
5. Bestimmung des Schmelzpunktes und des Erstarrungspunktes	96
6. Bestimmung des Lichtbrechungs- und Drehungsvermögens	104
7. Bestimmung der elektrischen Leitungsfähigkeit	111
8. Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur	111
V. Elementaranalyse der Fette	112
Chlor 113. Schwefel 116. Phosphor 118. Anorganische Basen 119: Kalk 119. Kupfer und Blei 120. Eisen 122. Aluminium und Zink 123.	
VI. Qualitative wissenschaftliche Untersuchung eines Fettes von bekannter Herkunft	125
Untersuchung des flüchtigen Antheiles der Fettsäuren 125.	
Untersuchung des nicht flüchtigen Antheiles der Fettsäuren 126.	
VII. Allgemeine Methoden zur Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung von Fetten und Fettgemischen	130
A. Quantitative Reactionen	130
1. Die Säurezahl	131

	Seite
2. Die Verseifungszahl	133
3. Die Aetherzahl	135
4. Die Reichert-Meissl'sche Zahl	136
5. Die Hohner'sche Zahl	144
6. Die Acetylzahl	146
7. Die Jodzahl	148
B. Quantitative Bestimmung einzelner Bestandtheile der Fette	156
1. Freie Fettsäuren, Neutralfett und mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren	157
2. Diglyceride	165
3. Lösliche und unlösliche, flüchtige und nichtflüchtige Fettsäuren	165
4. Flüssige und feste Fettsäuren in den unlöslichen Fettsäuren	166
5. Bestimmung des flüssigen und festen Antheils der freien, unlöslichen Fettsäuren	171
6. Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure in Mischungen, welche sonst keine anderen, nicht flüchtigen Fettsäuren enthalten	172
7. Oxyfettsäuren	177
8. Lactone	180
9. Glycerin	181
10. Fettalkohole	187
VIII. Nachweis und quantitative Bestimmung solcher fremder Beimengungen, welche in der Fettsubstanz gelöst oder mit ihr zusammengeschmolzen sind	192
A. Bestimmung des Gehaltes an unverseifbarer Substanz	193
Gewichtsanalytische Bestimmung 193. Mafsanalytische Bestimmung 198.	
B. Nachweis kleiner Fettmengen in Mineralölen	198
C. Untersuchung der unverseifbaren Bestandtheile	201
Flüssige, unverseifbare Bestandtheile der Fette 201. Unterscheidung von Mineralöl, Theeröl und Harzöl 202. Feste, unverseifbare Bestandtheile der Fette 208.	
D. Nachweis und Bestimmung von Fichtenharz und Colophonium in Fett	211
Eigenschaften des Colophoniums 211.	
IX. Untersuchung von Materialien und Producten der Fettindustrie	227
A. Kerzen	227
1. Stearinkerzen	227
Technische Oelsäure 236. Stearinpech 239. Oleomargarin 240.	
2. Paraffinkerzen	240
3. Ceresinkerzen	242
4. Wachskerzen	245
B. Seifen	245
1. Analyse der reinen Seifen	246

	Seite
Wasser 246. Alkali 248. Gesamtfett 252. Freie Fettsäuren 258. Neutralfett 259.	
2. Analyse von Seifen, welche fremde Beimengungen enthalten .	260
In Alkohol unlöslicher Theil 260. Glycerin 263. Harz 263. Alkohol 264. Rohrzucker 265. Carbonsäure 265. Petroleum 266. Flüchtige Oele 267.	
3. Prüfung von Kernseifen, welche zum Walken verwendet werden sollen	267
4. Unlösliche Metallseifen	268
C. Türkischrothöl	269
Vorprüfung 272. Chemische Untersuchung 272.	
D. Schmieröle	276
1. Mineralöle	281
2. Fette Oele	298
3. Mischungen von Mineralöl und fettem Oel	302
E. Degras	304
Untersuchung des Degras 307.	
F. Wollspickmittel	314
G. Speisefette	316
H. Oelsamen und Oelkuchen	318
J. Glycerin	321
1. Qualitative Untersuchung	323
2. Quantitative Bestimmung der Beimengungen	328
3. Gehaltsbestimmung wässriger Glycerinlösungen	332
4. Rohglycerin	349
K. Acetin	354
L. Faktis	354
M. Geblasene Oele	358
X. Untersuchung der flüssigen Fette	361
A. Anwendung der physikalischen Methoden	362
Viscositäten der Oele 362. Die specifischen Gewichte der Oele 363. Schmelz- und Erstarrungspunkte 367. Optisches Verhalten 370. Andere physikalische Eigenschaften 375.	
B. Die verschiedene Löslichkeit der Oele als Mittel zu ihrer Unterscheidung	376
C. Anwendung der chemischen Methoden	380
1. Flüssige Wachse	380
2. Thrane	380
3. Trocknende und nichttrocknende Oele	381
Elaïdprobe 382. Verhalten gegen Chlorschwefel 384. Auf- nahmsvermögen für Sauerstoff 386. Jodzahl und Maumené's Probe 390.	
4. Thier- und Pflanzenöle	391
5. Unterscheidung der einzelnen Oele von einander	393
Verseifungszahlen 393. Reichert'sche Zahlen 397. Jod- zahlen 397. Acetylzahlen 403. Temperaturerhöhung mit	

	Seite
Schwefelsäure 404, mit Chlorschwefel 409, mit Brom 409.	
Elaïdinreaction 410. Qualitative Reactionen 410.	
XI. Untersuchung der festen Fette und Wacharten	417
Specifische Gewichte 418. Schmelz- und Erstarrungspunkte 421.	
Schmelz- und Erstarrungspunkte der aus den festen Fetten	
gewonnenen Fettsäuren 423. Verhalten gegen Lösungs-	
mittel 424. Verhalten bei der refractometrischen Unter-	
suchung 425. Hehner'sche, Reichert'sche, Verseifungs- und	
Jodzahl 425.	
XII. Beschreibung der einzelnen Fette und Wacharten	428
A. Flüssige Fette	428
1. Trocknende Oele	428
Leinöl 428. Mohnöl 436. Hanföl 437. Nussöl 438. Lalle-	
mantiaöl 439. Sonnenblumenöl 439. Madaöl 440. Nigeröl 441.	
Candlenussöl 441. Fichtensamenöl, Kiefersamenöl, Tannen-	
samenöl 442. Bilsenkrautsamenöl, Holzöl 443. Rothrepsöl,	
Schwarznussöl 444. Tabaksamenöl, Wauöl, Celosiaöl 445.	
2. Nicht trocknende und schwach trocknende Pflanzenöle	445
Olivenöl 445. Olivenkernöl 458. Mandelöl 458. Pfirsich-	
kernöl 461. Aprikosenkernöl 462. Pflaumenkernöl 463. Kirsch-	
kernöl 463. Kirschlorbeeröl 464. Hartriegelöl 464. Rüb-	
öle 465. Rettigöl 468. Hederichöl 469. Gartenkressenöl 469.	
Jamboöl 469. Senföle 470. Leindotteröl 471. Nacht-	
violenöl 472. Sesamöl 472. Arachisöl 477. Buheckernöl 481.	
Behenöl 482. Cottonöl 482. Haselnussöl 491. Maisöl 492.	
Reisöl, Haferöl, Mutterkornöl 493. Theesamenöl, Kaffee-	
bohnenöl 494. Ungnadiaöl, Pistazienöl, Sojabohnenöl 495.	
Kapoköl, Paranussöl 496. Basswood-Oel 497. Curcasöl 497.	
Crotonöl 498. Ricinusöl 499. Traubenkernöl, Kürbis-	
kernöl 503.	
3. Thieröle	504
Eigentliche Thieröle	504
Klaunenöle 504.	
Thrane	505
Fette Thrane 507. Robbenthane 507. Walfischthran 508.	
Delphinthran 509. Meerschweinthran 509. Menhadenthran,	
Sardinthran 510. Dorschleberthran 511.	
Flüssige Wachse	520
Spermacetiöl 520. Döglingthran 522.	
B. Feste Fette	523
1. Pflanzenfette	523
Palmöl 523. Palmkernöl 526. Cocosöl 527. Cacaobutter 530.	
Muscatbutter 533. Myricawachs 535. Chinesischer Talg 535.	
Malabartalg 536. Sheabutter 536. Illipeöl 537. Dikafett 538.	
Uchuhafett 538. Japanwachs 539. Sawarrieffett 540. Tari-	

	Seite
rifett, Macassaröl, Mafuratalg 541. Lorbeerfett, Carapafett 512.	
2. Feste thierische Fette	543
Butterfett 543. Talg 580. Rindertalg 583. Hammeltalg 588. Hirschtalg 589. Rindermark 591. Schweinefett 591. Knochenfett 609. Pferdefett 611. Gänsefett 613. Hühnerfett, Hasenfett, Dachsfett 614. Wollschweissfett 616. Lanolin 618.	
3. Wacharten des Pflanzenreiches	623
Carnaubawachs 623.	
4. Wacharten des Thierreiches	624
Bienenwachs 624. Insectenwachs 643. Walrat 644.	
XIII. Beispiele	646
Tournanteöl 646. Product der Einwirkung von Chlorzink auf Oelsäure 647.	
Sachregister	655

Berichtigung.

Seite 354	lies statt 5.	K.	Acetin
„ 354 „ „	6.	L.	Faktis
„ 358 „ „	7.	M.	Gebblasene Oele

I.

Bestandtheile der Fette und Wachsarten.

Unter der Bezeichnung der natürlichen „Fette und Wachsarten“ versteht man alle vom pflanzlichen und thierischen Organismus gebildeten Substanzen, welche ihrer Hauptmasse nach aus Glycerin- oder anderen Aethern der höheren Glieder der Fettsäure-reihen, mit oder ohne Beimischung der freien Säuren selbst, bestehen.

Man unterscheidet sie nach ihrer Consistenz in

1. Flüssige Fette oder Oele. Die von Seethieren stammenden flüssigen Fette heissen Thrane.
2. Halbweiche Fette (Schmalz- und Butterarten),
3. Feste Fette und
4. Wachsarten, welche hart und brüchig sind.

Die drei ersten Gruppen, die Fette, unterscheiden sich von der letzten, welche die Wachsarten umfasst, durch ihren niedrigeren Schmelzpunkt sowie wesentlich dadurch, dass sie sich eigenthümlich schlüpfrig „fettig“ angreifen, während die Wachsarten entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur oder doch nach dem Erwärmen klebrig sind.

Auch in chemischer Hinsicht unterscheiden sich die Fette von den Wachsarten, indem die ersteren als wesentliche Bestandtheile die neutralen Glycerinäther der Fettsäuren, die letzteren dagegen aus einatomigen, hoch zusammengesetzten Alkoholen und Fettsäuren entstandene Aether enthalten. Diese auf chemischer Grundlage basirende Eintheilung stimmt jedoch mit dem Sprachgebrauch nicht in allen Fällen überein, so besteht z. B. das „japanische Wachs“ fast ausschliesslich aus Glyceriden, und der meist zu den Fetten gerechnete Walrath sollte als palmitinsaurer Cetyläther den Wachsarten zugezählt werden.

Die die Fette und Wachsarten constituirenden Glyceride und Aether lassen sich durch Erhitzen mit Basen, mit verdünnten Säuren oder auch mit überhitztem Wasserdampf in Fettsäuren und Gly-

cerin, respective in Fettsäuren und einatomige Alkohole zerlegen, „verseifen“. Mit Hilfe dieses weiter unten eingehender besprochenen Processes sind aus den Fetten und Wachsarten folgende Säuren und Alkohole gewonnen worden:

A. Säuren.

1. Säuren von der Zusammensetzung $C_nH_{2n}O_2$ (Essigsäurereihe)

$C_4H_8O_2$	Buttersäure
$C_5H_{10}O_2$	Isovaleriansäure
$C_6H_{12}O_2$	Capronsäure (Isobutylessigsäure)
$C_8H_{16}O_2$	Caprylsäure
$C_{10}H_{20}O_2$	Caprinsäure
$C_{11}H_{22}O_2$	Umbellulsäure
$C_{12}H_{24}O_2$	Laurinsäure
$C_{14}H_{28}O_2$	Myristinsäure
$C_{15}H_{30}O_2$	Isocetinsäure
$C_{16}H_{32}O_2$	Palmitinsäure
$C_{17}H_{34}O_2$	Daturinsäure
$C_{18}H_{36}O_2$	Stearinsäure
$C_{20}H_{40}O_2$	Arachinsäure
$C_{22}H_{44}O_2$	Behensäure
$C_{24}H_{48}O_2$	Lignocerinsäure
$C_{24}H_{48}O_2$	Carnaubasäure
$C_{25}H_{50}O_2$	Hyaenasäure
$C_{27}H_{54}O_2$	Cerotinsäure ¹⁾
$C_{30}H_{60}O_2$	Melissinsäure.

2. Säuren von der Zusammensetzung $C_nH_{2n-2}O_2$ (Acrylsäure- oder Oelsäurereihe)

$C_5H_8O_2$	Tiglinsäure
$C_{16}H_{30}O_2$	Hypogäasäure
$C_{16}H_{30}O_2$	Physetölsäure
$C_{18}H_{34}O_2$	Oelsäure
$C_{19}H_{36}O_2$	Döglingsäure
$C_{19}H_{36}O_2$	Jecoleinsäure
$C_{22}H_{42}O_2$	Eruca- oder Brassicasäure.

3. Säuren von der Zusammensetzung $C_nH_{2n-4}O_2$

$C_{17}H_{30}O_2$	Eläomargarinsäure
$C_{18}H_{32}O_2$	Linolsäure
$C_{18}H_{32}O_2$	Taririnsäure.

¹⁾ Nach Marie (Ann. Chim. Phys. [7] 7. 145) ist die bisher als Cerotinsäure angesprochene Säure ein Gemenge von Melissinsäure und einer Säure von der Formel $C_{25}H_{50}O_2$, für welche der Name Cerotinsäure beibehalten wurde

4. Säuren von der Zusammensetzung $C_n H_{2n-6} O_2$
 - $C_{18} H_{30} O_2$ Linolensäure
 - $C_{18} H_{30} O_2$ Isolinolensäure
 - $C_{18} H_{30} O_2$ Jecorinsäure.
5. Säuren von der Zusammensetzung $C_n H_{2n-8} O_2$
 - $C_{17} H_{26} O_2$ Terapinsäure.
6. Säuren von der Zusammensetzung $C_n H_{2n-2} O_3$
 - $C_{12} H_{22} O_3$ Lanolinsäure
 - $C_{18} H_{34} O_3$ Ricinolsäure
 - $C_{18} H_{34} O_3$ Ricinisolsäure
 - $C_{18} H_{34} O_3$ Rapinsäure.

B. Alkohole.

1. Alkohole von der Zusammensetzung $C_n H_{2n+2} O_3$
 - $C_3 H_8 O_3$ Glycerin.
2. Alkohole von der Zusammensetzung $C_n H_{2n+2} O$
 - $C_{16} H_{34} O$ Cetylalkohol (Aethal)
 - $C_{18} H_{38} O$ Oktadekylalkohol
 - $C_{27} H_{56} O$ Cerylalkohol und Isocerylalkohol
 - $C_{30} H_{62} O$ Myricylalkohol (Melissylalkohol).
3. Alkohole von der Zusammensetzung $C_n H_{2n} O$
 - $C_{10} H_{20} O$ unbenannt
 - $C_{11} H_{22} O$ „
 - $C_{12} H_{24} O$ Lanolinalkohol.
4. Alkohole der aromatischen Reihe
 - $C_{26} H_{44} O$ Cholesterin
 - $C_{26} H_{44} O$ Phytosterin
 - $C_{26} H_{44} O$ Isocholesterin.

A. Säuren.

Vorkommen und Eigenschaften der Fettsäuren.

Vorkommen. Die Existenz einer Reihe der angeführten Säuren ist noch nicht über allen Zweifel festgestellt, und es werden sicher einige dieser Säuren eine genaue, erneuerte Untersuchung nicht vertragen und sich als Gemische herausstellen, wie dies schon bei der Medullinsäure,¹⁾ der Moringasäure und der Theobrominsäure²⁾ der Fall war.

¹⁾ Berl. Ber. 23. Ref. 493.

²⁾ Berl. Ber. 16. Ref. 1103.

Die oben verzeichneten Fettsäuren sind durchaus nicht im gleichen Mafse an der Zusammensetzung der Fette betheiligt. Das Vorkommen von Fettsäuren, deren Formeln eine ungerade Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten (Isovaleriansäure, Isocetinsäure, Tiglinsäure etc.), ist verhältnissmässig selten und meist auf ein einziges Fett beschränkt. Die meisten Fette enthalten nur Fettsäuren mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen. Unter ihnen wiegen der Quantität nach Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure (bei anderen Fetten Leinölsäure) bei weitem vor, so dass die meisten Fette ihrer Hauptmasse nach aus einer Mischung der Glycerinäther dieser Fettsäuren bestehen. Daneben finden sich sehr häufig Glyceride der niedrigeren Fettsäuren, jedoch nur in geringer Menge. Demzufolge ist ein grösserer Gehalt an einer anderen Fettsäure als Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure meist ganz charakteristisch für ein bestimmtes Fett, wie folgende Uebersicht zeigt.

Buttersäure kommt als Glycerinäther (Butyrin) in etwas grösserer Menge (etwa 2 Procent) in der Kuhbutter vor.

Isovaleriansäure findet sich an Glycerin gebunden im Meerschwein- und Delphinthran.

Von den Capronsäuren bildet die Isobutylelessigsäure als Caproin einen Bestandtheil des Butterfettes und des Cocosöles, in denen ausserdem noch Caprylsäure und Caprinsäure als Caprylin und Caprin vorkommen. Uebersteigt die Summe der Gehalte eines Fettes an Glyceriden der niedrigeren Fettsäuren (Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure) 1 bis 2 Procente, so kann dies als charakteristisches Merkmal zur Erkennung dienen. So enthält die Kuhbutter ca. 8, das Cocosnussfett 4 bis 5 Procente der Glyceride der genannten Säuren, die Kinnbackenthrene vom Delphin und Meerschwein bis zu 30 Procenten Valeriansäuretriglycerid.

Umbellulsäuretriglycerid bildet den Hauptbestandtheil des californischen Lorbeerfettes.

Das Glycerid der Laurinsäure (Laurin oder Laurostearin) ist der Hauptbestandtheil des Fangkallakfettes und ist ferner in grösserer Menge im Lorbeerfett enthalten.

Myristinsäure findet sich als Myristin in der Muskatbutter, Isocetinsäure im Curcasöl, Datarsäure im Oel von Datura stramonium, Arachinsäure als Glycerid (Arachin) im Erdnussöl. Carnaubasäure im Carnaubawachs.

Ebenfalls als Glycerinäther sind Behensäure im Behenöl, Lignocerinsäure im Erdnussöl und Hyaenasäure in der Analdrüsentasche von *Hyaena striata* entdeckt worden.

Die Cerotinsäure, welche nach den Untersuchungen von Marie keine einheitliche Säure sein soll, bildet im freien Zustande neben Melissinsäure einen Hauptbestandtheil des Bienenwachses und als cerotinsaurer Ceryläther des chinesischen Wachses.

Von den Gliedern der Oelsäurereihe kommen wieder als Glycerinester vor die Tiglinsäure im Crotonöl, die Hypogäasäure im Erdnussöl, Physetölsäure im Walrathöl, Döglingsäure im Döglingthran, die Jecoleinsäure im Dorschleberthran und Erucasäure in Rüböl.

Das Vorkommen grösserer Mengen der Glyceride der Linolsäure und der beiden Linolensäuren ist für die trocknenden Oele charakteristisch. Das Glycerid der Taririnsäure wurde in den Samen einer in Guatemala gedeihenden Pikramniaart, und die Jecorinsäure und Terapinsäure in einigen Thranen aufgefunden.

Ricinarsäure und Ricinolsäure bilden den Hauptbestandtheil der Fettsäuren des Ricinusöles, das Glycerid der Rapsinsäure soll sich im Rüböl vorfinden.

Schmelzpunkte der Fettsäuren. Die ersten Glieder der Essigsäurereihe bis zur Caprinsäure, die Oelsäure, Döglingsäure, Leinöl- und Ricinusölsäuren sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, die anderen fest. In folgender Uebersicht sind die Schmelzpunkte der wichtigeren Säuren zusammengestellt:

Caprinsäure . . .	31·3° C.	Lignocerinsäure . . .	81·0° C.
Laurinsäure . . .	43·6 „	Cerotinsäure . . .	78·0 „
Myristinsäure . . .	53·8 „	Tiglinsäure . . .	64·5 „
Isocetinsäure . . .	55·0 „	Hypogäasäure . . .	33 „
Palmitinsäure . . .	62·0 „	Physetölsäure . . .	30 „
Stearinsäure . . .	69·2 „ ¹⁾	Erucasäure . . .	33—34 „
Arachinsäure . . .	75·0 „	Eläomargarinsäure	48·5 „
Behensäure . . .	77·0 „		

G. Massol²⁾ fand für einige niedrige Fettsäuren die folgenden Schmelz- und Erstarrungspunkte:

	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt
Propionsäure . . .	—36·5° C.	—40° C.
Valeriansäure . . .	—58·5 „	—64 „
Isovaleriansäure . . .	—51 „	—57 „
Isobuttersäure . . .	—79 „	—82 „

Siedepunkte. Von den in den natürlichen Fetten häufiger vorkommenden Fettsäuren sind nur die folgenden bei gewöhnlichem Druck unzersetzt flüchtig:

¹⁾ Nach Saytzeff bei 71—71·5° C.

²⁾ Bull. Soc. Chim. 3. 13. 758.

Buttersäure bei	162·3° C.
Capronsäure „ ca.	200 „
Caprylsäure „	236 „
Caprinsäure „	268—270° C.

Alle anderen zersetzen sich, wenn man sie für sich allein unter gewöhnlichem Druck destillirt, mindestens theilweise, dagegen sind viele von ihnen bei vermindertem Druck unzersetzt flüchtig und können auch mit überhitztem Wasserdampf abdestillirt werden.

Unter einem Druck von 100 mm ist z. B. der Siedepunkt der	
Laurinsäure	225 ° C.
Myristinsäure	250·5 „
Palmitinsäure	271·5 „
Stearinsäure	291 „
Oelsäure	285·5 „

Die bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillirenden Säuren bezeichnet man als flüchtige, die andern als nichtflüchtige Fettsäuren.

Löslichkeit der Fettsäuren. Die ersten Glieder der Essigsäurereihe sind mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, Capronsäure ist in Wasser löslich, aber damit nicht mehr mischbar, dann nimmt die Löslichkeit sehr rasch ab. Caprylsäure braucht schon 400 Th. siedenden Wassers zur Lösung und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig wieder ab, Caprinsäure und Laurinsäure sind auch in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich, die anderen Fettsäuren sind so gut wie unlöslich in Wasser. Die Säuren bis zur Caprinsäure werden daher auch als lösliche Fettsäuren bezeichnet, die Laurinsäure steht an der Grenze zwischen den löslichen und unlöslichen Fettsäuren.

Destillirt man wässrige Lösungen der flüchtigen Fettsäuren hinreichend lange, eventuell unter Ersatz des verdampften Wassers, so kann man sie vollständig in das Destillat bringen, und zwar um so leichter, je höher der Siedepunkt der Säure liegt, so dass z. B. bei Gemengen von Buttersäure und Capronsäure die letztere zuerst übergeht.

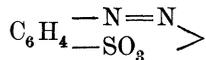
In heissem Alkohol sind sämmtliche Fettsäuren löslich.

Reaction der Fettsäurelösungen. Bei der technischen Untersuchung der Fette werden häufig Titrirungen der freien Fettsäuren vorgenommen, es ist deshalb wichtig, zu wissen, wie dieselben auf die verschiedenen Indicatoren einwirken.

Von den zahlreichen Indicatoren, welche dem Analytiker gegenwärtig zur Verfügung stehen, kann man für die Analyse der

Fette und der daraus dargestellten Producte Phenolphthaleïn, Methylorange und Alkaliblauf auswählen, womit man unter Beibehaltung der Lackmustinctur oder des dafür als Ersatz empfohlenen Lackmoïds vollständig ausreicht.

Methylorange wird aus Diazobenzolsulfosäure



und Dimethylanilin dargestellt. Es ist das Ammonsalz der Dimethylanilin-Azobenzolsulfosäure und hat die Formel



Es löst sich in Wasser mit gelber Farbe auf, die Lösung wird bei Zusatz einer starken Säure carmoisinroth, in dicken Schichten gelbroth, indem sich ein Salz von der Zusammensetzung

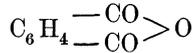


bildet. In sehr verdünnten Lösungen ist der Uebergang von der gelblich-weissen Farbe der neutralen Lösung in Roth ein sehr scharfer, wenn der Farbstoff genügend rein war. Man reinigt den käuflichen, wenn nöthig, durch Umkrystallisiren oder stellt sich den Farbstoff mit leichter Mühe aus seinen Componenten selbst dar. Das beste Kennzeichen der Reinheit ist eben der sehr scharfe Farbenumschlag der verdünnten Lösung bei Zusatz eines Tröpfchens verdünnter Säure.

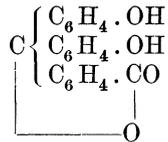
Schwache Säuren, wie z. B. Kohlensäure, bringen keine Röthung hervor, daher kann man Carbonate mit Methylorange titriren, ohne die durch einen Säureüberschuss in Freiheit gesetzte Kohlensäure zuerst durch Kochen vertreiben zu müssen. Dieser Indicator eignet sich ferner vortrefflich zur Titrirung der Mineralsäuren.

Ein Ueberschuss der wasserlöslichen Fettsäuren röthet die Lösung dieses Farbstoffes ebenfalls, beim Titriren mit Alkali ist der Uebergang jedoch nicht scharf, und die saure Reaction ist schon verschwunden, wenn sich noch beträchtliche Mengen freier Fettsäure vorfinden. Für diesen Zweck ist also Methylorange nicht zu verwenden. Ebensowenig lassen sich Mineralsäuren neben wasserlöslichen Fettsäuren mit Methylorange als Indicator titriren. Die unlöslichen Fettsäuren z. B. Stearinsäure oder Oelsäure, bringen dagegen in alkoholischer Lösung gar keine Veränderung hervor, ebensowenig bewirken sie eine Röthung des Methylorange, wenn man sie, eventuell im geschmolzenen Zustande mit dessen wässriger Lösung schüttelt.

Phenolphtalein wird durch 10—12stündiges Erhitzen einer Lösung von 250 g Phtalsäureanhydrid

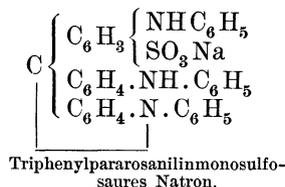
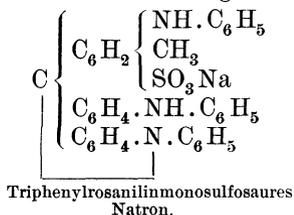


in 200 g concentrirter Schwefelsäure mit 500 g Phenol $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH}$ auf 115—120° bereitet. Die heisse Schmelze wird in kochendes Wasser gegossen und bis zum Verschwinden des Phenolgeruches mit Wasser ausgekocht. Der Rückstand ist für die Verwendung als Indicator hinreichend rein. Das Phenolphtalein hat die Formel



Die Indicatorlösung enthält 0·5—1 g Phenolphtalein in einem Liter Weingeist. Die Lösung ist gelblich gefärbt und wird durch den geringsten Zusatz von fixem Alkali in Folge der Bildung des entsprechenden Salzes geröthet. Diese Salze werden auch durch schwache Säuren vollständig zerlegt, so dass sich die unlöslichen Fettsäuren in alkoholischer Lösung sehr scharf mit Phenolphtalein titriren lassen. Normale Alkalicarbonate röthen die Lösung, Hydrocarbonate sind ohne Einwirkung. In Folge dessen wird die durch Alkalien geröthete Lösung durch Kohlensäure entfärbt. Ammoniak bringt in alkoholischer Phenolphtaleinlösung keine Röthung hervor und ist daher zur Titrirung von Fettsäuren ungeeignet. Zur Titrirung der wasserlöslichen Fettsäuren ist es ebenso brauchbar wie Lackmus, welcher Indicator jedoch für diesen Zweck noch von Einigen vorgezogen wird.

Alkaliblau ist ein Gemenge der Natronsalze der Triphenylrosanilinmonosulfosäure und Triphenylpararosanilinmonosulfosäure. Während man die beiden vorher genannten Indicatoren leicht im Laboratorium bereiten kann, bezieht man diesen Farbstoff am besten aus dem Handel. Er wird fabrikmässig durch Erwärmen einer Auflösung von Anilinblau in concentrirter Schwefelsäure auf 35°C. hergestellt. Man giesst die Lösung in Wasser ein, wäscht den Niederschlag und neutralisirt ihn mit Natriumcarbonat. Die Formeln seiner Gemengtheile sind:



Zur Prüfung des Alkaliblauf auf seine Reinheit versetzt man seine wässerige Lösung mit verdünnter Salzsäure. Es entsteht ein blauer Niederschlag unter vollständiger Entfärbung der Flüssigkeit. Erscheint die Flüssigkeit ebenfalls blau, so enthält der Farbstoff Disulfosäure und ist nicht rein.

Zur Verwendung als Indicator löst man 2 g Farbstoff in 100 cc 90 procentigem Weingeist und fügt Normallauge tropfenweise bis zum Verschwinden der blauen Farbe hinzu. Dieser Indicator lässt sich nur in alkoholischen Lösungen verwenden, in welchen er den Uebergang von der neutralen zur alkalischen Reaction durch Umschlagen der Farbe von blau in bordeauxroth sehr scharf anzeigt. Die Farbe der wässrigen Lösung bleibt bei Zusatz verdünnter Laugen blau und geht erst mit concentrirten Laugen in rothviolett über.

Alkaliblauf findet namentlich bei der Titrirung sehr dunkel gefärbter Oele an Stelle des Phenolphthaleins Anwendung, indem die durch das letztere bewirkte Rothfärbung der alkalischen Lösung durch die braune Farbe des Oeles verdeckt bleibt.¹⁾

Lackmus. Die nach den bekannten Vorschriften bereitete Lackmustinctur wird in der Fettanalyse zur Titrirung der flüchtigen Fettsäuren und auch von Mineralsäuren, Alkalien, Carbonaten etc. benutzt. Die Angabe Rechenberg's,²⁾ dass die Alkali- und Erdalkalisalze der Fettsäuren (speciell der Buttersäure) sich in Wasser mit stark alkalischer Reaction lösen, fand ich nicht bestätigt. Buttersäure lässt sich mit Lackmustinctur sehr gut titriren. Der Uebergang ist zwar allmählig, doch der Endpunkt der Titrirung, welcher erreicht ist, wenn die Flüssigkeit rein blau geworden ist, genau kennbar.

Das Lackmoïd³⁾ wird durch Erhitzen von Resorcin mit Natriumnitrit gewonnen und aus der Lösung der Schmelze durch Aussalzen als Natriumverbindung ausgeschieden. E. Merck in Darmstadt stellt es gegenwärtig in reinem Zustande für analytische Zwecke dar. Seine chemische Constitution ist noch unbekannt. Es kann nach Thomson⁴⁾ zur Titrirung von Alkalien, Ammoniak, alkalischen Erden und Mineralsäuren benutzt werden, ist aber unbrauchbar zur Bestimmung von Fettsäuren, da deren neutrale Salze schon Blaufärbung hervorrufen.

¹⁾ De Negri e Fabris: Gli Olii. Roma 1893.

²⁾ Journal f. prakt. Chem. 224. 519.

³⁾ Benedikt und Julius, Monatshefte für Chemie 1884. 534. Traub und Hock, Berl. Ber. 17. 2615.

⁴⁾ Chem. News 52. 18. 29.

1. Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$.

Buttersäure [$C_4H_8O_2$].

Die Buttersäure ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und besitzt frisch destillirt einen essigsäureartigen Geruch, im verdünnten Zustande riecht sie sehr intensiv wie ranzige Butter. Sie siedet bei $162.3^{\circ}C$., erstarrt bei $-19^{\circ}C$. blättrig und schmilzt bei -2° bis $+2^{\circ}C$. Ihr spec. Gewicht ist bei $14^{\circ}C$. 0.958. In Wasser ist sie sehr leicht löslich und kann daraus durch Chlorcalcium oder Kochsalz in öligen Tropfen ausgeschieden werden. Mit Alkohol und Aether ist sie in allen Verhältnissen mischbar.

Die Lösungen der Buttersäure schmecken beissend sauer, röthen Lackmus und entfärben schwach alkalische Phenolphthaleinlösungen. Auch Methylorange wird von Buttersäurelösungen, welche keine buttersauren Salze enthalten, geröthet.

Destillirt man eine wässrige verdünnte Lösung von Buttersäure, so geht sie vollständig ins Destillat. War die Verdünnung eine sehr grosse, so neutralisirt man zur raschen Erreichung dieses Zweckes vorher mit Natron, concentrirt durch Eindampfen, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und destillirt.

Bei der Oxydation von Buttersäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht Oxalsäure, während bei der Oxydation in saurer Lösung Essigsäure und Kohlensäure erhalten werden.

Concentrirte Buttersäure gibt beim Erwärmen mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure Buttersäureäthylester, der sich auch in kleinster Menge durch einen sehr angenehmen Ananasgeruch zu erkennen gibt. Will man Buttersäure mit Hilfe dieser Reaction in verdünnten Lösungen nachweisen, so neutralisirt man mit Natron, dampft zur Trockene ab und erwärmt den Rückstand mit Alkohol und Schwefelsäure.

Auch beim Verseifen von buttersäurehaltigen Fetten mit starkem Alkohol und Aetzkali esterificirt sich ein Theil der Buttersäure, dies ist in erhöhtem Mafse der Fall, wenn die Quantität des Kalihydrates zur vollständigen Verseifung nicht ausreicht.

Die Salze der Buttersäure sind mit Ausnahme der Silber-, Quecksilberoxydul- und Bleiverbindungen in Wasser leicht löslich, die Alkalisalze zerfliesslich.

Das Kalksalz $(C_4H_7O_2)_2Ca + H_2O$ zeigt insofern ein auffallendes Verhalten, als es in der Wärme weit weniger löslich ist, als bei gewöhnlicher Temperatur. Seine bei $14^{\circ}C$. dargestellte gesättigte Lösung enthält 1 Theil Salz in $3\frac{1}{2}$ Theilen Wasser. Sie gibt schon beim Erwärmen auf $30^{\circ}C$. einen Niederschlag; in der Kochhitze scheidet sich das Salz fast vollständig aus, um

sich beim Erkalten wieder aufzulösen. Es ist auch in Alkohol löslich.

Buttersaures Silberoxyd ($C_4 H_7 O_2 Ag$) löst sich in 200 Theilen Wasser von $14^{\circ} C$. Es scheidet sich je nach der Concentration der Lösungen in Flocken oder glänzenden Schuppen aus, wenn man nicht zu stark verdünnte Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und buttersaurem Alkali vermischt.

Isovaleriansäure [$C_5 H_{10} O_2$]

ist eine bei $173.7^{\circ} C$. siedende, nach faulem Käse riechende Flüssigkeit, welche bei $20^{\circ} C$. 0.931 specifisches Gewicht hat. Sie löst sich in 23.6 Theilen Wasser von $20^{\circ} C$. und besitzt einen Erstarrungspunkt von $-57^{\circ} C$. und einen Schmelzpunkt von $-51^{\circ} C$.

Capronsäure [$C_6 H_{12} O_2$].

Von den isomeren Capronsäuren kommt die Isobutylessigsäure in Fetten vor. Sie ist eine mit Wasser nicht mischbare, aber darin lösliche Flüssigkeit von schweissähnlichem Geruche. Das spec. Gewicht ist 0.925 bei $20^{\circ} C$. Sie erstarrt noch nicht bei $-18^{\circ} C$. und siedet bei $199.7^{\circ} C$.

Caprylsäure [$C_8 H_{16} O_2$]

ist ebenfalls flüssig, erstarrt beim Abkühlen auf $+12^{\circ} C$. zu einer krystallinischen Masse, die bei $16.5^{\circ} C$. schmilzt. Sie siedet bei 236° bis $237^{\circ} C$., hat das spec. Gewicht 0.914 bei $20^{\circ} C$. und verbreitet einen intensiven Schweissgeruch. 1 Th. Caprylsäure bedarf 400 Th. siedenden Wassers zur Lösung.

Caprinsäure [$C_{10} H_{20} O_2$]

bildet bei gewöhnlicher Temperatur feine Blättchen, die bei $31.3^{\circ} C$. bis $31.4^{\circ} C$. schmelzen und einen Bocksgeruch verbreiten. Das spec. Gewicht der geschmolzenen Säure ist bei $37^{\circ} C$. 0.93 , sie siedet bei 268° — $270^{\circ} C$. 1 Theil Caprinsäure löst sich in ungefähr 1000 Theilen siedenden Wassers.

Wie die Löslichkeit der freien Säuren von der Buttersäure angefangen gegen die Caprinsäure stetig abnimmt, so werden auch die Salze immer schwerer löslich, nur die Alkalisalze bleiben leicht löslich. Als Beispiel für die Abnahme der Löslichkeit seien die Kalksalze angeführt. Es bedarf je ein Theil des Kalksalzes der Buttersäure 3.5 Theile, der Capronsäure 37 Theile, der Caprylsäure 200 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur, während sich das Kalksalz der Caprinsäure erst in einer grossen Menge siedenden Wassers löst.

Umbellulsäure [$C_{11} H_{22} O_2$].

Das Fett des californischen Lorbeerbaumes (*Umbellularia californica*) enthält 60% Umbellulsäuretriglycerid. Die Säure

schmilzt bei 21° — 23° C. und siedet unzersetzt bei 275° — 280° C. Sie zeigt schwachen Geruch und unangenehmen Geschmack.¹⁾

Laurinsäure [$C_{12}H_{24}O_2$]

ist das erste bei gewöhnlichem Druck nicht ganz ohne Zersetzung flüchtige Glied der Reihe $C_nH_{2n}O_2$. Sie ist fest, im ungeschmolzenen Zustande schuppig krystallinisch und krystallisirt aus Weingeist in Nadeln.

Sie schmilzt bei 43.6° C. und hat bei 20° C. das spezifische Gewicht 0.883. Grosse Mengen siedenden Wassers bringen noch merkliche Mengen Laurinsäure in Lösung. Sie lässt sich noch sehr gut mit Wasserdämpfen destilliren, während von dem nächst höheren Gliede der Reihe, der Myristinsäure, nur mehr Spuren ins Destillat gehen. Die Alkalisalze der Laurinsäure lassen sich durch Kochsalz nur sehr schwer aussalzen (Cocosöl- und Palmkernölseifen).

Myristinsäure [$C_{14}H_{28}O_2$]

ist der Laurinsäure sehr ähnlich. Sie ist in Wasser vollständig unlöslich, in kaltem Alkohol und Aether schwer löslich. Sie schmilzt bei 53.8° C. Das spec. Gewicht der bei 53.8° C. geschmolzenen Säure ist 0.8622.

Isocetinsäure [$C_{15}H_{30}O_2$]

soll sich im Curcasöl finden, in Blättchen krystallisiren und bei 55° C. schmelzen.

Palmitinsäure [$C_{16}H_{32}O_2$].

Reine Palmitinsäure besteht aus feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln oder nach dem Schmelzen und Erstarren aus einer perlmutterglänzenden, schuppig krystallinischen Masse, ist geschmack- und geruchlos, schmilzt bei 62° C., bei welcher Temperatur sie im flüssigen Zustande das spec. Gewicht 0.8527 besitzt. Der Erstarrungspunkt reiner Palmitinsäure wird von de Visser²⁾ bei 62.618° C. angegeben. Sie ist bei ca. 350° C. zum grossen Theile unzersetzt destillirbar, bei einem auf 100 mm erniedrigten Druck siedet sie bei 271.5° C., bei 15 mm Druck schon bei 215° C.

Bringt man geschmolzene Palmitinsäure auf Papier oder lässt man eine alkoholische oder ätherische Palmitinsäurelösung auf Papier verdunsten, so entsteht ein Fettfleck.

Ihr Silbersalz lässt sich nach F. Krafft krystallisirt erhalten, indem eine weingeistige ammoniakalische Palmitinsäurelösung mit ebensolcher Silberlösung vermischt allmählig stark glänzende

¹⁾ Stillmann und O'Neill, Amer. chem. Journ. 4. 206.

²⁾ de Visser, Chem.-Ztg. 1895. XIX. 830.

Blättchen von palmitinsäurem Silberoxyd ausscheidet. Das Bleisalz der Palmitinsäure ist in Aether nur äusserst schwierig löslich. Nach A. Lidoff¹⁾ lösen 50 cc wasserfreien Aethers bei gewöhnlicher Temperatur 0·0092 g des Bleisalzes.

Palmitinsäure ist in kaltem Alkohol schwer löslich, indem 100 Th. absoluten Alkohols nur 9·32 Th. der Säure lösen. Von siedendem Alkohol wird sie sehr leicht aufgenommen, so dass sie aus diesem Lösungsmittel gut umkrystallisirt werden kann.

Verdünte Säuren sind ohne Einwirkung auf Palmitinsäure, in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich auf, wird aber beim Verdünnen wieder unverändert ausgeschieden. Kochende concentrirte Salpetersäure greift sie sehr langsam an. Die Salze der Palmitinsäure sind denen der Stearinsäure (s. unten) sehr ähnlich, nur sind sie um ein Geringes leichter löslich.

Margarinsäure [$C_{17} H_{34} O_2$].

Die eigentliche Margarinsäure kommt in den technisch verwendbaren Fetten nicht vor. Hingegen werden Gemische von Palmitinsäure und Stearinsäure in der Technik hie und da als Margarinsäure, Gemische von Stearin und Palmitin als Margarin bezeichnet. Margarin oder Oleomargarin heisst ferner auch das zur Kunstbutterfabrikation verwendete, aus Palmitin, Stearin und Olein bestehende Fett.

Die der Margarinsäure isomere Daturinsäure ist im Oel von Datura Stramonium gefunden worden. Sie schmilzt bei 55° C.

Stearinsäure [$C_{18} H_{36} O_2$].

Reine, aus Alkohol krystallisirte Stearinsäure besteht aus weissen glänzenden Blättern, welche bei 69·2° C. zu einer vollkommen farblosen Flüssigkeit schmelzen und beim Abkühlen zu einer krystallinischen durchscheinenden Masse erstarren. Saytzeff gibt den Schmelzpunkt ganz reiner Stearinsäure mit 71—71·5° C. an, und de Visser fand den Erstarrungspunkt derselben bei 69·32° C. Beim Erhitzen auf 360° C. beginnt sie unter theilweiser Zersetzung zu sieden, unter vermindertem Druck lässt sie sich unverändert destilliren. Bei 100 mm Druck siedet sie bei 291° C. Auch bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf geht sie unverändert über.

Ihr specifisches Gewicht ist bei 11° C. genau gleich dem des Wassers, bei höheren Temperaturen schwimmt sie auf Wasser, weil sie sich durch die Wärme rascher ausdehnt als dieses. Das specifische Gewicht der bei 69·2 C. geschmolzenen Säure ist 0·8454.

¹⁾ Journ. of the chem. soc. 64. I. 548.

Die Stearinsäure ist geruch- und geschmacklos, fühlt sich nicht fettig an und macht, in geschmolzenem oder gelöstem Zustande auf Papier gebracht, einen Fettfleck.

In Wasser ist sie unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol. In kaltem Alkohol ist sie noch schwerer löslich als die Palmitinsäure, 1 Th. Stearinsäure löst sich in 40 Th. kaltem, absolutem Alkohol. Aether löst sie leicht auf, bei 23° C. löst 1 Th. Benzol 0·22 Th., Schwefelkohlenstoff 0·3 Th. Stearinsäure.

Beim Erhitzen der Stearinsäure mit Schwefel über 200° C. entstehen nach Altschul¹⁾ Substitutionsproducte, welche der von Benedikt und Ulzer beschriebenen Schwefelölsäure²⁾ ähnlich zusammengesetzt sein dürften.

Salze der Stearinsäure. Die Salze der Stearinsäure und der anderen nicht flüchtigen Fettsäuren werden Seifen genannt, die Alkalisalze sind in Wasser löslich, fast alle anderen Salze unlöslich oder schwer löslich.

Alkalisalze. Kocht man Stearinsäure oder Palmitinsäure mit wässrigen Lösungen von kohlensaurem Kali oder Natron, so wird Kohlensäure ausgetrieben, und es bilden sich stearinsäure Salze. Man kommt rascher zum Ziele, wenn man eine kochende Lösung des Carbonates in eine alkoholische Stearinsäurelösung einträgt, die Flüssigkeit eindampft oder aussalzt und den Rückstand oder Niederschlag aus Alkohol krystallisirt.

Krafft und Stern³⁾ stellen normales und saures Natriumpalmitat dar, indem sie Natrium in Alkohol lösen, die berechnete Menge der geschmolzenen Palmitinsäure eintragen, den ausgeschiedenen Salzbrei unter Durchrühren und Umschütteln ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbade digeriren, endlich auspressen und trocknen.

Die Alkalisalze sind im reinsten Zustande krystallisirt. Gegen Wasser zeigen sie ein auch für die Alkaliseifen anderer Fettsäuren charakterisches Verhalten. In kaltem Wasser sind sie ziemlich schwer löslich und geben damit eine durch ausgeschiedenes saures fettsaures Salz trübe Flüssigkeit. Beim Kochen mit einer nicht zu grossen Menge Wasser lösen sie sich klar auf, geben aber beim Erkalten eine trübe zähe Masse (Seifenleim).

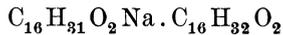
Beim Kochen mit viel Wasser liefern sie ebenfalls eine trübe stark schäumende Flüssigkeit, in welcher nur noch ein Theil der Fettsäure und des Alkalis sich neutralisiren, während ein Theil

¹⁾ Zeitschr. f. ang. Ch. 1895. 535.

²⁾ Benedikt und Ulzer, Monatshefte f. Ch. 1887. 208.

³⁾ Berl. Ber. 1894. 27. 1747.

der Seife in freies Alkali und freie Fettsäure gespalten ist, welche letztere in Form von feinen Oeltröpfchen suspendirt bleibt. Aus der heissen Flüssigkeit lässt sich in der That reine, alkalifreie Fettsäure durch Ausschütteln mittelst Toluol isoliren. Beim Erkalten treten das neutrale Salz und die freie Fettsäure zu unlöslicher saurer Seife zusammen, während das Alkali in Lösung bleibt. Das neutrale Natriumpalmitat muss mit der neunhundertfachen Menge Wasser gekocht werden, um beim Erkalten das Bipalmitat

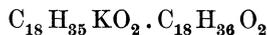


zu bilden, bei Anwendung kleinerer Wassermengen erhält man Mischungen des Mono- und Bipalmitates (Krafft und Stern). Natriumbistearat wird durch Auflösen des Monostearates in 2000—3000 Theilen Wasser erhalten.

Durch Kochsalz werden die palmitinsäuren und stearinsäuren Salze aus ihren Lösungen ausgeschieden, das Kalisalz kann durch wiederholtes Aussalzen mit Chlornatrium vollständig in das Natronsalz umgewandelt werden.

Alkohol nimmt die palmitinsäuren und stearinsäuren Alkalien in der Wärme leicht auf, beim Erkalten concentrirter Lösungen scheiden sich die Seifen meist in gallertartigem Zustande aus, gehen aber bei längerem Stehen in krystallinische Form über. In Aether, Petroleumäther etc. sind sie unlöslich.

Das stearinsäure Kali $C_{17}H_{35} \cdot COOK$ bildet fettglänzende Krystalle, die sich in 6·6 Theilen kochenden Alkohols lösen. Versetzt man seine heisse Lösung mit viel Wasser, so fällt in Wasser unlösliches, saures stearinsäures Kali



in perlgänzenden Schuppen aus.

Stearinsäures Natron ist dem Kalisalz sehr ähnlich, es besteht aus glänzenden Blättern.

Stearinsäures Ammon gibt beim Erwärmen in wässriger Lösung Ammoniak ab und verwandelt sich in das saure Salz.

Die anderen Salze der Stearinsäure kann man durch Fällen der wässrigen Lösungen des stearinsäuren Natrons mit Metallsalzen, oder der alkoholischen Stearinsäurelösungen mit den essigsäuren Salzen der betreffenden Metalle erhalten.

Stearinsäurer Kalk, Strontian und Baryt bilden krystallinische Niederschläge. Das Magnesiumsalz fällt ebenfalls krystallinisch aus, es ist in heissem Alkohol so weit löslich, dass es daraus umkrystallisirt werden kann, nahezu unlöslich dagegen in kaltem Alkohol.

Die Salze der Schwermetalle sind meist amorph, so das Silber-, Kupfer- und Bleisalz, welch' letzteres bei 125° C. ohne Zersetzung schmelzbar ist. Die Löslichkeit des Bleisalzes in wasserfreiem Aether wurde von Lidoff bestimmt, und gefunden, dass 50 cc Aether bei gewöhnlicher Temperatur 0·0074 g lösen.

Für die quantitative Bestimmung der Stearinsäure (und auch der Palmitinsäure) ist es von Belang, dass ihre unlöslichen Salze sich beim Waschen mit Wasser theilweise zersetzen. Wäscht man z. B. das Baryumsalz, so geht Baryt in Lösung, und der Rückstand enthält freie Fettsäure, die sich mit Alkohol extrahiren lässt. Bei genaueren Untersuchungen sollen die Fettsäuren demnach nie in Form ihrer Salze gewogen, sondern erst aus denselben in Freiheit gesetzt werden.¹⁾

Arachinsäure [C₂₀H₄₀O₂].

Die Arachinsäure schmilzt bei 77° C.²⁾. In kaltem Alkohol sehr schwer löslich, wird sie von siedendem leicht aufgenommen, aber dabei zum Theil in ihren Aethylester verwandelt, wesshalb man beim Umkrystallisiren der Säure aus Alkohol, um Verluste möglichst zu vermeiden, gerade nur so lange kochen soll, bis Alles in Lösung gegangen ist. 100 Theile 90procentigen Weingeists lösen bei 15° C. 0·022 Theile, bei 20° C. 0·045 Theile Arachinsäure³⁾. Stearinsäure ist weit leichter löslich. Mit Brom und rothem Phosphor behandelt, ergibt sie α -Bromarachinsäure vom Schmelzpunkt 62°—64° C.

Behensäure [C₂₂H₄₄O₂]

bildet bei 77°—78° C. schmelzende Nadeln. Nach Talanzeff liegt der Schmelzpunkt reiner Behensäure bei 83°—84° C., der Erstarrungspunkt bei 77°—79° C.

Lignocerinsäure [C₂₄H₄₈O₂]

schmilzt bei 80·5° C. und erstarrt nach dem Schmelzen blättrig krystallinisch. Sie scheidet sich aus heissem Alkohol in weissen, seidenglänzenden Nadeln aus, welche beim Pressen zwischen Filtrirpapier blättrig werden und Perlmutterglanz annehmen. Sie ist schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff.

Cerotinsäure [C₂₇H₅₄O₂].

Die aus dem Bienenwachs oder dem chinesischen Wachs nach den gewöhnlichen Methoden dargestellte rohe Cerotinsäure bildet

¹⁾ Chittenden und Smith, Chemiker-Zeitung 9. 26.

²⁾ Baczewski, Monatsh. f. Chem. 17. 523.

³⁾ Renard, Zeitschrift f. analyt. Chemie 12. 231.

eine wachsartige Masse, deren Schmelzpunkt zwischen 78° und 82° C. liegt. Sie löst sich in kochendem Alkohol auf und scheidet sich beim Erkalten in dünnen, theils geraden, theils gebogenen Nadeln ab und zwar im Laufe von ein paar Stunden so vollständig, dass die abfiltrirte Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser keinen eigentlichen Niederschlag, sondern nur eine geringe Trübung gibt, wodurch sie sich von Palmitinsäure und Stearinsäure unterscheidet. Reine Cerotinsäure schmilzt bei 78.5° C. Beim Kochen mit kohlen-saurem Natron oder verdünntem Natron geht sie nicht in Lösung, kochendes alkoholisches Kali löst sie auf, beim Erkalten erstarrt die Lösung des Kalisalzes vollständig (Barfoed). Auch die Cerotinsäure lässt sich in alkoholischer Lösung mit Phenolphthaleïn titriren.

Der Behauptung Schalfejew's, dass die Cerotinsäure keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge verschiedener Säuren sei, ist von Nafzger¹⁾ und Zatzek²⁾ entgegengetreten worden, während neuerdings Marie³⁾ dieselbe als eine Mischung von Melissinsäure mit einer Säure $C_{25} H_{50} O_2$, für welche letztere er vorschlägt den Namen Cerotinsäure beizubehalten, bezeichnet.

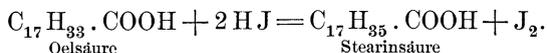
Melissinsäure $[C_{30} H_{60} O_2]$

soll in kleinen Mengen ein Bestandtheil der freien Fettsäuren des Bienenwaxes sein. Sie bildet seidenglänzende, bei 90° C. schmelzende Schuppen.

2. Säuren der Reihe $C_n H_{2n-2} O_2$.

Die Säuren dieser Reihe, welche Oelsäurereihe oder nach ihrem Anfangsgliede Akrylsäurereihe genannt wird, gehören zu den ungesättigten Verbindungen und besitzen demzufolge die Fähigkeit, unter geeigneten Bedingungen Wasserstoff, Chlor, Brom und Jod und zwar je zwei Atome aufzunehmen, wobei sie in die Säuren der Essigsäurereihe oder deren Substitutionsproducte übergehen.

Erhitzt man z. B. Oelsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure (bei Gegenwart von Phosphor) auf 200° — 210° C., so gibt sie Stearinsäure:



Die hierher gehörigen Fettsäuren sind in Alkohol weit leichter

¹⁾ Lieb. Annalen 224. 256.

²⁾ Monatshefte f. Chemie 3. 677.

³⁾ Ann. Chim. Phys. [7] 7. 145.

löslich als die Glieder der Essigsäurereihe von gleichem Kohlenstoffgehalte.

Die in den natürlichen Fetten vorkommenden höher zusammengesetzten Säuren dieser Reihe werden schon durch ganz geringe Mengen salpetriger Säure in isomere krystallisirte Säuren übergeführt. Ihre Bleisalze sind im Gegensatz zu den Bleisalzen der gesättigten Fettsäuren in Aether leicht löslich.

Bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung geben die ungesättigten Säuren dieser Reihe Dioxyfettsäuren.

Nach Fahrion¹⁾ neigen ungesättigte Fettsäuren im freien Zustande zu Polymerisationen.

Tiglinsäure [C₅H₈O₂].

Diese Säure, welcher die Constitution einer Methylcrotonsäure CH₃.CH=C(CH₃).COOH zukommt, findet sich als Triglycerid im Crotonöl. Sie bildet trikline Tafeln oder Säulen, schmilzt bei 64·5° C., siedet bei 198·5° C. und riecht nach Benzoësäure.

Hypogäasäure [C₁₆H₃₀O₂].

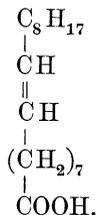
Der Hypogäasäure ist nach Bodenstein²⁾ die Constitutionsformel CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₅COOH zuzuschreiben. Sie bildet weisse, bei 33° C. schmelzende Nadeln, welche sich an der Luft unter Bräunung allmählig zersetzen, wobei flüchtige Fettsäuren von ranzigem Geruche entstehen. Salpetrige Säure führt sie in die isomere, bei 39° C. schmelzende Gaïdinsäure über. (Vgl. Arachisöl.)

Physetölsäure [C₁₆H₃₀O₂]

hat dieselbe Zusammensetzung wie die Hypogäasäure, unterscheidet sich aber von dieser wesentlich dadurch, dass sie von salpetriger Säure nicht verändert wird. Sie schmilzt bei 30° C.

Oelsäure [C₁₈H₃₄O₂].

Oelsäure hat nach Baruch³⁾ die Constitutionsformel



¹⁾ Chem.-Z. 1893. 434.

²⁾ Berl. Ber. XXVIII. 3397.

³⁾ Berl. Ber. 27. 172.

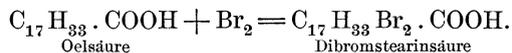
Ganz reine Oelsäure ist nur sehr schwer erhältlich, sie bildet in diesem Zustande ein farb- und geruchloses Oel, welches bei $4^{\circ}C$. erstarrt und erst bei $14^{\circ}C$. wieder schmilzt. Ihr spezifisches Gewicht ist 0.898 bei $14^{\circ}C$., 0.876 bei $100^{\circ}C$., für sich allein ist sie bei gewöhnlichem Druck nicht destillirbar, geht aber bei $250^{\circ}C$. mit überhitztem Wasserdampf unzersetzt über. Nach Krafft und Nördlinger¹⁾ siedet Oelsäure unter einem Quecksilberdruck von 10mm bei $223^{\circ}C$., von 15mm bei $232.5^{\circ}C$., von 30mm bei $249.5^{\circ}C$., von 50mm bei $264^{\circ}C$. und von 100mm bei $285.5 - 286^{\circ}C$. In ganz reinem Zustande soll sie Lackmuspapier nicht röthen, dagegen entfärbt auch die reine Oelsäure durch ein Tröpfchen Alkali geröthete alkoholische Phenolphthaleinlösung.

Beim Stehen an der Luft wird die Oelsäure gelblich bis gelb, riecht dann ranzig und röthet Lackmuspapier.

Oelsäure ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in kaltem Alkohol, selbst wenn er verdünnt ist; durch Zusatz einer grösseren Menge von Wasser wird sie aus ihren Lösungen abgeschieden. Auf der grösseren Löslichkeit der Oelsäure in einem Gemisch von Alkohol, Wasser und Essigsäure gegenüber den festen Fettsäuren hat David ein Trennungsverfahren für Fettsäuregemenge zu begründen versucht.

Leitet man Luft durch auf $200^{\circ}C$. erhitzte Oelsäure, so wird dieselbe zum grössten Theil in Oxyölsäure übergeführt²⁾.

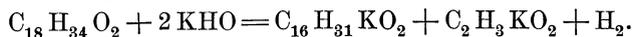
Lässt man in 7 Theile Oelsäure (1 Mol.) langsam 4 Theile Brom (1 Mol.) unter beständigem Schütteln eintropfen, so wird alles Brom aufgenommen, und man erhält eine Dibromstearinsäure, die ihrer Entstehung nach als Oelsäuredibromid bezeichnet wird. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



Das Product bildet passend gereinigt ein gelbliches Oel. Aehnlich verhält sich eine alkoholische Oelsäurelösung gegen eine sublimathaltige alkoholische Jodlösung (s. Hübl's Verfahren).

Das Aufnahmevermögen der Oelsäure für Halogene sinkt nach Fahrion³⁾ bei langem Aufbewahren derselben, welcher Umstand theilweise in einer eingetretenen Polymerisation zu suchen sein soll.

Oelsäure zerfällt beim Schmelzen mit Kalihydrat in Palmitinsäure und Essigsäure (Varrentrapp):



¹⁾ Berl. Ber. 22. 818.

²⁾ Benedikt und Ulzer, Zeitschrift für die Chemische Industrie 1887. Heft 9.

³⁾ Chem.-Z. 1893. 434.

Concentrirte Schwefelsäure und darauffolgendes Kochen mit Wasser führt sie in ein Gemisch von Oxystearinsäure mit etwas Stearolacton über (s. Türkischrothöl). Eine ähnliche Umwandlung erleidet sie beim Erhitzen mit Chlorzink auf 185°C . (s. technische Stearinsäure). Durch alkalische Permanganatlösung wird sie zu Dioxystearinsäure oxydirt.

Erhitzt man Oelsäure nach P. de Wilde und Reichler¹⁾ mit 1% Jod mehrere Stunden im Autoclaven auf 270° — 280°C ., so gibt sie eine bei 50° — 55°C . schmelzende Masse, welche mit Wasserdampf destillirt einen in Alkohol unlöslichen Rückstand und ein Destillat liefert, welches neben Stearinsäure einen flüssigen, mit Jod nicht mehr Stearinsäure liefernden Antheil enthält. Die Ausbeute beträgt im Maximum 70% Stearinsäure, auch sollen nur zwei Drittheile des Jods wiedergewonnen werden können, so dass die hohen Kosten des Verfahrens seine Einführung in die Stearinindustrie verhindern.

Beim Erhitzen von Oelsäure mit Schwefel auf 130° — 180°C . werden ca. 10 Procent Schwefel aufgenommen; es entsteht eine Schwefelölsäure (Benedikt und Ulzer).

Salze der Oelsäure. Die Alkalisalze der Oelsäure sind in Wasser weit leichter löslich, als die correspondirenden Salze der festen Fettsäuren. Alle anderen Salze sind in Alkohol und einige auch in Aether löslich, zu den letzteren gehört das Bleisalz. Das Silbersalz der Oelsäure ist in Aether nahezu unlöslich. (Unterschied von harzsaurem Silberoxyd.)

Die Alkalisalze (Oelsäureseifen) scheiden sich aus ihren wässrigen Lösungen bei Zusatz von überschüssigem Alkali, Chlornatrium etc. aus. Alle Salze der Oelsäure sind weicher als die der festen Fettsäuren und meist unzersetzt schmelzbar.

Oelsaures Natron $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NaO}_2$ kann aus absolutem Alkohol krystallisirt erhalten werden. Es löst sich in 10 Theilen Wassers von 12°C ., 20.6 Theilen Alkohols von der Dichte 0.821 bei 13°C . und in 100 Theilen siedenden Aethers. Die wässrige Lösung des ölsauren Natrons bleibt auf Zusatz von Wasser zunächst klar, erst das zweihundertfache Gewicht Wasser bringt eine minimale Trübung hervor, die auch mit 900 Theilen Wasser noch nicht sehr merklich ist und auf Zusatz von wenig Alkali sofort verschwindet (Krafft und Stern).

Das Kalisalz bildet eine durchsichtige Gallerte, die in Wasser, Alkohol und Aether weit leichter löslich ist als das Natronsalz.

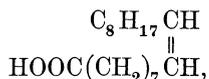
¹⁾ Bull. Soc. Chim. 1889. 1 295.

Das Barytsalz ist ein in Wasser unlösliches Krystallpulver, welches bei $100^\circ C.$ zusammenbackt, ohne zu schmelzen. Von kochendem Alkohol wird es sehr schwer aufgenommen.

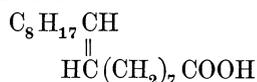
Das bei gewöhnlicher Temperatur pulverige Bleisalz schmilzt bei $80^\circ C.$ zu einem gelben Oele.

Elaïdinsäure $[C_{18}H_{34}O_2]$.

Oelsäure geht, bei gewöhnlicher Temperatur mit salpetriger Säure in Berührung gebracht, in die stereoisomere Elaïdinsäure über. Dieselbe Reaction findet statt, wenn man Oelsäure mit wässrigen Lösungen von schwefliger Säure oder Natriumbisulfite auf 180° — $200^\circ C.$ erhitzt.¹⁾ Nach Baruch besitzt die Elaïdinsäure die Constitutionsformel:



während der Oelsäure die Formel



zuzuschreiben ist.

Elaïdinsäure bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 51° — $52^\circ C.$ schmelzende Tafeln. Sie ist fast unzersetzt destillirbar und siedet unter einem Quecksilberdruck von 10 mm bei $225^\circ C.$, von 15 mm bei $234^\circ C.$, von 30 mm bei $251.5^\circ C.$, von 50 mm bei $266^\circ C.$ (Krafft und Nördlinger).

Sie liefert bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung eine bei 99° — $100^\circ C.$ schmelzende Dioxystearinsäure. Fileti und Baldracco²⁾ erhielten durch Chloriren der in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff gelösten Elaïdinsäure eine Dichlorstearinsäure (Schmelzpunkt 49° — $49.5^\circ C.$), welche verschieden war von der in gleicher Weise aus Oelsäure dargestellten Dichlorstearinsäure (Schmelzpunkt 36° — $37^\circ C.$).

Isoölsäure $[C_{18}H_{34}O_2]$.

Isoölsäure wird nach Saytzeff³⁾ durch Destillation der Oxy-stearinsäure neben gewöhnlicher Oelsäure und unveränderter Oxy-stearinsäure erhalten. Zur Darstellung reiner Isoölsäure wird das Destillat in der Winterkälte aus Aether umkrystallisirt, die Ausscheidungen werden in die Zinksalze überführt, und diese mit siedendem

¹⁾ Saytzeff, Journ. f. prakt. Chem. 50. 73.

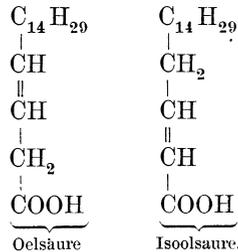
²⁾ Chem.-Ztg. 1896. XX. 239.

³⁾ Saytzeff, Journ. f. prakt. Chem. 145. 269.

Alkohol extrahirt. Dabei bleibt das Zinksalz der Oxystearinsäure im Rückstand, während isoölsaures Zinkoxyd sich beim Erkalten des alkoholischen Auszugs abscheidet und ölsaures Zink gelöst bleibt.

Die Isoölsäure oder feste Oelsäure bildet farblose, rhombische, bei 44⁰—45⁰ C. schmelzende Tafeln, welche sich in Alkohol sehr leicht, schwieriger in Aether lösen. Sie findet sich oft in beträchtlicher Menge im Destillatstearin (s. technische Stearinsäure, Stearinkerzen).

Die Beziehungen zwischen der Oelsäure und Isoölsäure hat Saytzeff durch folgende Constitutionsformeln auszudrücken versucht:



Nachdem Baruch aber gezeigt hat, dass der Oelsäure eine ganz andere Formel zukommt, müsste auch die Formel der Isoölsäure corrigirt werden.

Döglingsäure [C₁₉H₃₆O₂].

ist noch wenig untersucht, sie ist ein der Oelsäure ähnliches gelbes Oel, welches bei 4⁰ C. erstarrt.

Jecoleïnsäure [C₁₉H₃₆O₂].

Sie wurde von Heyerdahl im Leberthran gefunden.

Erucasäure¹⁾ oder Brassicasäure [C₂₂H₄₂O₂]

krystallisirt in Nadeln, die bei 33⁰—34⁰ C. schmelzen. Sie verhält sich im Allgemeinen der Oelsäure ziemlich ähnlich, vereinigt sich zum Beispiel mit 2 Atomen Brom, gibt mit salpetriger Säure die stereoisomere Brassidinsäure und mit Permanganat in alkalischer Lösung Dioxybehensäure, unterscheidet sich aber von ihr durch die Schwerlöslichkeit ihres Bleisalzes in kaltem Aether. Sie siedet unter einem Druck von 10 mm bei 256⁰ C., von 15 mm bei 265⁰ C., von 30 mm bei 282⁰ C. (Krafft und Nördlinger).

Brassidinsäure.

Dieselbe entsteht nach Saytzeff auch durch Einwirkung von Natriumbisulfittlösung oder von schwefliger Säure auf Erucasäure unter Druck und bildet bei 60⁰ C. schmelzende Nadeln.

¹⁾ Ueber die Constitution der Erucasäure s. Baruch, Berl. Ber. 26. 1867.

Durch Raumformeln könnte die Constitution beliebiger Glieder der Oelsäurereihe und Elaïdinsäurereihe nach Wislicenus in folgender Weise¹⁾ erklärt werden:



3. Säuren der Reihe $C_n H_{2n-4} O_2$.

Leinölsäure.

Die flüssige Fettsäure des Leinöls, die sogenannte Leinölsäure, ist von Hazura als ein Gemisch dreier Säuren, der Linölsäure $C_{18} H_{32} O_2$, der Linolen- und Isolinolensäure $C_{18} H_{30} O_2$ erkannt worden. Die Literaturangaben über die Leinölsäure beziehen sich somit auf keine einheitliche Substanz.

Die Leinölsäure ist ein schwach gelbliches, in der Kälte nicht erstarrendes Oel vom specifischen Gewichte 0.9206 bei 14° C. Sie reagirt schwach sauer und ist leicht löslich in Alkohol und Aether.

Mit salpetriger Säure gibt sie kein krystallinisches Product (Unterschied von den Säuren der Oelsäurereihe). Sie nimmt weit rascher Sauerstoff aus der Luft auf als Oelsäure und geht, in dünnen Schichten der Einwirkung der Luft ausgesetzt, zuerst, und zwar schon nach einigen Tagen, in eine feste, harzähnliche Substanz, welche Oxyoleïnsäure genannt wird, und schliesslich in einen neutralen, in Aether unlöslichen Körper, Linoxyn, über.²⁾

Die Baryt- und Kalksalze der Leinölsäure lösen sich in siedendem Alkohol, die Kalk-, Zink-, Kupfer- und Bleisalze auch in Aether. Die meisten dieser Salze sind amorph, nur die Zinkverbindung kann krystallisirt erhalten werden.

Linölsäure $C_{18} H_{32} O_2$ wurde von Hazura³⁾ aus den flüssigen Fettsäuren des Hanföles dargestellt. Aus denselben lässt sich ein bei 114°—115° C. schmelzendes Tetrabromid abscheiden, welches durch Zink und alkoholische Salzsäure zu Linölsäure reducirt wird. Sie liefert bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung ausschliesslich Sativinsäure, eine Tetraoxystearinsäure $C_{18} H_{36} O_6$.

¹⁾ A. Holt, Berl. Ber. 1891. 24. 4120.

²⁾ Vergl. auch die neueren Untersuchungen von Bauer und Hazura, Monatshefte f. Chemie IX. 459.

³⁾ Monatshefte f. Chemie VIII. 147 und 265.

Es unterliegt kaum einem Zweifel, dass auch noch andere Säuren dieser Reihe häufig in den Oelen vorkommen, jedoch bietet ihre Isolirung in Folge ihrer leichten Verharzbarkeit an der Luft grosse Schwierigkeiten. Bisher sind dargestellt worden:

Eläomargarinsäure $C_{17}H_{30}O_2$ aus dem Oel der Samen von *Elaeococca vernicia*. Sie bildet rhombische, bei $48^{\circ}C$. schmelzende Tafeln, die an der Luft bald verharzen.

In alkoholischer Lösung dem Lichte ausgesetzt, geht sie in die isomere Eläostearinsäure über, die bei $71^{\circ}C$. schmilzt.

Taririnsäure $C_{18}H_{32}O_2$ findet sich in dem Fett der Samen von *Picramnia Sow* oder *Tariri* (Aublet). Sie schmilzt bei $50.5^{\circ}C$. und gibt ein bei $125^{\circ}C$. schmelzendes Tetrabromid. Ihr Kalisalz ist in Alkohol schwer löslich. Durch Behandlung von Taririnsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas amorphem Phosphor im geschlossenen Rohre bei 200° — $210^{\circ}C$. wurde von Arnaud¹⁾ Stearinsäure erhalten.

4. Säuren der Reihe $C_nH_{2n-6}O_2$.

Linolensäuren [$C_{18}H_{30}O_2$].

Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ hat Hazura²⁾ aus dem bei $177^{\circ}C$. schmelzenden, bei der Bromirung der flüssigen Antheile der rohen Leinölfettsäuren erhaltenen Hexabromid durch Reduction mit Zink und alkoholischer Salzsäure erhalten. Die Jodzahl wurde zu 245 gefunden, während die Rechnung für die Addition von 6 Atomen Jod die Zahl 274 ergibt. Damit erscheint die Behauptung Reformatzky's,³⁾ dass Leinöl keine Säuren von der Formel $C_{18}H_{30}O_2$ enthalte, widerlegt, indem der Leinölsäure $C_{18}H_{32}O_2$ die Jodzahl 181 zukäme. Auch die Jodzahl des Leinöls selbst, welche zuweilen 180 übersteigt, spricht für die Anwesenheit der Säuren der Reihe $C_nH_{2n-6}O_2$, da reines Linolsäureglycerid nur 173 Procent Jod addiren könnte. Nun besteht aber Leinöl nicht ausschliesslich aus Glyceriden flüssiger Fettsäuren, sondern enthält gegen 20 Procent Tristearin, Tripalmitin und Trimyristin, wodurch die Jodzahl beträchtlich herabgedrückt wird.

Bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung geht die Linolensäure in Linusinsäure, eine Hexaoxystearinsäure, über. Isolinolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ ist noch nicht isolirt, sie ist nach

¹⁾ Compt. rend. 122. 1000.

²⁾ Monatshefte f. Chemie VIII. 266.

³⁾ Journ. f. prakt. Chemie [2] 41. 529.

Hazura¹⁾ die Muttersubstanz der bei der Oxydation von Leinöl entstehenden Isolinusinsäure.

Jecorinsäure [$C_{18}H_{30}O_2$].

Fahrion²⁾ glaubt aus dem Sardinethran eine Säure von der Formel $C_{18}H_{30}O_2$ isolirt zu haben, welche er Jecorinsäure nennt, doch ist deren Existenz noch nicht sichergestellt.

5. Säuren der Reihe $C_n H_{2n-8} O_2$.

Heyerdahl³⁾ hat durch Bromiren der bei Luftabschluss dargestellten Fettsäuren des Leberthranes eine Verbindung $C_{17}H_{26}Br_8O_2$ erhalten, welche alles Brom in addirter Form enthielt. Hiernach ist die Annahme der Existenz einer Säure $C_{17}H_{26}O_2$, der Terapinsäure, der einzigen Fettsäure der Reihe $C_n H_{2n-8} O_2$ in den Leberthranfettsäuren wahrscheinlich.

6. Säuren der Reihe $C_n H_{2n-2} O_3$.

Ricinusölsäure [$C_{18}H_{34}O_3$].

Rohe Ricinusölsäure (Ricinolsäure), wie man sie durch Verseifen von Ricinusöl und Zerlegen der Seife mit einer Mineralsäure erhält, ist bei $15^{\circ} C$. ein dickes Oel vom specifischen Gewichte 0.9400, welches beim Abkühlen auf $-6^{\circ} C$. bis $-10^{\circ} C$. vollständig erstarrt und sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischt.

F. Krafft⁴⁾ hat die rohen Ricinusölsäuren in der Kälte erstarren lassen und bei einer allmählig auf 10° — $12^{\circ} C$. gesteigerten Temperatur abgepresst. Er erhielt auf diese Weise reine Ricinolsäure, welche nach dem Umkrystallisiren eine harte, blendend weisse, bei 16° — $17^{\circ} C$. schmelzende Krystallmasse liefert. Sie erstarrt erst beträchtlich unter der Schmelztemperatur und ist selbst bei einem auf 15 mm erniedrigten Druck noch nicht unzersetzt flüchtig. Im Kohlensäurestrom auf $150^{\circ} C$. erhitzt, geht sie allmählig theilweise in Anhydride und Polymere über, was an dem Sinken der Säure- und Verseifungszahl kenntlich ist. Ihr Triglycerid ist fest.

¹⁾ Monatshefte f. Chemie IX. 180.

²⁾ Chem.-Zeitung 17. 521.

³⁾ P. Möller: Cod liver oil and chemistry. London and Christiania 1895.

⁴⁾ Berl. Ber. 21. 2730.

Die Ricinusölsäure hat die Formel einer Oxyölsäure. Sie nimmt aus der Luft keinen Sauerstoff auf und wird durch salpetrige Säure in die stereoïsomere Ricinelaïdinsäure verwandelt. Mit Brom vereinigt sie sich zu Ricinolsäuredibromid $C_{18}H_{34}Br_2O_3$. Ueber ihr Verhalten gegen Schwefelsäure und ihre Neigung, sich zu polymerisiren (s. Türkischrothöl).

Die meisten ihrer Salze können krystallinisch erhalten werden, sie sind in ihren Löslichkeitsverhältnissen denen der Oelsäure ähnlich. Das Bleisalz ist in Aether löslich und schmilzt bei $100^{\circ}C$.

Hazura und Grüssner¹⁾ haben bei der Oxydation der rohen Ricinusölsäure zwei isomere Trioxystearinsäuren erhalten und ziehen daraus den Schluss, dass die Ricinusölsäure aus zwei isomeren Säuren bestehe, welche sie Ricinolsäure und Ricinisolsäure nennen. Doch hat Mangold²⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass eine Säure von der Formel der Ricinolsäure zwei isomere Trioxystearinsäuren liefern kann. Andererseits wäre es wohl möglich, dass die öligen, abpressbaren Beimengungen der Ricinolsäure, welche Krafft für Producte der oxydirenden Einwirkung der Luft hält, aus Ricinisolsäure bestehen.

Ricinelaïdinsäure bildet bei 52° — $53^{\circ}C$. schmelzende Nadeln, addirt 2 Atome Brom und liefert bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung zwei Trioxysäuren (Mangold).

Rapinsäure [$C_{18}H_{34}O_3$].

Die flüssige Rübölsäure ist nach Reimer und Will³⁾ nicht identisch mit Oelsäure, sondern hat vielmehr die sauerstoffreichere Formel $C_{18}H_{34}O_3$. Ueber die Constitution der Rapinsäure, namentlich über die Stellung des dritten Sauerstoffatoms ist noch nichts bekannt. Wie aus der niedrigen Acetylzahl des Rüböls erhellt, enthält sie dasselbe nicht in Form einer Hydroxylgruppe. Da ferner die Rapinsäure, wie die hohe Jodzahl des Rüböls beweist, eine ungesättigte Säure sein muss, kann sie auch nicht als Keton-säure aufgefasst werden.

Die Rapinsäure wird in der Kälte nicht fest und lässt sich durch salpetrige Säure nicht zum Erstarren bringen. Ihr Natrium-salz bildet eine zusammenhängende, feste, in Wasser leicht lösliche Masse, das Zinksalz ist krystallinisch, in Alkohol und in Aether löslich und schmilzt bei $78^{\circ}C$.

¹⁾ Monatshefte f. Chemie 9. 475.

²⁾ ibid. 13. 326.

³⁾ Berl. Ber. 20. 2385.

7. Oxystearinsäuren und Homologe.

Das Vorkommen von gesättigten Oxyfettsäuren in natürlichen Fetten ist bisher nicht beobachtet worden, doch finden sich Oxystearinsäuren in verschiedenen Producten der Fettindustrie.

a) Monooxystearinsäuren $[C_{18}H_{35}O_2 \cdot OH]$.

Die drei bekannten Säuren von der Formel $C_{18}H_{35}O_2(OH)$ sind nach der vermeintlichen Stellung ihrer Hydroxylgruppen α -, β - und γ -Oxystearinsäure genannt worden. Die durch Baruch sichergestellte Formel der Oelsäure bedingt auch die Abänderung der Formeln und Namen der Oxystearinsäuren, welche aber bis heute nicht erfolgt ist, so dass in Folgendem die alten Bezeichnungen beibehalten sind.

β -Oxystearinsäure¹⁾ $[C_{18}H_{35}O_2(OH)]$.

Diese Oxystearinsäure entsteht beim Vermischen von Oelsäure oder Triolein mit concentrirter Schwefelsäure neben Stearinschwefelsäure und Stearolacton, ferner beim Kochen von Stearinschwefelsäure mit starken Säuren (vergl. Türkischrothöl). Sie besteht aus weissen Krystallen, welche nach Geitel bei 81° — $81,5^{\circ}$ C., nach Saytzeff bei 83° — 85° C. schmelzen. Bei 20° C. werden 8·78 Theile der Säure von 100 Theilen absolutem Alkohol gelöst und 2·3 Theile Säure von 100 Theilen Aether. Beim Erhitzen für sich allein oder mit Chlorzink auf 200° C. geht sie in eine nach dem Erkalten dickflüssige Masse über, welche neben ihrem Anhydrid auch Oelsäure zu enthalten scheint. Das Anhydrid geht bei längerem Kochen mit Kalilauge wieder in die Säure über. Oxystearinsäure gibt im Vacuum destillirt Isoölsäure und Oelsäure neben unveränderter Oxystearinsäure.

α -Oxystearinsäure $[C_{18}H_{35}O_2 \cdot OH]$.

Diese Säure entsteht beim Vermischen von Isoölsäure mit Schwefelsäure. Sie schmilzt bei 77° — 79° C.

Stearolacton²⁾ $[C_{18}H_{34}O_2]$.

Stearolacton bildet sich nach Geitel neben Oxystearinsäure beim Vermischen von Oelsäure mit Schwefelsäure. In grösserer Menge entsteht es beim Erhitzen von Oelsäure mit 10 Procent

1) Adolf C. Geitel, Journ. f. prakt. Chemie [2] 37. 53.

2) Geitel, Journ. f. prakt. Chemie [2] 37. 53 und R. Benedikt, Monatshefte f. Chemie 11. 94.

Chlorzink. Es ist das Anhydrid der γ -Oxystearinsäure, in welche es leicht übergeht, wenn man seine alkoholische Lösung mit Alkali versetzt. Zersetzt man solche Auflösungen durch Säuren, so scheidet sich wieder Stearolacton ab.

Stearolacton bildet gekrümmte Nadeln, welche bei $51,2^{\circ}$ C. schmelzen und nahezu unzerstört destillirbar sind. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether und Petroleumäther.

b) Dioxyfettsäuren.

Dioxystearinsäuren¹⁾ $[C_{18}H_{34}O_2(OH)_2]$.

Dioxystearinsäure entsteht bei der Oxydation alkalischer Oelsäurelösungen mit Permanganat. Sie krystallisirt in rhombischen Täfelchen, welche an zwei gegenüberliegenden Rhombenecken abgestumpft sind. Sie ist völlig unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Spiritus, schwer löslich in Aether. Ihr Schmelzpunkt liegt bei $136,5^{\circ}$ C., der Erstarrungspunkt bei 119° bis 122° C.

Dioxystearidinsäure ist das Oxydationsproduct der Elaïdinsäure. Sie schmilzt bei 99° — 100° C.

p-Dioxystearinsäure wurde aus Isoölsäure erhalten. Sie schmilzt bei 77° — 78° C.

Dioxybehensäure $[C_{22}H_{42}O_2(OH)_2]$.

Diese aus Erucasäure erhaltliche Säure bildet körnige, bei 132° — 133° C. schmelzende, in warmem Alkohol leicht lösliche Krystalle.

c) Trioxystearinsäuren²⁾ $[C_{18}H_{33}O_3(OH)_3]$.

Bei der Oxydation von Ricinusölsäure bilden sich zwei isomere Trioxystearinsäuren.

Trioxystearinsäure schmilzt bei 140° — 142° C., krystallisirt aus Wasser in mikroskopischen Nadeln, ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser. Sie ist schwer löslich in Aether und in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heissem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther und Chloroform.

Isotrioxystearinsäure unterscheidet sich von der Trioxystearinsäure durch ihren Schmelzpunkt, welcher bei 110° — 111° C. liegt, und namentlich durch die leichte Löslichkeit in Aether.

¹⁾ Saytzeff, Journ. f. prakt. Chemie [2] 33. 300.

²⁾ Hazura und Grüssner, Monatshefte f. Chemie 9. 475.

d) Tetraoxystearinsäure¹⁾ $[\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2(\text{OH})_4]$.

Tetraoxystearinsäure oder Sativinsäure wird durch Oxydation von Linolsäure mit Permanganat erhalten. Sie erscheint unter dem Mikroskope in Form von langen Nadeln oder Prismen mit aufgesetzten Pyramiden. Sie schmilzt bei 173°C ., löst sich in 2000 Theilen siedenden Wassers, ist unlöslich in kaltem Wasser, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwer löslich in kaltem Alkohol und leicht löslich in Eisessig und in heissem Alkohol.

e) Hexaoxystearinsäuren $[\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2(\text{OH})_6]$.

Linusinsäure²⁾ ist das Oxydationsproduct der im Leinöl enthaltenen Linolensäure. Sie bildet meist rhombische, oft an zwei gegenüberliegenden Ecken abgestumpfte Tafeln, seltener Nadeln, und schmilzt bei 203° — 205°C . Sie löst sich leichter als Sativinsäure in Wasser, ist schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Aether.

Isolinusinsäure³⁾ ist das Oxydationsproduct der Isolinolensäure. Sie besteht aus prismatischen Nadeln, die bei 173° — 175°C . schmelzen, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, unlöslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform und leicht löslich in Alkohol.

B. Alkohole.

1. Alkohole der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_3$.**Glycerin** $[\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3]$.

Reines Glycerin ist eine farblose, rein süß schmeckende, schwer bewegliche Flüssigkeit von neutraler Reaction, welche in der Winterkälte dem rhombischen Systeme angehörige Krystalle absetzt und endlich zu einer weissen Krystallmasse erstarrt, die erst bei 22°C . wieder schmilzt. Es fühlt sich schlüpfrig wie Oel an und bringt schon auf der Haut, besonders aber auf den Schleimhäuten das Gefühl von Wärme hervor, indem es den Geweben Wasser entzieht.

¹⁾ Bauer und Hazura, Monatshefte f. Chemie 7. 216. — 8. 153.

²⁾ Hazura und Friedreich, ibid. 8. 159.

³⁾ Hazura, ibid. 9. 180.

Bei gewöhnlicher Temperatur verdampft es ausserordentlich langsam, bei 100° C. gibt es schon merkbare Mengen ab, indem seine Spannkraft bei dieser Temperatur und 760 mm Barometerstand schon 64 mm beträgt. Nach Clausnizer¹⁾ kann Glycerin durch Stehen über Schwefelsäure im Vacuum vollständig getrocknet werden. Beim Erhitzen von 5 g getrockneten Glycerins auf dem Wasserbade entweicht regelmässig in je 2 Stunden 0.1 Gramm, d. i. 2 Procent. In einem Kölbchen, welches mit einer Papierkappe verschlossen ist, kann Glycerin im Luftbade bei 100° — 110° C. vollständig getrocknet werden, ohne dass merkliche Mengen Glycerin entweichen, die Abnahme beträgt in je 2 Stunden 1 bis höchstens 2.2 Milligramm. Verdünnte Glycerinlösungen können nach Hehner²⁾ ohne Glycerinverlust eingedampft werden, bis der Glyceringehalt 70 Procent erreicht. Bei 290° C. lässt es sich fast unzersetzt destilliren. Unter 50 mm Druck siedet es bei 210° C., unter 12.5 mm Druck bei 179.5° C. Im Vacuum ist es unzersetzt flüchtig. Im Grossen wird es bei 180° — 200° C. mit überhitztem Dampf aus einem mit einer Reihe von Vorlagen verbundenen Kessel übergetrieben, wobei sich in der ersten Vorlage Glycerin mit geringem Wassergehalt, in den folgenden ein immer verdünnteres Product ansammelt.

Reines Glycerin kann in einer Schale bei ca. 150° — 200° C. ohne jeden Rückstand abgedampft werden. Dabei lässt es sich entzünden und verbrennt mit blauer Flamme ohne wahrnehmbaren Geruch. Erhitzt man es aber rasch auf dem Platinblech, so verbrennt es unter Entwicklung von Acroleindämpfen.

Die Angaben über das specifische Gewicht des wasserfreien Glycerins stimmen nicht genau untereinander überein, was seinen Grund darin hat, dass das Glycerin sehr hygroskopisch ist und nur schwer von den letzten Antheilen Wasser befreit werden kann.

Von neueren Angaben über das specifische Gewicht³⁾ des Glycerins seien angeführt:

1.26353 bei 15° C. bezogen auf Wasser von 0° C., oder 1.26468 bezogen auf Wasser von 15° C. (Mendelejeff), 1.2653 bei 15° C. (Wasser von 15° C. = 1, Gerlach), 1.262 bei 17.5° C. (Strohmer).

Nicol⁴⁾ hat die spec. Gewichte des reinen Glycerins und wässriger Glycerinlösungen bei 20° C. im Sprengel-Rohr genau bestimmt:

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 20. 65.

²⁾ The Analyst 1887. 65.

³⁾ S. auch Abschnitt IX.

⁴⁾ Pharm. Journ. and Trans. 1887. 8. 279.

Glyceringehalt:	Spec. Gewicht:
100	1·26348
90	1·23720
80	1·21010
70	1·18293
60	1·15561
50	1·12831
40	1·10118
30	1·07469
20	1·04884
10	1·02391.

Glycerin nimmt beim Stehen an der Luft bis zu 50 Procent Wasser auf. Es lässt sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen, dabei tritt Volumverminderung und Temperaturerhöhung ein. Die grösste Erwärmung, nämlich um $5^{\circ} C.$ tritt ein, wenn man 58 Gewichtstheile Glycerin mit 42 Theilen Wasser mischt, die grösste Contraction beträgt ca. 1·1 Procent (Gerlach). Glycerin ist mischbar mit Alkohol, leicht löslich in ätherhaltigem Alkohol, schwer löslich in Aether, indem 1 Theil Glycerin von der Dichte 1·23 ca. 500 Theile gewöhnlichen Aethers zur Lösung braucht. Seiner wässrigen Lösung kann es durch Schütteln mit Aether nicht entzogen werden.

Das Glycerin besitzt ein bedeutendes Lösungsvermögen für viele Salze. 100 Theile Glycerin lösen 98 Theile krystallisirte Soda, 60 Theile Borax, 50 Theile Chlorzink, 40 Theile Alaun, 40 Theile Jodkalium, 30 Theile Kupfervitriol, 25 Theile Eisenvitriol, 20 Theile Bleizucker, 20 Theile kohlen-saures Ammon 20 Theile Chlorammonium, 10 Theile Chlorbaryum, 8 Theile Natriumcarbonat, 7·5 Theile Quecksilberchlorid und 3·5 Theile chlor-saures Kali (Klever). 100 Theile Glycerin von 1·114 spec. Gewicht lösen 0·957 Theile Gyps. Auch in Wasser unlösliche Seifen werden von Glycerin gelöst, so lösen 100 Theile Glycerin von 1·114 spec. Gewicht 0·71 Theile ölsaures Eisenoxyd, 0·94 Theile ölsäure Magnesia und 1·18 Theile ölsauren Kalk (Asselin).

Verbindungen des Glycerins mit Basen. Glycerin löst Kalihydrat, alkalische Erden und Bleioxyd auf. Kalk, Strontian und Baryt werden aus solchen Lösungen durch Kohlensäure bis auf einen geringen Rest ausgefällt. Glycerin verhindert die Ausfällung von Eisenoxyd, Kupferoxyd etc. durch Kalilauge.

Natriumglycerinat $[C_3H_7O_3Na]$ wird erhalten, wenn man eine Lösung von Natrium in absolutem Alkohol mit Glycerin mischt und den aus dem Alkoholat $C_3H_7O_3Na + C_2H_6O$ bestehenden Niederschlag bei $100^{\circ} C.$ trocknet. Es ist ein weisses, sehr

hygroskopisches Pulver, welches durch Wasser in Glycerin und Aetznatron zerlegt wird.

Bleiglycerinate. Zur Bereitung von Monoplumboglycerid $C_3H_6O_3Pb$ werden 22 g Bleizucker in 250 ccm Wasser gelöst, mit 20 g Glycerin und sodann in der Hitze mit einer concentrirten Lösung von 15 g Kalihydrat versetzt. Die von einem geringen Niederschlage abfiltrirte Lösung scheidet nach ein bis zwei Tagen reichliche Mengen feiner weisser Nadeln, das Monoglycerinat aus. Wendet man Bleiessig statt Bleizucker an, so erhält man basische Bleiglycerinate. Aus der Bildung dieser Verbindungen erklären sich auch die Resultate, welche man erhält, wenn man eine genau gewogene Menge Glycerin in wässriger Lösung über überschüssigem gewogenen Bleioxyd eindampft, den Rückstand bei 130^0-140^0 C. trocknet und wägt (s. Glycerinbestimmung nach Morawski). Das Gewicht entspricht dann nicht der Summe von Bleioxyd und Glycerin, sondern es ist geringer, entsprechend der Wassermenge, welche nach der Gleichung $C_3H_8O_3 + PbO = C_3H_6PbO_3 + H_2O$ ausgetreten ist.

Ester des Glycerins. Von den Estern des Glycerins mit anorganischen Säuren, zu welchen auch das Nitroglycerin gehört, sei hier nur das Arsenit erwähnt.

Glycerinarsenit (Arsenigsäureglycerinester) $C_3H_5AsO_3$ bildet sich beim Erhitzen von 2 Mol. Glycerin mit 1 Mol. arseniger Säure auf 150^0 C. Es bildet eine sehr zerfliessliche fettartige Substanz, welche bei 50^0 C. zu einer dicken Flüssigkeit schmilzt und sich erst oberhalb 290^0 C. zersetzt.¹⁾ Es ist mit Glycerindämpfen flüchtig, weshalb auch destillirtes, „chemisch reines“ Glycerin des Handels Arsen enthalten kann.

Der Ester wird in der Kattundruckerei benutzt.

Reactionen des Glycerins. Zum Nachweise des Glycerins kann schon der unangenehme, charakteristische Acroleingeruch dienen, der beim raschen Erhitzen auftritt. Derselbe entsteht auch beim Erhitzen der Glyceride, somit aller Fette und macht sich z. B. beim Auslöschten einer Oellampe oder Talgkerze bemerkbar. Noch deutlicher als beim Erhitzen reinen Glycerins tritt dieser Geruch auf, wenn man dasselbe vorher mit wasserentziehenden Substanzen mischt, z. B. mit dem doppelten Gewichte sauren schwefelsauren Kalis. Das Acrolein bildet sich dann nach der Gleichung:



¹⁾ Jackson, Jahrber. 1884. 931.

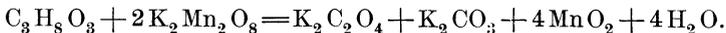
Acrolein ist eine sehr heftig und unangenehm riechende, die Augen zu Thränen reizende, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die bei 52.4°C . siedet und an der Luft sehr leicht in ein amorphes Harz übergeht.

Eine mit Glycerin oder mit glycerinhaltiger Flüssigkeit befeuchtete Boraxperle färbt die Flamme grün.

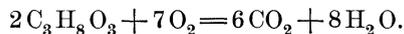
Glycerin treibt Borsäure aus Boraxlösungen aus. Darauf gründet sich die folgende zum Nachweise von Glycerin geeignete Reaction. Sowohl die zu prüfende Flüssigkeit, als auch eine Boraxlösung werden mit einigen Tropfen Lackmustinctur blau gefärbt und mit einander vermischt. Bei Gegenwart von Glycerin tritt dabei durch die freigewordene Borsäure Rothfärbung ein. Beim Erwärmen wird die Flüssigkeit blau, beim Erkalten neuerdings roth.

Versetzt man mit Schwefelsäure angesäuerte Glycerinlösungen mit Chamäleon, so wird dieses sehr langsam entfärbt. Auch in der Kochhitze wird das Glycerin nur schwer vollständig oxydirt. So wurden nach Versuchen von Lenz¹⁾ beim Kochen verdünnter, mit Schwefelsäure angesäuert Glycerinlösungen mit einem Ueberschusse einer einprocentigen Permanganatlösung nur 24% jener Permanganatmenge reducirt, die zur vollständigen Oxydation nöthig gewesen wäre. Nur bei einem Ueberschuss von starker Chamäleonlösung ist die Oxydation vollständig.

Bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung erhielten Campani und Bizzari Kohlensäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und geringe Mengen Tartronsäure; verfährt man aber genau nach der Vorschrift von Benedikt und Zsigmondy (s. Glycerinbestimmung), so zerfällt das Glycerin glatt in Oxalsäure und Kohlensäure nach der Gleichung:



Kaliumbichromat und Schwefelsäure verbrennen Glycerin vollständig zu Kohlensäure und Wasser



Kupferoxyd wird von Glycerin nicht gelöst. Mit genügenden Mengen Glycerin versetzte Kupfersalzlösungen geben mit Kalilauge eine dunkelblaue Färbung, aber keinen Niederschlag.

Auf Fehling'sche Lösung übt das Glycerin nur dann eine schwache Reductionswirkung, wenn es mit nur wenig Wasser verdünnt ist. Kocht man solche Glycerinlösungen 10 Minuten mit Fehling'scher Lösung und lässt dann 24—48 Stunden stehen, so erhält man einen rothen oder gelben Niederschlag. Bei einer

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 24. 34.

Verdünnung mit dem zehnfachen Wasservolumen tritt die Reaction nicht mehr auf.

Erwärmt man Glycerin mit Silberlösung im kochenden Wasserbade und setzt einige Tropfen Ammoniak hinzu, so wird Silber ausgeschieden. Versetzt man zuerst mit überschüssigem Ammoniak und erwärmt dann, so findet keine Reduction statt, nach Zusatz von Kali oder Natron scheidet sich jedoch sofort Silber aus. Eine Lösung von Platinchlorid in überschüssigem Aetznatron scheidet beim Erhitzen mit Glycerin Platin ab.

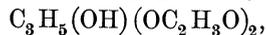
Eine sehr schöne und empfindliche Reaction auf Glycerin hat Reichl angegeben:

In einer Eprouvette werden 2 Tropfen Glycerin, 2 Tropfen geschmolzenes Phenol und ebensoviel Schwefelsäure sehr vorsichtig etwas über 120° C. erhitzt, wobei sich in der harzartigen Schmelze bald eine braune feste Masse bildet, die sich nach dem Abkühlen mit prachtvoll carmoisinrother Farbe in Ammoniak löst. Die Reaction gelingt nicht, wenn Substanzen vorhanden sind, die mit Schwefelsäure kohlige Producte geben, weil sich diese in Ammoniak mit dunkelbrauner Farbe lösen, welche die Reaction verdeckt.

Oder: Kocht man eine kleine Menge der auf Glycerin zu prüfenden Substanz mit wenig Pyrogallol und mehreren Tropfen einer mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Schwefelsäure, so färbt sich die Flüssigkeit bei Gegenwart von Glycerin deutlich roth, nach Zusatz von Zinnchlorid violettroth. Kohlehydrate und einige Alkohole geben ähnliche Färbungen, die Möglichkeit ihrer Anwesenheit muss also ausgeschlossen sein.

Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure liefert Glycerin Isopropyljodid neben Allyljodid und Propylen. Versuche, die Bildung von Propylen ganz zu vermeiden, was die quantitative Bestimmung mit Hilfe des Methoxylbestimmungsapparates von Benedict und Grüssner¹⁾ ermöglichen würde, haben bisher zu keinem Resultate geführt.

Beim Kochen mit Eisessig gibt Glycerin Diacetin



beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Triacetin $C_3H_5(OC_2H_3O)_3$. Beim Schütteln mit Natronlauge und Benzoylchlorid geht es in ein Gemenge seines Di- und Tribenzoates über.

Isoglycerin. Wanklyn und Fox²⁾ meinen gefunden zu haben, dass in den Fetten nicht ausschliesslich Glyceride, sondern

¹⁾ Chemiker-Zeitung 13. 872.

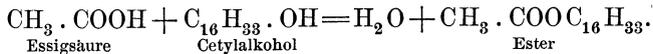
²⁾ Chemical News 48. 49.

auch „Isoglyceride“ vorkommen. Dem „Isoglycerin“ legen sie die Formel der Orthopropionsäure $C_2H_5 \cdot C(OH)_3$ bei. Dasselbe könne nicht im freien Zustande bestehen, sondern zerfalle in Propionsäure $C_2H_5 \cdot COOH$ und Wasser. Diese Hypothese ist so widersinnig, dass sie wohl keiner besonderen Widerlegung bedarf.

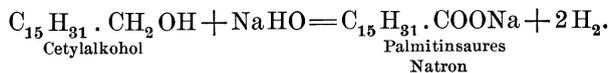
2. Alkohole der Reihe $C_nH_{2n+2}O$.

Die aus den Wachsarten oder wachsartigen Bestandtheilen einiger Fette darstellbaren einatomigen Alkohole, wie Cetyl-, Ceryl- und Myricylalkohol sind sämmtlich feste, weisse, krystallisirbare Substanzen, welche unzersetzt schmelzen. Verdünnten Basen und Säuren gegenüber verhalten sie sich indifferent. Kocht man sie mit alkoholischer Kalilauge und verdünnt die Lösung mit Wasser, so scheiden sie sich unverändert wieder aus, sie sind somit nicht verseifbar.

Beim Erhitzen der Alkohole mit organischen Säuren, deren Chloriden oder Anhydriden bilden sich unter Wasseraustritt zusammengesetzte Aether (Ester), so gibt z. B. der Cetylalkohol beim Erhitzen mit Essigsäure und Schwefelsäure den Essigsäurecetylester nach der Gleichung:



Ein charakteristisches und zu ihrer Erkennung wohl geeignetes Verhalten zeigen diese Alkohole gegen Natronkalk, indem sie damit beim Erhitzen Wasserstoff entwickeln und die ihnen entsprechende Säure liefern, so z. B. der Cetylalkohol:



Die Reaction verläuft quantitativ und eignet sich nach C. Hell¹⁾ sehr gut zur Moleculargewichtsbestimmung von Fettalkoholen. Man erreicht denselben Zweck jedoch einfacher durch Bestimmung der Acetylzahl nach Benedikt und Ulzer. (Vergl. Cap. VIII: Untersuchung der unverseifbaren Bestandtheile, B.)

Cetylalkohol $C_{16}H_{34}O$. Diese auch Aethyl genannte Verbindung kommt an Palmitinsäure gebunden im Walrath vor. Sie ist eine weisse, krystallinische Masse ohne Geschmack und Geruch, die bei $50^{\circ}C$. schmilzt und bei $344^{\circ}C$. siedet. Das spec. Gewicht ist 0.8176 bei $49.5^{\circ}C$., 0.8105 bei $60^{\circ}C$. und 0.7837 bei

¹⁾ Liebig's Annalen 223. 269.

98·7° C., bezogen auf Wasser von 4° C. Der Cetylalkohol ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und sehr leicht löslich in Aether und Benzol. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in essigsaurer Lösung liefert er Palmitinsäure, ungelöst wird er von dem genannten Gemisch kaum angegriffen.

Der Cetylessigsäureester krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 22°—23° C. und ist in Alkohol schwer löslich, der Cetylbenzoësäureester schmilzt bei 30° C. und ist in Alkohol schwer, in Aether leicht löslich.

Octadekylalkohol [C₁₈H₃₈O].

Dieser Alkohol findet sich an Säuren gebunden im Walrath. Er krystallisirt in grossen, silberglänzenden, bei 59° C. schmelzenden Blättern, welche bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt flüchtig sind.

Cerylalkohol [C₂₇H₅₆O].

Cerylalkohol kommt als Ester der Cerotinsäure im chinesischen Wachs und als Palmitat im Opiumwachs vor, er bildet ferner im freien Zustande einen Bestandtheil des Wollfettes und findet sich im Carnaubawachs.

Cerylalkohol krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, welche bei 79° C. schmelzen und zu einer wachsähnlichen Masse erstarren. Er ist nicht unzersetzt destillirbar und gibt beim Erhitzen mit Natronkalk Cerotinsäure.

Cerylessigsäureester schmilzt bei 65° C.

Myricylalkohol (Melissylalkohol) [C₃₀H₆₂O].

Der Myricylalkohol bildet als Palmitat den Hauptbestandtheil des Bienenwachses und kommt ferner im Carnaubawachs vor. Er bildet kleine, seidenglänzende, bei 85° C. (nach Gascard bei 88° C.) schmelzende Nadeln, welche sich bei der Destillation zum Theil zersetzen. In kaltem Alkohol ist der Myricylalkohol fast unlöslich, leicht löslich in der Wärme. Mit Natronkalk erhitzt, gibt er Melissinsäure C₃₀H₆₀O₂.

Schwalb gibt dem Alkohol aus Bienenwachs, Gascard auch dem Alkohol aus Carnaubawachs die Formel C₃₁H₆₄O.

3. Alkohole C_nH_{2n}O.

Von Alkoholen dieser Reihe haben Darmstaedter und Lifschütz¹⁾ einen Alkohol C₁₀H₂₀O und einen solchen C₁₁H₂₂O aus

¹⁾ Berl. Ber. 1896. 19.

dem Wollfett isolirt, und Marchetti¹⁾ hat gleichfalls aus Wollfett den Lanolinalkohol $C_{12}H_{24}O$ dargestellt. Der letztgenannte Alkohol schmilzt bei 102° — 104° C., löst sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform, und ist unlöslich in Aether. Der Benzoylester schmilzt bei 65° — 66° C. Bei Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung liefert der Lanolinalkohol Lanolinsäure $C_{12}H_{22}O_3$.

4. Andere Alkohole der Fettreihe.

Andere als nach der Formel $C_nH_{2n+2}O$ zusammengesetzte Alkohole der Fettreihe sind selten in den natürlichen Fetten und Wachsarten gefunden worden. Hieber wäre noch der von Stürcke im Carnaubawachs aufgefundene, bei $103\cdot5^{\circ}$ C. schmelzende Alkohol $C_{25}H_{52}O_2$, ferner der Coccerylalkohol aus dem Cochenillewachs etc. zu zählen.

5. Alkohole der aromatischen Reihe.

Cholesterin [$C_{26}H_{44}O$].

Cholesterin kommt neben Isocholesterin reichlich im Wollschweissfett vor, findet sich ferner im Eieröl, in den Leberthranen und in kleiner Menge auch in anderen thierischen Fetten.

Die Molecularformel der Cholesterine ist noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt. Reinitzer²⁾ ist der Ansicht, dass die bisher bekannten Cholesterine zwei homologe Reihen bilden, deren Gliedern die Formeln $C_{25}H_{42}O$, $C_{26}H_{44}O$ und $C_{27}H_{46}O$ zukommen. Cholesterin aus Gallensteinen ist nach Reinitzer $C_{27}H_{46}O$.

Mauthner und Suida³⁾ geben dem Cholesterin die wasserstoffärmere Formel $C_{27}H_{44}O$, und Walitzki legt demselben die Formel $C_{27}H_{46}O$ bei.

Cholesterin krystallisirt aus Chloroform in wasserfreien Nadeln von 1·067 spec. Gewicht, welche bei 147° C. schmelzen. Aus heissem Alkohol scheidet es sich in Blättchen mit 1 Molecül Krystallwasser ab, welches schon beim Stehen über Schwefelsäure, rascher beim Trocknen bei 100° C. abgegeben wird. Es ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem verdünnten Alkohol. Es löst sich in 9 Theilen kochenden Alkohols vom specifischen Gewichte 0·84 und in 5·55 Theilen vom specifischen Gewichte 0·82. Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Petroleum nehmen es leicht

¹⁾ Gazz. chim. ital. 1895. 25. I. 22.

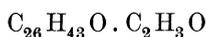
²⁾ Monatshefte für Chemie IX. 421.

³⁾ ibid. XV. 365.

auf. Seine Lösungen drehen die Polarisationssebene nach links. Bei vorsichtigem Erhitzen ist es unzersetzt flüchtig, doch destillirt man es besser unter vermindertem Druck.

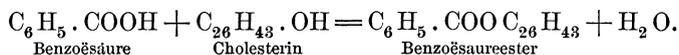
Lässt man zu einer Lösung von wasserfreiem Cholesterin in Schwefelkohlenstoff mit demselben Lösungsmittel verdünntes Brom tropfen, so entsteht ein Additionsproduct, Cholesterindibromid $C_{26}H_{44}O.Br_2$. Lewkowitsch¹⁾ fand die nach v. Hübl bestimmte Jodzahl des Cholesterins im Mittel zu 67·7, also fast genau den von der Theorie erforderten Werth, welcher für die Formel $C_{26}H_{44}O$ 68·3, für die Formel $C_{27}H_{44}O$ 66·2 beträgt.

Essigsäurecholesterinester (Cholesterinacetat)



bildet sich beim Erhitzen von Cholesterin mit Eisessig oder besser mit Essigsäureanhydrid. Er bildet monokline, bei 114·5° C. schmelzende Krystalle.

Erhitzt man es durch 30 Stunden im zugeschmolzenen Rohr mit Benzoësäureanhydrid auf 200° C., so gibt es Benzoësäurecholesterinester nach der Gleichung:



Diese Verbindung ist in kochendem Alkohol nahezu unlöslich und krystallisirt aus Aether in rechtwinkligen Tafeln, die bei 150° bis 151° C. schmelzen.

Reactionen des Cholesterins. Schulze²⁾ führt folgende Reactionen des Cholesterins an:

1. Dampft man eine Spur Cholesterin mit einem Tropfen concentrirter Salpetersäure auf einem Tiegeldeckel vorsichtig zur Trockene ab, so erhält man einen gelben Fleck, welcher beim Uebergießen mit Ammoniak eine gelbrothe Färbung annimmt.

2. Eine Probe Cholesterin wird auf einem Tiegeldeckel mit einem Tropfen eines Gemisches von 3 Volumen concentrirter Salzsäure und 1 Volumen Eisenchloridlösung zusammengerieben und vorsichtig zur Trockene verdampft. Die ungelöst gebliebenen Partikelchen nehmen eine violettrothe, dann ins Bläuliche sich ziehende Färbung an.

3. Eine sehr empfindliche und charakteristische Reaction hat Hager angegeben, dieselbe wird von Salkowski³⁾ in folgender Weise ausgeführt:

¹⁾ Berl. Ber. 25. 65.

²⁾ Journal für praktische Chemie 115. 164.

³⁾ Zeitschrift. f. analyt. Chemie 11. 44 und 26. 568.

Man löst einige Centigramm des Cholesterins in Chloroform, fügt etwa das gleiche Volumen concentrirter Schwefelsäure hinzu und schüttelt durch.

Die Chloroformlösung färbt sich schnell blutroth, dann schön kirschroth bis purpurn, und diese Farbe hält sich tagelang unverändert. Die unter dem Chloroform stehende Schwefelsäure zeigt eine starke grüne Fluorescenz. Giesst man einige Tropfen der rothen Chloroformlösung in eine Schale, so färbt sie sich sehr schnell blau, dann grün, endlich gelb. Verdünnt man die purpurfarbene Chloroformlösung, die über Schwefelsäure steht, mit Chloroform, so wird sie fast farblos oder intensiv blau, nimmt aber beim Schütteln mit der darunter stehenden Schwefelsäure ihre frühere Färbung wieder an. Diese Erscheinung beruht auf einem geringen Wassergehalt des Chloroforms.

Tritt beim Vermischen der Lösung eines aus Fett bereiteten Cholesterins in Chloroform mit Schwefelsäure anfänglich Blaufärbung ein, so rührt dies nicht vom Cholesterin, sondern von Farbstoffen aus der Reihe der Lipochrome her, wie solche im Leberthran, Eidotterfett, Palmöl und im geringeren Grade in der Kuhbutter nachgewiesen sind. Doch macht dieselbe bald der Rothfärbung Platz.

Cholesterin gibt ferner die sogenannte Cholestolreaction Liebermann's¹⁾. Man löst die Substanz in so viel Essigsäureanhydrid, dass sie auch in der Kälte gelöst bleibt, und setzt unter Abkühlen tropfenweise concentrirte Schwefelsäure hinzu. Zuerst wird die Lösung rosenroth, dann aber und zwar namentlich auf Zusatz einer neuen kleinen Menge Schwefelsäure blau. Burchard führt die Probe in der Weise aus, dass er die Substanz erst in 2 cem Chloroform löst, dann 20 Tropfen Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen Schwefelsäure hinzufügt.

Nagelvoort²⁾ erhielt aus einer Leberthransorte nadelförmig zugespitzte Krystalle, welche mit ziemlich langen, schmalen und abgestumpften vermisch waren. Sie hatten das Aussehen von Phytosterin, färbten sich aber mit concentrirter Schwefelsäure wie Cholesterin röthlichbraun, nach Wasserzusatz schmutzig grün.

Es muss darauf Rücksicht genommen werden, dass viele Substanzen bei manchen Cholesterinreactionen ähnliche, wenn auch häufig anders nüancirte Farbenreactionen wie das Cholesterin geben. Dies gilt namentlich auch von den Harzsäuren (Abiätinsäure, Pimarsäure, Silvinsäure).

¹⁾ Berl. Ber. 18. 1804.

²⁾ Chem.-Zeitung 1889. Rep. 327.

Phytosterin [$C_{26}H_{44}O$].

Phytosterin, das Cholesterin der Pflanzen, ist dem Cholesterin ähnlich. Zur Unterscheidung dieser beiden Cholesterine dienen Schmelzpunkt und Krystallform (Salkowski). Die heiss gesättigte alkoholische Lösung des wahren Cholesterins erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von Krystallblättchen, welche unter dem Mikroskope als äusserst dünne rhombische Tafeln erscheinen, welche häufig einspringende Winkel aufweisen. Das Phytosterin krystallisirt in büschelförmig gruppirten, soliden, zuweilen breiten Nadeln. Bei der mikroskopischen Untersuchung zeigt es sternförmig oder in Bündeln angeordnete, lange, ziemlich solide Nadeln. Es schmilzt bei 132° — 134° C., Cholesterin bei 146° — 147.5° C.

Phytosterin gibt in Chloroformlösung die gleiche Reaction mit Schwefelsäure wie Cholesterin, doch zeigt die Färbung nach mehrtägigem Stehen insofern einen geringen Unterschied, als sie beim Phytosterin mehr blauroth, beim Cholesterin mehr kirschroth ist.

Isocholesterin [$C_{26}H_{44}O$].

Diese dem Cholesterin isomere Verbindung ist demselben in vieler Hinsicht sehr ähnlich. - Das Isocholesterin krystallisirt aus Aether in feinen, bei 137° — 138° C. schmelzenden Nadeln. Es ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Alkohol, aus welchem es sich beim Erkalten gallertartig abscheidet. In Aether und Eisessig ist es leicht löslich, seine Lösungen drehen die Polarisationsebene nach rechts.

Benzoësäure-Isocholesterinäther bildet feine Nadeln, welche bei 190° — 191° C. schmelzen und sich in kochendem Alkohol sehr schwer lösen.

Bei der Reaction mit Salpetersäure und Ammoniak verhält es sich wie Cholesterin, gibt aber mit concentrirter Schwefelsäure und Chloroform keine Reaction. Bei der Liebermann'schen Reaction bringt der erste Tropfen Schwefelsäure eine gelbe, dann röthlichgelb werdende Färbung hervor, gleichzeitig wird die Flüssigkeit grün fluorescirend. In Mischungen von Cholesterin und Isocholesterin scheint die durch letzteres hervorgerufene Färbung vorzuwiegen und die blaue durch Cholesterin hervorgerufene Färbung zu verdecken (Lewkowitsch).

II.

Physikalische und chemische Eigenschaften der Fette und Wachsarten.

1. Fette.

Gehalt der Fette an fremden Substanzen und freien Fettsäuren.

Die natürlichen Fette und Wachsarten lassen sich durch Waschen mit Wasser (die festen in geschmolzenem Zustande), Trocknen und Filtriren von den festen, nicht schmelzbaren Verunreinigungen befreien, welche ihnen entweder von ihrer Darstellung her noch anhaften, wie Gewebstheile pflanzlichen oder thierischen Ursprunges, oder als zufällige oder absichtliche Beimengungen in sie hineingerathen sind.

So gereinigte Fette enthalten dann ausser den Triglyceriden, welche ihre Hauptmasse ausmachen, meist noch geringe Mengen von Farbstoffen, welche die oft recht charakteristischen Farbenreactionen einzelner Fette hervorrufen, ferner nach einer Angabe von Yssel de Schepper und Geitel¹⁾ 1–1.5 Procente Eiweisskörper (in den Fetten thierischen Ursprunges) oder Cellulose (in den Pflanzenfetten). Die letztgenannten Bestandtheile scheiden sich erst bei der Zersetzung der aus diesen dargestellten Seifen mit Säuren als graue Haut ab.

Nach Allen und Thomson²⁾ haben alle Fette einen kleinen Gehalt an nicht verseifbaren, in Petroleumäther löslichen Substanzen, aller Wahrscheinlichkeit nach entweder Kohlenwasserstoffe oder höhere Fettalkohole, die letzteren durch Verseifung geringer Antheile in den Fetten enthaltener Wachsarten gebildet. Bei einigen Fetten besteht die unverseifbare Substanz aus Cholesterin, Phytosterin oder Isocholesterin.

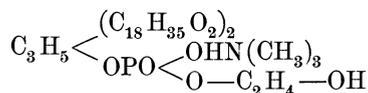
¹⁾ Dingler's Journal 245. 295.

²⁾ Chem. News 43. 267.

Allen und Thomson haben folgende Fette auf ihren Gehalt an Unverseifbarem untersucht:

	Unverseifbare Substanz
Olivenöl	0·75 Procente.
Rüböl (deutsches)	1·00 „
Cottonöl	1·64 „
Schweinefett	0·23 „
Leberthran	0·46 und 1·32 „
Japanwachs	1·14 „

Die Fette von Leguminosen und Gramineen und einige thierische Fette enthalten ferner nach Töpler nicht unbeträchtliche Mengen des bei der Verseifung in Fettsäuren, Glycerinphosphorsäure und Cholin zerfallenden Lecithins, welchem Hoppe-Seyler die folgende Formel zuschreibt:



Töpler fand z. B. in Erbsenfett 1·17 Procent Phosphor entsprechend 34·5 Procent Lecithin, in Weizenfett 0·25 Procent Phosphor oder 6·5 Procent Lecithin. Nach Schulze und Frankfurt¹⁾ wird der Lecithingehalt einer Substanz gefunden, wenn man das Gewicht des dem Phosphor entsprechenden Magnesiumpyrophosphates mit 7·27 multiplicirt.

Frische animalische Fette enthalten meistens keine freien Fettsäuren. Nach Fr. Hofmann²⁾ geben sie aber schon beim Erwärmen auf 100° C. ganz geringe Mengen saurer Zersetzungsproducte. Ihr Fettsäuregehalt wird auch bei längerem Liegen an der Luft nie sehr bedeutend. Dagegen besitzen die Pflanzenfette meist einen Gehalt an freier Fettsäure, der bei längerem Stehen und Ranzigwerden der Fette sehr stark anwachsen kann. Dafür bietet das Palmöl ein sehr auffallendes Beispiel, indem es sich beim Aufbewahren nach und nach fast vollständig in Glycerin und Fettsäuren spaltet.

Ganz frei von freien Fettsäuren ist frisch gereinigtes Baumwollsamensöl, weil es bei der Raffinirung mit Kalilauge geschüttelt wird (s. auch Speisefette).

Darstellung und Eigenschaften der reinen Glyceride.

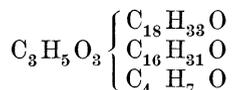
Die Gesamtmenge der in einem Fett enthaltenen Triglyceride, also der normalen Glycerinfettsäureester wird als Neu-

¹⁾ Landw. Versuchsstation 1893. 43. 307.

²⁾ Rechenberg, Journal f. prakt. Chemie 24. 512.

tralfett bezeichnet. Die nicht gesättigten Aether des Glycerins, die sogenannten Mono- und Diglyceride scheinen in frischen Fetten nicht vorzukommen. Die Vermuthung Allen's, dass Japanwachs Dipalmitin enthalte, hat sich als irrig erwiesen. Dagegen haben Reimer und Will gefunden, dass das Stearin aus älterem Rüböl Dierucin sei.

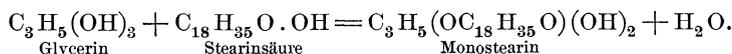
Viele Fette dürften als Gemische der Triglyceride der einzelnen Fettsäuren, also von Tristearin, Tripalmitin, Triolein etc. anzusehen sein. Dafür spricht der Umstand, dass die flüssigen Fette beim Stehen Tristearin, Tripalmitin etc. entweder im reinen Zustande oder gemischt abscheiden. Doch scheint es auch Fette zu geben, in welchen sich gemischte Ester des Glycerins vorfinden, wie dies Bell namentlich für die Butter wahrscheinlich gemacht hat, in welcher er ein Oleopalmitobutyrat von der Zusammensetzung



annimmt (vergl. Butter).

Die Mono- und Diglyceride lassen sich, ebenso wie die Triglyceride, synthetisch durch Erhitzen der betreffenden Fettsäuren mit Glycerin darstellen.

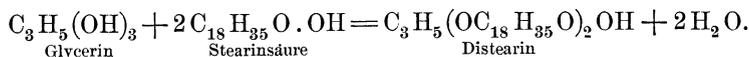
Erhitzt man z. B. gleiche Gewichtstheile Stearinsäure und Glycerin 26 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 200° C., so wird ein Theil des Röhreninhaltes nach folgender Gleichung in „Monostearin“ umgewandelt



Um das Monostearin zu isoliren, hebt man die auf dem unveränderten Theile des Glycerins schwimmende Schicht ab, setzt etwas Aether, dann gelöschten Kalk hinzu, um den unverbunden gebliebenen Theil der Stearinsäure abzusättigen, erwärmt $\frac{1}{4}$ Stunde auf 100° C. und extrahirt schliesslich mit siedendem Aether.

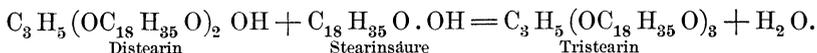
Das Monostearin krystallisirt in mikroskopischen Nadeln, welche bei 61° C. schmelzen.

Distearin erhält man durch Erhitzen gleicher Gewichtstheile Glycerin und Stearinsäure durch 114 Stunden auf 100° C. oder durch 7 Stunden auf 275° C. nach der Gleichung:

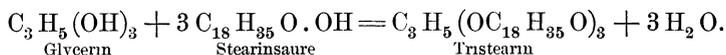


Es schmilzt bei 58° C.

Tristearin wird endlich erhalten, wenn man Distearin mit dem 15—20fachen Gewicht Stearinsäure einige Stunden auf 270° C. erhitzt:



Oder auf Glycerin und Stearinsäure bezogen:



Von den Triglyceriden seien beschrieben:

Triacetin (Acetin) [$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_3$].

Triacetin findet sich in kleiner Menge in einigen Fetten. Man erhält es durch Kochen von Glycerin mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem essigsaurem Natron oder saurem schwefelsaurem Kali. Es bildet eine bei 258°—259° C. unzersetzt siedende Flüssigkeit von 1·55 spec. Gewicht.

Tributyryn (Butyryn) [$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OC}_4\text{H}_7\text{O})_3$].

Tributyryn findet sich in der Kuhbutter und in anderen Fetten. Durch Erhitzen der normalen Buttersäure mit Glycerin dargestellt, bildet es eine butterartige Masse, welche bei 285° C. siedet.

Tripalmitin (Palmitin) [$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OC}_{16}\text{H}_{31}\text{O})_3$].

Tripalmitin besteht aus kleinen, perlmutterglänzenden Krystallen, die in kaltem Alkohol sehr schwer, etwas leichter in kochendem löslich sind und sich beim Erkalten in Flocken ausscheiden. In siedendem Aether ist es in allen Verhältnissen löslich.

Sehr bemerkenswerth ist sein Verhalten beim Erhitzen, indem es bei 50·5° C. schmilzt, bei weiterem Erwärmen aber wieder erstarrt, und erst bei 66·50° C. neuerdings schmilzt.

Tristearin (Stearin) [$\text{C}_3\text{H}_5(\text{O}\cdot\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O})_3$].

Tristearin ist dem Tripalmitin sehr ähnlich. Es besteht aus Krystallen, welche sich in kaltem Alkohol noch schwieriger lösen als die Palmitinkrystalle und sich aus ihren Lösungen in kochendem Alkohol fast vollständig ausscheiden. Dem Schmelzpunkte nach gibt es zwei Modificationen des Tristearins, von welchen die eine bei 71·6° C., die andere bei 55° C. schmilzt.

Das aus Aether umkrystallisirte Stearin schmilzt bei 71·6° C. und erstarrt bei 70° C. zu einer undeutlich krystallinischen Masse; erhitzt man es jedoch mindestens vier Grade über seinen Schmelz-

punkt, so erstarrt es erst bei ca. 52° C. zu einer wachsähnlichen Masse und schmilzt dann bei 55° C. Erwärmt man diese Modification einige Grade über ihren Schmelzpunkt, so geht sie wieder in die bei 71.6° C. schmelzende über.

Für geschmolzenes (nicht ganz reines) Stearin wurde bei 65.5° C. das specifische Gewicht 0.9245 gefunden.

Tristearin ist im Vacuum unzersetzt flüchtig.

Trioleïn (Oleïn) $[C_3H_5(OC_{18}H_{33}O)_3]$.

Trioleïn ist eine in der Winterkälte erstarrende Flüssigkeit, von 0.90 specifischem Gewicht bei 15° C. Im Vacuum ist es unzersetzt destillirbar. Oleïn löst sich in absolutem Alkohol weit leichter auf, als Palmitin und Stearin, in verdünntem Weingeist ist es unlöslich.

Wie sich die Oelsäure durch die Einwirkung von salpetriger Säure in Elaïdinsäure verwandelt, so geht das Trioleïn unter denselben Umständen in eine isomere feste Verbindung, das Trielaïdin, über.

Trielaïdin besteht aus Krystallwarzen, die nach Meyer bei 32° C., nach Duffy bei 38° C. schmelzen und sich in Alkohol fast gar nicht, in Aether leicht auflösen.

Eigenschaften der Fette und Oele.

Die in der Natur vorkommenden säurefreien oder künstlich von Fettsäuren befreiten Gemische von Triglyceriden (Neutralfette) sind entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur flüssig oder doch unter 100° C. unzersetzt schmelzbar. In der Kälte werden die festen Fette härter, die meisten flüssigen Fette erstarren. Die flüssigen oder geschmolzenen Fette werden beim Erwärmen dünnflüssiger.

Flüssige Fette ziehen sich leicht in die Poren trockener Körper. Auf Papier erzeugen die Fette einen durchscheinenden Fleck (Fettfleck), der sich weder beim Erwärmen, noch beim Waschen mit Wasser und darauffolgendem Trocknen verliert. (Letzteres Unterschied von Glycerinflecken.)

Eine eigenthümliche Wirkung der Fette, welche auch zur Erkennung der Anwesenheit der geringsten Fettmengen dienen kann, beschreibt Lightfoot¹⁾: Zwischen Papier zerdrückter, mit den Fingern nicht berührter Campher rotirt auf Wasser. Die Rotation hört sofort auf, sobald auf die Oberfläche der Wassers eine

¹⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie 2. 409.

Spur Fett gebracht wird, z. B. wenn man sie mit einer Nadel berührt, die man über das Kopfhaar gestrichen hat.

Die reinen Triglyceride sind geruchlos, farblos und geschmacklos. Der verschiedene Geschmack und Geruch der natürlichen Fette und Oele rührt von geringen Mengen fremder Substanzen her.

Das spezifische Gewicht schwankt zwischen 0·875 und 0·970.

Der Analytiker kann die Fette als vollkommen unlöslich in Wasser ansehen, obwohl Spuren derselben in Lösung gehen, wenn man sie im flüssigen Zustande mit grösseren Quantitäten Wasser schüttelt. Lässt man solche Emulsionen wieder klar werden, filtrirt man die wässrige Schichte und schüttelt sie mit Aether aus, so bleibt beim Verdunsten des letzteren eine ganz geringe Menge Fett zurück. Andererseits lösen auch die Fette etwas Wasser auf, dasselbe lässt sich leicht durch Erwärmen vertreiben.

Mit Ausnahme des Ricinus-, Croton- und Olivenkernöles sind alle Fette in kaltem Alkohol sehr schwer löslich. So lösen z. B. nach Jüngst 100 Theile Alkohol von 0·83 Dichte bei 15° C. 0·534 Theile Rüböl, 0·642 Theile Leinöl und 0·561 Theile Traubenkernöl. Kochender Alkohol löst einen grösseren Theil der Fette, besonders der flüssigen, beim Erkalten scheidet sich fast alles wieder aus. Die Löslichkeit steigt jedoch beträchtlich mit dem Gehalt der Fette an freien Fettsäuren.

Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Petroleum und Petroleumäther lösen die Fette sehr leicht auf, doch ist Ricinusöl in den beiden letztgenannten Flüssigkeiten unlöslich. In Aether ist nur das reine Tristearin schwer löslich, indem 1 Theil desselben sich erst in 200 Theilen Aether löst. Die Gegenwart anderer Triglyceride vermehrt aber die Löslichkeit des Stearins in Aether beträchtlich.

Die Lösungen der Neutralfette reagiren auf alle Indicatoren neutral, vorausgesetzt, dass der zur Lösung benutzte Alkohol oder Aether vollständig säurefrei war, wie dies für genauere Fettanalysen erforderlich ist. Da dies bei dem Alkohol und Aether des Handels häufig nicht der Fall ist, muss man diese Flüssigkeiten vor ihrer Verwendung auf einen Säuregehalt prüfen und eventuell erst durch Behandlung mit Kalk- oder Barythydrat und darauffolgende Destillation reinigen. Oder man neutralisirt diese Flüssigkeiten vor der Verwendung nach Zusatz von Phenolphthaleïn mit $\frac{1}{10}$ Normal-Natronlauge.

Für die meisten Zwecke der Fettanalyse kann man den „fusel-freien“, etwa 95procentigen Weingeist des Handels verwenden. Derselbe darf nach dem Kochen mit einigen Tropfen concentrirter Kalilauge auch in dickeren Schichten nicht braun, sondern

höchstens schwach gelblich erscheinen. Für ganz exacte Bestimmungen kann man den Methyl- und Aethylalkohol nach Waller¹⁾ in folgender Weise reinigen:

Man schüttelt den Alkohol mit gepulvertem Kaliumpermanganat, bis er deutlich gefärbt ist, lässt einige Stunden stehen, bis sich das Permanganat zersetzt und Manganhyperoxyd abgeschieden hat, fügt etwas Calciumcarbonat hinzu und destillirt aus einem mit der Wurtz'schen Röhre oder dem Le Bel-Henninger'schen Apparat versehenen Kolben so, dass in 20 Minuten ca. 50 ccm übergehen. Vom Destillate kocht man wiederholt ca. 10 ccm mit 1 ccm syrupöser Kalilauge und lässt 20 bis 30 Minuten stehen. Tritt keine Gelbfärbung mehr ein, so wird der Alkohol zum Gebrauche gesondert aufgefangen, doch nicht zur Trockene destillirt. Das Präparat ist völlig neutral und namentlich zur Herstellung der alkoholischen Kalilauge sehr geeignet, welche dann auch bei langem Stehen absolut farblos bleibt.

Einige Substanzen lösen sich in den Fetten auf, so sind z. B. Schwefel und Phosphor in geringer Menge schon bei gewöhnlicher Temperatur in Oelen löslich. Auch Seifen werden von den Fetten gelöst.

Lösungen von Fett in Aether, Petroleumäther etc. sind gleichfalls im Stande, nicht unbedeutende Mengen Seife aufzunehmen.

Sehr charakteristisch für die Fette ist der Geruch, den sie beim Erhitzen entwickeln. Bis 250⁰ C. können sie meist unverändert erhitzt werden, dann zersetzen sie sich unter Bildung einer Anzahl von flüchtigen Producten, unter denen sich besonders das aus dem Glycerin stammende, scharf und unangenehm riechende Acrolein bemerkbar macht (s. S. 33).

Beim Liegen an der Luft verändern sich die Fette allmählig, jedoch in sehr verschiedenem Grade. Die stärkste Wirkung übt der Sauerstoff der Luft auf die trocknenden Oele aus, zu denen Leinöl, Nussöl, Hanföl, Mohnöl u. A. gerechnet werden. Sie werden unter Sauerstoffaufnahme dick und trocknen, in dünnen Lagen auf Glas, Holz etc. aufgestrichen, zu einer durchscheinenden, gelblichen, geschmeidigen in Wasser und Alkohol unlöslichen Schichte ein. Dabei nehmen sie an Gewicht zu.

Diese Umwandlung erfolgt noch weit rascher, wenn das Oel mit gewissen Metallen, insbesondere Blei oder Kupfer in inniger Berührung ist (vergl. Abschnitt X, Probe Livache). Leinöl hat in hervorragendem Maasse die Fähigkeit, beim Kochen mit Blei-

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 1889. 11. 124. — Chem.-Zeitg. Rep. 1890. 14. 23.

oder Manganpräparaten in Firniss überzugehen, d. i. in ein Oel, welches innerhalb kurzer Zeit einen vollkommen trockenen Anstrich liefert (s. Abschnitt IX, Firniss). In chemischer Beziehung sind die trocknenden Oele von den sogenannten nichttrocknenden dadurch unterschieden, dass sie einen grossen Gehalt an den Glyceriden der Linolsäure, Linolensäuren oder anderer Säuren derselben Reihen enthalten.

Die nichttrocknenden Oele nehmen an der Luft einen unangenehmen Geruch und scharfen Geschmack an, werden dickflüssiger und röthen Lackmus, sie werden „ranzig“. Damit geht die Bildung geringer Mengen flüchtiger Fettsäuren (Buttersäure, Capronsäure etc.) meist parallel, während das Glycerin theilweise verschwindet. Gleichzeitig vermehrt sich der Gehalt an freien, nichtflüchtigen Fettsäuren, manchmal findet geradezu Spaltung in Fettsäuren und Glycerin statt, z. B. beim Palmöl. Da wir mit „ranzig“ eine bestimmte Geruchs- und Geschmacksempfindung bezeichnen, dürfen wir aus dem grösseren oder geringeren Säuregehalt eines Fettes nicht immer darauf schliessen, ob dasselbe ranzig sei oder nicht. Denn wenn auch die Rancidität und ein gewisses Mafz übersteigender Säuregehalt meist mit einander parallel gehen, so ist dies doch nicht immer der Fall. So hat Ballantyne¹⁾ beobachtet, dass Oele manchmal schon ranzig sind, bevor sich ihr Gehalt an freier Säure vermehrt hat, während andererseits Oele mit hohem Säuregehalt nicht ranzig schmecken. Heyerdahl²⁾ hat gezeigt, dass Leberthran noch nicht ranzig schmeckt, wenn man ihn mit bis zu 2 Procent seiner freien Fettsäuren versetzt.

Ueber die Ursache des Ranzigwerdens der Fette ist eine grosse Reihe von Untersuchungen³⁾ angestellt worden, ohne dass bisher eine endgiltige Einigung erzielt wäre. Während C. Virchow, Gottstein u. A. das Ranzigwerden als eine durch Bakterien bewirkte Zersetzung ansehen, wollen Duclaux und namentlich Ritsert aus ihren Versuchen schliessen, dass Mikroorganismen keine Rolle dabei spielen.

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1891. 29.

²⁾ *ibid.* 1889. 54.

³⁾ Vergl. Ritsert, Untersuchungen über das Ranzigwerden der Fette. Berlin 1890, Ferd. Dümmler. Sigismund, Untersuchungen über die Rancidität der Butter. Inaug.-Diss. Halle 1893. Lafar, Bakteriologische Studien über Butter. München 1895, R. Oldenbourg. v. Klecki, Untersuch. über d. Ranzigwerden der Butter. Leipzig 1894, Th. Stauffer. Spaeth, Zeitschr. f. anal. Ch. 1896. 471.

1. Das Ranzigwerden von reinem Schweinfett oder von Schmelzbutter wird nicht durch Bakterien verursacht, da zugeimpfte Bakterien in reinem Fett absterben.

2. Fermentwirkung ist nicht anzunehmen, da durch Erhitzen auf 140° C. sterilisirtes Fett im geschlossenen Gefässe unter Einwirkung von Luft und Licht ranzig wird.

3. Feuchtigkeit ist kein nothwendiger Factor beim Ranzigwerden der Fette.

4. Das Ranzigwerden ist ein durch den Sauerstoff der Luft bedingter Oxydationsprocess. Derselbe verläuft um so rascher, je grösser die Intensität der Belichtung ist.

5. Bei Ausschluss von Licht übt Sauerstoff keine Wirkung aus, bei Luftabschluss übt Licht keinen Einfluss aus.

6. Kohlensäure wird sowohl im Dunkeln als bei Gegenwart von Licht in kleinen Mengen absorbirt, macht jedoch das Fett nicht ranzig, sondern ertheilt ihm einen talgigen Geschmack.

Ritsert gibt jedoch zu, dass aërobe und anaërobe Bakterien, wenn auch nicht auf frischen, so doch auf ranzigen Fetten leben können.

v. Klecki findet dagegen auf Grund eingehender Experimentaluntersuchungen, dass die Bakterien bei der Säuerung der Butter die wichtigste Rolle spielen, während die Oxydation des Butterfettes in Bezug auf Bildung freier Säure in weit geringerem Grade hierbei in Betracht kommt. Nun enthält die Butter neben dem Fett freilich noch Wasser, Casein und etwas Milchzucker, so dass die Verhältnisse etwas anders als bei reinem Fett liegen. Nach v. Klecki¹⁾ und Anderen lässt sich die Rancidität der Butter nicht ohneweiters durch Bestimmung der Acidität messen, denn die letztere ist nach seiner Ansicht die Folge der Thätigkeit von Bakterien und entspricht weniger der Einwirkung von Luft und Licht, während die Rancidität als Gesamtproduct aller Factoren angesehen werden muss. Die Acidität der Butter wächst rasch mit der Zeit. Durch Sonnenlicht werden die in Butter vorkommenden Bakterien getödtet, durch Wärme in ihrer Säureproduction gehemmt. Im Sonnenlicht oder in der Wärme aufbewahrte Butter kann „ranzig“ sein, ohne „sauer“ zu sein.

Zu der Ueberzeugung, dass die Acidität nicht immer der Ranzigkeit proportional ist, ist auch Heyerdahl²⁾ bei seinen Untersuchungen über den Dorschleberthran gelangt, indem er constatirt hat, dass die Acidität eines Leberthrans selbst bei ziem-

¹⁾ Fres. Ztschr. f. anal. Ch. 34. 1895. 633.

²⁾ P. Möller: Cod. liver oil and chemistry London and Christiania 1895.

lich hoher Ausschmelztemperatur nicht grösser wird, während die dunkle Farbe und der ranzige Geschmack mit der steigenden Temperatur zunehmen. Beim Stehenlassen eines mit Dampf ausgeschmolzenen Leberthranes hatte selbst nach mehreren Jahren die Acidität nicht zugenommen, die Ranzigkeit war jedoch bedeutend gestiegen. Heyerdahl schreibt das Ranzigwerden des Dorschleberthranes der durch den Zutritt des Luftsauerstoffes bedingten Bildung von Oxysäuren aus den vorhandenen ungesättigten Fettsäuren zu — doch scheint die Frage, wodurch die Ranzigkeit der Fette bedingt sei, keinesfalls noch allgemein gelöst zu sein.

Bei festen Fetten, namentlich bei thierischen, geht im Allgemeinen die Zersetzung meist weniger weit als bei flüssigen, und zwar halten sie sich um so besser, je weniger Olein und je mehr Glyceride der festen Fettsäuren sie enthalten.

Ranzige Fette verhalten sich in mancher Beziehung anders als die Neutralfette. Von diesen Unterschieden wird bei der Ermittlung des Säuregehaltes der Fette Erwähnung gethan werden.

Nach Spaeth hat in ranzigen Fetten der Gehalt an Oxyfettsäuren zugenommen, ebenso wie der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren, es wurden kleine Mengen aldehydartiger Körper gebildet, die Jodzahl wurde herabgesetzt, und die Ablenkung, welche ranzige Fette im Refractometer zeigen, vergrösserte sich. Diese letztere Erscheinung führt Spaeth theils auf Polymerisationen, welche die ungesättigten Fettsäuren gebildet haben, und theils auch auf Oxydation zurück. Der Schmelzpunkt ranziger Fette ist im Allgemeinen ein höherer, als der der ursprünglichen Fette.

Aus Versuchen, welche Thum¹⁾ mit Palmöl und Olivenkernöl angestellt hat, geht hervor, dass die freien Fettsäuren in ranzigen Fetten Oelsäure und feste Fettsäuren in fast genau denselben Verhältnissen enthalten, wie die in diesen Fetten enthaltenen Neutralfette, dass also beim Ranzigwerden nicht, wie zumeist angenommen wird, vornehmlich Oelsäure frei wird.

Pferdefett nimmt nach Lenz²⁾ beim Liegen an der Luft durch zwei Jahre an Gewicht zu, die Steigerung beträgt 3·5 Proc. Dann bleibt das Gewicht constant. Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt nehmen ab (von 76·72 auf 71·05 Proc., bzw. von 12·17 auf 10·95 Proc.), der Sauerstoffgehalt nimmt zu. Der Gehalt an

¹⁾ Zeitschrift für angew. Chemie 1890. 482.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Ch. 1889. 491.

unlöslichen Fettsäuren vermindert sich um 5 Proc., während sich die Menge der löslichen Fettsäuren steigert.

In hermetisch verschlossenen Gefässen halten sich die meisten Fette lange Zeit unverändert. Doch hat Langbein¹⁾ gefunden, dass Fette, welche 10 Jahre in verkorkten Flaschen aufbewahrt waren, einen scharf ranzigen Geruch zeigten und freie Fettsäuren enthielten. Je 1 g dieser Fette erforderte zur Neutralisation folgende Mengen von Kalihydrat:

Nierenfett vom Schwein	50·1 mg
„ „ Rind	43·5 „
„ „ Schaf	29·1 „
Butter	9·8 „
Gänsefett	5·2 „
Entenfett	3·1 „

Die Fettsäuren des alten Schweinefettes erforderten 172·7 mg Kalihydrat zur Neutralisation, woraus sich das Moleculargewicht 324·8 berechnet. Die Erhöhung des Moleculargewichtes wird z. Th. durch die Bildung von Oxyfettsäuren erklärt, deren Anwesenheit durch die hohe Acetylzahl 59·1 constatirt wurde.

In Uebereinstimmung mit Langbein und Spaeth fand auch Wachtel²⁾, dass sehr alte, feste Fette Triglyceride von Oxyfettsäuren enthalten. Die Acetylzahl eines ca. 15 Jahre alten Rindertalgs wurde zu 53·7, die eines 28 Jahre alten Hirschtalgs zu 40·1 gefunden.

Bläst man Luft durch Oele, welche auf eine gewisse Anfangstemperatur erwärmt sind, so tritt Oxydation ein, bei welcher genügend Wärme zur Unterhaltung des Processes entwickelt wird. Man erhält, namentlich aus Baumwollsamensöl Producte, welche dem Ricinusöl in Dichte und Viscosität ähnlich aber in Petroleumäther löslich sind. Sie finden unter den Namen „geblasene“ oder „oxydirte“ Oele (Blown oil, oxidised oil, base oil etc.) als Schmieröl Verwendung (s. dort). Trocknende Oele geben gallertartige Massen. Die oxydirten Oele enthalten Triglyceride von Oxyfettsäuren.

Vermischt man Oele mit concentrirter Schwefelsäure, so erwärmen sie sich (am stärksten Leinöl), wobei sich meist schwefelige Säure entwickelt. Nimmt man die Mischung sehr langsam und unter Abkühlung vor, so entstehen Schwefelsäureester von Oxyfettsäuren und Glycerin.

¹⁾ Musspratt's Chemie IV. Aufl. 3. Bd. 504.

²⁾ Chemiker-Zeitung 1890. 14. 304.

Concentrirte Salpetersäure greift Fette unter Entwicklung von rothen Dämpfen heftig an, heisse verdünnte Salpetersäure oxydirt sie allmählig.

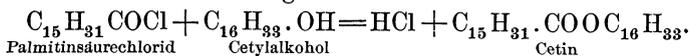
Salpetrige Säure wirkt auf die Oele verschieden ein. Die nicht trocknenden werden fest oder butterartig, je nach der Menge des in ihnen enthaltenen Trioleïns, welches sich in Trielaïdin verwandelt. Die trocknenden Oele bleiben flüssig, doch übt, wie Lidoff¹⁾ nachgewiesen hat, die salpetrige Säure eine tiefgreifende Einwirkung auf sie aus. Das specifische Gewicht, die Viscosität und die Verseifungszahl werden erhöht, die Jodzahl und Hehner'sche Zahl erniedrigt.²⁾ Alle Oele enthalten nach der Behandlung mit salpetriger Säure 1 bis 2·5 Procent Stickstoff.

Leitet man Chlor in flüssige oder geschmolzene Fette oder vermischt man dieselben mit Brom, so können die Triglyceride aller Fettsäuren unter Entwicklung von Chlor- respective Bromwasserstoffsäure Substitutionsproducte, ferner die Triglyceride von Säuren der Oelsäure- und Leinölsäurereihe auch Additionsproducte geben.

Jod wirkt nicht substituierend und wird nur sehr träge addirt, dagegen kann man nach v. Hübl sehr leicht eine gleiche Anzahl von Atomen Jod und Chlor an die Glyceride der ungesättigten Fettsäuren anlagern, wenn man sie mit einer alkoholischen Lösung von Jod und Quecksilberchlorid behandelt. Reine Oelsäure gibt bei dieser Reaction Chlorjodstearinsäure (Oelsäurechlorojodid) $C_{18}H_{34}ClJO_2$, eine farblose Verbindung von schmalzartiger Consistenz, die sich bald unter Jodabscheidung bräunt. Die Producte, welche bei der Einwirkung von alkoholischer Jod-Quecksilberchloridlösung auf Fette entstehen, sind dickflüssige oder firnissartige Massen, die sich im Allgemeinen ähnlich verhalten, wie das ursprüngliche Fett (vergl. auch „Jodzahl“).

2. Wachsarten.

Auf die charakteristischen Unterschiede zwischen Fetten und Wachsarten ist schon hingewiesen worden. Die Fette bestehen aus Triglyceriden, die Wachsarten aus Fettsäureestern der höheren einatomigen, zuweilen auch zweiatomigen Alkohole. Diese Ester lassen sich synthetisch darstellen. So erhält man z. B. den Palmitinsäure-Cetylester durch Erhitzen von Palmitinchlorid mit Cetylalkohol nach der Gleichung:



¹⁾ Chemiker-Zeitung 1893. 17. Repert. 7.

²⁾ Die erwähnten Veränderungen der Constanten wurden durch die Untersuchungen von Ulzer und Defris bestätigt.

In ihren Eigenschaften stehen die Wachsarten in vieler Beziehung den festen Fetten nahe, mit denen sie sich auch in allen Verhältnissen zusammenschmelzen lassen. Sie haben ähnliche Löslichkeitsverhältnisse und erzeugen auch auf Papier, besonders, wenn sie geschmolzen oder gelöst aufgetragen werden, einen bleibenden durchscheinenden Fleck. Dagegen geben sie, wenn sie keinen Gehalt an fettartigen Substanzen (Triglyceriden) besitzen, beim Erhitzen keinen Acroleingeruch und werden auch bei längerem Liegen nicht ranzig.

Von den zusammengesetzten Aethern der höheren Fettsäuren mit einatomigen Alkoholen, aus welchen die Hauptmasse der Wachsarten besteht, seien beispielsweise die folgenden beschrieben.

Palmitinsäure-Cetylesther (Cetin) $C_{15}H_{31} \cdot COOC_{16}H_{33}$ wird durch wiederholtes Umkrystallisiren des Walraths aus Aether in weissen Krystallen erhalten, die bei $53 \cdot 5^{\circ} C.$ schmelzen und in kaltem Alkohol fast unlöslich sind, sich dagegen in siedendem Alkohol auflösen. Im Vacuum ist das Cetin unzersetzt flüchtig. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, noch besser bei 300—400 mm zerfällt es fast glatt nach der folgenden Gleichung in Palmitinsäure und einen, Hexadecylen oder Ceten genannten, Kohlenwasserstoff:



Palmitinsäure-Myricylester (Myricin) $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot O \cdot C_{30}H_{61}$ ist der Hauptbestandtheil des in Alkohol unlöslichen Theiles des Bienenwachses. Er bildet federförmige, bei $72^{\circ} C.$ schmelzende Krystalle.

Cerotinsäure-Cerylesther $C_{26}H_{53} \cdot CO \cdot OC_{27}H_{55}$, der Hauptbestandtheil des chinesischen Wachses, bildet bei $82 \cdot 5^{\circ} C.$ schmelzende Schuppen.

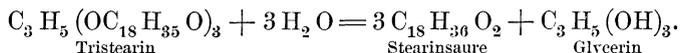
Stearinsäure-Cholesterinester $C_{17}H_{35} \cdot COOC_{26}H_{43}$ entsteht beim Erhitzen von Stearinsäure mit Cholesterin auf eine Temperatur von $200^{\circ} C.$ Er krystallisirt in bei $65^{\circ} C.$ schmelzenden Nadeln, ist in Alkohol nahezu unlöslich und in Aether nur sehr spärlich löslich, und findet sich neben dem Stearinsäure-Isocholesterinester im Wollfett.

3. Verhalten der Fette und Wachsarten bei der Verseifung.

„Verseifung“ hiess ursprünglich nur der chemische Process, welcher beim Kochen der Fette mit starken Basen stattfindet, wobei sich Glycerin und fettsaure Alkalien, Seifen, bilden. Gegen-

wärtig nennt man aber jede Reaction, bei welcher sich die Fette, auch ohne Mitwirkung von Basen, in Glycerin und Fettsäuren zerlegen, eine Verseifung.

Bei der Verseifung zerfallen die Fette unter Wasseraufnahme. Man kann den Process in der That schon durch blosses Erhitzen der Fette mit Wasser in geschlossenen Gefässen auf eine 200° C. übersteigende Temperatur bewirken. Dabei zerfällt z. B. das Tristearin nach der Gleichung:



In derselben Weise spalten sich die Fette, wenn man sie mit 4—10 Procenten ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure erhitzt und das Product der Einwirkung mit Wasser kocht. Dabei wird aber stets ein grosser Theil des Glycerins zerstört, und ein Theil der flüssigen Fettsäuren in feste Oxyfettsäuren verwandelt.

Ein Verfahren zur Verseifung von Fetten mit schwefliger Säure oder Bisulfiten wurde ferner von E. A. Stein, Bergé und de Roubaix¹⁾ patentirt. Nach demselben wird die Verseifung im Autoclaven mit einer 2¹/₂—3procentigen Lösung von schwefliger Säure oder einem Bisulfit bei 170°—200° C. und bis zu 18 Atmosphären steigendem Ueberdruck vorgenommen. Die Zerlegung ist hierbei nach 9 Stunden vollständig.

In der Analyse der Fette wird nur die Verseifung mit Basen angewendet. Eine Ausnahme bildet bisher nur die von Kreiss, Pinette und Anderen vorgeschlagene Verseifung der Fette mit Schwefelsäure behufs Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl (s. daselbst). Für viele Zwecke, insbesondere aber zur Glycerinbestimmung wäre es vorthellhaft, wenn man dazu solche Basen verwenden könnte, die leicht in unlöslichem Zustande abgeschieden werden können, wie Bleioxyd, Kalk, Baryt. Es hat sich aber gezeigt²⁾, dass die Verseifung vieler Fette (Talg, Cacaobutter etc.) mit diesen Basen keine vollständige ist, dass also immer ein Theil des Neutralfettes unangegriffen bleibt. Desshalb muss die Verseifung, wenn sie analytisch brauchbare Werte liefern soll, immer mit Kali- oder Natronhydrat vorgenommen werden.

Die einzelnen Triglyceride verseifen sich verschieden leicht. Olein wird weit schwerer angegriffen als Palmitin und Stearin; so soll das Olein allein unangegriffen zurückbleiben, wenn man das aus einer Mischung der drei genannten Glyceride bestehende Olivenöl mit kalter Natronlauge mengt und während 24 Stunden

¹⁾ D.R.P. 61 329. 1891.

²⁾ Vergl. von der Becke, Zeitschrift f. analyt. Chemie 19. 291.

öfters umschüttelt. Dagegen hat Thum¹⁾ gezeigt, dass kein merklicher Unterschied zwischen der Verwandtschaft von Oelsäure und von technischer Stearinsäure gegen Kalihydrat besteht. Sättigt man eine alkoholische Lösung dieser Säuren theilweise mit Kalilauge ab, so hat der an Kali gebundene und freie Theil des Fettsäuregemisches nahezu die gleiche Zusammensetzung. Eine Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren durch partielle Absättigung mit Alkalien und darauf folgende Trennung der Seife von den freien Säuren ist demnach nicht möglich.

Kohlensäure Alkalien wirken auf die Fette nicht ein, Kali- und Natronlauge verseifen in alkoholischen Lösungen weit rascher als in wässrigen.

Eine erprobte Vorschrift zur Verseifung der Fette ist die folgende:

10 Gewichtstheile Fett werden mit 30—40 Volumtheilen Weingeist und 4—6 Gewichtstheilen Kalihydrat, welche man vorher in 20 Volumtheilen Wasser löst, in einem mit Rückflussrohr versehenen Kolben durch $\frac{1}{2}$ —1 Stunde zum schwachen Sieden erhitzt.

Die angegebenen Verhältnisse lassen sich in sehr weiten Grenzen variiren. So verwenden Yssel de Schepper und Geitel zur Verseifung von 20 Gramm Fett 40 ccm Kalilauge von 1·4 spec. Gew. und nur 40 ccm Alkohol, Dalican trägt in 50 Gramm auf 200° C. erhitzten Talg, eine Mischung von 40 ccm Natronlauge von 36° Bé. und 33 ccm 95procentigem Alkohol unter Umrühren ein, u. s. w.

Becker²⁾ nimmt bei schwer verseifbaren Fetten die Behandlung mit alkoholischer Kalilauge unter Druck vor, indem er die Probe mit der zwölfwachen Menge alkoholischer $\frac{1}{2}$ - oder $\frac{1}{1}$ Normalkalilauge eine halbe Stunde auf dem Wasserbade in einem Kolben erhitzt, in dessen Mündung mittelst Kork eine zweikugelige, mit Quecksilber gefüllte Sicherheitsröhre eingesetzt ist, so dass ein Quecksilberdruck von ca. 5 cm entsteht.

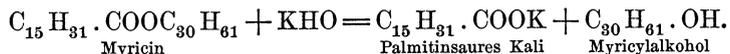
Wie sich aus der Rechnung ergibt, und auch die nach der Köttstorfer'schen Methode gefundenen Zahlen beweisen, erreicht die zur Verseifung von 1 g nöthige Menge Kalihydrat im Maximum noch nicht 0·3 g, bei der Ausführung muss man aber einen Ueberschuss anwenden, wenn man eine vollständige Verseifung erzielen will. Nimmt man wenig Kalihydrat und starken Weingeist, so wird wohl alles Glycerin ausgeschieden, ein Theil der Fettsäuren wird aber in Aethylester übergeführt. Bell hat z. B. Kuhbutter-

1) Zeitschrift f. angew. Ch. 1890. 482.

2) Correspondenzbl. des Vereines analyt. Chemiker 2. 57.

fett mit der Hälfte der zur Verseifung nothwendigen Menge alkoholischer Kalilauge gekocht und ein leichtbewegliches Oel erhalten, welches er für ein Gemisch von Diglyceriden hielt. Dasselbe erwies sich aber als eine Mischung von Fettsäureäthylestern.

Wird ein Wachs dem Verseifungsprocesse unterworfen, so werden die in ihm enthaltenen Aether in Fettsäuren und einatomige Alkohole gespalten. Das im Bienenwachs enthaltene Myricin zerfällt z. B. in Palmitinsäure und Myricylalkohol:



Verdünt man die alkoholische Lösung nach Beendigung des Processes, so scheiden sich die höheren Fettalkohole aus, indem sie obenauf schwimmen oder in der Flüssigkeit als Trübung suspendirt bleiben. Man kann sie dann von der in Lösung befindlichen Seife durch Ausschütteln mit Aether trennen, oder indem man das Ganze zur Trockene bringt und mit Petroleumäther extrahirt. Der Sprachgebrauch des Praktikers bezeichnet diese in Wasser und Alkalien unlöslichen Producte der Verseifung der Wachsarten als „unverseifbar“. Allen und Thomson haben folgende Quantitäten unverseifbarer Substanz in Wachsarten gefunden:

Spermacetiöl	39·14—51·31	Procente.
Spermacet	40·64	„
Bienenwachs	52·38	„
Carnaubawachs	54·87	„

Manche Wachsarten, so chinesisches Wachs, dann Wollfett, Walrath etc. sind sehr schwer verseifbar. Nach A. Kossel und K. Obermüller¹⁾ muss z. B. Wollfett zur vollständigen Verseifung 20 Stunden mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge gekocht werden. Besser gelingt die Verseifung, wenn man eine Lösung der Ester in Benzol, Petroleumäther oder Aether mit Natriumalkoholat versetzt, oder die Lösungen in Benzol, Petroleumäther oder Aether mit Alkohol vermischt und metallisches Natrium unter Umschütteln einträgt. Die Seifen scheiden sich innerhalb weniger Minuten als leicht filtrirbarer Niederschlag aus. Lewkowsch, Herbig u. A. haben gezeigt, dass die Verseifung durch Kochen mit zweifach normaler alkoholischer Kalilauge unter Druck eine vollständige ist. Dieselbe geht jedoch nicht ohne Nebenreactionen vor sich.

¹⁾ D.R.P. 55057 vom 3. Juli 1890. Chem.-Z. 1891. 15. 185.

III.

Bestimmung der nicht fettähnlichen Beimengungen und Vorbereitung der Fettsubstanz zur Analyse.

Probenahme.

Die zur Analyse bestimmte Fettprobe muss dem ganzen zu prüfenden Fettquantum in solcher Weise entnommen sein, dass sie in ihrer Zusammensetzung ein möglichst genaues Mittel der ganzen Partie ist. Dies gelingt bei flüssigen Fetten sehr leicht, bei festen muss man hingegen sehr sorgfältig verfahren, wenn man nicht grossen Täuschungen ausgesetzt sein will.

A. Norman Tate, G. d'Endeville und Cuthleert haben eine verlässliche Methode zur Probenahme von Talgarten vereinbart, welche auch auf andere Fette Anwendung finden kann.

Man nehme mittelst Probenstechers aus der Mitte eines jeden Brodes oder Fasses eine cylindrische Talgprobe von mindestens 20 cm Länge und 2·5 cm Durchmesser heraus und bezeichne jede Probe mit der Signatur oder Nummer des Fasses. Ferner notire man das Brutto- und Taragewicht des Fasses.

Da Talg in Broden meist homogener ist als Talg in Fässern, so müssen nicht sämtliche Brode zur Prüfung herangezogen werden. Man wähle dann eine Anzahl von Broden aus, welche dem zehnten Theil des Gewichtes entspricht. Der Chemiker mische dann selbst die einzelnen Proben, indem er von jeder ein dem Gewichte des Fasses, aus welchem sie entnommen ist, entsprechendes Stück abschneidet. Die erhaltenen Abschnitte theile man nach dem Augenmass in drei gleiche Partien und schmelze davon zwei bei einer 60° C. nicht übersteigenden Temperatur unter beständigem Umrühren. Wenn Alles klar geschmolzen ist, entferne man vom Feuer und füge unter beständigem Rühren die dritte Partie hinzu. Dieselbe wird genug Wärme finden, um zu schmelzen, und die Masse abkühlen, so dass sie rascher erstarrt. Wenn sie anfängt, teigig zu werden, muss man stark umrühren, um zu ver-

hindern, dass sich das Wasser und die Verunreinigungen am Boden des Gefässes absetzen.

Die Untersuchung der Fette beginnt mit der Bestimmung des Wassers und jener nicht fettähnlichen Beimengungen, welche ihnen entweder von der Bereitung her anhaften oder absichtlich zugesetzt sind, und mit der Darstellung einer hinreichenden Menge reiner, von diesen leicht entfernbaren Stoffen befreiter Fettsubstanz. Freilich bleibt dann noch eine Anzahl fettähnlicher Substanzen, wie Harz, Paraffin, Mineralöle, Theeröle und Harzöle mit dem Fette innig vermischt, welche erst bei der Untersuchung der eigentlichen Fettmasse aufgefunden und ihrer Quantität nach bestimmt werden können.

Bestimmung des Gehaltes an Wasser.

Wassergehalt. Man bringt ca. 5 g des Fettes in ein mit einem hineingestellten Glasstab gewogenes kleines Becherglas oder in eine Glasschale und trocknet unter öfterem Umrühren bei ca. 100° C. bis zur Gewichtsconstanz.

Sonnenschein¹⁾ trocknet die Fette in einem mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen verschlossenen Kölbchen, durch dessen eine Bohrung ein gerades Glasrohr bis an den Boden des Gefässes geht, während das andere rechtwinklig gebogene unter dem Pfropfen endet. Das Kölbchen wird sammt der Montirung tarirt, dann das Fett eingewogen. Man verbindet nun das gerade Rohr mit einem Chlorcalciumrohr und saugt mittelst der Pumpe, welche man mit dem anderen Röhrechen verbindet, einen Strom getrockneter Luft hindurch, während man das Kölbchen auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Da flüssige Fette und Fettsäuren sich unter diesen Bedingungen rasch oxydiren, ist es zweckmässiger, einen Strom getrockneter Kohlensäure durch den Apparat hindurchzutreiben. Nach Th. Macfarlane²⁾ bedient man sich beim Trocknen von Fetten zweckmässig des Asbestes, respective Chrysotiles, von welchem man vor dem Trocknen das Fett aufsaugen lässt. Auch hierbei ergibt sich, wenn das Trocknen nicht im Kohlensäurestrom vorgenommen wird, nach dem Entweichen des Wassers durch Sauerstoffaufnahme eine Gewichtszunahme.

Henzold³⁾ empfiehlt namentlich zur Bestimmung des Wassergehaltes der Kuhbutter 20 g frisch ausgeglühten, im Exsiccator

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 1886. 25. 372.

²⁾ The Analyst 18. 73.

³⁾ Milchzeitung 1891. 20. 71.

erkalteten Bimsstein in einer flachen Schale abzuwägen, 10 bis 12 g Fett hinzuzufügen, umzurühren, bis das Fett geschmolzen ist, und 2 Stunden, aber nicht länger, bei 100° C. zu trocknen.

Manchmal werden feste Fette, z. B. Talg, betrügerischer Weise mit etwas Kalihydrat oder Kaliseife versetzt, indem sie dadurch die Fähigkeit erhalten, grössere Quantitäten Wasser aufzunehmen. In diesem Falle lässt sich das Fett durch Trocknen auf 100° C. nicht wasserfrei erhalten, man bestimmt dann am besten den Gehalt an Fettsubstanz, Verunreinigungen und Pottasche und findet den Wassergehalt aus der Differenz.

Bestimmung des Gehaltes an Nichtfetten.

Zur Bestimmung der Nichtfette, d. i. der festen fremden Substanzen, wie Hautfragmente, Pflanzentheile, Schmutz etc. werden 10—20 g Fett in einem Kölbchen mit Petroleumäther, Aether, Chloroform oder Benzol extrahirt und sodann durch ein vorher getrocknetes, tarirtes Filter gegossen, welches man mit demselben Lösungsmittel so lange nachwäscht, bis ein Tropfen des Filtrates, auf Papier verdunstet, keinen Fettfleck hinterlässt. Dann trocknet man bei 100° C. und wägt. Erhält man beim Einäschern des Rückstandes eine grössere Aschenmenge, so war die Probe mit einer anorganischen Substanz (Kreide, Thon etc.) versetzt, deren Natur nach den gewöhnlichen Methoden der qualitativen Analyse ermittelt wird.

Unter den genannten Extractionsmitteln ist, wenn keine bestimmten Gründe dagegen sprechen, dem Petroleumäther der Vorzug zu geben, weil derselbe das geringste Lösungsvermögen für harzartige Beimengungen etc. hat. Derselbe muss sorgfältig rectificirt sein und darf keine über 80° C. siedenden Antheile enthalten. Er ist leicht rein und säurefrei zu erhalten und braucht vor der Verwendung nicht getrocknet zu werden. Nördlinger erhielt damit aus Palmenkernen, Cocosschalen etc. ungefärbte Auszüge, während Aether gefärbte liefert.

Bleibt bei der Extraction ein reichlicher organischer Rückstand, so wird derselbe durch Befeuchten mit Jodlösung geprüft. Tritt Blaufärbung ein, so sind stärkehaltige Substanzen (Stärke-mehl, Mehl oder Kartoffelbrei) vorhanden, deren Gegenwart sich auch bei der mikroskopischen Untersuchung des Fettes verräth. Nach Chateau kann man den Nachweis auch so führen, dass man 1 Theil des verdächtigen Fettes in einem Probir- oder Becherglase mit 2 Theilen säurehaltigen Wassers einige Minuten kocht, und in Wasser von 40° C. einstellt, so dass das Fett nicht zu

rasch erkaltet, und die Verunreinigungen zu Boden sinken können. Setzt man sodann etwas Jodtinctur hinzu, so tritt sofort Blaufärbung ein.

Die stärkehaltigen Substanzen lassen sich durch Extraction mit Chloroform etc. nicht leicht vollständig vom Fett befreien, so dass das Gewicht des getrockneten Rückstandes nach Abzug der Asche nicht genau dem Stärkegehalt entspricht. König empfiehlt (speciell für die Butteruntersuchung) zur quantitativen Bestimmung des Stärkegehaltes, den mit Aether gewaschenen Rückstand zunächst mit kaltem Wasser zu behandeln, um leicht lösliche Stoffe (bei der Butter Milchzucker) zu entfernen, sodann zuerst mit Wasser bis zur Verkleisterung und darauf einige Zeit mit verdünnter Salzsäure zu kochen. Dadurch wird die Stärke in Zucker übergeführt, dessen Quantität in gewöhnlicher Weise mit Kupferlösung bestimmt wird.

Wasserlösliche Bestandtheile bleiben häufig schon bei der Extraction mit Chloroform zurück und können durch Analyse des Rückstandes bestimmt werden (z. B. Kochsalz). Oder man entzieht sie dem Fett, indem man eine grössere Menge desselben (50 bis 100 g) mit warmem Wasser schüttelt, wobei die festen Fette schmelzen. Man lässt dann in der Wärme ruhig stehen, bis sich die beiden Schichten vollständig getrennt haben. Tritt dies auch nach längerer Zeit nicht ein, sondern bleibt das Fett wenigstens zum Theile emulsionsartig vertheilt, so sammelt man es durch Schütteln mit Aether. Die wässrige Schicht wird sodann mittelst des Scheidetrichters getrennt und untersucht.

Enthielt ein Oel von der Raffination herrührende Reste von Schwefelsäure, so findet sich diese in dem wässrigen Auszuge und kann durch Titration mit Natronlauge unter Zusatz von Methylorange als Indicator titrirt werden. Zur Auffindung anderer gelöster Substanzen dampft man die Lösung ein und untersucht den Rückstand.

Dem Fett beigemischte ätherische Oele treibt man durch Destillation mit Wasserdampf ab und bestimmt die Quantität dieses Zusatzes aus dem Gewichtsverluste. Das Destillat kann mit Aether ausgeschüttelt, der letztere abgedunstet, und der Rückstand qualitativ untersucht werden.

Bestimmung des Fettgehaltes.

Sind einem Fette grössere Mengen fremder Substanzen beigemischt, so wird auch eine directe Bestimmung des Fettgehaltes vorgenommen, die sich mit der Ermittlung des Gehaltes an festen

Beimengungen (Nichtfetten) vereinigen lässt, indem man das dabei erhaltene Filtrat in einem gewogenen Gefäße abdunstet und den Rückstand trocknet und wägt.

Diese Bestimmung lässt sich jedoch besonders bei Gegenwart schleimiger oder stärkemehlhaltiger Substanzen weit bequemer und genauer durchführen, wenn man ca. 5 g des Fettes mit der 4 bis 6fachen Menge reinen, fein gemahlten Gypses mischt, bei 100° C. trocknet und sodann in einen Extractionsapparat bringt, wie deren zahlreiche für die Zwecke der Fettanalyse construirt worden sind.

Gebek hat bei der Untersuchung von Futtermitteln bei Anwendung von Gyps differirende Resultate erhalten und schlägt die Anwendung spanischer Erde vor, und Macfarlane empfiehlt, wenn möglich die Substanz von Asbest aufsaugen zu lassen, und dann zu extrahiren.

Gantter¹⁾ verwendet statt des Gypses mit Petroleumäther extrahirten Sulfstoff. Man bringt 3 g Sulfstoff in ein Wägefläschchen, trocknet und wägt mit aufgesetztem Stöpsel. Dann bringt man 5 g Fett hinzu und trocknet durch 1½ Stunden. Die Gewichtsabnahme entspricht dem Wassergehalt. Endlich bringt man zur Fettbestimmung in den Extractionsapparat.

Zur Fettbestimmung haben sich der Extractionsapparat von Soxhlet²⁾ (Fig. 1) und die daneben abgebildete, leichter herzustellende Modification desselben (Fig. 2) vortrefflich bewährt.

Die zu extrahirende Substanz kommt in eine Hülse aus Filtrirpapier. Damit die Heberöffnung am Boden durch die Hülse nicht verschlossen werde, kann man dieselbe auf einen ringförmig gebogenen Blechstreifen stellen. Die Hülse soll nicht ganz angefüllt werden; um zu verhüten, dass kleine Theilchen der Substanz weggeschlämmt werden, legt man noch etwas Baumwolle auf. Das Rohr B wird mittelst eines Korkes in ein Kölbchen von ca. 100 ccm Inhalt eingesetzt, welches man vorher mit 50 ccm des Extractionsmittels (Chloroform, Aether, Petroleumäther) beschickt hat, dann bringt man in den Extractionscylinder so viel

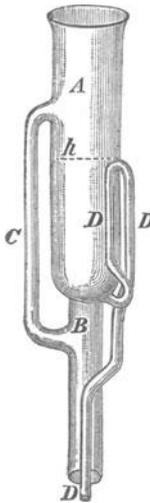


Fig. 1.



Fig. 2.

¹⁾ Ztschrft. f. analyt. Chemie 26. 677.

²⁾ Dingler's polyt. Journal 232. 461.

von derselben Flüssigkeit, bis sie durch den Heber abfließt, verbindet *A* mit einem Rückflusskühler und erwärmt das Kölbchen auf dem Wasserbade. Die Dämpfe der im Kölbchen befindlichen Flüssigkeit gelangen durch *B* und *C* nach *A* und auch zum Theil noch in den Kühler, wo sie condensirt werden. Die Flüssigkeit sammelt sich in *A* an, durchdringt die Substanz und erreicht endlich den Stand *h*, worauf sie durch *D* abgehebert und *A* völlig entleert wird, welcher Vorgang sich je nach der Stärke des Erwärms in der Stunde etwa 20—30 mal wiederholt. Filter, auf welchen sich zu extrahirende Niederschläge befinden, werden einfach zusammengebogen und in den Apparat gebracht.

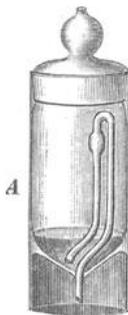


Fig. 3.

R. Frühling¹⁾ hat den Soxhlet'schen Extractionsapparat in zweckmässiger Weise so abgeändert, dass ein bequemes Handhaben beim Füllen und ein genaues Wägen der Substanz vor und nach der Entfettung ermöglicht wird.

Der Apparat besteht aus einem Gefässe (Fig. 3) von der Form, Grösse und Glasstärke der üblichen Filtergläschen mit gut eingeschliffenem, leichtem Glasstopfen und trichterförmig vertieftem Boden.

Das Heberöhrchen des Soxhlet'schen Apparates ist in dieses Gefäss verlegt. Der kürzere, aufsteigende Schenkel des Hebers reicht bis unmittelbar auf die tiefste Stelle des Bodens, der längere, absteigende tritt eingeschmolzen aus dem Boden heraus und endet nach geringer Verlängerung mit schrägem Abschnitt.

Der Heber selbst liegt der Innenwand des Gefässes fest und dicht an. Der aufsteigende Schenkel erhält zweckmässig eine kleine Erweiterung an seinem oberen Theile, welche die Bestimmung hat, nach geschehenem vollständigem Abheben der Fettlösung den Aetherfaden abzureissen. Die Wandung des Gefässes setzt sich unterhalb des Bodens fort und bildet einen unten offenen Fuss, welcher dem Gefässe einen sichern Stand vermittelt und gleich-

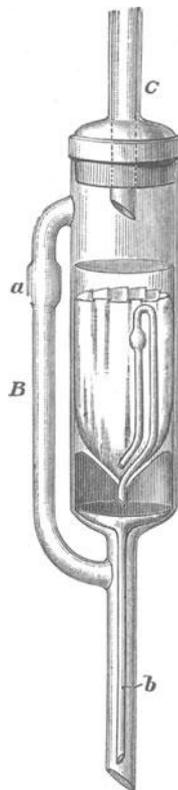


Fig 4.

¹⁾ Ztschrft. f. angew. Chemie 1889. 242.

zeitig dem hervorstehenden Heberöhrchen als Schutz dient. Das Gefäss fasst bis zur oberen Heberbiegung 50 ccm, kann aber auch grösser gemacht werden. Der andere Theil des Apparates ist das Glasgefäss *B* (Fig. 4), welches genau dem seines Heberöhrchens beraubten Soxhlet'schen Apparate gleicht. In den durch einen umgelegten Glasring verstärkten Kopf des Gefässes *B* ist mittelst eines hohlen und leichten Stopfens die Kühlröhre *C* ätherdicht eingeschliffen. Als Einlage wird ein Faltenfilter benutzt, welches um eine Probirröhre von passender Grösse angedrückt und in *A* hineingeschoben wird. Der Filterrand soll die obere Biegung des Heberöhrchens um ein Geringes überragen.

Ist die Extraction beendet, so nimmt man das Kölbchen mit der Fettlösung ab, destillirt den Petroleumäther ab und trocknet den Rückstand im Luftbade bei ca. 100° C. bis zur annähernden Gewichtsconstanz. Man darf dabei weder zu lange, noch bei einer zu hohen Temperatur trocknen, weil sich einerseits flüchtige Fettsäuren verflüchtigen können, andererseits aber eine Gewichtsvermehrung durch Oxydation eintreten kann (s. auch Cap. VII und unter Oelsamen und Oelkuchen Cap. IX).

A. Philips¹⁾ hat, um bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels Extractionen vornehmen zu können, den Soxhlet'schen Apparat in der folgenden Weise modificirt: Der neue Apparat (Fig. 5) besteht aus einem inneren und einem äusseren Glasgefäss, welche bei *a* verschmolzen sind. In das innere Gefäss ist das dünne Heberrohr *b* eingeschmolzen. Die aus *c* kommenden Dämpfe durchstreichen das äussere Gefäss, treten durch die Löcher *d* in das innere Gefäss, und dann in den Kühler, von wo die condensirte Flüssigkeit auf die Substanz herabfließt. Durch die sie umgebenden Dämpfe wird die Flüssigkeit in dem inneren Gefäss stets auf der Siedetemperatur erhalten. — Der Apparat wird durch die Firma Dr. Bender und Dr. Hobein in München geliefert.

Derselben Apparate kann man sich bedienen, wenn es sich um die Bestimmung des Fettgehaltes von Oelsamen, Oelkuchen oder anderer Producte handelt. Dieselben werden im zerkleinerten Zustande extrahirt und wenn nöthig vorher getrocknet (siehe Oelsamen und Oelkuchen).



Fig. 5.

¹⁾ Berl. Ber. 1895. 28. 1475.

Vorbereitung der Fette zur Analyse.

Den wichtigsten Theil der Analyse der Fette bildet die Untersuchung der von Wasser und Nichtfetten befreiten Fettsubstanz. In den meisten Fällen bestehen die Beimengungen nur aus Wasser und festen Substanzen, so dass ein Trocknen und Filtriren zur Isolirung der Fettsubstanz hinreicht. Nur selten wird man ein Waschen mit warmem Wasser oder eine Destillation mit Wasserdampf zur Entfernung leicht flüchtiger Oele vorausgehen lassen müssen.

Das Trocknen und Filtriren wird am besten in einem geräumigen Lufttrocknenkasten vorgenommen (z. B. von 25 cm Höhe, 25 cm Breite und 15 cm Tiefe), welcher mit einem Thermoregulator, z. B. dem ganz vorzüglichen von Reichert¹⁾ versehen ist. Der verbesserte Reichert'sche Thermoregulator (Fig. 6) hat folgende Einrichtung:

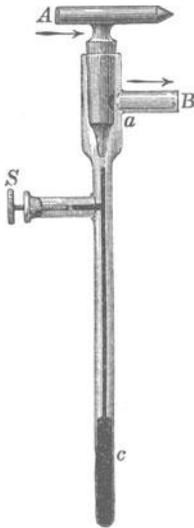


Fig. 6.
1/4 natürl. Grösse.

In ein unten zu dem Quecksilbergefässe *C* und oben zu einem cylindrischen Ansatz erweitertes Thermometerrohr ist das Gaszuflussrohr *A* luftdicht eingeschliffen. Dasselbe reicht bis an die Stelle, bei der die Erweiterung der Thermometerrohre beginnt und hat bei *a* eine feine Oeffnung. Das Gas strömt durch das an die cylindrische Erweiterung angeschmolzene Rohr *B* zum Brenner ab.

An die Thermometerrohre ist ausserdem noch ein weiteres, durch die leicht bewegliche eiserne Schraube *S* verschlossenes Rohr angesetzt.

Der Apparat wird sammt einem Thermometer mit Hülfe eines doppelt durchbohrten Korkes in eine im Deckel des Luftbades angebrachte Oeffnung eingesetzt.

Zur Einstellung auf eine bestimmte Temperatur wird das Rohr *A* so gedreht, dass es durch die Oeffnung *a* mit *B* communiciren kann, und die Schraube *S* genügend weit aus dem Glasrohr herausgedreht, wodurch das Quecksilber im Thermometerrohre sinkt. Man beginnt zu heizen und dreht im Augenblicke, in welchem die gewünschte Temperatur erreicht ist, die Schraube *S* so lange in das Rohr hinein, bis das Quecksilber das untere Ende des

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 11. 34.

Rohres *A* eben erreicht hat, was man an dem Kleinerwerden der Flamme bemerkt. Die Flamme wird jetzt so lange nur durch die kleine Oeffnung *a* gespeist, bis die Temperatur im Kasten etwas gesunken ist und das Quecksilber das Ende des Rohres *A* wieder frei gemacht hat. Dann vergrössert sich die Flamme, wodurch die Temperatur um ein Geringes steigt, das Quecksilber dehnt sich wieder etwas aus, verschliesst die Mündung von *A* neuerdings, und auf diese Weise wird der Stand des Quecksilbers und damit die Temperatur mit fast unmerklichen Schwankungen immer auf derselben Höhe gehalten. Sollte das Erhaltungsfämmchen für die beabsichtigte Temperatur zu gross sein, so kann es durch Drehen des Rohres *A* und einen dadurch bewirkten theilweisen Verschluss von *a* beliebig verkleinert werden.

Die Temperatur für das Filtriren wird nicht zu hoch, etwa 20 Grade über den Schmelzpunkt des Fettes gewählt. Feste Fette, die viel Wasser enthalten, wie z. B. Butter, lässt man so lange im geschmolzenen Zustande stehen, bis sich das Wasser abgesetzt hat, und giesst dann das klare Fett in ein zweites Gefäss um, aus welchem es filtrirt wird. Bevor man die Fette auf das Filter aufgiesst, lässt man dasselbe im Kasten vollkommen trocken werden.

Dieterich trocknet wasserhaltiges Bienenwachs durch Schmelzen mit entwässertem Glaubersalz und Filtriren.

Sind einem Fette grössere Mengen fester Substanzen beigemischt, so dass es nicht direct filtrirbar ist, oder hat man das Fett erst aus Oelsamen, Oelkuchen etc. zu gewinnen, so entzieht man es dem Materiale durch Extraction mit Petroleumäther, weniger gut mit Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Chloroform.

Dazu bedient man sich der S. 61 zur quantitativen Fettbestimmung empfohlenen Extractionsapparate, oder für grössere Substanzmengen des Apparates Fig. 7, dessen Construction aus der

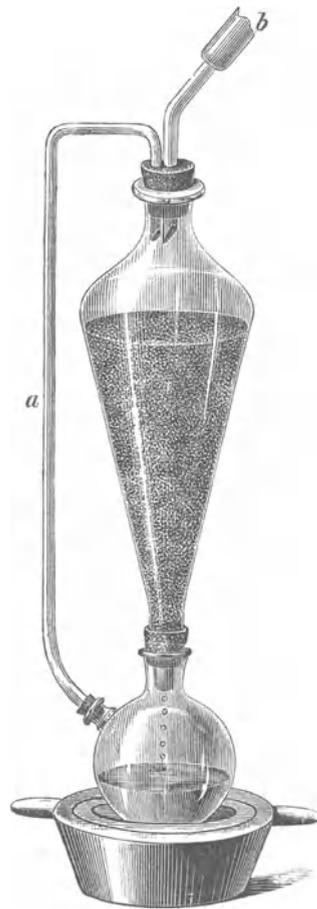


Fig. 7.

Zeichnung leicht verständlich ist. *a* ist ein mit einer Schnur oder einem Bande als schlechten Wärmeleitern umwundenes Bleirohr, bei *b* wird ein Rückflusskühler angesetzt.

Vorzügliche Extractionsapparate für etwas grössere Mengen von fetthaltigem Material liefern Wegelin u. Hübner in Halle a/S.

Gewinnung der in einem Fette enthaltenen unlöslichen Fettsäuren für die Analyse.

Die aus den Fetten abgeschiedenen unlöslichen Fettsäuren sind sehr häufig Gegenstand der Untersuchung. Man gewinnt sie z. B. in folgender Weise:

Eine hinreichende Fettmenge wird nach einer der S. 55 angeführten Vorschriften mit alkoholischer Kalilauge verseift, z. B. 50 g des Fettes mit 40 ccm Kalilauge von 1·4 specifischem Ge-

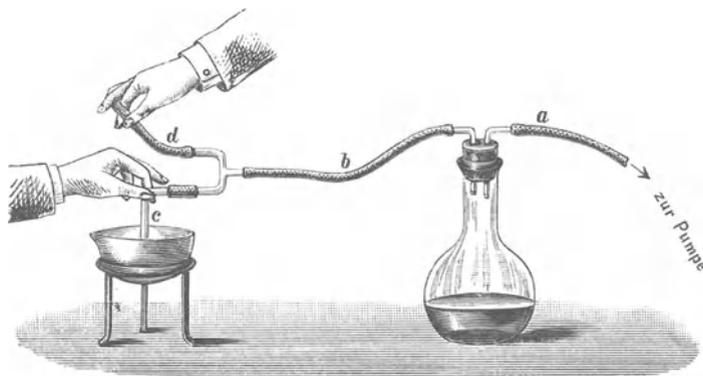


Fig. 8.

wicht und 40 ccm Alkohol. Für die angegebene Fettmenge setzt man 1 Liter Wasser hinzu, kocht zur Vertreibung des Alkohols $\frac{3}{4}$ Stunden und zersetzt die erhaltene Seife mit verdünnter Schwefelsäure. Man kocht so lange, bis die Fettsäuren vollkommen klar aufschwimmen und keine weissen Partikelchen mehr zeigen. Dann lässt man erkalten. Erstarren die Fettsäuren, so durchsticht man den Kuchen mit dem Glasstabe, lässt die saure Flüssigkeit abfließen, schmilzt die Fettsäuren noch zweimal mit Wasser um und trocknet sie endlich (de Schepper und Geitel). Bleiben die Fettsäuren flüssig, so bewirkt man die Trennung der wässrigen und öligen Schichte mittelst eines Hebers oder Scheidetrichters.

Rascher und bequemer wird das Waschen der geschmolzenen oder flüssigen Fettsäuren in der Weise bewirkt, dass man das darunter stehende Wasser mittelst der Saugpumpe abhebert. Dazu

bedient man sich eines dickwandigen, etwa 2 Liter fassenden Kolbens (Fig. 8), welcher durch Rohr *a* mit der Saugpumpe in Verbindung steht. An das Rohr *b* ist zunächst ein Gabelrohr angesteckt, dessen einer Schenkel mit dem rechtwinklig gebogenen Rohre *c* verbunden ist. Der horizontale Theil dieses Rohres ist kurz hinter der Biegung abgeschnitten. Ueber den anderen Schenkel des Gabelrohrs ist ein Kautschukschlauch *d* geschoben, den man mit den Fingern zudrückt, wenn man absaugen will. Man unterbricht das Absaugen in dem Momente, als das Fett in *c* aufzusteigen beginnt, durch Oeffnen des Schlauches *d*.

Vorausgesetzt, dass das Fett keine unverseifbaren Bestandtheile enthält, kann man sich nach Geitel in folgender Weise davon überzeugen, dass auch nicht Spuren von Neutralfett der Verseifung entgangen sind, was besonders wichtig ist, wenn man den Erstarrungspunkt der Fettsäuren zu bestimmen hat.

2 gr der Fettsäuren werden in 15 ccm heissem Alkohol gelöst und mit 15 ccm Ammoniak versetzt. Bei einigermassen erheblichen Mengen Neutralfett trübt sich die Mischung. Ist die Ammoniakseifenlösung klar, so schichtet man sehr vorsichtig kalten Methylalkohol darauf. Bei Spuren von Fett entsteht noch eine Trübung in Form eines Ringes von der Berührungsstelle. Bei Palmöl und dunkel gefärbten Fetten ist der letzte Theil der Probe nicht ausführbar, indem der Ring nicht zur Erscheinung kommt.

Das Abwägen für die Analyse.

Flüssige Fette können entweder direct in die Gefässe hineingewogen werden, in welchen sie untersucht werden sollen, oder man wägt sie in Bechergläschen oder Fläschchen, welche man nicht direct auf die Wage, sondern auf ein Uhrglas stellt, damit herabrinneude Tropfen die Wage nicht beschmutzen. Man giesst die nöthige Quantität ab und wägt zurück. Schmalz- und Talgarten können in gleicher Weise abgewogen werden. Man füllt sie in geschmolzenem Zustande in ein Becherglas, lässt vollständig erkalten, wägt, schmilzt neuerdings, giesst die nothwendige Menge ab und wägt nach dem völligen Erkalten zurück. Zuweilen und zwar namentlich bei der Bestimmung der Jodzahl ist es zweckmässiger, weiche Fette mit dem Glasstab in gewogene, dünnwandige, beiderseits offene Glasröh-



Fig. 9.

offene Glasröh-

chen von etwa 4 cm Länge und 1 cm Weite einzubringen. Zum bequemen Abwägen flüssiger Fette bedient sich Mangold einer kleinen Pipette (Fig. 9), an deren Hals mittelst zweier kurzer Schlauchstückchen ein durchbohrtes Uhrglas festgehalten wird, welches man auf das Becherglas auflegt, dem man das Oel entnehmen will. Das obere Ende der Pipette ist mit einer kleinen Kautschuktute verschlossen. Durch gelindes Zusammendrücken und Wiederauslassen derselben kann man eine kleine Menge der Flüssigkeit in die Pipette steigen lassen und dieselbe nach dem Herausheben durch Zusammendrücken ganz oder theilweise entleeren. Einen ähnlichen Apparat hat Hefelmann¹⁾ beschrieben.

¹⁾ Chemiker-Zeitung 15. 989.

IV.

Methoden zur Ermittlung der physikalischen Eigenschaften der Fette.

Die folgenden physikalischen Eigenschaften der Fette können sehr häufig zu ihrer Unterscheidung und zur Beurtheilung ihrer Reinheit und Verwendbarkeit dienen.

1. Die Consistenz und Viscosität,
2. die Farbe,
3. das Aussehen unter dem Mikroskope,
4. das specifische Gewicht,
5. der Schmelz- und Erstarrungspunkt,
6. das optische Brechungs- und Drehungsvermögen,
7. das elektrische Leitungsvermögen,
8. die kritische Lösungstemperatur in Alkohol¹⁾ (Crismer).

1. Bestimmung des Grades der Consistenz und Viscosität.

Der Härtegrad fester Fette oder solcher, die entweder durch Kälte oder durch die Einwirkung von salpetriger Säure zum Erstarren gebracht wurden, kann unter Umständen Anhaltspunkte zur Beurtheilung dieser Producte bieten.

Serra Carpi²⁾ kühlt fette Oele auf -20° C. ab und bestimmt die Härte nach drei Stunden, indem er ein cylindrisches, unten conisch zulaufendes Eisenstäbchen von 1 cm Länge und 2 mm Durchmesser so stark belastet, dass dasselbe vollständig in die Masse einsinkt. Bei bestem Olivenöl betrug der Druck 1700 g, bei geringeren Sorten stets über 1000 g, bei Baumwollensamenöl nur 25 g. Mischungen zeigten mittlere Werte.

¹⁾ Bull. assoc. 1895. 145.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 23. 566.

Legler¹⁾ bestimmt die Härte der mit salpetriger Säure behandelten Oele in folgender Weise:

Ein Stück Verbrennungsrohr (Fig. 10.) dient zur Aufnahme eines Glasstabes und einer Spiralfeder. An ersterem ist mittelst einer Hülse ein Brettchen befestigt. Ferner ist der Glasstab an einer innerhalb des Rohres gelegenen Stelle zu einer Scheibe verdickt, welche zu seiner Führung dient, und mittelst welcher er auf der Spiralfeder aufsitzt. Die Spannkraft der Feder ist so gewählt, dass 20—50 g Belastung einen deutlichen Ausschlag geben und andererseits die Feder durch das Gewicht des Stabes allein noch nicht zu weit in das Rohr hineingedrückt wird. Der Glasstab endet in eine stumpfe Spitze. Der Punkt, bis zu welchem der unbelastete Glasstab in das Rohr einsinkt, ist mit 0 bezeichnet, und von da nach oben eine Millimetertheilung angebracht. Die Elaïdinmasse wird aus 10 ccm Oel, 10 ccm 25procentiger Salpetersäure und 1 g Kupferdraht bereitet. Man lässt einen Tag stehen und schmilzt zweimal durch Einstellen in warmes Wasser um. Dann bringt man die Spitze des in einem Stative befestigten Apparates mit der Oberfläche der Elaïdinschicht in Berührung, wobei der Nullpunkt der Scala mit dem oberen Rande der Hülse einsteht. Die Prüfung geschieht nun in der Weise, dass man an der Scala abliest, wie viel Millimeter der Stab innerhalb einer gewissen Zeit, z. B. einer Minute eindringt, wenn man ein bestimmtes Gewicht aufsetzt.

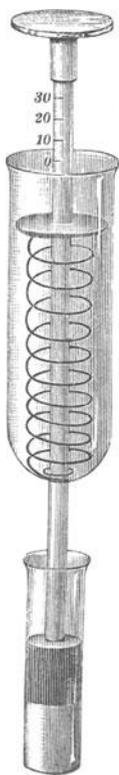


Fig. 10.

Brullé²⁾ prüft Butter auf ähnliche Weise, und Kissling³⁾ hat gleichfalls einen Apparat zur Consistenzprüfung von Maschinenfetten construiert. Dieser dient zur Bestimmung der Zeit, die ein — je nach der Consistenz des zu prüfenden Fettes — aus Messing, Zink oder Glas angefertigter, unten zugespitzter Stab braucht, um bis zu einer gewissen Tiefe in das Fett einzusinken. Nach Sohn⁴⁾ erhält man nur dann vergleichbare Resultate, wenn man dafür Sorge trägt, dass der Stab genau vertical steht und mit möglichst wenig Reibung gleitet, dass die

¹⁾ Chemiker-Zeitung 8. 1657.

²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1893. 717; Apparat nach Muenke D.R.P. 32993.

³⁾ Chem. Ztg. 15. 1891. 298.

⁴⁾ The Analyst 1893. 218.

Temperatur constant ist, die Gefässe denselben Durchmesser haben, der Glasstab genau in der Mitte oder in stets derselben Entfernung vom Rande steht, und dass ferner das Material im Gefässe stets dieselbe Dicke der Schichte hat und endlich längere Zeit vor der Vornahme der Prüfung eingefüllt wurde.

Künkler¹⁾ hat einen Apparat zur Bestimmung der Consistenz der Maschinenfette construiert, bei welchem das auf die Verwendungstemperatur gebrachte Fett durch einen 75 mm langen Kolben aus einem mit engerer Ausflussöffnung versehenen Rohr herausgepresst wird. Man ermittelt die Zeit, welche bei bestimmter Belastung verfliesst, bis der Kolben einen gewissen Weg durchlaufen hat.

Weit wichtiger ist die Bestimmung des Grades der Zähflüssigkeit oder Viscosität der Oele, welcher der inneren Reibung proportional ist (vergl. auch „Schmieröle“). Er wird meist in der Weise ermittelt, dass man gleiche Volumina der zu vergleichenden Flüssigkeiten unter genau denselben Bedingungen durch eine enge Oeffnung ausfliessen lässt und die dazu nothwendige Zeit bestimmt. Zu einem rohen Vergleiche zweier Oele genügt es, dieselben aus einem weiten, unten zu einem Auslaufrohr von etwa 2 mm innerer Lichte ausgezogenen Glasrohr von einer oberen bis zu einer unteren Marke ausfliessen zu lassen. In ähnlicher Weise (mit einem Gefässe von 10 cm Höhe, 2 cm Weite und einer Ausflussröhre von 1·6 mm Durchmesser) hat Schübler²⁾ die Consistenz einer Anzahl von Oelen mit Wasser verglichen.

Die Zahl, welche man erhält, wenn man die Auslaufzeit des Oeles (z. B. 1830'') durch die des Wassers von 20° C. (z. B. 9'') dividirt, heisst die specifische Viscosität oder der Viscositätsgrad des Oeles (Lamansky, Engler).

In der Praxis bezieht man die Viscosität häufig auf Rüböl, indem man dessen Auslaufzeit bei 20° C. gleich 100 setzt. Aus einem Viscosimeter fliessen z. B. 30 ccm Rüböl von 20° C. in 396'', 30 ccm eines Mineralöles bei 50° C. in 130'' aus. Die Viscosität des letzteren bei 50° C. auf Rüböl bezogen ist sodann

$$\frac{130 \times 100}{396} = 32\cdot83.$$

¹⁾ Die Schmiermittel und ihre Untersuchung von A. Künkler, Mannheim 1893. Selbstverlag des Verfassers.

²⁾ Musspratt's Chemie. 3. Aufl. II. Bd. 1474.

Die folgende Uebersicht bildet einen Auszug der Schüb-ler'schen Tabelle:

Namen der Oele	Zum Ausfliessen nöthige Zeit in Secunden bei		Viscositäts- grad bei	
	+ 15° R.	+ 7·5° R.	+ 15° R.	+ 7·5° R.
Ricinusöl	1830	3390	203	377
Olivenöl	195	284	21·6	31·5
Kohlrapsoöl (Colzaöl)	162	222	18·0	22·4
Winterrübenöl	159	204	17·6	22·6
Bucheckernöl	158	237	17·5	26·3
Senföl (vom weissen Senf)	157	216	17·4	24·0
Mandelöl	150	209	16·6	23·3
Sommerrapsoöl	148	205	16·4	22·7
Kohlrübenöl	142	200	15·8	22·2
Senföl (vom schwarzen Senf)	141	175	15·6	19·4
Sommerrübenöl	136	198	15·1	22·0
Mohnöl	123	165	13·6	18·3
Leindotteröl	119	160	13·2	17·7
Sonnenblumenöl	114	148	12·6	16·4
Pflaumenkernöl	93	132	10·3	14·7
Walnussöl	88	106	9·7	11·8
Leinöl	88	104	9·7	11·5
Hanföl	87	107	9·6	11·9
Destillirtes Wasser	9	9	1·0	1·0

Zur genaueren Vergleichung des Viscositätsgrades zweier Flüssigkeiten sind mehrere Apparate construirt worden¹⁾, welche ihren Zweck mehr oder minder vollkommen erfüllen.

In Deutschland ist gegenwärtig fast ausschliesslich der Apparat von C. Engler²⁾ in Gebrauch, welchen C. Desaga in Heidelberg ausführt.

Die bei Anwendung von Apparaten verschiedener Construction oder auch von Apparaten derselben Construction, aber von verschiedenen Dimensionen der einzelnen Theile gefundenen Viscositätsgrade differiren sehr voneinander, auch hat die Temperatur, bei welcher gemessen wird, einen sehr grossen Einfluss.

¹⁾ Z. B. Dollfuss, Dingler's Journal 153. 231. — Vogel, ibid. 168. 267. — Fischer, ibid. 236. 487. — Lamansky, ibid. 248. 29. — Lepenau, Zeitschrift f. analyt. Chemie 24. 465. — Auf einem anderen Princip basirt der Apparat von Traube, Ch. Z. 1887. 94.

²⁾ Chemiker-Zeitung 9. 189 und Zeitschrift für angewandte Chemie 1892. 725.

Engler macht daher genaue Vorschriften für die sämtlichen Dimensionen seines Apparates und die Versuchsbedingungen.

Engler gibt folgende Beschreibung seines Apparates:

Das Gefäss zur Aufnahme des zu prüfenden Oeles besteht in einer flachen, mittelst Deckel *A'* zu verschliessenden Kapsel *A* aus Messingblech, deren Formen und Dimensionen auf beigefügter Skizze (Fig. 11) angegeben sind und welche für genaue Bestimmungen innen vergoldet ist. An den nach unten ausgebauchten Boden schliesst sich das genau 20 mm lange, oben

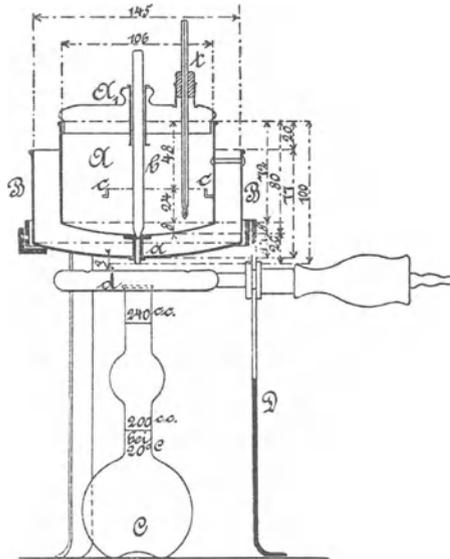


Fig. 11.

2·9 mm, unten 2·8 mm lichtweite Ausflussröhrchen *a* an. Dasselbe kann mittelst des unten schwach conisch zugespitzten Ventilstiftes *b* aus Hartholz verschlossen und geöffnet werden und muss für zuverlässige Bestimmungen aus Platin gefertigt sein, da Messingspitzen mit der Zeit durch die auslaufenden Oele angegriffen werden, namentlich wenn diese sauer sind. Drei Niveaumarken *c* sind in gleicher Höhe über dem Boden des Behälters angebracht und dienen gleichzeitig zum Abmessen der Oelprobe und zur Beurtheilung richtiger horizontaler Aufstellung der Kapsel. Bis zu den Niveaumarken muss der Apparat 240 ccm fassen,

was bei schwach ausgebauchter Form des Bodens unter Festhaltung der gegebenen Dimensionen der Fall ist. Das Thermometer t dient zum Ablesen der Temperatur des Versuchsöles. Die Kapsel A ist von einem oben offenen Mantel $B B$ aus Messingblech umgeben, welcher zur Aufnahme eines Mineralöles behufs Erhitzung des Inhaltes von A bis auf Temperaturen von 150° dient. Damit die Oele sich während des Auslaufs nicht zu sehr abkühlen, muss dieser Mantel das ganze Auslaufsrohr a umhüllen; ein zweites Thermometer taucht in die im Mantel befindliche Flüssigkeit. Ein Dreifuss D dient als Träger des Ganzen. An demselben ist der Gasring d befestigt, mittelst dessen durch mehrere Gasflämmchen das Oel auf die richtige Temperatur gebracht und darauf erhalten wird. Endlich ist unmittelbar unter dem Auslaufrohrchen ein Messkolben C aufgestellt; derselbe zeigt an seinem Halse zwei Marken, die eine bei 200 ccm, die andere bei 240 ccm, und damit der Hals und somit der Auslaufstrahl nicht zu lang werde, was die Genauigkeit des Versuches beeinträchtigen würde, ist eine Ausbauchung angeblasen. Die Versuche werden, wenn es sich nicht speciell um den Vergleich der Oele bei höheren Temperaturen handelt, immer bei genau 20° C. ausgeführt.

Aichung des Apparates. Man bestimmt die Zeit in Secunden, welche 200 ccm Wasser von 20° C. brauchen, um aus der bis zu den Niveauspitzen gefüllten Kapsel auszuziessen. Zu diesem Behufe wird die Kapsel nacheinander mit etwas Aether oder Petroleumäther, dann mit Weingeist, zuletzt mit Wasser ausgespült, dabei die Ausflussröhre mittelst einer Federfahne und eines kleinen Papierpfropfens gereinigt, und der Ventilstift eingesetzt. Man misst alsdann in dem Messkolben genau 240 ccm Wasser ab, giesst es in die Kapsel, welche dadurch genau bis zu den Niveaumarken angefüllt sein muss, und bringt die Temperatur des Wassers auf 20° C. Dies geschieht dadurch, dass man das in dem äusseren Behälter $B B$ befindliche Wasser oder schwere Mineralöl so lange auf der gleichen Temperatur erhält, bis das innere Thermometer genau 20° C. zeigt und das äussere nur unmerklich davon differirt. Den Messkolben trocknet man unterdessen aus, stellt ihn dann unter die Ausflussöffnung, zieht den Ventilstift aus und beobachtet auf einer Secundenuhr, besser mittelst eines Chronoskopes, die Zeit in Secunden, welche verläuft, bis sich der Messkolben zur Marke 200 ccm angefüllt hat. Vor dem Ablauflassen der Flüssigkeit hat man darauf zu achten, dass letztere sich völlig in Ruhe befinde, insbesondere darf sie von vorhergehendem Rühren nicht mehr in rotirender Bewegung sein. Ist der Apparat richtig gebaut, so beträgt die Auslaufzeit zwischen

50 und 55 Secunden, bei den neueren Apparaten soll diese Zeit nur zwischen 51 und 53 Secunden schwanken. Die genaue Zahl ist jedoch als Mittel von mindestens drei Bestimmungen, die nicht mehr als 0·5 Secunden von einander abweichen, zu ermitteln und diese ist dann = 1 zu setzen. Ganz genaue Bestimmungen müssen in einem Raume, dessen Temperatur nahezu 20° C. ist, ausgeführt werden.

Prüfung der Oele. Dabei ist auf's Sorgfältigste darauf zu achten, dass alle Feuchtigkeit aus der inneren Kapsel entfernt ist, was durch Austrocknen und aufeinanderfolgendes Ausspülen mit Alkohol, Aether und Petroleum geschieht. Man spült dann den Apparat noch mit dem zu prüfenden Oele aus, füllt ihn bis zu den Niveaumarken damit an (nur dünne Oele lassen sich wie Wasser vermittelt des Messkolbens einmessen) und bringt die Temperatur durch Erhitzen des Mineralölbades auf die gewünschte Höhe, auf welcher man vor dem Auslaufenlassen zwei bis drei Minuten lang erhält. Die Bestimmung der Auslaufzeit geschieht dann genau wie bei der Aichung des Apparates. Oele, welche suspendirte Teile oder Wasser enthalten, müssen vor ihrer Prüfung durch ein trockenes Filter filtrirt werden.

Der Viscositätsgrad wird vornehmlich ermittelt, um ein Urtheil über die Verwendbarkeit eines Oeles als Schmieröl zu gewinnen. Engler hat als untere Grenze für die Brauchbarkeit eines Oeles zu diesem Zwecke den Viscositätsgrad 2·6 bei 20° C. und Wasser = 1 angegeben.

In England wird Redwood's Viscosimeter benutzt.¹⁾ Dasselbe besteht aus dem versilberten Kupfercylinder *C* (Fig. 12) von ca. $1\frac{7}{8}$ engl. Zoll Durchmesser und $3\frac{1}{2}$ Zoll Tiefe. In dem Boden ist ein Auslauf aus Achat eingesetzt, in dessen becherförmige Vertiefung ein versilberter, von einem Draht *E* gehaltener Messingknopf passt. Die Spitze des rechtwinkelig gebogenen Drahtes *F* dient als Marke beim Einfüllen. Das in das Oel eingetauchte Thermometer wird von einer Klammer gehalten, welche auch den Draht *E* trägt. Das Gefäß *C* ist von dem Kupfermantel *J* umgeben. An demselben ist seitlich das unten geschlossene Rohr *K* angesetzt, mittelst dessen die zwischen Mantel und Oelgefäß befindliche Flüssigkeit auf die gewünschte Temperatur gebracht werden kann. Die gleichmässige Vertheilung der Wärme wird durch einen Rührer bewirkt, den man mittelst der Handhabe *H* in Bewegung setzt. Die Temperatur der Flüssigkeit wird mittelst des Thermometers *T'* controlirt.

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1886. 126.

Zum Gebrauche füllt man den Kupfermantel mit Wasser, wenn man die Viscosität bei einer unter 95° C. liegenden Temperatur messen will, sonst mit Mineralöl. Man erwärmt sowohl diese Flüssigkeit als auch das zu prüfende, vorher gereinigte und getrocknete Oel auf die gewünschte Temperatur und giesst das

Oel in *C* genau bis zur Marke ein. Man stellt dann ein enghalsiges 50 ccm-Kölbchen in ein Gefäß, welches mit einer auf die Versuchstemperatur erwärmten Flüssigkeit gefüllt ist, und bringt seine Mündung unter den Auslauf des Viscosimeters. Hierauf hebt man den Knopf und zählt die Sekunden, welche zur Füllung des 50 ccm-Kölbchens nothwendig sind.

Bei der Viscositätsbestimmung von Schmierölen herrscht im Allgemeinen das Princip, dass die Oele nahe bei jener Temperatur geprüft werden, auf welche sie sich bei ihrer Verwendung erwärmen. Maschinen-Schmieröle werden häufig bei 50° C., Cylinderöle bei 150° C. geprüft.

Für die Bestimmung des Viscositätsgrades bei höheren Temperaturen hat sich Engler's Apparat als nicht sonderlich geeignet erwiesen, deshalb wurde er für diesen Zweck

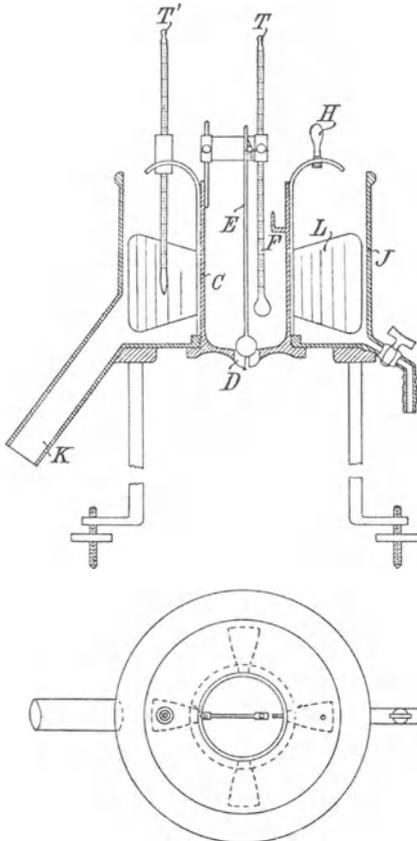


Fig. 12.

von Engler im Vereine mit Künkler¹⁾ durch ein „Viscosimeter zur Prüfung von Oelen bei constanter Temperatur“ ersetzt.

Der Apparat (Fig. 13), aus starkem Messingblech doppelwandig gearbeitet, ist achtseitig, 35 cm hoch und 20 cm breit. Er steht mit seinen vier Füßen *a* auf dem Ringe eines Dreifusses derart, dass die schrägen Seiten der Füße auf der inneren Kante des Ringes aufsitzen, wodurch beim Verschieben des

¹⁾ Dingler's polytechn. Journ. 276. 42.

Kastens auf den Füßen, die in ihrer Richtung mit den Niveau-
marken des eingesetzten Viscosimeters correspondiren, ein leichtes
Einstellen der Flüssigkeit ins Niveau ermöglicht ist. Auf dem
Boden ist, um die durch einen Bunsenbrenner zugeführte Wärme
möglichst nach innen zu leiten, der kupferne Heizboden *b* mit
einer starken Wölbung in der Mitte für die Bunsenflamme auf-
geschraubt und durch eine dazwischengelegte Asbestplatte mög-
lichst isolirt. Ueber der Wölbung des Bodens steht das Fuss-
gestell *c* und auf diesem zwischen seitlichen Stützen *d* das Mess-
gefäß *e*, welches durch die doppelte Asbestscheibe *f* vor direkter

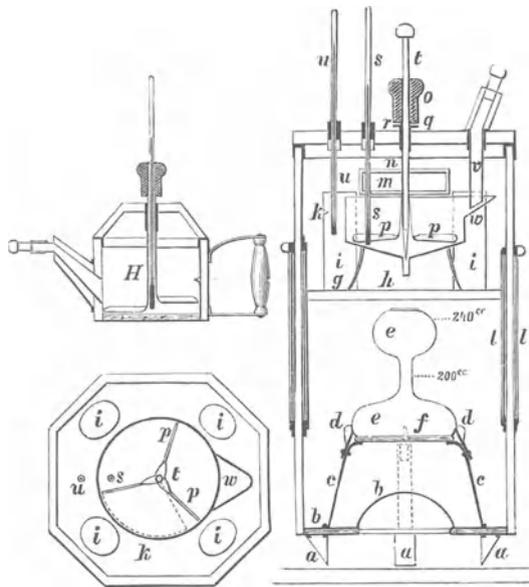


Fig. 13.

Wärmestrahlung des Heizbodens geschützt ist. Ueber dem Mess-
gefäße liegt auf einem schmalen Kranze der den Apparat in zwei
Theile trennende Zwischenboden *g* mit der Oeffnung *h* für den
ausfließenden Flüssigkeitsstrahl und den vier ovalen Steigröhren *i*,
welche bis an den oberen Rand des mit vier Füßen auf dem
Zwischenboden *g* stehenden Viscosimeters *k* reichen. Zwei lange,
am unteren Theil einander gegenüber liegende Fenster mit dop-
pelten Scheiben *l* lassen das Ausfließen der Flüssigkeit beobach-
ten, während zwei kleinere, an anderen Seiten des Apparates
liegende Fenster *m* am oberen Theile einen Einblick in das Vis-
cosimeter zur Beobachtung der Niveauemarken gestatten. In der

Mitte des Deckels, in welchen zur Erhellung des oberen Theils des Apparates ebenfalls Scheiben eingesetzt sind, befindet sich ein Rührwerk, das heraufgezogen und herabgelassen werden kann. Dasselbe besteht aus der Röhre n , dem an ihrem oberen Theile befestigten Knopfe o zum Umdrehen und den drei Rührarmen p . Heruntergelassen liegt das Rührwerk mit dem Knopfe o auf einer an dem Deckel befestigten Scheibe q auf, aus welcher ein Drittel ausgeschnitten ist. In diesen Ausschnitt hängt eine an dem Knopfe befestigte Nase herab, die beim Drehen des Knopfes an die Seiten des Ausschnitts anschlägt, so dass das Rührwerk nur etwa $\frac{1}{3}$ Drehung machen und das Thermometer s nicht treffen kann. Eine zweite an der Röhre n sitzende und beim Heraufziehen und Herunterlassen des Rührwerks durch einen Schlitz des Deckels gehende Nase verhindert, auf die an dem Deckel befestigte Scheibe q aufgelegt, das Herabfallen des in die Höhe gezogenen Rührwerkes. Durch das Rührwerk hindurch geht der ebenfalls mit einem Holzknopf versehene, die Ausflussöffnung verschliessende Stift t , so dass sich das Rührwerk um ihn dreht. Ein zweites Thermometer u hängt mit seinem Quecksilbergefässe zur Seite des Viscosimeters. Ferner ist in dem Deckel der doppelwandige Trichter v eingesetzt, der mit seinem unteren Ende bis in den breiten Ausguss w des Viscosimeters reicht. Mittelst eines an der Seite des Apparates angebrachten Lothes stellt man diesen senkrecht und die Flüssigkeit ins Niveau.

Zum Erwärmen des in das Viscosimeter einzugiessenden Oeles dient die doppelwandige Kanne mit in den Boden eingelegter Asbestscheibe und Rührwerk, durch welches das sich mitdrehende Thermometer in die Flüssigkeit reicht.

Gebrauchsanweisung: Man setzt das Fussgestell mit den Asbestscheiben auf den Boden des Apparates, auf dieses das Messgefäss, legt dann den Zwischenboden mit dem darauf stehenden Viscosimeter ein und setzt den Deckel fest auf, wobei zu beachten ist, dass Zwischenboden, Viscosimeter und Deckel mit ihren Strichmarken nach der an ihrer oberen Kante ebenfalls markirten Seite des Apparates gelegt werden. Das die Temperatur der Luft anzeigende Thermometer lässt man so weit in den Apparat hinabreichen, dass sein Quecksilbergefäss zur Seite des Viscosimeters steht, während das in die Flüssigkeit tauchende Thermometer bis nahe auf den Boden des Viscosimeters reichen soll. Der Trichter mit aufgesetztem Deckel wird eingesetzt, das Rührwerk heruntergelassen und die Ausflussöffnung mit dem durch das Rührwerk hindurchgeführten Stift verschlossen. Nun wird der Apparat mittelst des Lothes senkrecht auf einen Dreifuss gestellt und zu-

nächst mit stärkerer Flamme auf etwa $\frac{4}{5}$ der gewünschten Temperaturgrade erwärmt, dann mit immer schwächerer Flamme, bis die betreffende Temperatur allmählich erreicht ist und constant bleibt. Dabei ist lediglich das ausserhalb des Viscosimeters befindliche Thermometer maßgebend. Inzwischen hat man das fast bis zu den Niveaumarken in die Kanne eingefüllte Oel unter Drehen des Knopfes in der Richtung des darauf markirten Pfeiles mit mässiger Flamme bis auf die gewünschte Temperatur erwärmt und dann so viel Oel zu- oder abgegossen, dass dasselbe gerade bis zu den Niveaumarken reicht. Ist die Temperatur im Kasten constant geworden, so erwärmt man wiederum das durch die Manipulation mit der Kanne kälter gewordene Oel auf die betreffende Temperatur, giesst es rasch durch den Trichter, lässt gut auslaufen und verschliesst den Trichter wieder. Nun überzeugt man sich, ob das Oel im Niveau und bis zu den Marken steht, dreht das Rührwerk um, wobei man, wie auch beim nachherigen Aufziehen des Rührwerks, den Verschlussstift festhält, und sieht, ob die Temperatur des Oeles die richtige ist. Alsdann zieht man das Rührwerk in die Höhe, zieht den Verschlussstift heraus, verschliesst den Knopf des Rührwerks durch einen Stift oder Kork und beobachtet, in welcher Zeit, vom Herausziehen des Stiftes an gerechnet, das Messgefäss bis zur Marke 200 ccm gefüllt wird. Das Oel giesst man zweckmässig mit einer um $\frac{1}{4}^{\circ}$ bis $\frac{1}{2}^{\circ}$ höheren Temperatur in das Viscosimeter. Hat das bereits eingegossene Oel eine zu hohe oder zu niedere Temperatur, so kann dieselbe durch Steigern oder Sinkenlassen der Lufttemperatur im Apparate regulirt werden.

Nach einem ähnlichen Princip ist das Viscosimeter von Martens¹⁾ construirt.

Zur Bestimmung der Viscosität bei gewöhnlicher und bei höheren Temperaturen ist auch das Reischauer'sche Viscosimeter in der von Edmund Schmid²⁾ (Fig. 14) empfohlenen Abänderung vorzüglich geeignet. Dieses Viscosimeter besteht aus einem Gefässe *A* von 40—50 ccm Inhalt, an welches die Ausflussröhre *E* angeschmolzen ist. In dieses Gefäss ragt ferner die mit einem Glasstöpsel verschliessbare Röhre *B* hinein. Die Entfernung von *F* bis *G* beträgt 10 cm. Der Apparat hat den Vortheil, dass das Oel stets unter demselben Druck ausfliesst. Man entfernt den Stöpsel, taucht das Ende *D* in das Oel ein, saugt das Oel auf,

¹⁾ Mittheilungen aus den Königl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin. Ergänzungsheft V, S. 6.

²⁾ Chemiker-Zeitung 9. 1514.

verschliesst *D*, kehrt den Apparat um und setzt ihn in eine umgekehrte tubulirte Glasglocke mittelst Kautschukstopfens so ein, dass das Ende von *E* unten herausragt. Das Gefäß wird mit

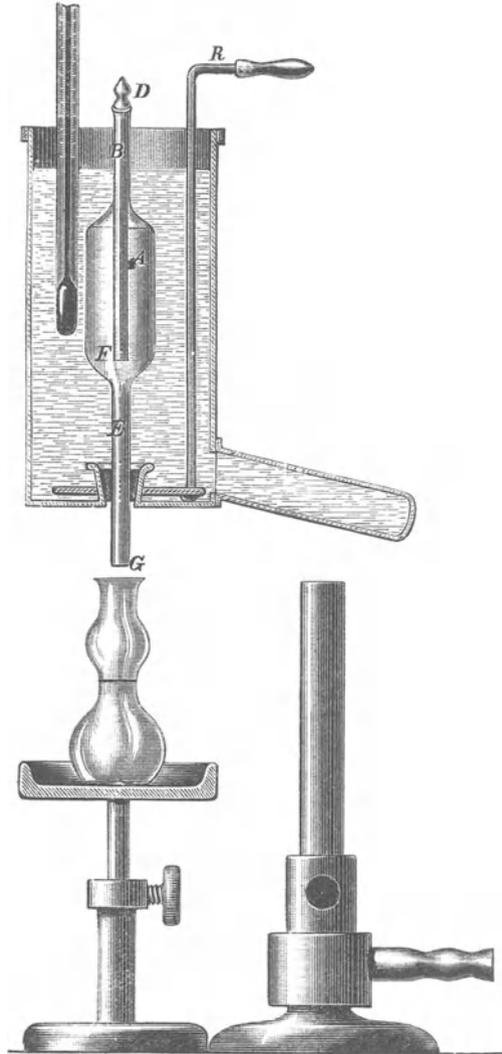


Fig. 14.

Wasser gefüllt, welches auf 20° C. erhalten wird. Dann wird der Glasstöpsel gelüftet, und nachdem in *F* die erste Luftblase aufgestiegen ist, ein 25 ccm haltendes Kölbchen untergeschoben und die Zeit bis zur Füllung desselben beobachtet. Diese Zeit wird

für Rüböl gleich 100 gesetzt. Statt der Glasglocke ist in der Figur ein Kupfergefäß gezeichnet, welches bei Bestimmung der Viscosität bei über 100° C. liegenden Temperaturen zur Verwendung kommt. Dasselbe wird mit hochsiedendem Mineralöl gefüllt und in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise geheizt. *R* ist ein Rührer, dessen untere Scheibe die Form eines nicht ganz geschlossenen Ringes hat.

Lunge¹⁾ benutzt zur Bestimmung der Viscosität bei Oelen von grosser Zähflüssigkeit, bei denen das Engler'sche Viscosimeter bei gewöhnlicher Temperatur schon versagt, einen Oelprüfer (Fig. 15).

Als Mass für die Zähflüssigkeit wird bei demselben die Zeit des Einsinkens des Apparates bis zu einem bestimmten, oberhalb des specifischen Gewichtes der Flüssigkeit liegenden Punkte genommen. Zu nahe an das wirkliche specifische Gewicht darf hierbei nicht gegangen werden, weil sonst das Einsinken zuletzt viel zu langsam erfolgt, und der Augenblick, wo es beendigt ist, nicht genau bestimmt werden kann.

Das zu prüfende Oel wird in einen Aräometercylinder gebracht, und dieser in ein grosses Gefäss gestellt, das etwa 10 Liter Wasser enthält, und dessen Temperatur deshalb ohne Schwierigkeit während der Versuchsdauer constant erhalten werden kann. Der Inhalt des Cylinders wird mit einem unten ringförmig gebogenen Drahte gut durchgemischt, bis er die Temperatur des Wassermantels erreicht hat. (Es sei bemerkt, dass bei diesen Bestimmungen ebenso wie bei den anderen Viscositätsbestimmungen sehr genaue Thermometer benutzt werden müssen, da $\frac{1}{4}^{\circ}$ Temperaturunterschied schon bedeutende Differenzen ergibt.) Als Endpunkt des Einsinkens wurde von Lunge die Marke 0·975 angenommen. Zur Prüfung selbst hält man das Instrument so, dass sein Boden die Oberfläche der Flüssigkeit eben berührt, und beobachtet mit der Secundenuhr die Zeit, welche verfliesst, bis das Instrument an der Marke, also nach Lunge bei 0·975, angekommen ist. Sollte sich beim Einsinken das Instrument schief stellen, so kann man es, ohne die Genauigkeit zu vermindern, durch einen leichten Seitendruck gerade richten. Man vernachlässigt bei der Benutzung des „Oelprüfers“ die erste Beobachtung und benutzt nur das Mittel aus den folgenden, weil bei der ersten Beobach-

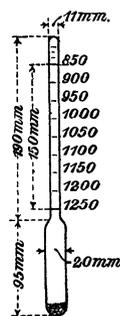


Fig. 15

¹⁾ Zeitschr. f. ang. Ch. 1895. 189.

tung das trockene Instrument zur Verwendung kam. Vor jeder Beobachtung lässt man das Instrument etwas abtropfen.

Als Normalflüssigkeit zur Aichung des Oelprüfers empfiehlt Lunge gereinigtes Ricinusöl.

Das in neuerer Zeit von N. Wender¹⁾ construirte „Fluidometer“ (Fig. 16) besteht aus einem communicirenden Gefäße, dessen beide Schenkel *a* und *b* durch eine Capillare verbunden sind. Der weitere Schenkel *a*, welcher zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeit dient, fasst 10 ccm, das offene Ende desselben ist mit einem aufgeschliffenen Verschlussstücke versehen, welches mit Baumwolle gefüllt ist, und an welchem ein 20 cm langes, in halbe Grade getheiltes Thermometer *t* befestigt ist, dessen Quecksilbergefäß vollständig in die Versuchsflüssigkeit eintaucht. Mit diesem weiteren Schenkel ist durch die U-förmige 20 cm lange Capillare *k* der engere Schenkel *b* verbunden, welcher eine lichte Weite von ca. 5 mm besitzt, und 2 ccm fasst, welche in 4 Theile getheilt sind. Das Ende dieses Rohres steht mittelst Gummischlauch *g* mit einem Chlorcalciumrohre *c* in Verbindung, an welchem ein Dreiweghahn *d* und ein Gummigebläse befestigt sind.



Fig. 16.

Zur Erzielung einer einheitlichen Temperatur wird der Glasapparat mit Hilfe einer

leichten Blecharmatur in einen grossen als Wasserbad dienenden Glascylinder eingehängt, in welchen gleichfalls ein Thermometer *t* eintaucht. Während des Versuches müssen beide Thermometer dieselbe Temperatur zeigen. Die Untersuchung wird in der Weise ausgeführt, dass man die erst filtrirte Flüssigkeit in den weiten Schenkel bis zur Marke 10 einfüllt, wobei man, um ein Uebersteigen der Flüssigkeit in das enge Rohr zu vermeiden, das Ende des letzteren mit dem Zeigefinger der linken Hand verschliesst. Nachdem die Flüssigkeit eingefüllt wurde, setzt man den Aufsatz mit dem Thermometer auf, hängt den Apparat in das Wasserbad und verbindet den engen Schenkel

¹⁾ Chem.-Ztg. 1895. XIX. 856.

mit dem Gummischlauch g . Wenn beide Thermometer gleiche Temperatur anzeigen, stellt man den Dreiweghahn so ein, dass die Communication mit der Aussenluft hergestellt ist. Die Flüssigkeit zeigt nun das Bestreben, sich in beiden Schenkeln gleich hoch zu stellen, und fließt mehr oder weniger schnell durch die Capillare in den engeren Schenkel hinüber.

Hierbei findet zwischen je zwei unmittelbar benachbarten Flüssigkeitsschichten eine innere Reibung statt, die abhängig ist von der Beschaffenheit der Flüssigkeit, von der Temperatur und dem Druck, der auf dieselbe ausgeübt wird. Hat die Flüssigkeit im engeren Schenkel den ersten Theilstrich erreicht, so beobachtet man den Stand des Secundenzeigers einer Uhr, und notirt die Anzahl der Secunden, welche verstrichen sind, bis der untere Meniscus der Flüssigkeit mit irgend einem beliebigen Theilstriche zusammenfällt. Je zäher die Flüssigkeit ist, desto mehr Secunden werden zum Durchströmen derselben Strecke erforderlich sein. Um den Versuch zu wiederholen, braucht man nur den Hahn a um 90^0 zu drehen, mit Hilfe des Gebläses trockene Luft in das engere Rohr einzupressen und so die Flüssigkeit bis zum ersten Theilstrich herunterzudrücken, um sie dann wieder wie vorhin steigen zu lassen. Das Ergebnis des ersten Versuches wird zweckmässig wie bei dem Lunge'schen Verfahren nicht zu berücksichtigen sein. Die Reinigung des Apparates erfolgt in der Weise, dass man durch Einpressen von Luft die Flüssigkeit in das weitere Rohr drängt und dasselbe entleert, alsdann mit Alkohol, Aether etc. nachwäscht und hierauf durch Einblasen von trockener Luft trocknet. Wender hat es versucht, bei festen Fetten, Wachsarten etc. Lösungen in Chloroform, Benzol etc. herzustellen und die Viscosität dieser Lösungen zu bestimmen, um höhere Temperaturen zu umgehen.

Durch das deutsche Reichspatent 81265¹⁾ ist weiter ein Consistenzmesser für Oele von Weiss geschützt (Fig. 17).

In ein Gefäss $A A_1$ wird eine runde Scheibe $a a_1$ eingesenkt, welche um die Achse bc drehbar ist. Um den oberen rollenförmigen Theil ee_1 der Achse wird ein Faden geschlungen, von dem das eine Ende über die Rolle B , das andere über die Rolle B_1 läuft. An den Fadenenden sind die Gewichte D und D_1 angebracht. Ist nun $D = D_1 = P$, so befindet sich das System in Ruhe. Legt man aber auf die eine Seite z. B. zu D_1 ein Uebergewicht p auf, so senkt sich D_1 , während D sich hebt, der Faden wickelt sich dabei an

¹⁾ Zeitschr. f. ang. Ch. 1896. 168.

der Achse bei $e e_1$ ab, und ertheilt der Scheibe $a a_1$ eine Drehung. Bezeichnet man nun die Grösse des Widerstandes (Viscosität) mit w , so hängt dieselbe von der Umdrehungsgeschwindigkeit u der Scheibe ab. Ist $u = 0$, so ist auch $w = 0$. Die zu bewegende Masse ist

$$\frac{2P + p + w}{-g}$$

und die bewegende Kraft ist $(p - w)$.

Nachdem nun allgemein Kraft = Masse \times Beschleunigung ist, so ergibt sich, wenn v die der Zeit t entsprechende Geschwindigkeit

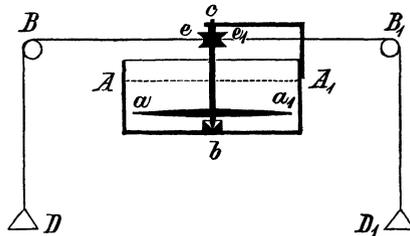


Fig. 17.

keit des sich senkenden Gewichtes D_1 bedeutet, die Beschleunigung zu $\frac{dv}{dt}$. Es ist sohin, wenn g die Beschleunigung der Schwere

bezeichnet,

$$p - w = \frac{2P + p + w}{g} \cdot \frac{dv}{dt} \quad \text{woraus sich}$$

$$w = \frac{p - \frac{2P + p}{g} \cdot \frac{dv}{dt}}{1 + \frac{1}{g} \frac{dv}{dt}}$$

berechnet. Der Apparat wird von Sommer & Runge in Berlin geliefert.

Das Verfahren von Jones¹⁾ zur Bestimmung der Viscosität von Flüssigkeiten beruht darauf, dass die Geschwindigkeit gemessen wird, mit welcher kleine Kugeln einer fremden Substanz unter dem Einflusse der Schwerkraft sich durch die betreffende Flüssigkeit hindurch bewegen.

Zur Viscositätsbestimmung hat ferner Killing²⁾ einen Apparat (Fig. 18), welcher in erster Linie zur Prüfung von Butter und Margarin Verwendung finden soll, construiert. Die untere Oeffnung eines

¹⁾ Chem.-Ztg. 1894. XVIII. 292.

²⁾ Ztschr. f. ang. Ch. 1894. 643. (Der Apparat wird von Ströhling & Comp. in Düsseldorf angefertigt.)

weiten Glascylinder *C* ist durch einen Gummistopfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein Röhrchen *R* geht. Dieses stützt ein einer Pipette ähnliches Gefäß *G*, das unten zu einer etwa 1 mm weiten Oeffnung sich verengt, oben einen Hahn *H* und im Bauche ein eingeschliffenes Thermometer *T* trägt. Kurz unter und über dem Bauche, sowie in etwa 10 cm Entfernung von letzterem sind Marken angebracht. Das Gefäß *G* und das Röhrchen *R* sind aufeinander geschliffen. Oben ist der Cylinder lose durch 2 Korkhälften *K* verschlossen, von denen die eine das Thermometer *T'* hält. Das Ganze wird durch eine Klammer und ein Gestell *S* festgehalten. *B* ist ein Becherglas. Beim Gebrauche des Apparates werden die lose aufgelegten Korkhälften mit dem Thermometer *T'* entfernt, hierauf wird das Gefäß *G* herausgezogen und aus diesem das Thermometer *T*. Das zu untersuchende Fett (z. B. Butter) wird bei 50—60° C. im Trockenschrank geschmolzen, und vom Nichtfett durch Filtration befreit. Zur Untersuchung werden etwa 60 ccm des klaren Fettes benöthigt. In einem grösseren Topf werden weiter etwa 1·5 Liter Wasser auf 43° C. erhitzt, wobei man sich zum Rühren des Thermometers *T'* bedient. Das Butterfett wird alsdann unter fortwährendem Rühren auf 40·5° C. abgekühlt, *T* in das Gefäß *G* eingesetzt, und das Fett durch Aufsaugen bis zur obersten Marke eingefüllt, der eingefettete Hahn geschlossen und *G* auf *R* gesetzt, nachdem das Becherglas mit dem

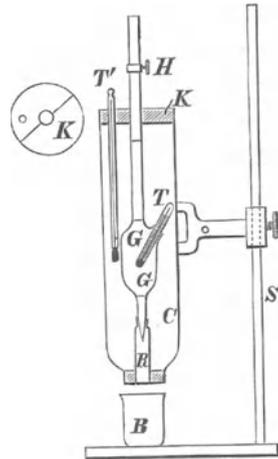


Fig. 18.

Rest des Fettes unter den Apparat gestellt worden war. Das mittlerweile auf 42—42·5° C. abgekühlte Wasser wird nun möglichst schnell in den Cylinder *C* gegossen, welcher damit bis zu den hierauf einzusetzenden Korkhälften, von denen die eine auch während des Rührens des Wassers mit dem Thermometer verbunden bleibt, gefüllt. Nach kurzer Zeit zeigen beide Thermometer eine Temperatur von 40° C. Das Fett lässt man jetzt durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes bis zur Marke über dem Bauche des Gefäßes ab, worauf mit einer Hand der Hahn des Gefäßes völlig geöffnet, und mit der anderen eine Secundenuhr in Bewegung gesetzt wird. Wenn das Fett bis zur unteren Marke abgelaufen ist, wird die verflossene Zeit abgelesen. Die Differenzen bei mehreren, hintereinander mit demselben Fette ausgeführten Bestimmungen sollen nicht mehr als $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Secunde von einander differiren.

Die Reinigung des Apparates erfolgt mit Aether.

Es wird ein für alle Male die Auslaufszeit für destillirtes Wasser von 20° C. festgestellt, diese gleich 100 gesetzt, und darauf die Auslaufszeit des fraglichen Fettes bezogen.

Einen Apparat zur Bestimmung der Viscosität bei 0° C., mit welchem auch die Kältebeständigkeit der Schmieröle geprüft werden soll, hat noch Künkler¹⁾ construirt.

2. Spectroskopische Untersuchung.

Das unbewaffnete Auge findet keine charakteristischen Unterschiede in der meist weisslichen oder gelblichen Farbe der Fette und Oele. Analysirt man diese Färbungen mit Hilfe des Spectroskopes etwas genauer, so erhält man oft recht charakteristische Spectren, die freilich nicht der Fettsubstanz, sondern den sie begleitenden, aus den Pflanzen stammenden, geringen Mengen von Farbstoffen zuzuschreiben sind und zuweilen zur Unterscheidung einzelner Oele dienen können.

3. Mikroskopische Untersuchung.

Die mikroskopische Prüfung ist wiederholt zur Unterscheidung von festen Fetten und zur Erkennung von Verfälschungen vorgeschlagen worden. Man löst das Fett in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Petroleumäther auf und lässt einen Tropfen der Lösung auf dem Objectglas verdunsten. Nach Long²⁾ gibt Chloroform die besten Resultate. Butterfett, Rindertalg, Hammeltalg, Schweinefett geben charakteristische Krystallisationen. Doch hat diese Untersuchungsmethode, obwohl sie von Taylor, Brown, Hehner und Angell, Mylius, Skalweit, Wiley u. A. warm empfohlen wurde, bisher wenig Eingang gefunden. Besonders charakteristisch soll das Aussehen der Fettkrystalle im Polarisations-Mikroskope sein.

4. Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Flüssige Fette. Das specifische Gewicht der Oele wird genau so wie dasjenige anderer Flüssigkeiten mit dem Piknometer, Aräometer oder der hydrostatischen Wage bestimmt, doch ist die letztgenannte Methode nur für dünnflüssige Fette geeignet.

Stohmann verwendet ein 100 ccm-Kölbchen, welches er genau bis zur Marke mit dem auf die Normaltemperatur gebrachten

¹⁾ Dingl. Journal 279. 137.

²⁾ Bul. of the Chicago Ass. of Sciences 1885. I. No. VII.

Oele füllt. Wägt man bis auf Decigramme genau, so erhält man das specifische Gewicht bis zur vierten Decimale.

Poupe¹⁾ verwendet zu dieser Bestimmung ein eigenes Oelpiknometer (Fig. 19). Es besteht aus einem Cylinder, dessen unteres Ende sich zu einem mit einem guten Glashahn versehenen Rohre verjüngt, und an dessen oberes Ende ein Capillarrohr mit Marke und Glashahn angeschmolzen ist. Das Oel wird im Becherglase auf die Bestimmungstemperatur gebracht und mittelst eines an *a* angesetzten Kautschukschlauchs durch *b* in den Apparat gesaugt. Man entfernt das Oel durch Herausblasen und wieder-



Fig. 19.

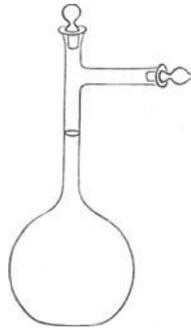


Fig. 20.

holt diese Operation so oft, bis das Piknometer die betreffende Temperatur angenommen hat, endlich füllt man aufmerksam bis zur Marke *m* und schliesst den Hahn *a*. Das untere Ende des Apparats wird aus dem Oel herausgenommen, der Hahn *b* geschlossen und *a* geöffnet. Zur Entfernung des im Rohr bis *b* stehenden Oeles taucht man in Aether, worauf dieser an die Stelle des Oeles tritt, was man an der Farbenveränderung erkennt. Man entfernt den Aether, lässt den anhaftenden Rest verdunsten und wägt. Beim Justiren mit Wasser verfährt man ebenso, nur taucht man zuerst in Alkohol, dann in Aether. Der Inhalt beträgt ca.

¹⁾ Chemiker-Zeitung 1890. 14. Rep. 105.

5 ccm, das Gewicht 15—20 g. Für die unverseifbaren Antheile von Oelen dient ein Piknometer von 1 ccm Inhalt.

Brühl¹⁾ bestimmt das spec. Gewicht zähflüssiger Substanzen mittelst eines Flaschenpiknometers von etwa 2 cm Halsweite, welches einen seitlichen Ansatz trägt. (Fig. 20.) Beide Oeffnungen sind durch eingeschlifene Stöpsel verschliessbar. Man füllt die Substanz mittelst einer rasch wirkenden Saugpumpe in eine Glaspipette mit weitem Ablaufrohr, schiebt ein 2 cm langes Kautschukrohr über den verticalen Hals des Piknometers, steckt das Abflussrohr der Pipette hindurch und senkt dessen unteres Ende bis in den Bauch des Kölbchens hinein. Das seitliche Ansatzrohr wird nun mit der Pumpe verbunden, das Oel eingesaugt, der Ueberschuss mittelst eines Stäbchens aus aufgerolltem Cigarettenpapier entfernt, und die beiden Röhren mittelst aufgerollter Leinwandstreifen gereinigt. Die Entleerung erfolgt durch Einsenken der Pipette bis zum Boden und Ausaugen.

Allen²⁾ hat die Correcturen bestimmt, welche man anbringen muss, wenn man das specifische Gewicht nicht bei der Normaltemperatur ermittelt. Er fand, dass alle untersuchten nicht trocknenden Oele mit Ausnahme des Walfischthranes bei gleicher Temperaturerhöhung merklich gleiche Ausdehnung haben, und dass man diese Correctur mit 0.00064 für 1° C. annehmen kann.

Ein Oel zeige z. B. bei 22° C. das spec. Gewicht 0.9207 , wie gross ist das spec. Gewicht bei 15.5° C.? Die Temperaturdifferenz ist $22 - 15.5 = 6.5$, somit hat man die Correctur $6.5 \times 0.00064 = 0.00416$ zu 0.9207 zu addiren und erhält 0.92486 spec. Gewicht bei 15.5° C.

Der Ausdehnungscoëfficient eines Oeles wird gefunden, indem man die Correctur für die Temperatur durch das spec. Gewicht dividirt. Er ist z. B. bei Olivenöl $0.00064 : 0.916 = 0.000715$. Man kann diese Zahl noch durch Berücksichtigung des Ausdehnungscoëfficienten des Glases corrigiren.

Die bei der Oeluntersuchung benutzten Scalenaräometer geben entweder direct das specifische Gewicht an, oder sie haben eine Theilung nach Graden, welche mit Hülfe der untenstehenden Tabelle, in welcher n die abgelesenen Grade, S das specifische Gewicht bezeichnet, leicht auf specifische Gewichte umgerechnet werden können.

Werden die Ablesungen nicht bei der Normaltemperatur ausgeführt, so muss eine Correctur vorgenommen werden, was mit Hülfe des im Innern des Aräometers angebrachten Thermometers

¹⁾ Berl. Ber. 1891. 24. 182.

²⁾ Commercial Organic Analysis. London 1886.

und der den Instrumenten beigegebenen Tabellen leicht durchzuführen ist:

Aräometer von	Temperatur	Flüssigkeit schwerer als Wasser	Flüssigkeit leichter als Wasser
Balling . .	17·5° C.	$s = \frac{200}{200 - n}$	$s = \frac{200}{200 + n}$
Baumé ¹⁾ . .	12·5° C.	$s = \frac{144}{144 - n}$	$s = \frac{144}{134 + n}$
Baumé . .	15° C.	$s = \frac{144 \cdot 3}{144 \cdot 3 - n}$	$s = \frac{144 \cdot 3}{134 \cdot 3 + n}$
Baumé . .	17·5° C.	$s = \frac{146 \cdot 78}{146 \cdot 78 - n}$	$s = \frac{146 \cdot 78}{136 \cdot 78 + n}$
Beck . . .	12·5° C.	$s = \frac{170}{170 - n}$	$s = \frac{170}{170 + n}$
Brix . . .	$\begin{cases} 12 \cdot 5^\circ \text{ R.} \\ 15 \cdot 625^\circ \text{ C.} \end{cases}$	$s = \frac{400}{400 - n}$	$s = \frac{400}{400 + n}$
Cartier . .	12·5° C.		$s = \frac{136 \cdot 8}{126 \cdot 1 + n}$
Fischer . .	$\begin{cases} 12 \cdot 5^\circ \text{ R.} \\ 15 \cdot 625^\circ \text{ C.} \end{cases}$	$s = \frac{400}{400 - n}$	$s = \frac{400}{400 + n}$
Gay-Lussac .	4° C.	$s = \frac{100}{n}$	$s = \frac{100}{n}$
E. G. Greiner	$\begin{cases} 12 \cdot 5^\circ \text{ R.} \\ 15 \cdot 625^\circ \text{ C.} \end{cases}$	$s = \frac{400}{400 - n}$	$s = \frac{400}{400 + n}$
Stoppani . .	$\begin{cases} 12 \cdot 5^\circ \text{ R.} \\ 15 \cdot 625^\circ \text{ C.} \end{cases}$	$s = \frac{166}{166 - n}$	$s = \frac{166}{166 + n}$

Feste Fette. Die Bestimmung der Dichte der bei gewöhnlicher Temperatur festen oder schmalzartigen Fette mittelst des Piknometers bietet bei Befolgung der auf dem Principe der Verdrängung eines gleichen Volumens Wasser basirenden Methode Schwierigkeiten dar, weil die Fette auf Wasser schwimmen.

Gintl²⁾ verwendet zu diesem Zwecke das in Fig. 21 abgebildete Piknometer. Dasselbe besteht aus einem kleinen cylindrischen, möglichst leichten Glasgefäße mit ebenem Boden, dessen Mündung mit einer gut aufgeschliffenen Glasplatte verschlossen werden kann. Das Gefäß kann in einen vergoldeten Rahmen aus Messing eingestellt und die Glasplatte durch die oben angebrachte Schraube fest an seine Mündung aufgedrückt werden. Man wägt das Gefäß leer, dann mit Wasser gefüllt, entleert und trocknet es und giesst nun so viel von dem geschmolzenen und filtrirten Fett ein, dass eine

¹⁾ Man achte darauf, welche Normaltemperatur auf dem Aräometer angegeben ist, und wähle danach eine der drei gegebenen Formeln aus.

²⁾ Dingler's polyt. Journal 194. 42.

Kuppe über den Rand hervorsteht, lässt auf die im Beobachtungsraume herrschende Temperatur (derselben, bei welcher der Apparat mit Wasser gefüllt gewogen wurde) erkalten, schiebt die Glasplatte auf, drückt die Schraube fest, entfernt die überschüssige Substanz durch Wischen mit einem in Petroleumäther getauchten Leinwandlappen und wägt.

Wynter Blyth¹⁾ wägt das filtrirte Fett in einem mit Blei oder Quecksilber beschwerten Gläschen erst an der Luft, dann in Wasser von 15⁰ C., ermittelt dann den Gewichtsverlust, welchen das

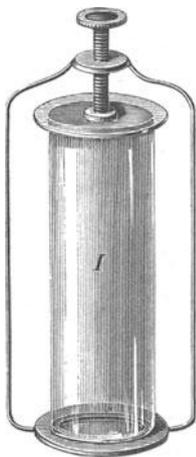


Fig. 21 A.

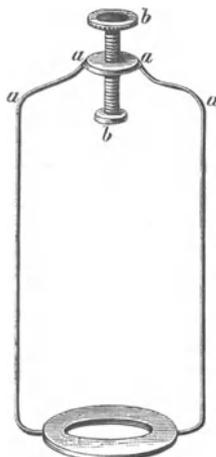


Fig. 21 B.

Gläschen für sich allein in Wasser erleidet, und berechnet aus diesen Daten das specifische Gewicht.

R. Wagner,²⁾ Hager³⁾ und Andere wenden die zuerst von Fresenius und Schulze vorgeschlagene Methode der specifischen Gewichtsbestimmung an.

Hager schmilzt die Fette, Wachsarten etc. bei einer unter 100⁰ C. liegenden Temperatur, erwärmt die Ausgussstelle des Gefäßes und lässt die flüssige Masse aus einer Höhe von 2—3 cm auf eine 1·5—2 cm hohe Schichte kalten, 60—90 procentigen Weingeists tropfen, der sich in einer gläsernen Schale mit vollkommen ebenem Boden befindet, wobei er jeden Tropfen an eine andere Stelle setzt. Talg, Butter, Schweinefett etc. erstarren dabei zu vollkommen runden Kugeln. Hager bringt dieselben mittelst eines Löffels

¹⁾ The Analyst 5. 76.

²⁾ Dingler's polyt. Journal 187. 52.

³⁾ Pharm. Centralhalle 20. 132.

noch weingeistfeucht in die Flüssigkeit, die zur Dichtenbestimmung dient, und die, je nachdem die Substanz ein geringeres oder, was selten vorkommt, ein grösseres specifisches Gewicht als Wasser besitzt, aus einer Mischung von Wasser und Weingeist oder Wasser und Glycerin besteht. Als Gefäss dient ein 6—7 cm hohes, 4 cm weites Pulverglas. Nun wird so lange Weingeist oder mit Wasser stark verdünnter Weingeist (aber nicht Wasser allein, weil sonst Gasbläschen aufsteigen), respective Glycerin oder stark verdünntes Glycerin hinzugemischt, bis die Kügelchen in der in Rotation versetzten Flüssigkeit gerade schwimmen. Endlich wird durch Glaswolle abgossen, und das specifische Gewicht der Flüssigkeit, welches nun dem des Fettes genau gleich ist, mit dem Aräometer oder Piknometer bestimmt.

Chattaway sowie auch Allen wenden gegen diese Methode der Dichtenbestimmung ein, dass die Fette, namentlich Wachs und Walrath, durch das rasche Abkühlen sich anormal contrahiren. Allen empfiehlt, das Wachs in einem Uhrglase auf dem Wasserbade zu schmelzen, erstarren zu lassen und mit dem Messer oder Korkbohrer Stücke herauszuschneiden. Dieselben sind zur Entfernung von Luftblasen mit einer nassen Bürste zu überstreichen und mit der Pincette in den Weingeist zu bringen.

Jedoch hat Dieterich¹⁾ gezeigt, dass die Methode Hager's, in folgender Weise ausgeführt, sehr gute Resultate liefert. Am Rand einer nicht zu grossen Weingeistflamme erhitzt man ein grösseres Stück Wachs bis zum Abschmelzen eines Tropfens. Man lässt denselben in ein flaches, mit Weingeist gefülltes Schälchen fallen, wobei man das Wachsstück dem Niveau des Weingeists so viel als möglich nähert, weil das Herabfallen aus grösserer Höhe ein Einschliessen von Luft in die Perle mit sich bringen könnte. Man stellt von jedem Wachsstück 10 bis 12 Perlen her, legt dieselben auf Löschpapier und lässt sie 18 bis 24 Stunden liegen. Man mischt nun bei Dichtenbestimmungen von Wachs 8 Proben Weingeist im spec. Gewicht von 0·960, 0·961 u. s. w. bis 0·967, lässt die Wachspерlen der Reihe nach in diesen Flüssigkeiten bei 15°C. schwimmen und beobachtet, in welcher sie schweben. Einzelne lufthaltige Perlen, welche sich von der Mehrzahl dadurch unterscheiden, dass sie aufschwimmen, sind zu entfernen.

Wasserhaltige Wachsproben sind vorher durch Schmelzen mit Glaubersalz und Filtriren zu entwässern.

Bestimmung des specifischen Gewichtes der festen und flüssigen Fette bei höherer Temperatur. Die Dichten-

¹⁾ Helfenberger, Annalen 1886.

bestimmung der festen und flüssigen Fette ist dadurch umständlich, dass man stets die Normaltemperatur, welche überdies von verschiedenen Autoren verschieden gewählt wurde, herstellen muss, ausserdem hat man bei den festen Fetten bei der Dichtenbestimmung mit der oben erwähnten Schwierigkeit zu kämpfen. Handelt es sich nicht um die Ermittlung der specifischen Gewichte selbst, sondern dient die Dichtenbestimmung wie gewöhnlich nur dazu, ein bestimmtes Fett zu erkennen oder auf seine Reinheit zu prüfen, so kann man die genannten Uebelstände dadurch vermeiden, dass man die Bestimmung bei Temperaturen vornimmt, welche leicht herzustellen sind, und bei denen die festen Fette geschmolzen sind.

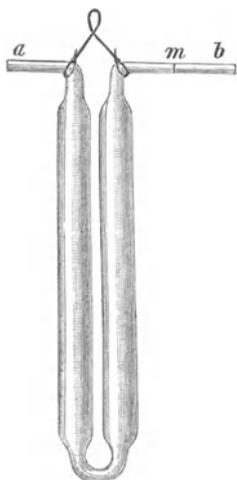


Fig. 22.

Dazu verwendet man am besten das Sprengel'sche Rohr¹⁾ (Fig. 22). Dasselbe ist eine U-Röhre, von etwa 18 ccm Inhalt und 11 mm äusserem Durchmesser, welche an beiden Seiten in die engen umgebogenen Röhren *a* und *b* übergeht, von denen das längere bei *m* mit Marke versehen ist. Das Oel oder geschmolzene Fett wird durch Saugen an einem an *a* angesetzten Kugelhahn und Eintauchen von *b* in das Oel oder geschmolzene Fett in das Rohr eingebracht. Man bringt nun in ein Wasserbad von constanter Temperatur. Wenn sich das Fett nicht weiter ausdehnt, tupft man den Ueberschuss bei *a* so lange mit Fliesspapier weg, bis es in *b* genau bis zur Marke steht, lässt erkalten, reinigt das Rohr von aussen und wägt. Dann wiederholt man den Versuch mit Wasser, welches man entweder auf 15° C. (in England auf 15·5° C.) oder auf dieselbe Temperatur bringt, wie das Fett.

Archbutt nimmt die Bestimmung bei 100° C. vor, indem er das Sprengel'sche Rohr in einen theilweise mit Wasser gefüllten Kolben von ca. 600 ccm Inhalt einhängt, dessen Rand zwei schnabelförmige Einbiegungen enthält, welche die horizontalen Röhren des Apparates aufnehmen. Man bedeckt den Kolben mit einem Uhrglase, bringt das Wasser lebhaft zum Kochen und verfährt sonst wie oben.

Bell²⁾ und Wolkenhaar benützen die Westphal'sche Wage

¹⁾ Sprengel, Poggendorf's Annalen 150. 459.

²⁾ Chem. Centralblatt 1879. 127.

zur Bestimmung des specifischen Gewichtes geschmolzener Fette. Die von Bell benutzte Anordnung ist aus Fig. 23 ersichtlich.

A ist eine Westphal'sche Wage, deren Thermometersenkörper in eine Probirrhöhre taucht, welche das geschmolzene Fett enthält. Die Scala des Thermometers im Senkkörper muss für diesen Zweck bis zu 100°C . reichen. *B* ist der verticale Durchschnitt eines Wasserbades, in welches ein zweites Gefäss *C* dampfdicht eingesetzt ist¹⁾ und welches noch das zur Aufnahme des Fettes bestimmte enge cylindrische Gefäss *D* enthält. *C* ist mit Paraffin gefüllt, in welches ein Thermometer eintaucht. Man erwärmt, bis

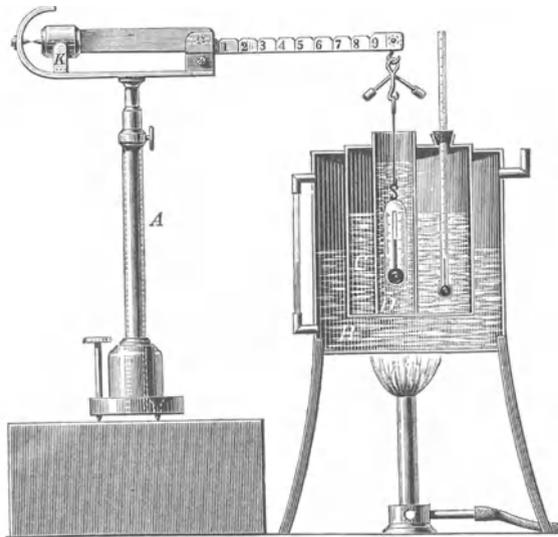


Fig. 23.

das Paraffin die gewünschte Temperatur erreicht hat und bestimmt das specifische Gewicht in gewöhnlicher Weise. Will man die Bestimmung bei 100°C . vornehmen, so kann man eine das Fett enthaltende Eprouvette in ein gewöhnliches Wasserbad (etwa wie das in Fig. 24 abgebildete) einsetzen. Die Gewichte der Westphal'schen Wage können dann auch so justirt sein, dass sie das specifische Gewicht des Fettes bezogen auf Wasser von 100°C . angeben.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes bei 100°C . im Wasserdampfstrom kann zweckmässig der in Fig. 25 abgebildete Apparat mit Westphal'scher Wage und Reimann'schem Senkkörper mit Thermometer dienen.

¹⁾ Das Paraffinbad *C* kann nach Allen auch fortgelassen werden.

Leune und Haburet, Königs, Adolf Mayer u. A. nehmen die Bestimmung des specifischen Gewichtes bei 100° C. mit Aräometern vor.

Königs¹⁾ hat das ursprünglich von Escourt angegebene Verfahren verbessert und verwendet zu dessen Ausführung den in Fig. 24 abgebildeten Apparat:

In den Deckel eines Wasserbades mit constantem Niveau ist ein Rohr eingesetzt, welches zum Abzuge des Dampfes dient. Ausserdem enthält derselbe vier, durch starke Messingringe ein-

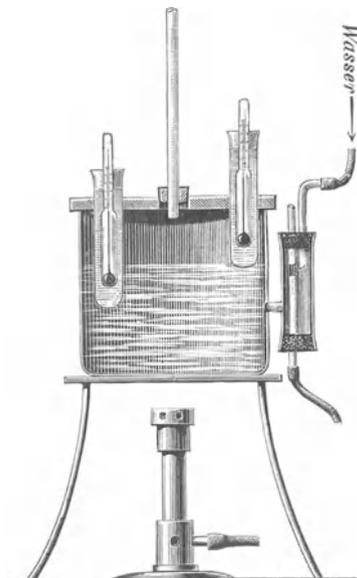


Fig. 24.

gefasste Oeffnungen, in welche mittelst Gummiringen 8—9 Zoll lange und ca. $1\frac{1}{4}$ Zoll weite Reagensröhren so weit eingesetzt werden, dass sie etwa $\frac{1}{2}$ Zoll über den Umfassungsring herausragen. Das specifische Gewicht wird mit eigenen kleinen Aräometern von ca. $5\frac{1}{2}$ Zoll Länge mit einer Scala von 0·845 bis 0·870 ermittelt.

Um bei vergleichswisen Bestimmungen den Einfluss geringer Temperaturschwankungen, des Barometerstandes etc. zu vermeiden, wird das zu untersuchende Fett (der Apparat ist speciell für die Butterprüfung empfohlen) in eines der Gläschen gebracht,

¹⁾ Chem. Centralblatt 1879. 127.

während die drei anderen mit Oleomargarin, Butterfett und Talg gefüllt werden.

Will man genau bei 100°C . messen, so kann man diese durch das Aräometer-Thermometer angezeigte Temperatur leicht erreichen, wenn man die Dampfausströmungsöffnung des Wasserbades theilweise verschliesst.

Skalweit¹⁾ verwendet das Piknometer auch zur specifischen Gewichtsbestimmung bei höheren Temperaturen und schlägt vor, den Ausdruck „specifisches Gewicht bei 100°C . durch scheinbare Dichtigkeit bei 100° “ zu ersetzen, indem der erstere incorrect ist, weil man Fette von 100°C . mit Wasser von 15°C . vergleicht. Man filtrirt das auf dem Wasserbade geschmolzene Fett, füllt es in ein Piknometer bis fast zum Rande und erwärmt es

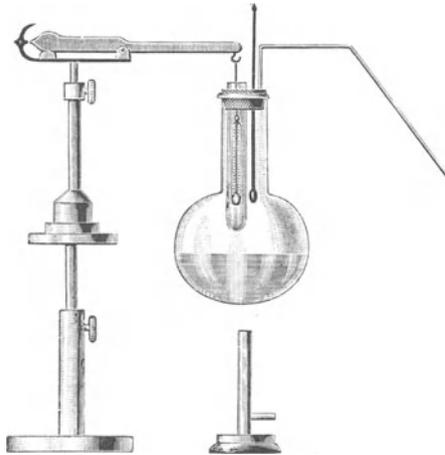


Fig. 25.

im Koch'schen Brütöfen, welcher die Constanthaltung jeder Temperatur ermöglicht, zwei bis drei Stunden auf die gewünschte Temperatur, z. B. bei Butterfett auf 35°C . Man setzt noch im Kasten den Aufsatz auf, wischt das ausfliessende Fett ab, wäscht mit Petroleumäther und wägt. Skalweit hat weiter die „scheinbare Dichte“ einiger Fette bei 50° , 60° , 70° , 80° , 90° und 100°C . gemessen, indem er das mit dem Fett gewogene Piknometer in ein gewogenes Becherglas stellte und in den Kasten zurückbrachte. Nach 1—2 Stunden wurden die Wandungen des Piknometers mit Petroleumäther abgospült und entweder das Piknometer oder das herausgeflossene Fett gewogen.

¹⁾ Repert. anal. Chemie 1887. 6.

Die Werthe sind genauer als die mit dem Aräometer ermittelten. Zum Vergleich verschiedener Fette und namentlich zum Nachweis von Verfälschungen der Butter eignen sich niedrige Temperaturen besser als die höheren, weil die Unterschiede in den scheinbaren Dichten grössere sind.

5. Bestimmung des Schmelzpunktes und des Erstarrungspunktes.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette wird in sehr verschiedener Weise vorgenommen. Dass die einzelnen Methoden häufig von einander abweichende Resultate ergeben, ist vornehmlich eine Folge der getheilten Ansichten, welche Temperatur als Schmelztemperatur zu bezeichnen sei; diejenige bei welcher das Fett flüssig zu werden beginnt, oder jene, bei welcher es vollkommen klar wird. Andere Methoden geben als Schmelzpunkt wieder eine Temperatur an, bei welcher nur ein bestimmter Grad des Erweichens eintritt, so z. B. diejenigen, bei welchen das Aufsteigen des Fettes in beiderseits offenen, in erwärmtes Wasser gestellten Röhrchen oder das Loslösen von einer in Wasser getauchten Thermometerkugel beobachtet wird. Eine Einigung über die bei Fettuntersuchungen einzuschlagende Methode der Schmelzpunktbestimmung wäre deshalb sehr erwünscht.

Da die Fette nach dem Umschmelzen ihren normalen Schmelzpunkt oft erst nach längerer Zeit wiedererhalten, so lässt man die zur Schmelzpunktbestimmung damit überzogenen Thermometer oder die Röhrchen, in die man das Fett im geschmolzenen Zustande eingebracht hat, erst einige Tage liegen.

Sehr verbreitet ist die von Pohl¹⁾ angegebene Schmelzpunktsbestimmung, bei welcher die Temperatur ermittelt wird, bei der das Fett flüssig wird. (Dabei kann es jedoch noch feste Partikeln enthalten.) Man taucht das kugelförmige Gefäss eines Thermometers einen Augenblick in das wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzte Fett, so dass dieses nach dem Herausnehmen einen dünnen Ueberzug bildet, lässt das Thermometer längere Zeit liegen und befestigt es mittelst eines Korkes in einer weiten und langen Eprouvette in der Art, dass die Kugel noch etwa 1 cm vom Boden entfernt ist. Die Eprouvette hält man mittelst einer Klammer 2—3 cm über ein Schutzblech oder eine Asbestplatte, die man mit dem Brenner erwärmt, und beobachtet den Punkt, bei welchem sich am unteren Ende der Kugel ein Tropfen geschmolzenen Fettes zeigt.

¹⁾ Wiener Akademie-Berichte 6. 587.

Sehr häufig wird die Schmelzpunktsbestimmung in Capillarröhren vorgenommen, dieselben sollen sehr dünnwandig und nicht zu eng sein. Nach den „Vereinbarungen der bayerischen Vertreter der angewandten Chemie“¹⁾ soll man von dem geschmolzenen und filtrirten Fett je nach der Länge des Quecksilberbehälters des Thermometers 1—2 cm in ein Capillarröhrchen einsaugen, das Ende des Capillarröhrchens zuschmelzen und dasselbe so an einem Thermometer mit langgezogenem Quecksilbergefäß befestigen, dass sich die Substanz in gleicher Höhe mit dem letzteren befindet. Erst, wenn die Substanz im Röhrchen vollständig erstarrt ist (besser nach 24stündigem Liegen), bringt man das Thermometer in ein ca. 3 cm im Durchmesser weites Reagensglas, in welchem sich die zur Erwärmung dienende Flüssigkeit (Glycerin) befindet. Der Moment, da das Fettsäulchen vollkommen klar und durchsichtig geworden ist, ist als Schmelzpunkt festzuhalten. Diese Methode gibt etwas höhere Resultate als die vorhergehende, sie zeigt den Endpunkt des Schmelzens an.

Olberg²⁾ empfiehlt zur Schmelzpunktsbestimmung nach dieser Methode den Apparat Fig. 26, welcher mit Oel gefüllt wird und den Zweck hat, das Umrühren zu vermeiden. Thermometer und Capillarröhrchen stehen in einer zur Zeichnung senkrechten Ebene. Der Apparat wird bei *A* erwärmt.

Bensemänn³⁾ bestimmt den Anfangspunkt und Endpunkt des Schmelzens in folgender Weise:

In ein auf der Hälfte seiner Länge verjüngtes, und bei *A* ein wenig aufgeblasenes Glasrohr, welches an dem engeren Ende zugeschmolzen ist (Fig. 27), werden 2 bis 3 Tropfen des Fettes gebracht, durch Neigen unmittelbar über der Verengungsstelle gesammelt, wie bei *a*, und sodann vollständig erstarren gelassen. (Bei Schmelzpunktsbestimmungen von Fettsäuren genügt Uebergiessen mit kaltem Wasser oder Beträpfeln mit Aether.) Das so beschickte Röhrchen wird in senkrechter oder schwach geneigter Lage in ein mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas gestellt, in welches ein Thermometer eintaucht. Man erwärmt mit einer kleinen Flamme möglichst langsam, bis der Fettsäuretropfen eben herabzufließen beginnt. Die in diesem Augenblicke beobachtete Temperatur ist der „Anfangspunkt des Schmelzens“. Der herabfließende, noch trübe Tropfen nimmt die in *b* abgebildete Lage und Gestalt an. Man erwärmt langsam weiter, bis der Tropfen vollständig

¹⁾ Mitgetheilt von A. Hilger. Berlin, Julius Springer.

²⁾ Repert. d. analyt. Chemie 1886. 95.

³⁾ Repertorium der analyt. Chemie 4. 165 und 6. 202.

durchsichtig erscheint, und notirt die gerade herrschende Temperatur als den „Endpunkt des Schmelzens“.

Van Ledden-Hulsebosch¹⁾ ermittelt den Schmelzpunkt von Fetten in der Weise, dass er das Fett in kleinen Partikelchen auf ein Uhrglasschälchen aus Aluminiumblech bringt, und dieses auf der Oberfläche von Wasser in einem Becherglas, das vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt wird, schwimmen lässt. Ein empfindliches Thermometer mit grossem Quecksilberkörper taucht in die oberen Schichten des Wassers im Becherglas, während die

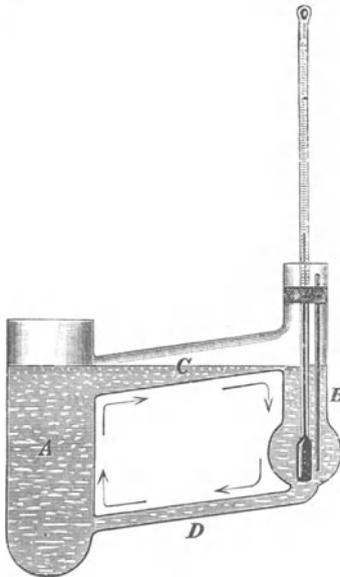


Fig. 26.

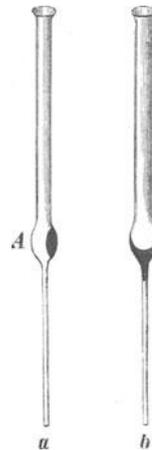


Fig. 27.

Fetttheilchen im Aluminiumschälchen und der Stand des Thermometers mit einer grossen Handlupe beobachtet werden. In dem Augenblick, wo die Theilchen durchsichtig werden, wird die Temperatur abgelesen.

Die Unregelmässigkeiten, welche die Schmelzpunkte der Fette zeigen (vergl. reines Palmitin und Stearin), und die Nothwendigkeit, die ungeschmolzenen Fette vor der Bestimmung längere Zeit liegen zu lassen, haben dazu geführt, dass gegenwärtig zur Vergleichung und Werthbestimmung der Fette weit häufiger die Schmelzpunkte der daraus abgeschiedenen Fettsäuren als die der Fette selbst ermittelt werden.

¹⁾ Pharm. Centr. H. N. F. 1896. 17. 231.

Ueber den Erstarrungspunkt der Fette hat Rüdorff¹⁾ eingehende Beobachtungen angestellt. Die Fette wurden geschmolzen, mit dem Thermometer beständig umgerührt, und die Temperatur von Zeit zu Zeit notirt.

Dabei zeigte sich, dass die Temperatur bei einigen Fetten bis zu einem gewissen Werte sinkt, dann eine Zeit lang constant bleibt und von da an weiter sinkt. Das Fett erstarrt während des Constantbleibens, die dabei herrschende Temperatur ist der Erstarrungspunkt. Das gleiche Verhalten zeigt z. B. technische Stearinsäure (und wohl alle Gemenge freier Fettsäuren, sowie diese selbst), welche folgende Ablesungen gab:

60·0 56·7 56·1 55·6 55·3 55·3 55·2
55·2 55·2 55·2 55·2 55·1 55·0 54·9 54·8.

Bei 55·1 war die Masse vollkommen fest, die Stearinsäure hatte den Erstarrungspunkt 55·2.

Bei anderen Fetten und zwar bei den meisten Triglyceriden sinkt die Temperatur im Beginn des Erstarrens und steigt sodann auf ein Maximum, den Erstarrungspunkt, auf welchem sie sich bis zum völligen Festwerden erhält.

Einige Fette endlich, so z. B. Rinder- und Hammeltalg, haben keinen eigentlichen Erstarrungspunkt, indem die Temperatur um einige Grade steigt, jedoch nicht constant wird. Solche Fette verhalten sich wie Mischungen, indem durch das Erstarren eines Theiles des Fettes das flüssig Gebliebene eine andere Zusammensetzung erhält.

Man zieht deshalb ebenso wie bei der Schmelzpunktsbestimmung vor, zur Beurtheilung eines Fettes nicht seinen eigenen Erstarrungspunkt, sondern den der daraus abgeschiedenen Fettsäuren zu bestimmen.

Zur Bestimmung des Erstarrungspunktes der Fettsäuren verfährt man nach Dalican in folgender Weise:

Ein 10 bis 12 cm langes, 1·5 bis 2 cm weites Reagensglas wird zu zwei Dritttheilen mit den Fettsäuren gefüllt und über der Spirituslampe erwärmt. Sind zwei Dritttheile des Inhaltes geschmolzen, so hört man zu erwärmen auf und rührt mit einem Glasstabe um, wobei sich meist alles verflüssigt, sonst erwärmt man weiter. Nun setzt man das Reagenrohr mit Hilfe eines Korkes in ein Glas ein und taucht ein in $\frac{1}{5}$ Grade getheiltes Thermometer so in das Fett ein, dass sich die Kugel in der Mitte der Masse befindet. Hat die Krystallisation am Rande begonnen, so liest man ab und rührt mit dem Thermometer nach rechts und

1) Poggendorff's Annalen 145. 279.

nach links um. Dabei sinkt die Temperatur etwas, steigt aber bald wieder auf den zuerst notirten Punkt, bei dem sie mindestens zwei Minuten constant bleibt; das ist der Erstarrungspunkt.

Nach Finkener¹⁾ erhält man genauere Resultate, wenn man mehr Fettsäure nimmt und die Gefässe mit Watte umhüllt. Die Gefässe sind unten zugeschmolzene Glaseylinder von 45 mm Weite oder Glaskolben von 45 mm Durchmesser mit cylindrischem Hals. Das Thermometer wird mittelst Kork bei jedem Versuch bis zu derselben Marke genau in die Axe, respective Mitte des Gefässes eingesetzt. Der Erstarrungspunkt wird stets etwas höher als nach Dalican gefunden.

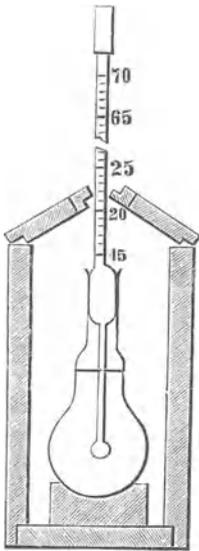


Fig. 28.

Ein zur Bestimmung des Erstarrungspunktes zweckmässig zu verwendender Apparat²⁾ ist in Fig. 28 abgebildet und kann sowohl zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von Fetten als auch von Fettsäuren benützt werden. Er besteht aus einem mit Klappendeckel versehenen, viereckigen Kasten von Buchenholz, welcher 70 mm lichte Weite, 144 mm lichte Höhe und 9 mm Wandstärke besitzt, und enthält einen Glaskolben, dessen Kugel einen Durchmesser von 49—51 mm besitzt und ein in den Hals des Kolbens eingeschliffenes Thermometer enthält. In der Mitte des Kastenbodens ist ein 22 mm hoher Kork befestigt, in dessen kleiner Vertiefung der Kolben zu stehen kommt. Wenn das eingeschliffene Thermometer in den Kolbenhals eingesetzt ist, fällt der Mittelpunkt seiner Kugel mit demjenigen des Kolbens zusammen. In dem Schliff des Thermometers ist parallel zur Axe eine Rinne angebracht, so dass die Luft in dem Kolben immer unter dem Drucke der Atmosphäre steht. Der Hals des Kolbens ist unten etwas erweitert (25 mm weit), damit die Kugel des Kolbens beim Erkalten des Fettes sicher gefüllt bleibt, wenn man das flüssige Fett bis zur Marke am Halse eingefüllt hat. Die Thermometerkugel hat 9 mm Durchmesser, der dünnere Theil des Thermometers 5 mm, und der Schliff 12 mm. Die Theilung des Thermometers geht bis 75° C. und lässt $\frac{1}{5}$ Grade ablesen. Die Thermometerröhre hat ein etwas

¹⁾ Mitth. d. königl. techn. Versuchsanstalten in Berlin 1889. 7. 24.

²⁾ Chem.-Ztg. 1896. 132.

grösseres Reservoir, so dass das Thermometer bis 120° C. erhitzt werden kann, ohne zu platzen. Die Bestimmung des Erstarrungspunktes selbst erfolgt in folgender Weise: 150 Gramm der Durchschnittsprobe des Fettes erhitzt man in einer unbedeckten Porzellanschale auf dem siedenden Wasserbade zum Schmelzen, lässt sie nach dem Schmelzen mindestens 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbade, bis das Fett eine klare Flüssigkeit bildet, und füllt alsdann das Fett in das Kölbchen bis zur Marke. Das Kölbchen stellt man sofort in den Kasten, klappt den Deckel zu, nachdem das Thermometer eingesetzt ist, und beginnt, nachdem das Thermometer auf etwa 50° C. gefallen ist, in Zeiträumen von zwei zu zwei Minuten die Temperatur abzulesen und aufzuschreiben. Bei harten Fetten fängt das Thermometer nach einiger Zeit an, langsamer zu fallen, bleibt einige Minuten stehen, steigt wieder und beginnt zuletzt wieder zu fallen. Der höchste Stand gibt den Erstarrungspunkt an. Bei weichen Fetten fängt das Thermometer ebenfalls nach einiger Zeit an, langsamer zu fallen, bleibt mehrere Minuten auf einem Punkte stehen und sinkt dann weiter, ohne den vorherigen dauernden Stand wieder zu erreichen. Der beobachtete, höchste, einige Zeit lang constante Punkt gibt den Erstarrungspunkt an. In zweifelhaften Fällen kann der Kolben in heisses Wasser gestellt, das Fett geschmolzen, und die Bestimmung wiederholt werden. Eine genaue Regelung der Temperatur des Zimmers, in welchem die Untersuchung vorgenommen wird, ist, wenn dieselbe von der gewöhnlichen Zimmertemperatur nicht sehr stark abweicht, nicht erforderlich. Das Abkühlen des mit einer Temperatur von 100° C. in den Kolben gebrachten Fettes auf 50° C. dauert etwa $\frac{3}{4}$ Stunden.

Nach erfolgter Bestimmung wird der Kolben in warmes Wasser gestellt, das geschmolzene Fett ausgegossen, und das erkaltete Kölbchen mit Aether gereinigt. Zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von Fettsäuren hat Wolfbauer¹⁾ ein Verfahren angegeben, welches in Oesterreich gewöhnlich zur Ermittlung des „Talgtiters“ (Erstarrungspunktes der Talgfettsäuren) benützt wird. Nach seiner Vorschrift werden 120 Gramm der in einem Becherglase geschmolzenen Probe mit 45 ccm 48 procentiger Kalilauge (vom spec. Gewicht 1·509) innig gemischt und dann so lange bei 100° C. erwärmt, bis eine völlige Verseifung des Fettes, erkenntlich an der klaren Löslichkeit des Productes in 50 procentigem Alkohol, erzielt ist. Man zerlegt hierauf die Seife durch Kochen mit Schwefelsäure (165 ccm vom spec. Gewicht 1·143), bis sich die

¹⁾ Mittheilungen d. k. k. techn. Gew. Mus. in Wien.

abgeschiedene Fettsäure als vollkommen klare Flüssigkeit von der sauren Kaliumsulfatlösung getrennt hat, hebt letztere ab und kocht die Fettsäure mit schwefelsäurehaltigem Wasser (5 ccm conc. Schwefelsäure auf 100 ccm Wasser) bei bedeckter Schale $\frac{1}{4}$ h lang aus. Man wäscht alsdann die Fettsäure durch Kochen mit reinem Wasser aus, giesst nach dem Absetzen das Wasser ab und trocknet 2 Stunden lang bei 100° C. Die Bestimmung des Erstarrungspunktes wird in einem Reagensglase vorgenommen, welches $3\frac{1}{2}$ cm weit und 15 cm hoch ist, und welches bis circa $1-1\frac{1}{2}$ cm unter dem Rande mit der flüssigen Fettsäure gefüllt wird. Das Reagensglas wird hierauf in ein Präparatenglas gestellt und in die Fettsäure durch einen Kork, durch welchen das Reagensglas verschlossen ist, ein Thermometer eingeführt, welches zweckmässig an der Scala einen zwischen 2° C. und 28° C. aufgeblasenen Kropf besitzt, wodurch ein zu weites Herausragen des Quecksilberfadens aus der Fettsäure vermieden wird. Das Loch in dem Kork, durch welches das Thermometer eingesetzt ist, muss soviel Spielraum lassen, dass die Fettsäure während des Erstarrens bequem umgerührt werden kann (mit dem Thermometer). In dem Augenblicke, in welchem die erst klare Masse eben ganz undurchsichtig wird, hört man auf zu rühren. Man beobachtet jetzt beim Stehenlassen das Steigen des Thermometers infolge der frei werdenden Schmelzwärme der erstarrenden Fettsäure. Der höchste, in der Regel mehrere Minuten constant bleibende Thermometerstand wird als Erstarrungspunkt angegeben.

Zur Bestimmung des Erstarrungs- oder Gefrierpunktes von Oelen kann man das Oel in ein Reagensglas bringen, in dessen Mündung man mittelst eines nicht luftdicht schliessenden Stopfens ein Thermometer einsetzt, dessen Theilung erst oberhalb des Stopfens beginnt. Das Gefäss wird in eine Kältemischung eingetaucht und zur Beobachtung von Zeit zu Zeit einen Augenblick herausgenommen.

In den königlichen, technischen Versuchsanstalten in Berlin sind von Martens¹⁾ und Hofmeister²⁾ vergleichende Untersuchungen über die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des „Kältepunktes von Schmierölen“ angestellt worden. Hofmeister empfiehlt folgendes Verfahren.

Das Oel wird in ein Reagensglas von 15 mm Weite bis zu einer ca. 30 mm über dem Boden befindlichen, ringförmigen, mit

¹⁾ Mitth. d. königl. techn. Versuchsanstalten, Berlin 1889. Ergänzungsheft V. 10 und 1890. 53.

²⁾ ibid. 1889. 24.

weisser Farbe ausgelegten Strichmarke eingefüllt. Diese Gläser werden zu 8 bis 10 in ein Gestell eingesetzt, welches in die Salzlösung im Gefäss *a* aus vernickeltem Zinkblech eingestellt wird. (Fig. 29 A und B.) Der Ständer *c* trägt an dem Rohr *d* eine Scheibe, auf welche sich die Gläser aufsetzen, ferner zwei Ringreihen *g*, welche sie halten, Federn *h* zum Andrücken für jedes Gläschen und in dem dicken Theil *e* die Klemmschraube *f*. Das

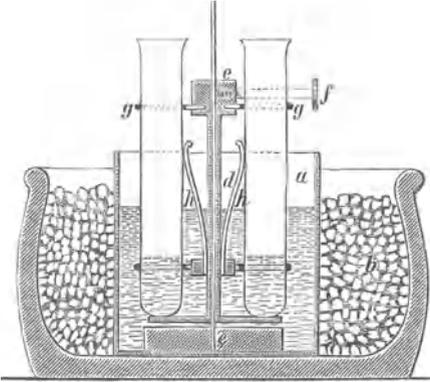


Fig. 29 A.

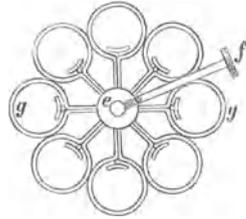


Fig. 29 B

Gefäss *a* steht in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz im irdenen Gefässe *b*.

Als Salzlösungen zum Füllen des Gefässes *a* dienen:

Zur Erzeugung von		oder nahezu	Name des Kälteüberträgers	Theile Salz in 100 Theile Wasser
0°	—	0°	Destillirtes Wasser	—
— 2·85°	—	3°	Lösung von Kaliumnitrat	13
— 5·0°	—	5°	Lösung von Kaliumnitrat und Kochsalz }	13 3·3
— 8·7°	—	9°	Lösung von Chlorbaryum	35·8
— 15·4°	—	15°	Lösung von Chlorammonium	25

Derartige Salzlösungen haben die Fähigkeit, einmal zum Gefrieren gebracht, so lange die Temperatur ihres Gefrierpunktes beizubehalten, als einerseits noch feste Bestandtheile in der Lösung enthalten sind, und andererseits noch nicht die ganze Masse erstarrt ist. Man entspricht diesen Bedingungen durch zeitweises Herausnehmen der Lösungen aus der Kältemischung. Wenn die Salzlösungen beim Gefrieren die vorgenannte Eigenschaft zeigen sollen, ist es nöthig, dass sich dabei Eis und Salz im Verhältniss

der Lösung ausscheiden, was nach Annäherung an den Gefrierpunkt der Lösung durch Hineinwerfen eines Stückchens Eis und des gelösten Salzes erreicht wird.

Die Probe bleibt 1—2 Stunden in der Lösung, worauf bei kurzem Herausnehmen und Neigen des Reagensglases festgestellt wird, ob noch eine Aenderung des Flüssigkeitsspiegels eintritt.

Die Temperatur, bei welcher ein Oel nicht mehr fließt, ist sein „Kältepunkt“. Fließt es nicht mehr, so senkt man, nachdem es sofort in die kalte Lösung zurückversetzt ist, einen Glasstab ein und prüft es mit diesem nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde auf seine Beschaffenheit. Ist es dann noch leicht beweglich, so ist es als dünnsalbig zu bezeichnen; der Stab soll sich noch herausziehen lassen, ohne das Becherglas mit zu heben. Lässt sich der Stab schwer bewegen, und wird das Glas beim Herausnehmen mitgehoben, so ist das Oel dicksalbig. Zur näheren Bezeichnung der Consistenz des noch halb flüssigen oder schon erstarrten Oeles bedient man sich der Bezeichnungen: „schwer fließend, fadenziehend, dünnsalbig, dicksalbig, schmalzartig, butterartig, talgartig“.

6. Bestimmung des Lichtbrechungs- und Drehungsvermögens.

Die Ansichten, ob die optischen Methoden verlässliche Anhaltspunkte für die Reinheit eines Fettes geben, gingen vor kurzer Zeit noch völlig auseinander. Namentlich Strohmeyer¹⁾ war der Ansicht, dass die Brechungsexponenten der Oele zu stark von ihrem Alter und der Art der Gewinnung abhängig sind.

Dagegen empfahlen erst Alexander Müller²⁾ und Skalweit³⁾ die Anwendung des Refractometers zur Butteruntersuchung, und später legten Amagat und Jean⁴⁾ dieser Untersuchungsmethode für die Untersuchung der flüssigen und festen Fette und namentlich auch der Butter, sowie des Schweinefettes mit Recht grosse Bedeutung bei.

Dem Abbe'schen Refractometer liegt das Princip der Totalreflexion zu Grunde, welche die in sehr dünner Schichte zwischen Prismen aus stärker brechender Substanz eingeschlossene Flüssig-

¹⁾ Zeitschrift für Zuckerindustrie 1889. 189.

²⁾ Archiv d. Pharmacie 1886. 210.

³⁾ Repertorium der analytischen Chemie 1886. 181 und 235.

⁴⁾ Compt. rend. 1889. 109. 616 u. Mon. scientif. 1890. 215 u. 1890. 346.

keit an durchfallenden Strahlen ergibt.¹⁾ Man kann auch Flüssigkeiten untersuchen, die in dickeren Schichten undurchsichtig sind, da zur Untersuchung ein einziger Tropfen der Flüssigkeit genügt. Die Beobachtung, die mit diffusem Tages- oder Lampenlicht vorgenommen wird, besteht in einer einfachen Einstellung mit nachfolgender Ablesung an einem Gradbogen, welche den Brechungsindex unmittelbar ergibt.

Das Refractometer (Fig. 30) besteht im Wesentlichen aus einem Doppelprisma aus stark brechendem Flintglase, welches mit

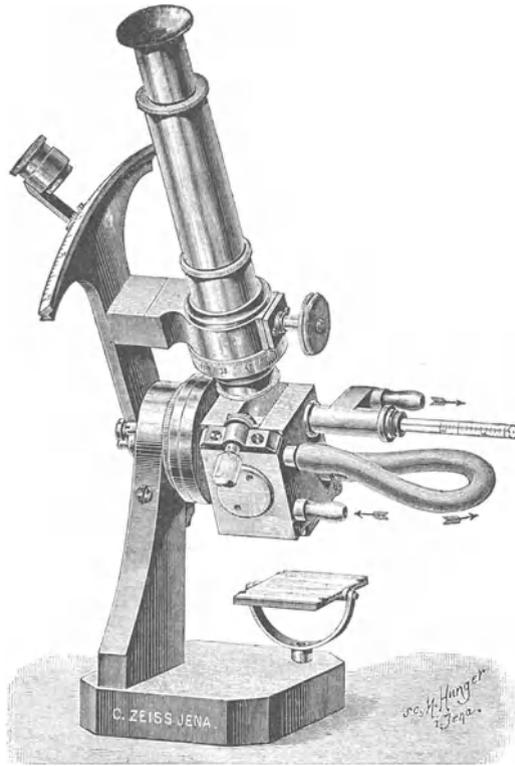


Fig. 30.

einer Alhidade verbunden, und mit dieser auf einem getheilten Sector drehbar ist. Der Sector trägt ein Beobachtungsfernrohr, mit welchem er um eine horizontale Axe umlegbar ist. Das Fernrohr trägt vor seinem Objectiv ein System aus zwei drehbaren Amici'schen Prismen (Compensator zur Achromatisirung der Grenzlinie der Totalreflexion), deren Drehung an einer getheilten Trommel

¹⁾ Abbe, Neue Apparate etc. Jena 1874.

abgelesen wird. Die Theilung des Sectors gibt den Brechungsindex bis auf die dritte Decimalstelle genau an, und durch Schätzung der Intervalle mit Hilfe einer mit dem Zeiger fest verbundenen Ableselupe kann die vierte Decimale auf etwa 2 Einheiten genau bestimmt werden. Die Ablesung der Trommel des Compensators liefert die Daten zur Berechnung der Dispersion mit Hilfe einer beigegebenen Tabelle. Das Refractometer ist für die Bestimmung von Brechungsindices zwischen 1.30 und 1.70 anwendbar.

Amagat und Jean haben ein eigenes Oleorefractometer¹⁾ (Fig. 31) mit willkürlicher Scala, deren Theilstriche sie als Grade bezeichnen, construiert. Sie geben von ihrem Instrumente folgende Beschreibung:

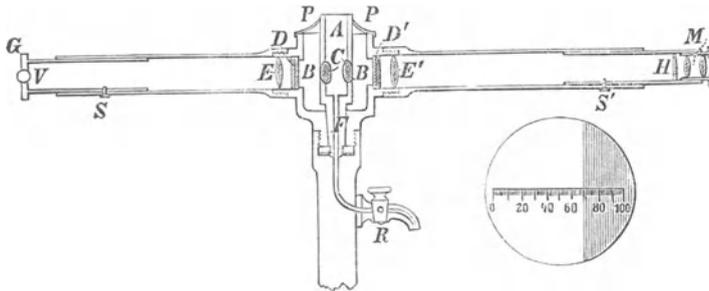


Fig 31.

„Die zu prüfende Substanz wird in einen kleinen aufrecht stehenden Metalcyylinder *A* gefüllt, welcher mit im Winkel von 107° zu einander geneigten Glasplatten *C* versehen ist. Dieses Prisma ist in ein zweites cylindrisches Metallgefäß eingesetzt, welches zwei parallele Fenster *B* aufweist. Die dieselben verschliessenden Glasplatten stehen senkrecht auf die Richtung des Collimators und des Visirapparates und sind in dieser Lage unabänderlich fixirt. Der auf diese Weise erhaltene ringförmige Raum um das Prisma ist mit einem „Normalöl“ (huile type) gefüllt. Die Ablenkungen werden auf einer sehr kleinen durchsichtigen photographischen, beliebig getheilten Scala *H* abgelesen, welche sich vor dem Ocular *M* befindet und das vom Collimator entworfene Bild auffängt. Dieses Bild wird durch den vertical stehenden Rand eines Schiebers entworfen, welcher das Gesichtsfeld in eine dunkle und eine helle Partie theilt. Der Apparat wird durch einen zur Entleerung des Prismas dienenden Hahn *R*

¹⁾ Verfertigt von A. Dubosc in Paris.

und durch ein als Bad dienendes Umhüllungsgefäß vervollständigt, welches zur Temperaturregulirung benützt wird. Der Schieber lässt sich mit Hilfe einer Stellschraube in der Weise einstellen, dass das Instrument auf 0 steht, wenn man das Normalöl oder im Allgemeinen jede beliebige Flüssigkeit, in das Prisma und in den ringförmigen Raum einfüllt.“

Ist in das Prisma ein anderes Oel als in dem ringförmigen Raume eingefüllt, so erhält man, je nachdem dieses Oel ein

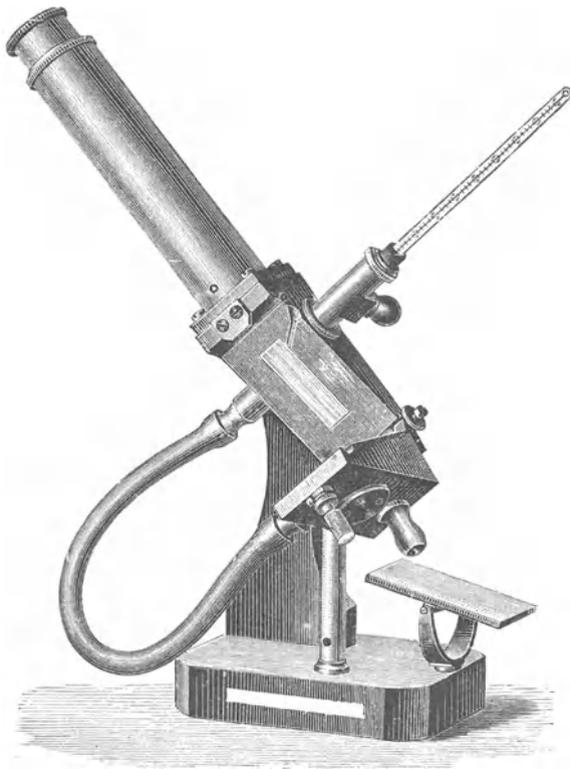


Fig 32.

grösseres oder geringeres Brechungsvermögen hat als das Normalöl, Ablenkungen nach rechts oder nach links oder positive oder negative Grade am Oleorefractometer. Als Normalöl wird Olivenöl verwendet.

Das Oleorefractometer hat speciell für Fettuntersuchungen einige Vortheile vor Abbe's Refractometer. Es sind nämlich geringe Unterschiede zwischen dem Brechungsvermögen zweier Oele leichter zu erkennen, ferner haben das Normalöl und das zu

prüfende Oel stets gleiche Temperatur, und endlich kann man feste Fette bequem im geschmolzenen Zustande untersuchen.

Bei dem in neuerer Zeit vielfach verwendeten Zeiss'schen Butterrefractometer mit Heizeinrichtung und Ocularscala (Fig. 32), welches von Wollny warm empfohlen wird, wird die Achromasie

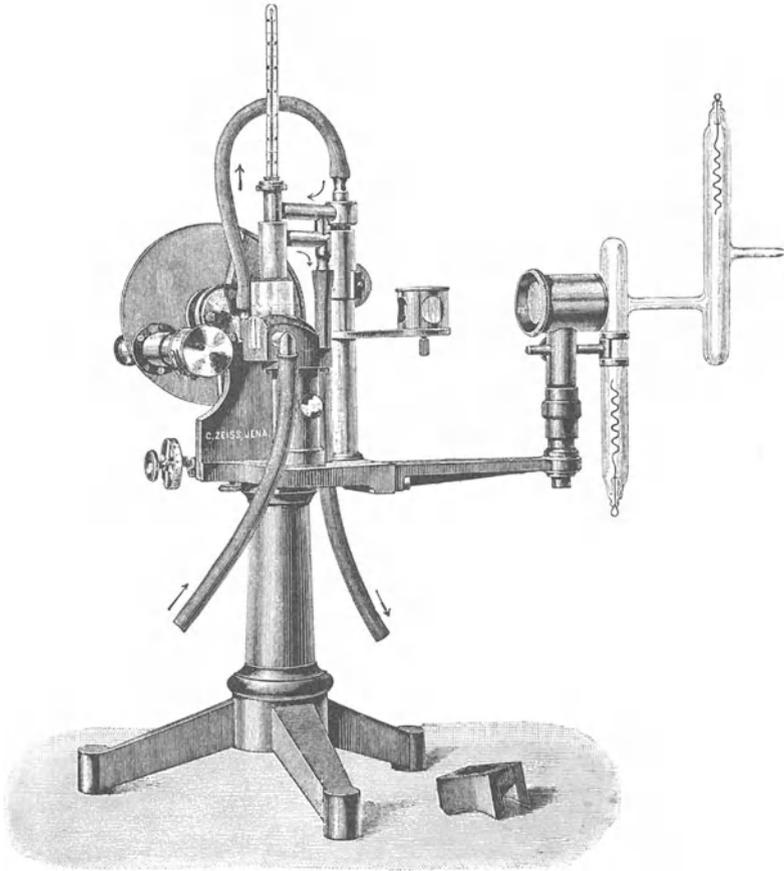


Fig 33

der Grenzlinie der Totalreflexion für eine bestimmte Substanz oder eine bestimmte Art von Substanzen statt durch eine besondere Compensationsvorrichtung durch die Refractometerprismen selbst herbeigeführt,¹⁾ indem nämlich die Farbenzerstreuung bei der totalen Reflexion zwischen Glas und Substanz gerade compensirt

¹⁾ D.R.P. 65 803.

wird durch die Farbenzerstreuung an der Austrittsfläche des Doppelprismas nach der Seite des Beobachtungsrohres.

Infolgedessen erscheint die Grenzlinie für die der Brechung der Prismen zu Grunde gelegte Normalsubstanz oder Normallösung farblos (achromatisirt), während alle anderen in ihrem Brechungs- und Dispersionsvermögen verschiedenen Körper eine mehr oder weniger blau oder roth gefärbte Grenzlinie ergeben, welch' letztere aber immer noch eine ausreichend sichere Ablesung ihrer Lage gestattet. Die Unterscheidung der Fette gründet sich in diesem Falle sowohl auf die Verschiedenheit der Lage der Grenzlinie, als auch auf die Verschiedenheit im Aussehen derselben. Es ist somit die Möglichkeit vorhanden, dass mit diesem Refractometer Verfälschungen und Verunreinigungen erkannt

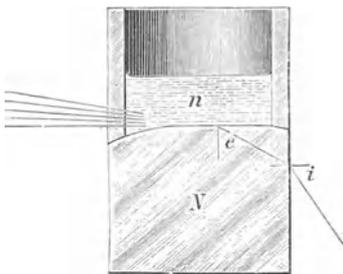


Fig. 34 A.

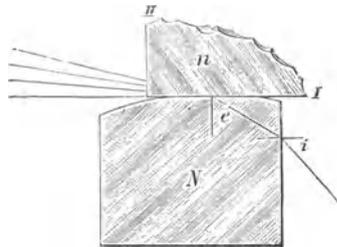


Fig. 34 B.

werden, wenn die Brechungsindices der zu vergleichenden Oele die gleichen, ihre Dispersionen jedoch verschieden sind. Die Ablesung der Lage der Grenzlinie geschieht an der 100theiligen Ocularscala, welche noch Zehntelscalentheile zu bestimmen gestattet. Die Angaben der Scala können entweder direct mit einander verglichen oder mit Hilfe einer beigegebenen Reductionstabelle in Brechungsindices umgerechnet werden.

Thörner¹⁾ bestimmt die Brechungsexponenten fester Fette bei 60° C. mit Pulfrich's Refractometer²⁾, welches wie das Oleo-refractometer ein Arbeiten bei höherer Temperatur gestattet.

Fig. 33 stellt eine Neuconstruction dieses Instrumentes dar. Im Princip beruht der Apparat³⁾ auf der Anwendung eines 90grädigen Prismas aus stark brechendem Glase, dessen eine, horizontal und nach oben gelegte Fläche mit dem zu untersuchen-

¹⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1889. 308.

²⁾ Ausgeführt von Max Wolz in Bonn.

³⁾ Eine ausführliche Beschreibung des ursprünglichen Apparates findet sich Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1888. 47 und eine solche der Neuconstruction ebendasselbst 1895. S. 389.

den Object in Berührung gebracht wird, und durch dessen zweite vertical stehende Fläche die Grenzlinie des streifend in das Object einfallenden Lichtes beobachtet wird.

Aus dem mittelst Fernrohr und Theilkreis gemessenen Winkel (i), unter dem der Grenzstrahl die Verticalfläche des Prismas verlässt (s. Fig. 34 A u. Fig. 34 B) und dem bekannten Index (N) des Prismas erhält man nach der Formel

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 i}$$

(am bequemsten mittelst einer Tabelle) direct den Brechungsindex (n) der untersuchten Substanz für das benutzte Licht der Natriumflamme.

Zur Aufnahme von Flüssigkeiten dient eine auf das Prisma gekittete Glasröhre (s. Fig. 33).

Durch diese Neuconstruction lässt sich der früher nur zur Bestimmung der Lichtbrechung von Flüssigkeiten bei Zimmertemperatur bestimmte Apparat auch

1. zur Bestimmung der Brechung (nD) und der Dispersion durchsichtiger, flüssiger und fester Körper,
2. zur Untersuchung von Substanzen, die erst bei höherer Temperatur schmelzen, und
3. zur Bestimmung der Brechungs- und Dispersionsunterschiede von festen und flüssigen Körpern, die sich in ihrem optischen Verhalten nur wenig von einander unterscheiden, verwenden.

Die zu diesen Apparaten gehörigen Hilfsvorrichtungen bestehen in einer Beleuchtungsvorrichtung (zur Verwendung von Natriumlicht und Geissler'schen Röhren), einer für die Dispersionsbestimmung nothwendigen Mikrometervorrichtung, einer eigenartigen Heizeinrichtung, welche eine Untersuchung von Flüssigkeiten von 100° C. und darüber ermöglicht, und einem Flüssigkeitsgefäss, durch welches die gleichzeitige Untersuchung von zwei Flüssigkeiten, und die directe Bestimmung der Brechungs- und Dispersionsunterschiede möglich gemacht wird.

Ueber die Anwendung dieser Methode vergl.: Flüssige Fette (Cap. X), Glycerin (Cap. IX), Butterfett, Schweinefett und Oelsäure.

Bishop¹⁾ und Peter²⁾ haben auch das Polarimeter zur Prüfung der flüssigen Fette herangezogen. Sie verwenden das Saccharimeter von Laurent und geben die Rotation in Saccharimeter-

¹⁾ J. Pharm. Chim. 16. 300.

²⁾ Chem.-Zeitung 1887. Rep. 267.

graden an. Für wenig gefärbte Oele ist auch jedes andere Instrument verwendbar. Trübe Oele werden filtrirt, zu dunkle durch Thierkohle entfärbt. Siehe Flüssige Fette (Cap. X).

7. Bestimmung der elektrischen Leitungsfähigkeit.

Palmieri¹⁾ hat zur Vergleichung des Leitungsvermögens verschiedener Oele einen eigenen Apparat, das „Diagometer“ construirt, mit welchem insbesondere Olivenöl leicht auf seine Reinheit zu prüfen sein soll.

8. Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur.

Nach Crismer²⁾ schwankt die kritische Lösungstemperatur eines und desselben Fettes in Alkohol (von dem spec. Gewicht 0·8195 bei 15·5⁰ C.) nur zwischen sehr engen Grenzen, so zwar, dass es möglich ist, durch Bestimmung dieser Temperatur einen Anhaltspunkt zu erhalten, ob das betreffende Fett einen Zusatz bekommen hat oder nicht. Crismer verfährt zur Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur in der Weise, dass er in einem Röhrchen einige Tropfen des zu untersuchenden Fettes mit der ein- bis zweifachen Alkoholmenge übergießt. Das Röhrchen wird, nachdem es zugeschmolzen wurde, an einem empfindlichen Thermometer befestigt, und in concentrirte Schwefelsäure getaucht, welche erhitzt wird. Wenn der Trennungsmeniscus der beiden Flüssigkeiten eine gerade Linie bildet, wird geschüttelt, wobei sich die beiden Flüssigkeiten mischen und Lösung eintritt. Nun lässt man unter sorgfältiger Beobachtung der Temperatur erkalten und notirt die Temperatur, bei welcher die Mischung, nachdem vorher Trübung eingetreten ist, sich wieder trennt. Die abgelesene Temperatur ist die kritische Lösungstemperatur.

¹⁾ Chem.-Zeitung 6. 1157.

²⁾ Bull. assoc. 1895. 145.

V.

Elementaranalyse der Fette.

Die Elementaranalyse leistet bei technischen Untersuchungen der Fette nur geringe Dienste, da der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt der Fette nur sehr wenig differirt. Es geht dies schon daraus hervor, dass jene Glyceride, welche die Hauptmasse der meisten Fette ausmachen, nämlich Palmitin, Stearin, Olein und Linolein nahezu die gleiche Zusammensetzung haben, nämlich:

	Palmitin $C_{51}H_{98}O_6$	Stearin $C_{57}H_{110}O_6$	Olein $C_{57}H_{104}O_6$	Linolein $C_{57}H_{98}O_6$
C	75·93	76·85	77·38	77·90
H	12·16	12·36	11·76	11·16
O	11·91	10·79	10·86	10·94.

Eine Zusammenstellung über die elementare Zusammensetzung der Fette findet man in: „Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel von Prof. Dr. J. König. Berlin. Verlag von Julius Springer 1883.“ Nach derselben Quelle besteht eine geringe Differenz in der Zusammensetzung der thierischen Fette in der Richtung, dass die Fischfette mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff enthalten, als die Fette der Wiederkäuer.

Als Beispiel sei die Zusammensetzung einiger Fette angeführt:

	C	H	O
Rindertalg .	76·50	11·91	11·59
Schweinefett .	76·54	11·94	11·52
Butterfett . .	75·63	11·87	12·50
Leinöl . . 1.	76·80	11·20	12·20
„ . . 2.	77·80	11·20	11·00
„ . . 3.	78·00	11·00	11·00
Rüböl . . 1.	77·99	12·03	9·98
„ . . 2.	78·20	12·08	9·72
„ . . 3.	77·91	12·02	10·07.

Dagegen wird die Elementaranalyse bei der Identificirung von Fettsäuren oder anderen Bestandtheilen von Fetten und Wachsarten, nachdem dieselben vollständig gereinigt sind, gute Dienste leisten.

Wichtiger ist in einzelnen Fällen die Bestimmung eines Gehaltes an Chlor, Schwefel, Phosphor und Metalloxyden.

Chlor.

Zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Chlor, welches in Form von Chloriden, namentlich von Kochsalz, vorhanden ist, schüttelt man das Fett oder Oel mit warmem Wasser, dem man zweckmässig einige Tropfen Salpetersäure zusetzt, zieht die wässrige Schicht ab und versetzt mit einer Lösung von Silbernitrat (s. auch unter Butter).

Es ist aber auch zuweilen beobachtet worden, dass Fette Chlor enthalten, welches sich durch Ausschütteln mit Wasser nicht entfernen lässt, sondern in Form von Chloradditions- oder Substitutionsproducten vorhanden ist. Das Chlor ist dann meist durch ein schlecht durchgeführtes Bleichverfahren in das Fett gelangt. Der Chlorgehalt mancher Partien Wollfett dürfte sich dadurch erklären lassen, dass beim Transporte überseeischer Wollen die Schiffsladeräume mit Chlorkalk desodorisirt werden.

Die gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung des Chlors in organischen Substanzen sind in der Fettanalyse nur dann anwendbar, wenn der Chlorgehalt ein grosser ist, was aber nur sehr selten der Fall sein dürfte. In solchen Fällen kann man die Substanz nach Carius im Rohr mit Salpetersäure und Silbernitrat erhitzen, oder man kann sie mit gebranntem Kalk glühen oder endlich mit Soda und Salpeter schmelzen.

Zum Nachweis geringerer Chlormengen muss man weit mehr Substanz nehmen, als bei den genannten Proben möglich ist. Schmilzt man mit Soda und Salpeter, so hat man nach Holde noch speciell darauf Rücksicht zu nehmen, dass der Salpeter häufig etwas chlorsaures Kali enthält, dessen Gegenwart sich bei der blinden Probe nicht verräth, welches aber beim Schmelzen mit dem Fett zu Chlorkalium reducirt wird.

Qualitativer Nachweis. Man erwärmt ca. 25 g Fett gelinde mit 100 ccm chlorfreier Salpetersäure von 1·4 specifischem Gewicht und ein wenig Silbernitratlösung in einer Retorte von 1 l Inhalt, deren Tubus durch einen eingeschlifften Glasstöpsel verschliessbar, und deren Hals durch ein angeschmolzenes Glasrohr um ca. 1 m verlängert ist. Die Retorte wird so aufgestellt, dass das Glasrohr als Rückflusskühler dient. In Ermanglung einer

solchen Retorte kann man auch einen geräumigen Kolben nehmen. Nach einiger Zeit beginnt eine stürmische Reaction, bei deren Eintreten man die Flamme entfernt. Wenn das Aufschäumen vorüber ist, hat sich, obwohl der grösste Theil des Fettes noch aufschäumt, das gesammte Chlor, wenn solches im Fette vorhanden ist, als Chlorsilber in grossen Flocken abgeschieden, welche theils zu Boden gesunken sind, theils an den Retortenwänden haften. Ein Gehalt von 0.01 Procent Chlor gibt sich auf diese Weise noch mit voller Sicherheit zu erkennen (Benedikt¹).

Quantitative Bestimmung. Ein beiderseits offenes Rohr aus hartem Glas (Fig. 35) von 100—110 cm Länge und 11 bis 12 mm lichter Weite wird an dem einen Ende trichterförmig er-

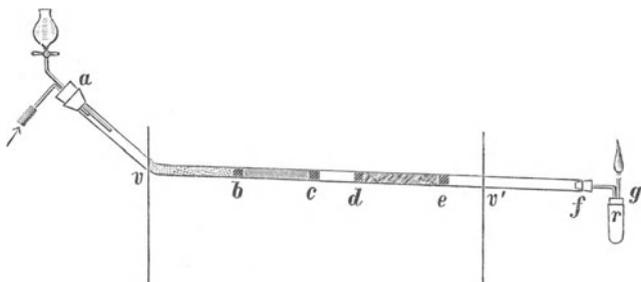


Fig. 35.

weitert und sodann im Abstände von etwa 15 cm von diesem Ende im Winkel von 45° nach aufwärts gebogen. Man schiebt einen Asbestpfropfen bis *b* ein, füllt eine ca. 25 cm lange Schicht gepulverten Kalk ein und hält dieselbe mittelst des Asbestpfropfens *c* fest. Eine zweite 15—20 cm lange Kalkschicht wird durch die Asbestpfropfen *d* und *e* festgehalten. Man klopft das Rohr zur Bildung eines Canales in horizontaler Lage auf den Tisch auf, füllt den Raum von *b* bis *v* mit Porzellanscherben an und legt das Rohr in den Verbrennungssofen ein, der von *v* bis *v'* reicht. Das Ende *a* des Rohrs wird mit einem doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung das im Winkel von 45° abgobene Abflussrohr eines Hahntrichters hindurch geht, während die andere Bohrung ein Glasrohr aufnimmt, durch welches man einen ganz langsamen Strom von Luft oder, um jede Möglichkeit einer spurenweisen Bildung von Cyan auszuschliessen, von Kohlensäure hindurchgehen lässt.

An das Rohrende *f* setzt man eine Eprouvette an, in welcher sich etwas Theer ansammelt, und lässt das entstehende Leucht-

¹) Pharmaceutische Zeitung 1894, Nr. 55.

gas bei g herausbrennen. Die zur Füllung des Rohrs verwendeten Materialien müssen vollständig chlorfrei sein. Der Asbest wird vor seiner Verwendung mit concentrirter Salpetersäure angefeuchtet, und dieselbe auf dem Wasserbade verdampft; dann wäscht man ihn durch Decantation mit Wasser und glüht ihn aus. Kann man keinen vollständig chlorfreien Kalk beschaffen, so bestimmt man den Chlorgehalt in mindestens 100 g, wägt die zur Fällung verwendeten Mengen und zieht die im Kalk enthaltene Chlormenge von dem Resultate ab.

Das Trichterrohr ist zweckmässig calibrirt, so dass man die Menge des abgelaufenen Fettes jederzeit annähernd schätzen kann. Der Hahntrichter wird mit ca. 100 g des Fettes gefüllt und gewogen. Man erhitzt das Rohr, nachdem der Trichter eingesetzt ist, von b bis v' , nicht aber zwischen v und b , zur Rothgluth, lässt einen ganz schwachen Kohlensäurestrom hindurchgehen und tropft nun das Fett langsam aus dem Hahntrichter zu, und zwar etwa 8 bis 10 Tropfen in der Minute oder 7 bis höchstens 10 g in der Stunde. Bei festen und halbflüssigen ist es nothwendig, eine kleine Flamme in einiger Entfernung unter dem Hahntrichter stehen zu lassen, um das Fett flüssig zu erhalten. Das Fett wird in dem Raume zwischen v und b allmählich vorgewärmt und endlich bei b vergast. Die Höhe der Flamme bei g gibt das Maß für den Gang der Destillation.

Hat man nach 3 bis 5 Stunden 25 bis 30 g abfließen gelassen, so unterbricht man den Zufluss, wartet, bis die Flamme bei g erloschen ist, und löscht den Ofen ab. Nach dem Erkalten klopft man jede der beiden Kalkschichten gesondert in eine Reibschale heraus, befeuchtet die schwarze Masse mit etwas Alkohol, zerreibt und verdünnt mit Wasser. Auch das Rohr wird mit etwas Alkohol, dann mit Wasser und verdünnter Salpetersäure ausgespült. Unterlässt man das Befeuchten mit Alkohol, so dringt das Wasser in den mit viel Kohle durchsetzten Kalk nur schwer ein. Der gut verriebene Inhalt einer jeden Schale wird in je ein Becherglas entleert, darin erst einige Male mit heissem Wasser, dann mit verdünnter Salpetersäure extrahirt, und die Filtrate mit Silberlösung gefällt. Bei richtig geleiteter Operation enthält die zwischen d und e liegende Kalkschicht kein Chlor. Man lässt das Chlorsilber, ohne zu erwärmen, vollständig absetzen, filtrirt, trocknet, äschert im Porzellantiegel ein, befeuchtet den Rückstand mit Salpetersäure, setzt einen Tropfen Salzsäure hinzu, verdampft zur Trockene und erhitzt bis zum Schmelzen des Chlorsilbers. Nun extrahirt man zur Entfernung etwa anhaftenden Kalks mit Salpetersäure, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet

und bringt nach gelindem Glühen zur Wägung. Durch Zurückwägung des Hahntrichters ermittelt man die verbrauchte Fettmenge.

Zur Prüfung der Methode wurde rohes Oelsäurechlorid mit 21·39 Procent Chlorgehalt verwendet und aus diesem durch Verdünnen mit technischer Oelsäure Mischungen von bekanntem Chlorgehalt hergestellt. Dabei wurden folgende Zahlen gefunden:

		Chlor gefunden		Chlor berechnet
		1.	2.	
Mischung	I	0·0220	0·0235	0·0225
„	II	0·0877	0·0869	0·0894
„	III	0·235	—	0·232.

Das Verfahren ist somit mindestens auf 0·005 Procent genau (Benedikt und Zikes¹⁾).

Schwefel.

Schwefel findet sich in rohem Rüböl und anderen Cruciferenölen, dagegen sind die kalt gepressten und die raffinierten Rüböle schwefelfrei. Durch Extraction mittelst Schwefelkohlenstoff dargestellte Fette aller Art sind meist schwefelhaltig.

Qualitativer Nachweis: Man verseift das Oel mit Kali oder Natronlauge, wobei sich bei Gegenwart von Schwefel Schwefelkalium oder Schwefelnatrium bildet, versetzt mit einer alkalischen Bleilösung und beobachtet, ob Schwarz- oder Braunfärbung eintritt.

Nach Valenta kocht man ein grösseres Quantum Oel unter beständigem Umrühren mit wenig Kalilauge, gibt etwas Wasser hinzu, trennt die Seifenlösung und prüft dieselbe mit Bleilösung.

Ein blankes Silberstück färbt sich in kochendem schwefelhaltigem Oel braun bis schwarz.

De Negri und Fabris²⁾ haben eine ältere von Mailho herührende Probe in folgender Weise modificirt: 5 g des Fettes werden mit 20 ccm einer 5procentigen Lösung von Kalihydrat in 90grädigem Alkohol bis zur vollständigen Verseifung erwärmt, in etwas Wasser gelöst und mit 2 ccm einer wässrigen 20procentigen Lösung von Silbernitrat durchgerührt. Dann zersetzt man mit verdünnter Salpetersäure und erwärmt, bis die Fettsäuren klar aufschwimmen. Bei Gegenwart von Schwefel beobachtet man eine dünne schwarze Schicht zwischen den Fettsäuren und der Unterlauge, die auch beim Umrühren und längerem Erhitzen nicht verschwinden darf.

¹⁾ Chem.-Zeitung 1894. 18. Nr. 35.

²⁾ Publ. dell Labor. chim. delle Gabelle 1893.

Ist der Schwefel in Form von freier Schwefelsäure oder einer Fettschwefelsäure vorhanden, so lässt er sich auf diese Art nicht nachweisen. Freie Schwefelsäure lässt sich dem Fett durch Ausschütteln mit warmem Wasser entziehen und dann mit Chlorbaryum nachweisen. Zur Erkennung der Anwesenheit von Schwefelsäureestern, welche durch zu starke Behandlung mit Schwefelsäure in die Oele gelangen können, schmilzt man wie bei der quantitativen Bestimmung mit Aetzkali und Salpeter oder kocht einige Zeit mit verdünnter Salzsäure (vgl. Türkischrothöl).

Quantitative Bestimmung.¹⁾ Die quantitative Bestimmung des Schwefelgehaltes wird am besten nach einer der folgenden Methoden vorgenommen:

Nach Liebig: Man verseift eine abgewogene Menge des Fettes in einer geräumigen Silberschale mit wässriger oder alkoholischer Kalilauge, dampft zur Syrupdicke ein, lässt erkalten und fügt einige Stücke reines Kalihydrat, sowie $\frac{1}{8}$ vom Gewichte desselben Salpeter und einige Tropfen Wasser hinzu. Dann schmilzt man unter Umrühren mit einem Silberspatel durch vorsichtiges Erhitzen mit dem Brenner und erhitzt endlich stärker, bis die Masse ganz weiss geworden ist. Nach dem Erkalten löst man in Wasser, bringt die Flüssigkeit in ein grosses Becherglas, setzt Salzsäure im geringen Ueberschusse zu und fällt mit Chlorbaryum. Der Niederschlag wird erst durch Decantation, dann auf dem Filter mit siedendem Wasser gewaschen, dann in einem Tiegel geglüht und gewogen. Wenn eine grosse Genauigkeit erwünscht ist, erwärmt man den schwefelsauren Baryt mit verdünnter Salzsäure, giesst die Salzsäure durch ein kleines Filter ab, wäscht im Tiegel durch Decantation, dampft das Filtrat in einer Schale ein, nimmt mit Wasser auf und filtrirt die kleine Menge in Lösung gegangenen schwefelsauren Baryts durch das nämliche Filter ab. Dasselbe wird dann getrocknet, eingeäschert, die Asche in den Tiegel zu der Hauptmasse des schwefelsauren Baryts zurückgebracht, und dieser neuerdings geglüht und gewogen.

Nach Allen:²⁾ Allen verwendet zur Bestimmung des Schwefelgehaltes von Oelen den beigezeichneten Apparat (Fig. 36). 5 g Oel werden mit 45 g Spiritus in der Lampe *A* verbrannt. Ueber der Flamme befindet sich der mit Ammoniumcarbonat gefüllte Behälter *e*. Die Gase gelangen durch den Helm *C* in den mit Glaskugeln gefüllten Kühler *D*. Das Wasser, welches sich in

¹⁾ Vergl. Fresenius: Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse.

²⁾ Analyst 1888, 43 durch Ztschrft. für angew. Chem. 1888, 24.

demselben verdichtet, wird von Zeit zu Zeit durch den Hahn *h* nach dem Gefäß *F* abgelassen. Dasselbe enthält den Schwefel des Oeles als Sulfit und Sulfat in Lösung. Aus Vorsicht ist *D* noch mit einem zweiten Kühler verbunden, welcher durch das

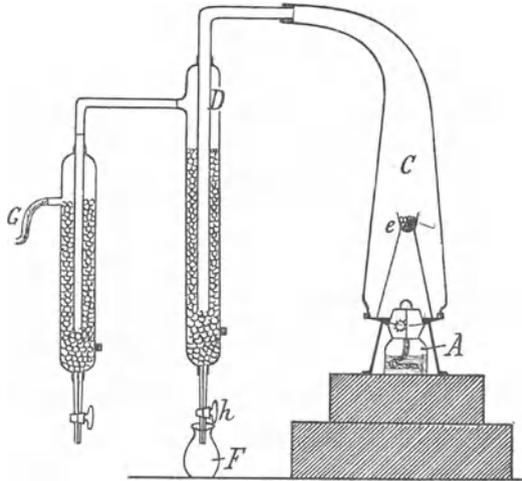


Fig. 36.

Rohr *G* mit einer Luftpumpe in Verbindung steht. Die Lampe darf nur mit kleiner Flamme brennen, weil diese sonst raucht, auch ist der Kopf der Lampe mit Kupfergaze umgeben, um zu starke Erhitzung zu vermeiden.

Phosphor.

Zur Bestimmung des Phosphors, resp. der Phosphorsäure, in lecithinhaltigen Fetten oxydirt man das Fett wie bei der Schwefelbestimmung mit Kalihydrat und Salpeter, löst in Wasser und fällt mit Magnesiasolution. Der gefundene Gehalt an Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5) mit 11·366 multiplicirt gibt den Gehalt an Lecithin ($C_{44}H_{90}NPO_9$).

Nach einem anderen Verfahren¹⁾ wird das Fett mit alkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol verdampft und die concentrirte Seifenlösung durch eine Mineralsäure zersetzt. Nach der Entfernung der Fettsäuren wird die saure Lösung, welche den Phosphor als Glycerinphosphorsäure enthält, zur Trockene eingedampft, und der Rückstand mit Aetzkali und Salpeter ge-

¹⁾ Benedikt und Lewkowitsch, Chem. Analysis of oils, fats and waxes. London, Macmillan and Co. 104.

schmolzen. Die Schmelze wird alsdann im Wasser gelöst und die Phosphorsäure mit Magnesia-Lösung gefällt. Die Berechnung des Lecithingehaltes erfolgt in der oben angegebenen Weise. Nach Schulze und Frankfurt wird der Lecithingehalt durch Multiplikation des dem Phosphor entsprechenden Magnesiumpyrophosphates mit 7·27 gefunden.

Diese Bestimmung des Phosphors wird bisher in der Analyse der Fette nur ausnahmsweise verwendet, doch ist es nicht unmöglich, dass sie einmal zu grösserer Bedeutung gelangen wird.

Metalloxyde.

Die Fette und auch die Mineralöle haben die Fähigkeit, grössere oder geringere Mengen von Seifen aufzulösen, wodurch anorganische Basen in ihnen enthalten sein können. Solche Basen sind vornehmlich Kali und Natron, Kalk, Bleioxyd und Kupferoxyd, Eisenoxyd, manches Mal jedoch auch Aluminiumoxyd und Zinkoxyd, und in seltenen Fällen Magnesia.

Die Bestimmung des Alkaligehaltes geschieht nach den bei der Analyse der Seifen (s. dort) gebräuchlichen Methoden.

Zum qualitativen und quantitativen Nachweis der anderen Oxyde, welche schwer oder gar nicht reducierbar sind, oder die wenigstens erst bei den höchsten Temperaturen flüchtig sind, kann man eine grössere Menge des Fettes verbrennen und die Asche nach den gebräuchlichen Methoden analysiren, oder (dieses Verfahren ist in allen Fällen zulässig) man schüttelt das Fett in der Wärme mit verdünnter Salzsäure oder namentlich bei Gegenwart von Bleioxyd mit verdünnter Salpetersäure, lässt die Schichten sich trennen und untersucht den sauren Auszug. In manchen Fällen empfiehlt es sich, das Fett erst in Petroleumbenzin zu lösen und dann bei gewöhnlicher Temperatur mit Säure auszuschütteln. Endlich kann auch so vorgegangen werden, dass das Metalloxyd aus der ätherischen Fettlösung gefällt, und durch Filtration von dem Fette getrennt wird.¹⁾

Kalk.

Kalk wird den festen Fetten zuweilen als Verfälschung zugesetzt, indem man ihn in das geschmolzene Fett einrührt. Die dabei entstehenden Kalkseifen bleiben beim Lösen des Fettes in Chloroform bei den Nichtfetten zurück. Zum Nachweise des Kalks kann man daher auch diesen Rückstand verwenden, indem man

¹⁾ Fresenius und Schattenfroh, *Fres. Zeitschr. f. anal. Ch.* 34. 1895. 381.

denselben einäschert, die Asche in verdünnter Salzsäure löst, die Flüssigkeit abfiltrirt und mit Ammoniak und oxalsaurem Ammon versetzt. Eine weisse Fällung zeigt Kalk an.

Die quantitative Bestimmung wird in derselben Weise vorgenommen, nur lässt man nach dem Zusatze von oxalsaurem Ammon 12 Stunden bei mässiger Wärme stehen und filtrirt ab. Der gewaschene Niederschlag wird am besten auf dem Filter in warmer verdünnter Schwefelsäure gelöst, und die darin enthaltene Oxalsäure mittelst Permanganatlösung titirt.

Zur Bestimmung von Kalkseife in Fetten löst Hager das Fett in der Wasserbadwärme in der fünffachen Menge Petroleum, stellt in einen circa 15° C. warmen Raum, filtrirt den Bodensatz nach acht Stunden ab, wäscht mit Petroleumbenzin und trocknet zwischen Filterpapier, die Kalkseifen lösen sich nämlich in heissem, aber nicht in kaltem Petroleum.

Kupferoxyd und Bleioxyd.

Kupferoxyd wird den Oelen zuweilen zum Zwecke der Grünfärbung zugesetzt, ferner können in kupfernen oder bleiglasirten Geschirren aufbewahrte Fette (s. Schweinefett), indem sie ranzig werden, Kupfer oder Blei aus denselben aufnehmen; deshalb muss dem Nachweise dieser beiden giftigen Metalle in Speisefetten besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden.

Man kann diese Metalle in der Weise den Fetten entziehen, dass man dieselben auf dem Wasserbade mit sehr verdünnter Salpetersäure digerirt, dann erkalten lässt, die Flüssigkeit durch ein nasses Filter abgiesst und einige Male mit kaltem Wasser nachwäscht. Auch kann man das Fett in Aether lösen und mit angesäuertem Wasser ausschütteln. Oder man äschert eine grössere Menge der Probe in einem geräumigen Porzellantiegel ein, löst den Rückstand in einigen Tropfen Salpetersäure und verdünnt mit Wasser.

Einen Theil der auf die eine oder andere Art erhaltenen, verdünnten, salpetersauren Lösung prüft man mit Schwefelwasserstoff; entsteht ein brauner oder schwarzer Niederschlag oder eine ebensolche Färbung, so ist ein schweres Metall vorhanden.

Andere Theile der Lösung prüft man mit gelbem Blutlaugensalz (brauner Niederschlag) und mit Ammoniak (Blaufärbung) auf Kupfer, ferner mit verdünnter Schwefelsäure (weisser Niederschlag) auf Blei.

Quantitative Bestimmung des Kupferoxydes. Der beim Verbrennen einer grösseren Menge gewogenen Fettes ver-

bleibende Rückstand wird in einigen Tropfen Salpetersäure gelöst, die Lösung verdünnt, bis nahe zum Sieden erhitzt, mit reiner Kali- oder Natronlauge versetzt und einige Minuten weiter erhitzt. Der schwarze, aus Kupferoxyd (CuO) bestehende Niederschlag wird zuerst durch Decantation, dann auf dem Filter mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet, vom Filter, welches man separat einäschert, herabgenommen, gegläht und gewogen.

Man kann das Fett auch mit warmer verdünnter Salzsäure digeriren und die wie oben vom Fett getrennte, fast bis zum Sieden erhitzte Lösung mit Schwefelwasserstoff fällen. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschen und getrocknet. Das Filter wird in einem Porzellantiegel eingeäschert, in welchen man dann auch den Niederschlag und etwas reinen gepulverten Schwefel bringt, und im Wasserstoffstrom gegläht. Hierauf wird als Kupfersulfür (Cu_2S) gewogen.

Nach Fresenius und Schattenfroh¹⁾ gelingt es auch, das Kupfer direct als Kupfersulfür zu fällen.

Man löst in einem Kolben eine gewogene Menge Oel in der vierfachen Menge Aether auf, säuert mit einigen Tropfen Salzsäure an, fügt starkes Schwefelwasserstoffwasser zu und schüttelt, nachdem man mit einem Kautschukstöpsel verschlossen hat, stark durch. Nachdem sich beide Schichten getrennt haben, giesst man den grössten Theil der Aetherschicht ab, macht alsdann das Filter wasserfeucht und filtrirt die wässrige Flüssigkeit. Schliesslich bleibt auf dem Filter eine kleine Menge Oel und Aether zurück, welche durch das dann wieder mit Aether befeuchtete Filter gut hindurch geht. Das Kupfersulfür wird noch mit Aether gewaschen und in gewöhnlicher Weise gewogen.

Quantitative Bestimmung des Bleioxydes. 1. Die nach einem der oben beschriebenen Verfahren hergestellte salpetersaure Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft, bis die Salpetersäure vollständig entfernt ist. Dann vermischt man mit etwas Wasser, fügt das doppelte Volumen Weingeist hinzu, lässt einige Stunden stehen, filtrirt ab, wäscht mit Weingeist aus, trocknet und glüht den Niederschlag, wobei das Filter getrennt eingeäschert wird. Man wägt und rechnet das erhaltene Bleisulfat (PbSO_4) auf Bleioxyd oder Blei um.

2. Einige Gramme der Probe werden in einem gewogenen Porzellanschälchen vorsichtig verbrannt, und der Rückstand, welcher

¹⁾ Fres. Zeitschr. f. anal. Ch. 34. 1895. 381.

nach dem Glühen ein Gemenge von Bleioxyd und Blei ist, gewogen. Man behandelt ihn sodann mit warmer Essigsäure, bis das Oxyd vollständig gelöst ist, und wäscht das metallische Blei durch Decantation. Nachdem man das Waschwasser zuletzt möglichst vollständig abgossen hat, trocknet man den Tiegel sammt dem darin enthaltenen Blei und wägt. Die Differenz zwischen dem Gewichte des Tiegelinhaltes bei der ersten und zweiten Wägung ist die Menge des im Glührückstande enthaltenen Bleioxydes, welches man auf Blei umrechnet und zu dem Gewichte des direct erhaltenen Bleis addirt.

Nach Fresenius und Schattenfroh verflüchtigt sich nach diesem Verfahren ein Theil des reducirten Bleies, und ist es aus diesem Grunde zweckmässiger, die Bleibestimmung durch Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure vorzunehmen, wobei sich das Bleisulfat vollständig abscheidet und leicht abfiltrirt werden kann. Filter sammt Niederschlag wird mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumnitrat befeuchtet und im Porzellantiegel verascht und geglüht.

Eisenoxyd.

Ist Eisenoxyd in einigermaßen erheblicher Menge vorhanden, so äschart man ein und bestimmt den Eisengehalt der Asche nach den gewöhnlichen Methoden. In der Färberei und zur Lederbearbeitung verwendete Fette sollen möglichst eisenfrei sein.

Nach Fresenius und Schattenfroh gibt auch die Fällung des Eisens mit Schwefelammon sowohl, als auch das Ausschütteln mit Salzsäure und Salpetersäure gute Resultate.

Zur raschen Auffindung geringer Mengen Eisenoxyd in Oelen, namentlich in Tournantöl, wird das Oel nach Emde¹⁾ in einem graduirten Cylinder mit schwefelsäurehaltigem Wasser geschüttelt, welchem einige Tropfen Ferrocyankaliumlösung beige-mischt sind, dann wird Aether hinzugefügt und neuerdings geschüttelt. Das Oel löst sich im Aether und diese Lösung trennt sich scharf von schwefelsäurehaltigem Wasser. An der Grenze bildet sich bei Gegenwart von Eisen eine mehr oder weniger dicke Schicht von Berlinerblau, die alles Eisen enthält, welches im Oel war. Nimmt man stets die gleichen Mengen Oel, Wasser, Säure und Blutlaugensalz, so kann man die Proben nach der Dicke der Schichten vergleichen.

¹⁾ Emde, Ztschrift. f. angew. Chemie 1888. 362.

Aluminiumoxyd.

Die Bestimmung des Aluminiumoxyds erfolgt nach Fresenius und Schattenfroh¹⁾ zweckmässig in der Weise, dass das Oel mit verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure ausgeschüttelt wird, wobei alles Aluminiumoxyd in Lösung geht. Die Lösung wird mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt und erwärmt, bis der Ammoniaküberschuss entfernt ist. Der hierbei ausfallende Theil des Aluminiumhydroxyds wird abfiltrirt, das Filtrat neuerdings mit Ammoniak versetzt und abermals erwärmt, das abgeschiedene Hydroxyd abfiltrirt, und nach dem Concentriren des Filtrates dieselbe Procedur so oft wiederholt, bis sich kein Niederschlag mehr abscheidet. Der Niederschlag ist oft von Farbstoff aus dem Oele etwas bräunlich gefärbt.

Das Aluminium direct mit Schwefelammonium abzuscheiden gelingt nicht, weil der Niederschlag stets durch das Filter hindurch geht.

Aluminiumoxyd kann auch quantitativ in der Asche des Fettes bestimmt werden.

Zinkoxyd.²⁾

Dasselbe kann gleichfalls in der Asche der Oele quantitativ bestimmt werden, es tritt nämlich bei einfachem Veraschen und bei Vermeidung von heftigerem Glühen keine Reduction des Zinkoxyds ein.

Auch durch Schütteln mit verdünnter Salpetersäure oder verdünnter Salzsäure kann das Zinkoxyd quantitativ dem Oele entzogen werden.

Die saure Lösung wird eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtrirt, und das Filtrat bei 70° C. unter Zusatz von etwas Essigsäure und Ammonacetat mit Schwefelwasserstoffwasser gefällt. Das Zinksulfid wird abfiltrirt in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Quecksilberoxyd in Zinkoxyd überführt.

Einfacher kann die Ausschüttlung mit verdünnter Salzsäure mit Quecksilberoxyd eingedampft, der Rückstand geglüht und als Zinkoxyd gewogen werden. Das Zink als Sulfid direct aus dem Oel abzuscheiden, bereitet Schwierigkeiten, und kann nicht empfohlen werden.

1) und 2) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Ch. 34. 1895. 341.

Hat man nicht ein Metalloxyd, sondern mehrere nachzuweisen, so wird es im Allgemeinen für die qualitative Analyse zweckmässig sein, eine Partie des Fettes zu veraschen, während für die quantitative Analyse in den meisten Fällen das Ausschütteln mit verdünnter Salpetersäure zu empfehlen sein wird. Die Trennung der einzelnen Metalloxyde erfolgt dann nach den allgemeinen Vorschriften der analytischen Chemie.

VI.

Qualitative wissenschaftliche Untersuchung eines Fettes von bekannter Herkunft.

Alle natürlichen Fette sind mehr oder weniger complicirte Gemenge verschiedener Triglyceride, ausser welchen sie überdies häufig noch freie Fettsäuren und wachsartige Körper, auch wohl geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen enthalten. Die qualitative Untersuchung eines reinen, also nicht mit anderen Fetten, Wachsarten etc. versetzten Fettes beschäftigt sich mit der Aufsuchung der genannten Bestandtheile und soll somit ergeben, welche Fettsäuren und Alkohole in seine Zusammensetzung eingegangen sind.

Mit der allgemeinen Lösung dieser Aufgabe beschäftigt sich die technische Analyse niemals, da die dabei einzuschlagenden Methoden der fractionirten Destillation, Fällung und Krystallisation schwer auszuführen und äusserst zeitraubend sind. Solche Untersuchungen werden nur zur wissenschaftlichen Erforschung der Natur der einzelnen Fette vorgenommen. Desshalb seien auch die dabei eingeschlagenen Methoden nur ganz kurz angeführt.

Untersuchung des flüchtigen Antheiles der Fettsäuren.

Nach Liebig¹⁾ theilt man die wässrige Lösung der flüchtigen Fettsäuren, welche man durch Verseifen, Ansäuern mit Schwefelsäure, Filtriren und Destilliren erhalten hat, in zwei gleiche Theile, neutralisirt den einen mit Kalilauge, fügt den anderen hinzu und destillirt, wobei meist die niedriger siedenden Säuren übergehen, und die höher siedenden als Kalisalze im Rückstande bleiben; bei Gegenwart von Essigsäure bleibt auch diese zurück. Durch

¹⁾ Annalen f. Chemie u. Pharm. 71. 355.

Wiederholung dieses Verfahrens mit dem Destillate und dem Rückstande kann man endlich reine Fractionen der einzelnen Säuren erzielen.

Das Verfahren ist von Veiel, Lieben und Wechsler untersucht und z. Th. modificirt worden, es erwies sich in vielen Fällen als gut brauchbar.

Erlenmeyer und Hell¹⁾ trennen die flüchtigen Fettsäuren durch fractionirtes Fällen mit kohlenurem Silberoxyd.

Auch durch blosse fractionirte Destillation der wässrigen Lösung unter Ersatz des verdampfenden Wassers kann eine Trennung der Säuren vorgenommen werden. Dabei gehen die höher siedenden Säuren zuerst über [Fitz, Hecht].²⁾

Untersuchung des nicht flüchtigen Antheiles der Fettsäuren.

Die nichtflüchtigen Fettsäuren kann man durch Extraction der Bleisalze mit Aether nach Cap. VII leicht in den festen und flüssigen Antheil trennen. Die einzelnen festen Fettsäuren scheidet man von einander durch fractionirte Fällung ihrer kaltesättigten alkoholischen Lösung mit Baryum- oder Magnesiumacetatlösung [Heintz]³⁾ oder mit alkoholischer Bleizuckerlösung [Pebal].⁴⁾ Jede Fraction wird mit verdünnter kochender Salzsäure zerlegt, die abgeschiedenen Partien von gleichem Schmelzpunkte vereinigt und durch neuerliches fractionirtes Fällen und Umkrystallisiren weiter gereinigt. Eine Fraction besteht erst dann aus nur einem chemischen Individuum, wenn sich ihr Schmelzpunkt beim weiteren Umkrystallisiren nicht ändert, und wenn sie durch partielle Fällung nicht in Fractionen von verschiedenem Schmelzpunkte zerlegt werden kann.

Zur Untersuchung des flüssigen Antheiles der nicht flüchtigen Fettsäuren oxydirt K. Hazura⁵⁾ denselben mit Kaliumpermanganat. Die ungesättigten Fettsäuren addiren nämlich in ihren alkalischen Lösungen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat so viele Hydroxylgruppen, als sie freie Valenzen enthalten, und bilden gesättigte Oxyfettsäuren. Man kann daher aus der Natur der Oxydationsproducte auf die im Fett enthaltenen flüssigen Säuren schliessen. Dioxystearinsäure entsteht aus Oel-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 160. 296.

²⁾ Fitz, Berliner Ber. 11. 46. — Hecht, Ann. Chem. Pharm. 209. 319.

³⁾ Journal f. prakt. Chem. 66. 1.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 91. 138.

⁵⁾ Monatshefte für Chemie 1887. 147. 156. 260; 1888. 180. 198. 469. 478. 941. 947; 1889. 190.

säure, Sativinsäure aus Linolsäure, Linusin- und Isolinusinsäure aus den beiden Linolensäuren etc.

Zur Ausführung des Versuches werden je 30 g der flüssigen Fettsäuren mit 36 ccm Kalilauge von 1·27 spec. Gewicht verseift, die Seife in 2 l Wasser gelöst und 2 l einer 1 $\frac{1}{2}$ procentigen Kaliumpermanganatlösung im dünnen Strahl unter Umrühren einfließen gelassen. Nach zehn Minuten langem Stehen lässt man unter Umrühren so viel schweflige Säure zufließen, bis die Flüssigkeit sauer geworden und alles Manganhyperoxyd in Lösung gegangen ist. Dabei fallen die schwer löslichen Oxydationsproducte (Dioxystearinsäure und Sativinsäure) heraus, während die Linusinsäuren in Lösung bleiben.

Der Niederschlag wird mit wenig Aether gewaschen, um nicht oxydirte Antheile der flüssigen Fettsäuren zu entfernen, und dann mit einer grösseren Menge Aether (2 l auf 20 g) bei gewöhnlicher Temperatur extrahirt. Die Lösung wird bis auf ca. 150 ccm abdestillirt, erkalten gelassen, die erhaltenen Krystalle abfiltrirt, zweimal aus Weingeist umkrystallisirt und die erhaltene Säure durch Krystallform und Schmelzpunkt, womöglich auch durch Säure- und Acetylzahl mit Dioxystearinsäure identificirt. Der in Aether unlösliche Antheil wird wiederholt mit viel Wasser ausgekocht. Bei Anwesenheit von Sativinsäure scheiden die Auskochungen, welche siedend heiss filtrirt werden, sofort Krystalle aus. Die Abscheidungen aus jeder Auskochung werden gesondert auf Krystallform und Schmelzpunkt, eventuell dann alle zusammen auf Säurezahl und Acetylzahl geprüft. Bleibt schliesslich ein in Wasser unlöslicher Rest, so besteht derselbe meist aus Dioxystearinsäure.

Die linusinsäurehaltigen Filtrate werden mit Kalilauge neutralisirt, auf $\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{14}$ ihres Volumens eingedampft und mit Schwefelsäure angesäuert. Dabei fallen flockige braun gefärbte Niederschläge aus, welche man lufttrocken werden lässt und dann mit Aether extrahirt. Der in Aether unlösliche Antheil wird erst aus absolutem Alkohol, dann aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Man bestimmt den Schmelzpunkt und sucht unter dem Mikroskope nach den charakteristischen Nadeln der Isolinusinsäure und den abgestumpften rhombischen Tafeln der Linusinsäure, endlich kann man die Säurezahl und Acetylzahl bestimmen. Will man die beiden Linusinsäuren von einander trennen, so krystallisirt man das Product aus nicht zu viel Wasser um. Die Isolinusinsäure bleibt vornehmlich in der Mutterlauge, welche man dann mit Kalilauge neutralisirt, concentrirt und mit verdünnter Schwefelsäure ausfällt.

In ähnlicher Weise wird der Nachweis von Ricinolsäure etc. geführt.

Häufig wird man die flüssigen Fettsäuren nicht erst von den festen trennen, sondern die Gesamtfettsäuren der Oxydation unterwerfen. Die gesättigten Fettsäuren werden unter den gegebenen Bedingungen durch Permanganat kaum angegriffen und durch das vorgeschriebene erste Waschen mit Aether zugleich mit dem nicht oxydirten Antheil der flüssigen Fettsäuren entfernt. Fahrion verwendet an Stelle des Aethers Petroläther, in welchem die Oxyfettsäuren unlöslich sind.

F. Krafft¹⁾ benutzt zur Reinigung und Isolirung der ungesättigten, bei gewöhnlicher Temperatur nicht unzersetzt flüchtigen Fettsäuren die Destillation unter vermindertem Druck. Der ge-

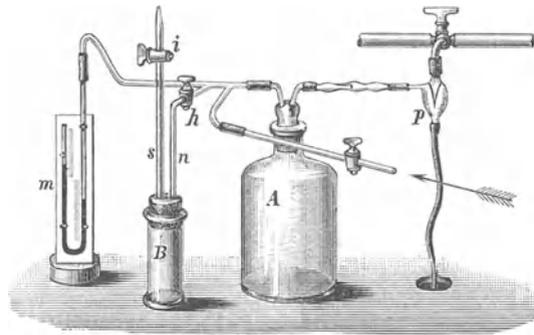


Fig 37.

eignetste Druck ist derjenige von 100 mm Quecksilber, bei welchem geringfügige Schwankungen weit weniger auf den Stand des Thermometers einwirken als bei sehr kleinen Pressionen, und unter welchem ausserdem das im letzteren Falle nur unter ganz besonderer Vorsicht zu vermeidende Stossen kaum jemals auftritt. Zur Destillation dient der beigezeichnete Apparat Fig. 37,²⁾ welcher eine bis auf 0·1—0·5 mm genaue Regulirung des Druckes gestattet. Zwischen Destillationsapparat und Wasserluftpumpe *p* ist eine starkwandige, nicht zu kleine Flasche *A* als „Vacuumreservoir“ eingeschaltet, welches durch das mit dem Gashahn *h* versehene Rohr *r* mit dem kleinen Cylinder *B* in Verbindung steht. Durch eine zweite Bohrung des in *B* eingesetzten Kautschukstopfens geht das durch den Hahn *i* verschliessbare Glasrohr *s* hindurch, welches in

¹⁾ Berl. Ber. 15. 1692 und 22. 816.

²⁾ Zu beziehen durch C. Gerhardt in Bonn.

einer feinen Spitze endet. Ferner steht *A* in der durch die Figur angedeuteten Weise mit dem Manometer in Verbindung. Zur genauen Druckeinstellung wird das System um einige Centimeter mehr als nöthig evacuirt. Hierauf öffnet man den Hahn *h* vollständig und den Hahn *s* so weit, dass ein langsamer Gasstrom eindringt, wodurch das Quecksilber stetig fällt und unter den gewollten Stand zu sinken droht. Ehe dies jedoch geschieht, schliesst man den Hahn *r* so viel als nöthig ist, um das Sinken der Quecksilbersäule immer langsamer werden zu lassen und schliesslich genau beim gewünschten Punkte zu sistiren.

Der Nachweis von Glycerin in Fetten ist Cap. VII ausführlich besprochen.

Die einatomigen Fettalkohole, das Cholesterin und die Kohlenwasserstoffe werden nach den später zu besprechenden Methoden als „unverseifbare Substanz“ abgeschieden und untersucht.

Liegt ein Gemenge von Fettalkoholen vor, so kann man dasselbe wieder nur durch fractionirte Krystallisation (zuweilen vortheilhaft nach Ueberführung in die Essigsäure- oder Benzoösäureäther) in seine Componenten zerlegen.

VII.

Allgemeine Methoden zur Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung von Fetten und Fettgemischen.

Die quantitative Analyse von Fetten und Fettgemischen hat zwei ganz getrennte Aufgaben zu lösen, indem sie nämlich einerseits den Gehalt eines Fettes an seinen einzelnen chemischen Bestandtheilen, wie Glycerin, Oelsäure, Palmitinsäure etc. zu ermitteln, andererseits aber das Verhältniss der einzelnen Fette in Mischungen, die Quantität der Zusätze bei Verfälschungen zu bestimmen, respective die Reinheit eines Fettes zu constatiren hat. Diese Aufgaben sind allerdings noch nicht allseitig, aber für die Zwecke der technischen Fettanalyse zum grossen Theil schon in hinreichendem Grade gelöst.

Die zur quantitativen Analyse benutzten Methoden sind entweder A. „quantitative Reactionen“ oder B. directe quantitative Bestimmungen einzelner Bestandtheile der Fette.

A. Quantitative Reactionen.

Die quantitativen Reactionen liefern meist nur ein vergleichendes, nicht absolutes Mafs für den Gehalt eines Fettes an bestimmten Körpergruppen. Man bestimmt mit ihrer Hilfe die folgenden Constanten:

1. Die Säurezahl, als Mafs für den Gehalt an freien Fettsäuren.
2. Die Verseifungszahl, als Mafs für die Sättigungscapacität der gesammten Fettsäuren.
3. Die Aetherzahl, als Mafs für den Gehalt an Triglyceriden und anderen Fettsäureestern.

4. Die Reichert-Meissl'sche Zahl als Mafs für den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren.
5. Die Hehner'sche Zahl, das ist die in Procenten ausgedrückte Menge an unlöslichen Fettsäuren.
6. Die Acetylzahl, als Mafs für den Gehalt an Oxyfettsäuren.
7. Die Jodzahl, als Mafs für den Gehalt an ungesättigten Fettsäuren.

1. Die Säurezahl.

Die Säurezahl gibt die Menge Kalihydrat in Zehntelprocenten oder die Anzahl Milligramme Kalihydrat für 1 g Fett an, welche zur Neutralisation der in einem Fett befindlichen freien Fettsäuren nothwendig ist, und bildet daher ein Mafs für den Gehalt des Fettes an freien Fettsäuren.

Zur Bestimmung der Säurezahl titirt man nach dem Vorschlage von Merz¹⁾ das in Alkohol, Aetheralkohol oder Methylalkohol gelöste Fett mit alkoholischer oder auch mit wässriger Lauge.²⁾ Merz verwendet Curcuma als Indicator, Geissler Rosolsäure, am geeignetsten ist aber Phenolphtaleïn.

Je nach der Menge Fett, welche man zur Säurebestimmung verwendet, wählt man $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{2}$ -Normallauge. Viele ziehen alkoholische Kali- oder Natronlauge der wässrigen vor, obwohl die Genauigkeit der Titirung dadurch um ein kaum Merkliches erhöht wird, und der Titer der alkoholischen Lauge weniger beständig ist und daher stets wieder controlirt werden muss. Zur Herstellung der Lauge löst man die nothwendige Menge Kali- oder Natronhydrat in wenig Wasser und verdünnt mit starkem Weingeist, den man vorher durch Destillation über Kalihydrat oder noch besser nach Waller's Methode (S. 47) gereinigt hat.

Der Endpunkt der Titration ist ganz scharf zu erkennen, indem eine Verseifung des Neutralfettes durch den zuletzt hinzugesetzten, ganz geringen Ueberschuss an Alkali nicht eintritt.

Die zum Auflösen des Fettes verwendeten Flüssigkeiten (Alkohol, Aether etc.) müssen säurefrei sein oder vorher mit $\frac{1}{10}$ *n*-Kalilauge unter Zusatz von Phenolphtaleïn genau neutralisirt sein.

Bei flüssigen Fetten genügt es, dieselben mit säurefreiem Alkohol zu übergiessen und nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit wässriger Lauge in einer Flasche unter starkem Schütteln zu titiren. Man verwendet z. B. ca. 25 ccm Oel, 100 ccm Alkohol

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 17. 390.

²⁾ Gröger, Dingler's Journal 244. 307; Mayer, ibid. 247. 305 u. A.

und $\frac{1}{2}$ -Normallauge, oder 10 ccm Oel, 50 ccm Alkohol und $\frac{1}{5}$ Normallauge.

Feste Fette werden, nachdem man sie mit Alkohol übergossen hat, im Wasserbade bis zum beginnenden Sieden des Alkohols erhitzt und in gleicher Weise titirt. Erstarrt das Fett während der Titration theilweise, so bringt man auf das Wasserbad zurück und titirt dann zu Ende.

Für technische Bestimmungen genügen 2 bis 3 g Fett, 50 ccm Alkohol und wässrige $\frac{1}{10}$ -Normallauge.

Zieht man es vor, mit klaren Lösungen und bei gewöhnlicher Temperatur zu arbeiten, dann löst man das Fett in einer Mischung von 2 Th. Aether und 1 Th. Alkohol und titirt mit alkoholischer Lauge.

Archbutt verwendet endlich durch zweimalige Destillation gereinigten Methylalkohol als Lösungsmittel.

Die Säurezahl bezieht sich auf Gewichts-, nicht auf Volumtheile Oel.

Beispiele:

1. Für 3·254 g Talg sind 3·5 ccm $\frac{1}{10}$ -Normallauge verbraucht worden. 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lauge entspricht 0·00561 g KHO, somit ist die Säurezahl

$$S = \frac{0\cdot00561 \times 3\cdot5}{3\cdot254} \cdot 1000 = 6\cdot3.$$

2. Für 25 ccm Olivenöl von 0·917 spec. Gewicht sind 9·4 ccm einer Lauge verbraucht worden, von welcher 1 ccm 0·02570 g Kalihydrat enthält. 25 ccm des Oeles wägen somit $25 \times 0\cdot917 = 22\cdot925$ g und

$$S = \frac{0\cdot02570 \times 9\cdot4}{22\cdot925} \cdot 1000 = 10\cdot5.$$

Der Säuregehalt wird häufig auch in anderer Weise ausgedrückt (s. Schmieröle). Zur Umrechnung der verschiedenen Maße für den Säuregehalt kann untenstehende Tabelle dienen, in welcher nur die Burzty'n'schen Säuregrade fehlen, welche sich nicht auf Gewichtstheile, sondern auf Volumtheile beziehen.

Säurezahl (Kalihydrat in Zehntel- procenten)	Oelsäure in Procenten	Schwefel- säure- anhydrid in Procenten	Säuregrade nach Köttstorfer (ccm-Normal- lauge für 100 g Fett)
1	0·5027	0·0713	1·782
1·9893	1	0·1418	3·546
14·0250	7·0500	1	25·000
0·5610	0·2820	0·0400	1

2. Die Verseifungszahl.

Die Verseifungszahl oder Köttstorfer'sche Zahl¹⁾ gibt an, wie viel Milligramm Kalihydrat zur vollständigen Verseifung von 1 g Fett erforderlich sind, d. i. die zur Verseifung des Fettes notwendige Kalihydratmenge in Zehntelprocenten.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl hält man eine sehr genau gestellte ca. $\frac{1}{2}$ -normale Salzsäure, deren Titer auf Kalihydrat berechnet ist, und eine alkoholische Kalilauge vorrätig. Man löst zu deren Bereitung ca. 30 g aus Alkohol gereinigten Kalihydrates in wenig Wasser, verdünnt mit fuselfreiem Weingeist auf 1 Liter, lässt einen Tag stehen und filtrirt in eine Flasche, welche mit einem durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen ist. In die Bohrung wird eine 25 ccm-Pipette eingesetzt, welche oben ein Stück Schlauch mit Quetschhahn trägt. Die Flasche wird an einem gleichmässig warmen Ort aufgestellt.

Der zum Auflösen des Kalihydrats verwendete Weingeist soll möglichst frei von Verunreinigungen sein. War er genügend rein, so nimmt die Lösung auch nach monatelangem Stehen keine braune Farbe an, sondern wird höchstens weingelb. Am besten wird fuselfreier Weingeist des Handels vorher durch Destillation mit Kalihydrat oder nach der Methode von Waller (S. 47) gereinigt.

1—2 g des filtrirten Fettes werden in einem weithalsigen Kolben von 150—200 ccm Inhalt abgewogen. Dann hebt man mit der in die Vorrathsflasche eingesetzten Pipette 25 ccm Kalilauge heraus und lässt dieselbe in den Kolben fließen, wobei man die Pipette bei jeder Bestimmung in genau gleicher Weise entleert, was man am leichtesten durch Zählen der Tropfen erreicht, welche man nachfließen lässt. Es ist gleichgültig, ob etwas mehr oder weniger als 25 ccm alkoholischer Kalilauge verwendet werden, man hat nur darauf zu achten, dass man jedesmal genau gleich viel abmisst. Man bedeckt das Kölbchen mit einem Trichter, oder versieht es mit einem Glasrohr, welches als Rückflusskühler dient, erwärmt auf dem schon vorher angeheizten Wasserbade unter öfterem Umschwenken zum schwachen Sieden, in welchem man 15 Minuten, bei schwer verseifbaren Fetten 30 Minuten, erhält, und titirt nach Zusatz von 1 ccm weingeistiger Phenolphthaleinlösung mit $\frac{1}{2}$ -Normalsalzsäure zurück.

Bei dunklen Oelen empfiehlt es sich nach de Negri und Fabris und Anderen statt Phenolphthalein Alkaliblauf (Farbwerke

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chem. 21. 394.

vorm. Meister Lucius und Brüning in Hoechst a. M.) als Indicator zu benützen. Zur Herstellung der Lösung werden 2 g des Farbstoffes in 100 ccm 90 procentigen Alkohol gelöst mit 1 bis 2 Tropfen $\frac{1}{1}$ n-Kalilauge bis zum Verschwinden der blauen Farbe versetzt.

Je nach der Färbung des Oeles werden von dieser Lösung 5—10 ccm als Indicator zugesetzt.

Da der Titer der Kalilösung etwas veränderlich ist, indem der Gehalt an freiem Kalihydrat durch die Oxydation des Weingeistes an der Luft etwas verringert wird, so stellt man ihn bei Beginn einer jeden Versuchsreihe von Neuem und hält dabei jedesmal genau dieselben Bedingungen wie bei der Fetttitrirung selbst ein, indem man 25 ccm der Kalilauge 15 Minuten auf dem Wasserbade zum schwachen Sieden erwärmt und dann erst titriert. Die Differenz gegen die Titrirung ohne vorhergehendes Erwärmen beträgt ca. $\frac{1}{10}$ ccm $\frac{1}{2}$ -Normalsalzsäure.

Schwefelsäure ist zu diesem Zweck nicht verwendbar, weil sich in Alkohol unlösliches Kaliumsulfat bildet, wodurch die Endreaction weniger deutlich wird.

Die Differenz zwischen der angewandten und der durch Zurücktitriren gefundenen Anzahl Milligramme Kalihydrat wird auf 1 g Fett umgerechnet, das Resultat ist die Verseifungszahl.

Nach Hefelmann und Mann,¹⁾ Ulzer und Seidel und Anderen werden bei Anwendung von Glaskolben aus weichem Glase bei Bestimmung der Verseifungszahl ungenaue Resultate erhalten, weil die Kölbchen corrodirt werden, indem dem Glase von der Kalilauge Kieselsäure entzogen wird.

Henriques²⁾ hat das folgende Verfahren zur Bestimmung der Verseifungszahl auf kaltem Wege ausgearbeitet, welches nach seinen Angaben gute Resultate ergibt. Die abgewogene Substanz (3—4 g) wird in einem Kölbchen mit 25 ccm Petroläther übergossen und, nachdem Lösung eingetreten ist, mit 25 ccm alkoholischer $\frac{1}{1}$ -Normallauge versetzt. Man lässt über Nacht stehen, nachdem man einige Male umgeschüttelt hat und titriert den Ueberschuss des Alkalis mit $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure zurück. Sollte sich beim Rücktitriren mit Salzsäure ein Theil der gebildeten Seifen in Form eines Kuchens abscheiden, so wird ein wenig am Wasserbade erwärmt, und dann zu Ende titriert.

Bei Bestimmung der Verseifungszahl von Wachsarten nach dieser Methode wird die Substanz in 25 ccm Petroleumbenzin von

¹⁾ Pharm. Centr. 1895.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1895. 721.

höherem Siedepunkte (100⁰—150⁰ C.) in der Wärme gelöst, hierauf sofort die alkoholische Lauge zugefügt und 24 Stunden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Herbig gibt das Verfahren für schwer verseifbare Körper keine zufriedenstellenden Resultate.

Becker¹⁾ empfiehlt, statt der alkoholischen $\frac{1}{2}$ -Normallauge wässrige $\frac{1}{1}$ -Normallauge zu nehmen und 1—2 g Fett mit 10 ccm Normalkalilauge und 50 ccm käuflichem absoluten Alkohol zu verseifen.

Beispiel. 1·532 g Olivenöl mit 25 ccm alkoholischer Kalilauge verseift, zum Zurücktitriren 12·7 ccm Salzsäure verbraucht. 25 ccm alkoholische Lauge = 22·5 ccm Salzsäure. 1 ccm Salzsäure = 0·0301 g Kalihydrat. Somit zur Verseifung verbraucht die 22·5 — 12·7 = 9·8 ccm Salzsäure äquivalente Menge Kalihydrat, d. i. $9\cdot8 \times 0\cdot0301 \text{ g} \times 294\cdot9 \text{ mg}$ für 1·532 g Oel oder $294\cdot9 : 1\cdot532 = 192\cdot5 \text{ mg}$ Kalihydrat für 1 g Oel. Somit hat das untersuchte Oel die Verseifungszahl 192·5.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl von sehr dunkel gefärbten Substanzen gibt Mc. Ilhiney²⁾ ein Verfahren an, welches darauf beruht, dass neutrale Seifen aus Chlorammonium die dem Alkali äquivalente Menge Ammoniak frei machen.

Nach dem Verseifen der Probe wird die Seife in Alkohol gelöst und $\frac{1}{2}$ Stunde Kohlensäure durch die Lösung geleitet, wobei das überschüssige Alkali als Carbonat ausfällt. Die von dem Niederschlage abfiltrirte, neutrale Lösung der Seife wird mit einer Lösung von Chlorammonium versetzt und destillirt, und das Ammoniak in titrirter Säure aufgefangen.

Allen schlägt vor, statt der Verseifungszahl das „Verseifungsäquivalent“ anzugeben, d. i. die durch 1 Äquivalent oder 56·1 Th. Kalihydrat verseifbare Fettmenge. Man erhält diese Zahl, wenn man 56100 durch die Verseifungszahl dividirt. Doch bietet diese Berechnungsweise keinerlei Vortheil.

3. Die Aetherzahl.

Die Verseifungszahl kann bei Fetten, welche freie Fettsäuren enthalten, auch als die Summe der „Säurezahl“ und der „Aetherzahl“ betrachtet werden. Die Säurezahl ist die zur Absättigung der freien Fettsäuren in 1 g Fett nöthige Anzahl Milligramme Kalihydrat (bestimmt nach S. 131), die „Aetherzahl“

¹⁾ Corresp.-Blatt d. Ver. analyt. Chemiker 2. 57.

²⁾ Journ. Am. Chem. soc. 1894. 16. 408.

gibt die zur Verseifung des Neutralfettes in 1 g der Probe nöthige Anzahl Milligramme Kalihydrat an.

Die Aetherzahl wird entweder aus der Differenz zwischen Verseifungs- und Säurezahl gefunden oder direct bestimmt, indem man die zur Ermittlung der Säurezahl mit Kalilauge neutralisirte Probe genau wie zur Bestimmung der Verseifungszahl behandelt, also mit 25 ccm alkoholischer Kalilauge kocht, mit Salzsäure zurücktitrirt, etc.

4. Die Reichert-Meissl'sche Zahl.¹⁾

a) Verfahren, bei welchen die flüchtigen Fettsäuren abdestillirt werden.

Der Procentgehalt eines Fettes an flüchtigen Fettsäuren lässt sich nicht leicht ermitteln. Dagegen erhält man zu Vergleichen sehr geeignete Zahlen, wenn man nach Reichert die Sättigungscapacität der flüchtigen Fettsäuren bestimmt.

Die Reichert'sche Zahl bezeichnete ursprünglich die Anzahl Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Normallauge, welche zur Neutralisation der aus 2.5 g Fett nach der unten gegebenen Vorschrift gewonnenen, flüchtigen Fettsäuren nothwendig sind.

Gegenwärtig arbeitet man fast ausschliesslich nach der von Meissl vorgeschlagenen Modification des Verfahrens, welche 5 g Fett verarbeitet und demnach zur Absättigung des Destillates nahezu die doppelte Menge $\frac{1}{10}$ -Normallauge verbraucht. Zur Vermeidung von Irrthümern ist bei Anführung der Reichert'schen Zahl daher stets auch die Fettmenge, auf welche sie sich bezieht, und am besten auch das befolgte Verfahren zu nennen.

Hier sei die Vorschrift Meissl's²⁾ angeführt, welche sich nur dadurch von der ursprünglichen unterscheidet, dass sie vorschreibt, doppelt so viel Fett zu nehmen, um den Titrirfehler zu verkleinern, schwächeren Weingeist zur Verseifung zu verwenden, um einem Verlust an flüchtigen Fettsäuren (durch Aetherification) vorzubeugen, und endlich zur Erzielung ruhigeren Siedens Bimssteinstückchen zuzusetzen.

5 g geschmolzenes und filtrirtes Fett werden in einem Kölbchen von ca. 200 ccm Inhalt mit ca. 2 g festem Aetzkali, welches man in gleich langen Stücken vorrätzig hält, und 50 ccm 70procentigem Alkohol unter Schütteln auf dem Wasserbade verseift, bis zur vollständigen Verflüchtigung des Alkohols eingedampft, der dicke Seifenbrei in 100 ccm Wasser gelöst, mit 40 ccm Schwefel-

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 18. 68.

²⁾ Dingler's polyt. Journal 233. 229.

säure (1:10) versetzt und nach Zugabe einiger hanfkorngrosser Bimssteinstücke durch ein mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung stehendes Rohr destillirt. Auch kann man eine weite Kugelhöhre ansetzen, um ein Ueberspritzen der Schwefelsäure zu verhüten. Man fängt 110 ccm des Destillates in einem cubicirten Kolben auf, wozu etwa eine Stunde nöthig ist, filtrirt davon 100 ccm in einen zweiten cubicirten Kolben ab und titirt nach Zusatz von Lackmustinctur (Phenolphthalein) mit $\frac{1}{10}$ -Normalalkali, bis sich die blaue Farbe auch nach längerem Schütteln nicht mehr verändert. Man vergrössert die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter um ein Zehntel und bezieht das Resultat auf 5 g Substanz oder erhält die ursprüngliche Reichert'sche Zahl, indem man durch 2 dividirt.

Man verbraucht z. B. für 5 g Butterfett im Durchschnitt 28·0 ccm $\frac{1}{10}$ -Normallauge, somit ist 28·0 die Reichert-Meissl'sche Zahl des Butterfettes.

Der zum Verseifen benutzte Alkohol muss selbstverständlich säure- und aldehydfrei sein. Man kann zu seiner Prüfung einen Control-Versuch ohne Fett vornehmen und verwendet am besten über Kalihydrat destillirten oder nach Waller (S. 47) gereinigten Weingeist.

Nach Schweissinger¹⁾ bringt die Verwendung nicht gereinigten Alkohols in Folge der Bildung von Essigsäure beim Kochen mit Kalihydrat beträchtliche Fehler mit sich. Der beste Spiritus des Handels gab bei einer blinden Probe 0·66, absoluter Alkohol 0·28 Reichert'sche Zahl.

Bei der Destillation nach Reichert-Meissl gehen die flüchtigen Fettsäuren nicht vollständig ins Destillat. So fand Richard Meyer, dass sich der Verbrauch der $\frac{1}{10}$ -Normallauge um 25 Procente steigert, wenn man mit Wasserdampf destillirt. Man muss somit jeden Versuch unter genau denselben Bedingungen ausführen, wenn man genau vergleichbare Resultate erhalten will.

Wie bei allen neuen Methoden der technischen Analyse sind auch zu der vortrefflichen Reichert'schen Fettprobe eine ganze Reihe von Abänderungsvorschlägen gemacht worden.

Munier's²⁾ Vorschlag, statt mit Schwefelsäure mit Phosphorsäure zu destilliren, hat keinen Anklang gefunden; die Reichert'schen Zahlen fallen dann überdies, wie Cornwall³⁾ nachgewiesen hat, sehr häufig viel zu niedrig aus.

1) Pharm. Central-Halle 8. 320; Chem.-Zeitg. 1887. 174.

2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 21. 394.

3) Chemical News 53. 20.

Vorschriften zur Durchführung der Reichert'schen Probe sind ferner von Wollny, Ed. v. Raumer, Nilson, Walter, Sendtner u. A. gegeben worden.

Wollny's Behauptung, dass das Verfahren, nach Reichert-Meissl durchgeführt, durchaus fehlerhafte Resultate gebe, ist von Raumer und von Sendtner widerlegt worden. Da jedoch viele in die Literatur übergegangene Resultate von Fettprüfungen nach Wollny erhalten sind, sei dessen Methode der Vollständigkeit halber angeführt.

Bestimmung der Reichert'schen Zahl nach Wollny:¹⁾
 In einem Kolben von 300 ccm Inhalt (runde Form, Halslänge 7 bis 8 cm, Halsweite 2 cm) bringt man 5 g klar filtrirtes Fett, setzt 2 ccm 50 procentige Natronlauge, welche unter Kohlensäureabschluss aufbewahrt und abgemessen wird, und 10 ccm Alkohol von 96 Volumprocenten hinzu und erwärmt unter zeitweiliger Bewegung des Kolbens eine Viertelstunde lang auf dem siedenden Wasserbade am Rückflusskühler. Sodann destillirt man den Alkohol aus geschlossenem Kolben ab, wobei letzterer mindestens eine halbe Stunde lang im kochenden Wasserbade liegen muss, gibt darauf mittelst Pipette 100 ccm destillirtes Wasser in den Kolben, welcher darnach gegen Kohlensäurezugang geschützt, noch eine Viertelstunde im Wasserbade verbleibt, so dass die Seife vollständig gelöst ist. Die klare Lösung wird dann durch über den Kolben laufendes Wasser auf 50⁰—60⁰ C., jedoch nicht weiter, abgekühlt und sofort mit 40 ccm Schwefelsäure (25 ccm engl. Schwefelsäure auf 1 l Wasser, wovon 30—35 ccm zur Neutralisation von 2 ccm der angewandten Natronlauge nothwendig sind) und zwei erbsengrossen Bimssteinstückchen versetzt, und der Kolben sogleich mit dem Kühler verbunden. Hierzu dient ein 0·7 cm weites Glasrohr, welches 1 cm über dem Kork zu einer Kugel von 2—2·5 cm Durchmesser aufgeblasen und unmittelbar darauf in einem stumpfen Winkel nach oben umgebogen ist, dann 5 cm lang in dieser Richtung verläuft und nochmals in einem stumpfen Winkel schräg nach unten abbiegt. Mit dem Kühler wird das Rohr mittelst eines nicht zu engen Kautschukschlauches verbunden. Die Mischung im Kolben wird zunächst von einer ganz kleinen Flamme so lange ohne Kochen erwärmt, bis die unlöslichen Fettsäuren zu einer durchsichtigen klaren Masse geschmolzen sind, worauf man innerhalb einer halben Stunde genau 110 ccm in einen Messkolben abdestillirt. Aus letzterem filtrirt man, nachdem man durch Schütteln gemischt hat, 100 ccm in einen Mess-

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 1889. 28. 721,

kolben, leert in ein Becherglas um, fügt 1 ccm Phenolphthaleinlösung (0·5 g auf 1 l 50 procentigen Weingeist) hinzu und titirt mit $\frac{1}{10}$ -Normalbarytlösung. Wenn Rothfärbung eingetreten ist, giesst man den Inhalt des Becherglases in den Kolben zurück, bringt die entfärbte Flüssigkeit wieder ins Becherglas und titirt bis zur eben sichtbaren Rothfärbung zu Ende. Von der verbrauchten und mit 1·1 multiplicirten Anzahl Cubikcentimeter ist diejenige Zahl in Abzug zu bringen, welche sich bei einem genau ebenso ausgeführten blinden Versuch (ohne Fett) ergibt und die nicht mehr als 0·33 betragen darf.

Sendtner¹⁾ constatirte, wie schon erwähnt, dass man nach Reichert-Meissl ebenso gute Zahlen erhält, wie nach Wollny. Sendtner's Abänderungen des Verfahrens bestehen nur darin, dass er Rundkolben von 300—350 ccm Inhalt verwendet, mit 10 ccm alkoholischer Kalilauge (20 g Kalihydrat in 100 ccm Alkohol von 70° Tr. oder 0·889 spec. Gewicht) verseift, die letzten Reste von Alkohol durch Einblasen von Luft mittelst eines Blasebalgs entfernt und das Destillat mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Barytwasser und Phenolphthalein titirt. Die Abweichung gegenüber Wollny beträgt höchstens 2·4⁰/₁₀₀, nach Wollny wird meist etwas weniger Barytwasser verbraucht als nach Meissl.

Kreiss²⁾ hat die Reichert-Meissl'sche Methode dadurch wesentlich vereinfacht, dass er nicht mit alkoholischer Lauge, sondern mit Schwefelsäure verseift. An der Ausarbeitung dieses wichtigen Verfahrens haben sich auch Pinette, Prager und Stern und Schatzmann betheiligt, und Bunte³⁾ hat die Bedingungen ermittelt, bei deren Einhaltung mit der alten Reichert-Meissl'schen Methode übereinstimmende Zahlen erhalten werden.

Nach seiner Vorschrift erwärmt man einen mit 5 g Fett beschickten Erlenmeyerkolben von 1 l Inhalt im Trockenschrank auf 100° C., fügt 10 ccm Schwefelsäure von der genau einzuhaltenden Dichte von 1·8355 zu, schwenkt bis zur Lösung des Fettes um, stellt 10 Minuten auf ein Wasserbad von 30°—32° C., versetzt unter starkem Umschwenken mit 150 ccm Wasser, und titirt mit concentrirter Kaliumpermanganatlösung, bis die Rothfärbung einige Augenblicke anhält, wodurch die stets auftretende, schwefelige Säure oxydirt wird. Beim Abdestilliren der flüchtigen Fettsäuren verfährt man nach der Reichert'schen Methode. Die Verseifung mit concentrirter Schwefelsäure ist nicht bei allen

¹⁾ Arch. f. Hygiene 8. 422.

²⁾ Chem.-Ztg. 1892. 16. 1394.

³⁾ Chem.-Ztg. 1894. 18. 204.

Fetten gleich rasch beendet, Butterfett wird beispielsweise merklich rascher verseift als Margarin. Das Kreiss'sche Verfahren zur Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl bietet den Vortheil einer raschen Verseifung gegenüber den früher beschriebenen Verfahren. Bei demselben ist ferner eine Esterbildung ausgeschlossen.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, das Reichert'sche Verfahren auch so abzuändern, dass man nicht nur einen aliquoten Theil, sondern die Gesammtmenge der flüchtigen Fettsäure in's Destillat bekommt. Zu diesem Zwecke wurde die Destillation unter Zusatz neuer Wassermengen mehrmals wiederholt. Doch ist dieses Verfahren für die technische Fettprüfung zu zeitraubend und gibt ausserdem nach v. Raumer¹⁾ unrichtige Resultate, weil bei der wiederholten Destillation fortschreitende Zersetzung der nicht flüchtigen Fettsäuren stattfindet.

Auch das Verfahren Goldmann's, welcher mit Wasserdampf destillirt, hat seiner Umständlichkeit wegen keinen Anklang gefunden, doch verdient es wohl als allgemeine Methode zur vollständigen Trennung der flüchtigen von den nicht flüchtigen Fettsäuren hier angeführt zu werden.

Bestimmung der Reichert'schen Zahl nach Goldmann:²⁾ 5 g des geschmolzenen, vom Bodensatz abgegossenen und klar filtrirten Butterfettes werden in einen Kolben von 300 ccm Inhalt, dessen Hals 12 cm lang und 2 cm weit ist, eingewogen. Dem durch Erwärmen verflüssigten Fett werden 10 ccm Alkohol von 96 Vol.-Proc. und sodann 2 ccm einer 50-procentigen wässrigen Natronlauge, die unter Kohlensäureabschluss aufbewahrt wird, hinzugesetzt. Nachdem der auf einer Asbestplatte stehende Kolben 20 Minuten lang mit kleiner Flamme am Rückflusskühler erwärmt worden, bringt man den Kühler durch eine Wendung von 55° in eine schräge Lage und fängt in einem graduirten Gläschen 6 ccm des Destillates auf. Hierauf wird die Flamme entfernt, und behufs völligen Austreibens des von der Seife festgehaltenen Alkohols dieser durch langsames Einleiten von Wasserdampf verjagt. Zu diesem Zwecke ist ein auf einer Asbestplatte stehender Literkolben, zu drei Viertheilen mit Wasser gefüllt, bei Beginn der Operation mittelst Muenke'schen Brenners erhitzt worden und eine Viertelstunde im Kochen geblieben. Dieser Kolben ist mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen geschlossen, durch den zwei rechtwinklig gebogene Schenkel führen. Der eine dieser

¹⁾ Arch. f. Hygiene 1888. 8. 407.

²⁾ Chem.-Zeitung 12. (1888) 308.

beiden, mit Gummirohr versehen und durch einen Quetschhahn verschliessbar, dient zur Ableitung überflüssigen Wasserdampfes; der andere überträgt den Dampf in den Verseifungskolben und ist mit einem bis 1 cm über den Boden dieses Kolbens reichenden Schenkel durch Gummischlauch, der einen Quetschhahn trägt, verbunden. Der Verseifungskolben trägt einen Stopfen mit drei Bohrungen, in welche das oben erwähnte Glasrohr, eine kurze Trichterröhre und ein zweiter Schenkel eingesetzt sind, der 10 cm über dem Stopfen hervorragt und durch einen Gummischlauch mit dem Kühler verbunden ist.

Das Einleiten von Wasserdampf wird so regulirt, dass sich im Anfang so viel Wasser im Verseifungskolben ansammeln kann, dass das Ende des Einleitungsrohres die Flüssigkeit berührt. Man sammelt nun 50 ccm Destillat in einem kleinen Kolben auf, ersetzt diesen durch einen grösseren, sperrt die Dampfzufuhr ab und öffnet dafür das Ableitungsrohr für den überschüssigen Dampf. Man lässt aus dem Trichterrohr 5 ccm Schwefelsäure (200 ccm concentrirte Schwefelsäure im Liter) einfließen und erwärmt mit kleiner Flamme bis die Fettsäuren klar geschmolzen sind. Nun wird mit Wasserdampf destillirt, das Destillat in Fractionen von 100 ccm aufgefangen, jede Fraction mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Barytwasser und Phenolphthaleïn als Indicator titrirt, und die Destillation so lange fortgesetzt, bis die letzte Fraction nur mehr 0·05 ccm Barytlösung verbraucht. Die letztere Zahl ist dem Gesamtverbrauch an Alkali nicht hinzu zu addiren.

Bei einem Versuche mit 5·200 g Butterfett bedurften die ersten 100 ccm Destillat 24·45 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge, die folgenden Fractionen 1·40, 0·55, 0·35, 0·25, 0·20, 0·15, 0·15, 0·20, 0·10, 0·10, 0·10 ccm, die dreizehnte endlich 0·05 ccm. Für 5 g ein und derselben Butter war der Gesamtverbrauch für 10—13 Fractionen 30·66—31·29 ccm $\frac{1}{10}$ -Normallauge.

Zur Vermeidung von Esterbildungen hat Mansfeld die Verwendung von starker wässriger Kalilauge zur Verseifung empfohlen, und Schmidt und Leffmann und Bean ersetzen den Alkohol durch Glycerin. Nach Bean¹⁾ und, wie oben schon erwähnt, auch nach anderen kann ferner bei den Verseifungen mit Alkali statt Schwefelsäure Phosphorsäure benützt werden, um die Fettsäuren in Freiheit zu setzen.

¹⁾ Journ. Am. soc. 1994. 16. 673.

b) Verfahren, bei welchen die flüchtigen Fettsäuren nicht abdestillirt werden.¹⁾

Bei den hierher gehörigen Methoden wird nicht die Sättigungscapacität der flüchtigen, sondern die der löslichen Fettsäuren bestimmt, wobei allerdings nahezu die gleichen Zahlen erhalten werden, da die Löslichkeit und Flüchtigkeit der Fettsäuren nahezu gleichen Schritt halten.

Erstes Verfahren.

4—5 g Fett werden mit 50—60 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge verseift und das überschüssige Kali mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure neutralisirt (s. Verseifungszahl). Der Alkohol wird durch Abdampfen entfernt, die Seife mit überschüssiger Salzsäure zerlegt, die unlöslichen Fettsäuren auf einem Filter mit heissem Wasser gewaschen (s. Hehner-Zahl), in Alkohol gelöst und mit $\frac{1}{2}$ -Normallauge titrirt. Die Differenz zwischen dem zur Verseifung und dem zur Titration der unlöslichen Fettsäuren verbrauchten Kalihydrat ist die zur Neutralisation der flüchtigen Fettsäuren erforderliche Menge.

Beispiel: 4·573 g Fett verbrauchten zur Verseifung 1040 mg Kalihydrat, die daraus abgeschiedenen unlöslichen Fettsäuren 910 mg, somit die löslichen 130 mg. Demnach verbrauchen die löslichen Säuren aus 5 g Butterfett 142 mg Kalihydrat, oder, da 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normallauge 5·61 mg Kalihydrat enthält, 25·3 ccm $\frac{1}{10}$ -Normallauge. Die auf diesem Wege gefundene Reichert-Meissl'sche Zahl ist somit 35·3.

Zweites Verfahren.

Morse und Burton,²⁾ Planchon,³⁾ Bondzynski und Ruffi⁴⁾ ermitteln die Reichert-Meissl'sche Zahl nach folgendem, durch die von den Letztgenannten gegebene Vorschrift erläuterten Princip.

4—5 g Fett werden mit 50—60 ccm titrirter alkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol durch Abdampfen entfernt, und die wässrige Seifenlösung mit der angewandten Lauge genau entsprechenden Menge titrirter Schwefelsäure versetzt. Die unlöslichen Fettsäuren werden ausgewaschen, und das Filtrat mit $\frac{1}{10}$ -Normal-

¹⁾ Bondzynski & Ruffi, Zeitschrift f. analyt. Chemie 1890. 1.

²⁾ Amer. Chem. J. 1888. 10. 322.

³⁾ Mon. Scient. 1888. 1096.

⁴⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie 1890. 1.

Kalilauge titirt. Die auf 5 g Substanz bezogene Anzahl Cubikcentimeter gibt direct die Reichert-Meissl'sche Zahl.

Es ist klar, dass man mit dieser Bestimmung auch leicht die Bestimmung der Verseifungszahl und der Hehner'schen Zahl vereinigen kann. Zur Ermittlung der Verseifungszahl kocht man in gewöhnlicher Weise mit alkoholischer $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ -Normal-Kalilauge, titirt mit ebenso starker Salzsäure zurück. Dann erst verdünnt man mit Wasser, kocht den Alkohol ab und setzt dann erst noch genau soviel $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure hinzu als nothwendig ist, um die Fettsäuren in Freiheit zu setzen. Die dazu nothwendige Quantität kann man berechnen, da sie der vorher ermittelten Verseifungszahl entspricht. Ueber das Verfahren von Morse und Burton s. auch Kuhbutter.

A. Zega¹⁾ will die Menge der in schwefelsäurehaltigem Wasser löslichen Fettsäuren in der Weise ermitteln, dass er nach dem Verseifen und Zersetzen der Seife mit verdünnter Schwefelsäure die unlöslichen Fettsäuren abfiltrirt und im Filtrate einerseits unter Zusatz von Methylorange den Schwefelsäureüberschuss, andererseits unter Benutzung von Phenolphthaleïn den gesammten Säuregehalt bestimmt. Das Verfahren basirt auf der jedenfalls nicht ganz zutreffenden Voraussetzung, dass Methylorange gegen die im Wasser gelösten Fettsäuren unempfindlich ist.

Drittes Verfahren.

G. Firtsch²⁾ und später J. König und F. Hart³⁾ haben versucht, die löslichen Fettsäuren an Baryt zu binden und diesen quantitativ zu bestimmen. Firtsch verseift mit wässriger Barytlösung im Druckfläschchen, König und Hart kochen eine alkoholische Fettlösung mit Barytwasser bei gewöhnlichem Druck.

König und Hart wägen etwa 5 g des Fettes in einem 300 ccm-Kolben ab, übergiessen mit 60 ccm Alkohol, erwärmen auf dem Wasserbade, fügen bei schräg gehaltenem Kolben 40 ccm heisser Barytlauge (17.5 g Barythydrat in 100 ccm Wasser) hinzu und kochen 3—3 $\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler. Man füllt nach dem Erkalten bis zur Marke auf, schüttelt durch, filtrirt und leitet in 250 ccm des Filtrates Kohlensäure bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction. Man kocht in einer Porzellanschale ein, verdampft dann auf dem Wasserbade bis fast zur Trockene, lässt erkalten, versetzt den Rückstand unter allmählichem Zusatze und

¹⁾ Chem.-Zeitg. 1895. 19. 504.

²⁾ Dingler's pol. J. 278. 1890. 422.

³⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 30. 292.

tüchtigem Durchrühren mit 250 ccm destillirtem Wasser und filtrirt 200 ccm ab. Das Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt, gewogen und auf Baryumoxyd umgerechnet. Das in Milligrammen ausgedrückte Resultat mit $\frac{3}{2}$ multiplicirt und auf 5 g Fett bezogen wird als „Barytzahl“ angeführt. Diese gewiss nicht glücklich gewählte Zahl gibt somit die Anzahl Milligramme Baryt (BaO) an, die in den löslichen Barytsalzen enthalten ist, welche 5 g Fett liefern können.

Nach H. Kreiss und W. Baldin¹⁾ und Laves²⁾ ergibt das Barytverfahren auf keinen Fall bessere Resultate, als das Destillationsverfahren.

5. Die Hehner'sche Zahl.

Die Hehner'sche Zahl gibt die Menge an unlöslichen Fettsäuren an, welche 100 Theile Fett liefern können. Die Bestimmung erfolgt in folgender Weise:

a) Nach Hehner.³⁾ Ein kleines, das getrocknete und filtrirte Fett enthaltendes Gläschen wird sammt einem Glasstab gewogen, dann bringt man daraus mittelst des Glasstabes 3—4 g Fett in eine Schale von 5" Durchmesser und wägt das Becherglas mit dem Glasstabe zurück.

Man übergiesst das Fett mit 50 ccm Alkohol, fügt 1—2 g Aetzkali hinzu und erwärmt unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbade, bis sich das Fett klar gelöst hat. Nach 5 Minuten setzt man einen Tropfen destillirtes Wasser hinzu; entsteht dadurch eine Trübung (durch unverseiftes Fett), so erhitzt man weiter und wiederholt die Prüfung mit Wasser.

Die klare Seifenlösung wird bis zur Syrupdicke verdampft, der Rückstand in 100—150 ccm Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert. Man erhitzt, bis sich die Fettsäuren als klares Oel an der Oberfläche gesammelt haben, und filtrirt durch ein vorher bei 100° C., getrocknetes und gewogenes Filter aus sehr dichtem Papier von 4—5" Durchmesser. Gewöhnliches Papier lässt die Flüssigkeit leicht trübe hindurch. Dabei gebraucht man die Vorsicht, das Filter zuerst zur Hälfte mit heissem Wasser anzufüllen und dann erst die Fettsäuren aufzugießen. Dann wäscht man mit siedendem Wasser nach, bis Lackmustinctur nicht mehr geröthet wird.

¹⁾ Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1892. 189.

²⁾ Arch. f. Pharmacie 1893. 356.

³⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie 16. 145.

Fleischmann und Vieth¹⁾ schreiben vor, so lange zu waschen, bis die äusserst schwach saure Reaction, die 5 ccm des Filtrates mit einem Tropfen Lackmustinctur geben, sich nicht mehr vermindert.

Zum Auswaschen sind manchmal 2—3 Liter Wasser für 3 g Substanz nothwendig, sonst können die an der Grenze der Löslichkeit stehenden Fettsäuren (Laurinsäure) zurückgehalten werden.

Reagirt das Filtrat nicht mehr sauer, so kühlt man den Trichter in einem mit Wasser gefüllten Glase und stellt ihn dabei so weit ein, dass das Niveau in Trichter und Glas ziemlich gleich steht. Dabei erstarren die Fettsäuren meistens. Dann lässt man das Wasser ablaufen und trocknet das Filter in einem gewogenen Becherglase bei 100° C. Man wägt nach 2 Stunden, dann abermals nach 2¹/₂ Stunden. Die Differenz ist meist kleiner als 1 Milligramm. Eine völlige Constanz ist nicht zu erwarten, weil zwei Fehlerquellen vorhanden sind, von denen die eine eine Gewichtszunahme, die andere eine Gewichtsabnahme bewirkt. Die erste ist die Neigung der ungesättigten Fettsäuren, sich zu oxydiren, die zweite liegt in der, wenn auch nur äusserst geringen Flüchtigkeit der Fettsäuren. Insbesondere bei Fettsäuren mit hoher Jodzahl ist ein allzu langes Erwärmen auf 100° C. vor dem Wägen nicht zu empfehlen²⁾ (Fahrion).

b) Nach Dalican.³⁾ Die Hehner'sche Methode ist dahin modificirt, dass 10 g Fett in einem Kolben von 250—300 ccm Inhalt geschmolzen und dann mit 80 ccm 85 grädigem Weingeist und 6 g in 6—8 ccm Wasser gelöstem Aetznatron verseift werden. Nach 30—40 Minuten ist die Verseifung beendet. Man belässt auf dem Wasserbade, bis der Alkohol verdampft ist, fügt 150 ccm Wasser und nach und nach 25 ccm Salzsäure hinzu, welche man vorher mit dem 4fachen Volumen Wasser verdünnt hat. Nach jedem Zusatze schwenkt man den Kolben im Kreise. Dann belässt man noch 25—30 Minuten auf dem Wasserbade, bis das Fett ganz klar und durchsichtig obenauf schwimmt, nimmt alsdann vom Wasserbade weg, lässt 30 Minuten stehen und kühlt dann noch mit Wasser. Nach zwei Stunden zerbricht man den Fettkuchen mit einem Glasstabe, giesst das Wasser durch ein glattes Filter ab, fügt ca. 250 ccm kochendes Wasser in zwei Partien hinzu, so dass man nach dem ersten Zusatz gut umschütteln kann, lässt 40 Minuten stehen, kühlt mit Wasser und verfährt wie früher.

1) Zeitschrift für analyt. Chemie 17. 287.

2) Chem.-Ztg. 1893. 435.

3) Moniteur scientif. 12. 989.

Diese Operation wird so oft wiederholt, bis sich ein in das Waschwasser eingelegtes Lackmuspapier auch nach 20 Minuten nicht röthet, wozu meist 8—10 Waschungen nothwendig sind.

Die unlöslichen Fettsäuren bringt man endlich in ein Porzellanschälchen, den Kolben wäscht man mit heissem Wasser aus. Alle Waschwässer werden filtrirt. Die kleine Menge Fettsäure bringt man leicht vom Filter, nur muss dasselbe stets nass gehalten werden. Man trocknet bei 100⁰—110⁰ C. und wägt zuerst nach einer Stunde, dann nach weiteren 20 und 15 Minuten bis zur annähernden Gewichtskonstanz.

c) Nach Hager.¹⁾ Die nach Hehner ausgeschiedenen Fettsäuren werden wie bei der Seifenanalyse (s. dort) mit einer gewogenen Menge von Paraffin oder weissem Wachs zusammengesmolzen und dann viermal mit Wasser gewaschen, dem 20 Procent Alkohol zugesetzt sind. Diese Methode dürfte wohl nicht die Sicherheit der unter *a* und *b* beschriebenen bieten.

d) Nach West-Knights.²⁾ Dieses Verfahren unterscheidet sich wesentlich von dem Hehner'schen, indem es nicht auf der Unlöslichkeit der freien Fettsäuren, sondern ihrer Barytsalze basirt. Es ist somit nicht von vornherein erwiesen, dass die beiden Methoden gleiche Resultate geben müssen, da die Löslichkeit der Fettsäuren der ihrer Barytsalze nicht proportional sein muss. Die von West-Knights ermittelten Zahlen stimmen aber mit den von Hehner gefundenen recht gut überein.

1—3 g Fett werden mit dem doppelten Volumen alkoholischer Kalilauge verseift, auf 300 ccm verdünnt und mit Chlorbaryum gefällt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit warmem Wasser gewaschen, in einem auf 250 ccm graduirten Cylinder mit Salzsäure zersetzt und mit 100 ccm Aether ausgeschüttelt. Davon dunstet man einen aliquoten Theil ab und wägt den Rückstand.

Die Hehner'schen Zahlen liegen bei den meisten Fetten zwischen 95 und 97; eine Ausnahme machte in erster Linie die Butter mit durchschnittlich 87·5, ferner Cocosfett, Palmkernöl und Crotonöl.

6. Die Acetylzahl.

Die Acetylzahl gestattet die quantitative Bestimmung des Hydroxylgehaltes einer Substanz und liefert demnach ein Maß für den Gehalt eines Fettes, Fettgemisches oder Bestandtheiles eines Fettes an Oxyfettsäuren oder Fettalkoholen.

¹⁾ Pharm. Central-Blatt 9. Band.

²⁾ Zeitschrift f. analytische Chemie 20. 466.

Zur Bestimmung der Acetylzahl von Fettsäuren verfährt man nach Benedikt und Ulzer¹⁾ wie folgt:

20—50 g der nach S. 66 aus dem Fett gewonnenen, nicht flüchtigen Fettsäuren werden mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid zwei Stunden in einem Kölbchen mit Rückflussrohr gekocht, die Mischung in ein hohes Becherglas von 1 l Inhalt entleert, mit 500—600 ccm Wasser übergossen und mindestens eine halbe Stunde 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 (am besten nach S. 67) und kocht noch dreimal in gleicher Weise aus. Dann ist, wie man sich durch eine Prüfung mit Lackmuspapier überzeugen kann, alle Essigsäure entfernt. Endlich filtrirt man die acetylierten Säuren im Luftbade durch ein trockenes Filter und bestimmt nun die „Acetyl-Säurezahl“ und die „Acetylzahl“ der Fettsäuren. Zu diesem Zwecke verfährt man gerade so, wie zur Bestimmung der Säure- und Aetherzahl eines Fettes, wobei man jedoch statt der alkoholischen, wässrige Kalilauge verwenden kann. Man löst demnach 3—5 g der acetylierten Fettsäuren in säure- und fusel-freiem Weingeist auf, setzt Phenolphthaleïn hinzu und titirt mit $\frac{1}{2}$ -Normallauge bis zur Rothfärbung, dann fügt man einen Ueberschuss alkoholischer Lauge hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade zum schwachen Sieden und titirt mit Salzsäure zurück.

Die Summe der Acetyl-Säurezahl und der Acetylzahl heisst „Acetyl-Verseifungszahl“. Man kann demnach zur Ermittlung der Acetylzahl auch die Verseifungszahl und Säurezahl der acetylierten Fettsäuren bestimmen und die Acetylzahl aus der Differenz finden. Die Acetylzahl ist gleich Null, wenn die Probe keine Oxyfettsäuren enthält.

Beispiel: 3·379 g acetylierte Fettsäuren aus Ricinusöl verbrauchten zur Absättigung 17·2 ccm $\frac{1}{2}$ -Normalkalilauge oder $17·2 \times 0·02805 \text{ g} = 0·4825 \text{ g}$ Kalihydrat, woraus sich die Acetyl-Säurezahl $482·5 : 3·379 = 142·5$ ergibt. Zu der neutralisirten Probe wurden noch 32·8 ccm, somit im Ganzen 50 ccm, Kalilauge zuffliessen gelassen. Nach dem Kochen wurde mit 14·3 ccm $\frac{1}{2}$ -Normalsalzsäure zurücktitirt. Somit verbleiben zur Absättigung der abgespaltenen Essigsäure $32·8 - 14·3 = 18·5$ ccm $\frac{1}{2}$ -Normalkalilauge oder $18·5 \times 0·02805 = 0·5189 \text{ g}$ Kalihydrat, woraus sich die Acetylzahl $518·8 : 3·379 = 153·5$ ergibt.

¹⁾ Monatshefte f. Chemie VIII, 40.

Lewkowitsch¹⁾ verfährt zur Bestimmung der Acetylzahl in der Weise, dass er das acetylierte Product mit alkoholischer Kalilauge verseift und die Essigsäure analog dem Reichert'schen Destillationsprocess ermittelt.

7. Die Jodzahl.

Die Jodzahl gibt an, wie viel Procente Jod ein Fett zu addiren vermag, und bildet demnach ein Maß für den Gehalt eines Fettes an ungesättigten Fettsäuren.

Die ungesättigten, fetten Säuren können sich sowohl in freiem Zustande als auch in Form ihrer Glyceride mit Halogenen vereinigen, und zwar nehmen je ein Molecül Oelsäure oder ihrer Homologen sowie Ricinusölsäure 2 Atome, die Leinölsäure 4 Atome, die Linolensäuren 6 Atome Chlor, Brom oder Jod auf.

Versuche, die Menge Brom zu bestimmen, die ein Fett aufzunehmen vermag, sind zuerst von Cailletet (1857), dann von Allen,²⁾ ferner von Mills im Vereine mit Snodgrass³⁾ und mit Akitt⁴⁾ angestellt worden. Ferner haben sich Levallois,⁵⁾ Halphen,⁶⁾ Schlagdenhaufen und Braun,⁷⁾ Parker C. Mc. Jhiney⁸⁾ und Hehner⁹⁾ mit dieser Methode beschäftigt.

Mills löst 0.1 g des getrockneten Fettes in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff und lässt eine titrirte Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff hinzuffießen. Nach 15 Minuten wird der Ueberschuss des Broms mit einer Lösung von β -Naphтол in der gleichen Flüssigkeit zurücktitrirt, wobei sich Monobromnaphтол bildet.

Halphen titrirt den Bromüberschuss mit einer Natronlösung zurück, welche durch Verdünnen von 20 ccm Natronlauge von 36° Be. auf 1 l und Zusatz von 2 g Eosin bereitet wird. Man stellt ihren Titer, indem man in eine Flasche von 125 ccm Inhalt 20 ccm Schwefelkohlenstoff und 10 ccm Bromlösung von bekanntem Titer bringt und allmählig Natronlauge hinzufügt, wobei man nach jedem Zusatz schüttelt. Die Flüssigkeit ist zuerst bräunlich, dann fast farblos und wird endlich lachsfarben. Man berechnet

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1890. 846.

²⁾ Journ. of the Soc. of Chem. Industrie 1884. 65.

³⁾ ibid. 1883.

⁴⁾ ibid. 1884.

⁵⁾ J. Pharm. Chim. 1887. I. 333.

⁶⁾ J. Pharm. Chim. 1889. 20. 247.

⁷⁾ Mon. Scient. 1891. 591.

⁸⁾ Journ. Americ. Ch. Soc. 1894. 16. 261.

⁹⁾ Chem.-Ztg. 1895. XIX. 264; Ztschr. f. ang. Chemie 1895. 300.

den Wert der Natronlauge auf Brom und stellt neue Natronlösungen gegen beliebige Bromlösungen durch Vergleich mit der alten. Der Titer der Bromlösung muss vor jedem Versuch neu gestellt werden.

Zur Bestimmung des Bromadditionsvermögens löst man in einer Flasche von 250 ccm Inhalt 1 g der Fettsäuren in 20 ccm Schwefelkohlenstoff und fügt so viel Bromlösung hinzu, dass mindestens 0.5 g im Ueberschuss sind. Man schüttelt wiederholt gut durch und lässt 15 Stunden stehen, dann titirt man mit Natronlauge.

Schlagdenhaufen und Braun lösen ca. 2.5 g Oel in 50 ccm Chloroform, nehmen davon 10 ccm und versetzen partienweise so lange mit einer Auflösung von ca. 1 g Brom in 100 ccm Chloroform, bis der Ueberschuss des Broms beim Umschütteln nicht mehr verschwindet und die Flüssigkeit gelb gefärbt ist. Nun versetzt man mit einer verdünnten Jodkaliumlösung und mit Stärkekleister und titirt mit Hyposulfit.

Parker C. Mc. Jlhiney bestimmt einerseits das addirte, andererseits das gesammte absorbirte Brom:

Unter Ausschluss von Wasser und Alkohol werden in einer Stöpselflasche von 500 ccm Inhalt 0.25—1.0 g Substanz in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit $\frac{1}{3}n$ -Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff im Ueberschuss versetzt. Nach 18stündigem Stehen im Dunklen wird über den Hals der Stöpselflasche ein $1\frac{1}{2}$ " langes Gummistück gezogen, so dass es mit dem Stopfen einen Behälter bildet, mit Wasser gefüllt, die Flasche gekühlt, und durch vorsichtiges Lüften des Stöpsels circa 25 ccm Wasser einsaugen lassen. Nach häufigem Durchschütteln versetzt man mit 10—20 ccm 20 procentiger Jodkaliumlösung, und titirt mit Stärke und $\frac{1}{10}n$ -Natriumhyposulfitlösung. Auf diese Weise erfährt man die gesammte aufgenommene Brommenge. Alsdann trennt man die wässrige Lösung des Bromwasserstoffes mittelst eines Scheidetrichters ab, und ermittelt durch Titration die durch Substitution verschwundene Brommenge.

Nach Hehner kann die Menge des absorbirten Broms gewichtsanalytisch folgendermassen vorgenommen werden:

In ein gewogenes Fläschen werden 1—3 g Fett gebracht, und dasselbe in einigen Cubikcentimetern reinem Chloroform gelöst; dann wird tropfenweise Brom im Ueberschusse zugefügt, auf dem Wasserbade, erwärmt und der Bromüberschuss durch nochmaliges Abdunsten mit etwas Chloroform vollständig verjagt. Zuletzt wird im Trockenschrank bei 52° C. bis zum constanten Ge-

wichte getrocknet. Multiplicirt man die erhaltenen Bromzahlen mit 1·587, so erhält man die entsprechenden Jodzahlen, welche von den Hübl'schen Jodzahlen nur dann Abweichungen zeigen, wenn die untersuchten Oele sauerstoffreich sind (Ricinusoil, älteres Leinöl etc.)

Die Methode von Hübl's,¹⁾ nach welcher die durch die Fette zum Verschwinden gebrachte Menge freien Jods gemessen wird, gibt weit constantere und zuverlässigere Resultate.

Jod wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr träge auf Fette ein, in der Wärme ist es aber in seinen Wirkungen sehr ungleichmässig und gibt keine glatten Reactionen. Dagegen reagirt eine alkoholische Jodlösung bei Gegenwart von Quecksilberchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur mit den ungesättigten Fettsäuren und deren Glyceriden unter Bildung von Chlorjod-Additionsproducten und lässt gleichzeitig anwesende gesättigte Säuren vollständig unverändert.

Zur Durchführung der Versuche sind erforderlich: 1. Jodlösung: Es werden einerseits 25 g Jod, andererseits 30 g Quecksilberchlorid in je 500 ccm 95procentigen, fuselfreien Alkohols gelöst, letztere Lösung, wenn nöthig, filtrirt, und sodann beide Lösungen vereinigt. Die Flüssigkeit darf erst nach 6—12stündigem Stehen in Gebrauch genommen werden, da sich der Titer anfangs rasch ändert. Aber auch später nimmt die Stärke der Jodlösung allmählich etwas ab, so dass der Titer vor jeder neuen Versuchsreihe neu gestellt werden muss. Saytzeff empfiehlt, statt Quecksilberchlorid Quecksilberbromid zu nehmen, indem der Titer der Jodlösung constanter wird.

Die Jodlösung wird am zweckmässigsten in einer mit durchbohrtem Kautschukpfropfen versehenen Flasche aufbewahrt, in welchem eine 25 ccm-Pipette eingesetzt ist, die oben ein Stückchen Kautschukschlauch mit Quetschhahn trägt.

2. Natriumhyposulfitlösung. Sie enthält im Liter ca. 24 g des Salzes. Ihr Titer wird in folgender Weise auf Jod gestellt: Man wägt ein kleines Röhrchen sammt einer aus einem etwas weiteren Röhrchen bestehenden darübergeschobenen Glas-
kappe, nachdem man beide durch Erwärmen und Erkaltenlassen im Exsiccator getrocknet hat, bringt ca. 0·2 g durch Sublimation gereinigtes Jod in das innere Röhrchen und erhitzt auf dem Sandbade, bis das Jod schmilzt. Dann schiebt man* das äussere Röhrchen darüber, lässt im Exsiccator erkalten und wägt. Nun hebt man die Kappe ab und bringt beide Röhrchen in eine Stöpsel-

¹⁾ Dingler's polyt. Journal 253. 281.

flasche, welche 1 g Jodkalium in 10 ccm Wasser gelöst enthält. Sobald sich das Jod gelöst hat, lässt man soviel von der Hyposulfitlösung, deren Titer man bestimmen will, aus einer Bürette zufließen, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt erscheint, setzt etwas Stärkekleister hinzu und lässt unter jeweiligem, kräftigem Umschütteln noch so viel Hyposulfitlösung vorsichtig zufließen, bis der letzte Tropfen die Blaufärbung der Flüssigkeit eben zum Verschwinden bringt.

Eine andere sehr bequeme Methode zur Titerstellung des Hyposulfits ist die Volhard'sche:

Man löst eine beliebige Menge genau gewogenen Kaliumbichromates, im vorliegenden Falle zweckmässig 3·8740 g, in 1 Liter Wasser auf und lässt davon 20 ccm in eine Stöpselflasche fließen, in welche man vorher 10 ccm 10procentiger Jodkaliumlösung und 5 ccm Salzsäure gebracht hat. Jeder Cubikcentimeter der Bichromatlösung von der oben angegebenen Verdünnung macht genau 0·01 g Jod frei, so dass 20 ccm 0·2 g Jod ausscheiden, welche dann wie oben titirt werden. Dieses Verfahren hat den Vortheil, dass man die umständliche Reindarstellung, das jedesmalige Trocknen und Wägen des Jods erspart, indem sich die Bichromatlösung beliebig lange unverändert aufbewahren lässt und so stets zur Controle des Titers der Hyposulfitlösung vorrätzig ist.

3. Chloroform. Das zum Auflösen der Fette verwendete Chloroform wird in der Weise auf seine Reinheit geprüft, dass man etwa 10 ccm desselben mit 10 ccm Jodlösung versetzt und nach 2 bis 3 Stunden die Jodmenge sowohl in dieser Mischung als in 10 ccm der Vorrathslösung maßanalytisch bestimmt. Erhält man übereinstimmende Zahlen, so ist das Chloroform brauchbar.¹⁾

4. Jodkaliumlösung. Sie enthält 1 Theil Jodkalium in 10 Theilen Wasser.

5. Stärkelösung, nämlich ein frisch bereiteter, einprocentiger Kleister.

Man bringt von trocknenden Oelen 0·15—0·18, von nicht trocknenden 0·3—0·4, von festen Fetten 0·8—1·0 g in eine 5—800 ccm fassende, mit gut eingeriebenem Glasstopfen versehene Flasche, löst in ca. 10 ccm Chloroform und lässt mittelst der in die Vorrathsflasche eingesetzten Pipette 25 ccm Jodlösung

¹⁾ Statt des Chloroforms darf nicht Aether verwendet werden, da derselbe häufig Wasserstoffsuperoxyd enthält und Jod ausscheidet (s. Brunner, Chem.-Ztg. 1889. Rep. 46).

zufließen, wobei man die Pipette bei jedem Versuche in genau gleicher Weise entleert, d. h. stets dieselbe Tropfenzahl nachfließen lässt. Zieht man es vor, grössere Fettmengen abzuwägen, z. B. bei trocknenden Oelen 0·30 bis 0·36 g, so lässt man 50 ccm Jodlösung zufließen. Sollte die Flüssigkeit nach dem Umschwenken nicht völlig klar sein, so wird noch etwas Chloroform hinzugefügt. Tritt binnen kurzer Zeit fast vollständige Entfärbung der Flüssigkeit ein, so muss man noch 25 ccm der Jodlösung zufließen lassen. Die Jodmenge muss so gross sein, dass die Flüssigkeit nach 2 Stunden noch stark braun gefärbt erscheint. Nach dieser Zeit ist die Reaction vollendet, doch lässt man vorsichtshalber noch 4 Stunden stehen, versetzt mit 15—20 ccm Jodkaliumlösung, schwenkt um und fügt 300—500 ccm Wasser hinzu. Scheidet sich dabei ein rother Niederschlag von Quecksilberjodid aus, so war die zugesetzte Jodkaliummenge ungenügend. Doch kann man diesen Fehler durch nachträglichen Zusatz von Jodkalium corrigiren. Man lässt nun unter oftmaligem Umschwenken so lange Hyposulfitlösung zufließen, bis die wässrige Flüssigkeit und die Chloroformschichte nur mehr schwach gefärbt erscheinen. Nun wird etwas Stärkekleister zugesetzt und zu Ende titirt. Unmittelbar vor oder nach der Operation wird der Titer der Jodlösung mit 25 ccm derselben in der eben angegebenen Weise mit der Hyposulfitlösung bestimmt.

Die absorbirte Jodmenge wird in Procenten der angewandten Fettmenge angegeben, diese Zahl wird als Jodzahl bezeichnet.

Die Zahlen sind ganz constant, wenn die Jodlösung im genügenden Ueberschusse vorhanden war, der Ueberschuss soll nach Ulzer beisechsstündiger Einwirkung mindestens 50% der angewandten Jodmenge betragen. Fahrion¹⁾ benutzt einen Jodüberschuss von 100 Procenten, bezogen auf die absorbirte Jodmenge (d. i. gleichfalls 50 Procent der angewandten Jodmenge) bei nur 2stündiger Einwirkungsdauer, und Holde²⁾ empfiehlt bei der gleichen Dauer der Einwirkung die Verwendung eines Jodüberschusses von 75 Procenten Jod.

Das Resultat ist unabhängig von einem Ueberschusse von Quecksilberchlorid, es muss jedoch mindestens auf 2 Atome Jod ein Molecül Quecksilberchlorid vorhanden sein. Was die Zeitdauer der Einwirkung anbelangt, so ist zu bemerken, dass bei hinreichendem Jodüberschuss nach zweistündiger, sechsstündiger und längerer Einwirkung gleiche Resultate erhalten werden. Bei

¹⁾ Chem.-Ztg. 1892. XVI. 862 u. 1472.

²⁾ Z. f. ang. Ch. 1896. 29.

geringem Jodüberschusse jedoch sind bei längerer Dauer der Einwirkung die Resultate höhere als bei kürzerer Einwirkungsdauer.

Das v. Hübl'sche Verfahren zur Bestimmung der Jodzahl wurde vielfach überprüft und eine ganze Reihe von Vorschlägen zu Abänderungen publicirt.

So benutzt Saytzeff anstatt des Quecksilberchlorids Quecksilberbromid. Welmans¹⁾ empfiehlt die Verwendung einer Mischung von Essigäther oder Aethyläther mit dem gleichen Volumen Essigsäure als Lösungsmittel, und Fahrion²⁾ schlägt eine getrennte Aufbewahrung der alkoholischen Jodlösung und der alkoholischen Quecksilberchloridlösung, und die Anwendung von Methylalkohol anstatt des Aethylalkoholes vor. Die Abnahme des Titors der Jodlösung ist nach Fahrion³⁾ eine langsamere bei getrennter Aufbewahrung der beiden Flüssigkeiten.

Nach J. Ephraim⁴⁾ wird zweckmässig anstatt der Hübl'schen Jodlösung eine Lösung von Jodmonochlorid (16·25 g per Liter) in Alkohol benutzt. Nach ihm ist das in der Hübl'schen Jodlösung durch Einwirkung von Jod auf Quecksilberchlorid unter gleichzeitiger Bildung einer Chlorjodverbindung entstehende Jodmonochlorid der wirksame Bestandtheil dieser Lösung, und bietet die directe Benutzung einer Lösung von Chlorjod vor der nach v. Hübl hergestellten Lösung einige Vortheile, wie z. B. denjenigen der leichteren Herstellbarkeit, der sofortigen Verwendbarkeit nach der Bereitung und der beliebigen Abänderung der Concentration der Lösung, da Chlorjod in jedem Verhältnisse mit Alkohol mischbar ist, und denjenigen der Billigkeit. Die von Ephraim veröffentlichten mit Hilfe von Chlorjod bestimmten Jodzahlen zeigen mit den mit Hübl'scher Lösung ermittelten Zahlen gute Uebereinstimmung. Die geringe Haltbarkeit theilt die Jodmonochloridlösung Ephraims mit der Hübl'schen Jodlösung.

Nach Schweitzer und Lungwitz⁵⁾ tritt bei der Bestimmung der Jodzahl immer neben der Jodaddition auch eine Substitution ein. Schweitzer und Lungwitz bedienen sich zur Bestimmung der zur Substitution benutzten Jodmenge einer Lösung von 100 g Jodkalium und 25·8 g Kaliumjodat in einem Liter Wasser. Der Lösung wird erst, falls sie alkalische Reaction zeigen sollte, eine kleine Menge Salzsäure und dann soviel Natrium-

¹⁾ Pharm. Z. 1893. 38. 222 nach Ch.-Z. Rep. 1803. 111.

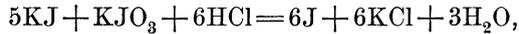
²⁾ Chem.-Z. 1892. XVI. 862 u. 1472 u. Chem.-Z. 1893. 1100.

³⁾ Chem.-Z. 1891. XV. 1791.

⁴⁾ Zeitschr. f. ang. Ch. 1895. 254.

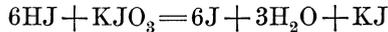
⁵⁾ Z. f. ang. Ch. 1895. 245 nach Journ. Chem. Ind. 14. 130.

hyposulfit zugefügt, dass das ausgeschiedene Jod zum Verschwinden gebracht wird. Mit Mineralsäuren reagirt eine solche Lösung nach der Gleichung:



es wird sohin die der Säuremenge entsprechende Jodmenge abgeschieden.

Mit Hilfe dieser Lösung wird vorerst die in der Hübl'schen Lösung vorhandene freie Säure in der Weise ermittelt, dass in dieser Lösung mit Hilfe von Natriumhyposulfit das Jod abtitrirt, alsdann 5 ccm der Jodidjodatlösung zugefügt, und das ausgeschiedene Jod durch neuerliche Titration mit Natriumhyposulfitlösung bestimmt wird. In der gleichen Weise wird hierauf die Bestimmung der freien Säure nach erfolgter Jodaddition vorgenommen und derart entsprechend der Gleichung:



die Menge des substituirten Jodes berechnet.

Waller¹⁾ hat die Beobachtung gemacht, dass die Hübl'sche Jodlösung viel haltbarer ist, wenn zur Herstellung derselben möglichst wasserfreier Alkohol verwendet wird. Er empfiehlt ferner den mindestens 90—91 procentigen Alkohol, welcher zur Herstellung der Jodlösung benutzt wird, mit Chlorwasserstoffgas zu sättigen. Eine solche Jodlösung soll nur sehr geringe Veränderungen in ihrer Stärke erleiden.

Nach Fahrion wird die Jodaufnahme durch Licht beschleunigt, und nach Schweitzer und Lungwitz ist die Gegenwart von durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalloxyden schädlich bei der Ermittlung der Jodzahl, ein Umstand der in erster Linie bei Firnissuntersuchungen zu berücksichtigen ist.

Was den Vorgang bei der Jodaufnahme nach dem Hübl'schen Verfahren anbelangt, so nimmt v. Hübl die Entstehung von Chlorjodadditionsproducten an, während Liebermann²⁾ es für möglich hält, dass Chlor allein addirt wird.

Nach Schweitzer und Lungwitz geht ferner, wie oben bemerkt, neben der Addition von Halogen immer auch noch bis zu einem gewissen Grade eine Jodsubstitution vor sich.

Waller erklärt den Gang der Reaction bei dem Hübl'schen Verfahren folgendermaßen:

Zunächst wird ein Theil des Jods vom Fette addirt. Die im Alkohol enthaltene Wassermenge verhindert jedoch, dass das

¹⁾ Chem.-Ztg. 1895. XIX. 1786.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24. 4117.

Chlor, welches durch Einwirkung von Jod auf Quecksilberchlorid entsteht, vollständig vom Fette aufgenommen wird, es wird nebenbei Chlorwasserstoff gebildet, und Sauerstoff disponibel, welcher letzterer ganz oder theilweise von den mit Jod oder Chlor noch nicht abgesättigten Fettsäuren absorbiert wird.

Gesättigte Fettsäuren werden, wie v. Hübl gezeigt und Lewkowitsch¹⁾ bestätigt hat, von der Jodlösung nicht oder höchstens unbedeutend alterirt.

Für die reinen ungesättigten Fettsäuren berechnen sich folgende Jodzahlen:

Fettsäure	Formel	100 g der Säure addiren Jod:	
		berechnet	gefunden
Hypogäasäure	$C_{16}H_{30}O_2$	100·00 g	—
Oelsäure und Isoölsäure . .	$C_{18}H_{34}O_2$	90·07 „	89·8—90·5
Erucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$	75·15 „	—
Ricinusölsäure	$C_{18}H_{34}O_3$	85·24 „	—
Linolsäure	$C_{18}H_{32}O_2$	181·43 „	—
Linolensäuren	$C_{18}H_{30}O_2$	274·10 „	—

Morawski und Demski²⁾ bestimmen die Jodzahlen der nach S. 66 dargestellten Fettsäuren und befreien die Methode dadurch von geringen Schwankungen, die ein kleinerer oder grösserer Gehalt an freien Fettsäuren bewirken könnte. Andererseits verschwinden aber bei diesem Verfahren die Differenzen, welche von einem verschiedenen Gehalt der Fette an flüchtigen Fettsäuren herrühren, und können die Fettsäuren aus stark trocknenden Oelen sich bei den zur Abscheidung, Trocknung etc. nothwendigen Operationen theilweise oxydiren, so dass die Jodzahlen der Fette und der daraus abgeschiedenen Fettsäuren einander nicht proportional sein müssen.

Man kann die Jodlösung direct auf die Fettsäuren einwirken lassen, vorhergehendes Auflösen in Chloroform ist unnöthig.

Die Kenntniss der Jodzahl allein gestattet im Allgemeinen noch nicht, den Procentgehalt eines Fettes an Glyceriden der ungesättigten Fettsäuren anzugeben, es ist dies nur dann möglich, wenn das Fett nur ein einziges derartiges Glycerid enthält (s. Cap. VII. B).

¹⁾ Benedikt u. Lewkowitsch, Chemical Analysis of oils, fats and waxes. London, Macmillan and Comp. 1895. pag. 136.

²⁾ Dingler's Journal 258. 41.

B. Quantitative Bestimmung einzelner Bestandtheile der Fette.

In allen Fällen, in welchen man Fette oder Bestandtheile derselben in Fettgemischen, namentlich aber Fettsäuren, nicht durch Titration, sondern gewichtsanalytisch bestimmt, muss man darauf achten, dass Fette und Fettsäuren durch Trocknen nicht zu vollständig constantem Gewicht gebracht werden können. Es können sich nämlich einerseits in den Fetten und Fettsäuren enthaltene lösliche Fettsäuren verflüchtigen, andererseits scheinen sich solche bei höherer Temperatur auch erst zu bilden, dann aber kann das Gewicht der Fettsubstanzen durch Sauerstoffaufnahme zunehmen. Das Trocknen soll deshalb bei möglichst niedriger, 110° C. nicht übersteigender Temperatur und nur bis zur annähernden Gewichtsconstanz, welche meist in wenigen Stunden erreicht ist, vorgenommen werden. Trocknende Fette und Fettsäuren werden bei genaueren Analysen wohl auch im Wasserstoff-, Kohlensäure- oder Leuchtgasstrom getrocknet, z. B. nach Sonnenschein (S. 58).

Aus den zahlreichen Angaben, welche die Literatur über die Gewichtsveränderung von Fettsäuren enthält, seien die von Tatlock¹⁾ gemachten hervorgehoben:

Erhitzungsdauer bei 90° C.	Fettsäuren aus:					
	Olivenöl	Ricinusöl	Rübol	Cottonöl	Leinol	Stearinsäure
Trocken	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00
24 Stunden	99·82	99·18	100·50	99·26	101·25	100·08
48 „	98·92	98·51	100·30	99·04	101·23	100·06
72 „	—	97·85	99·89	—	—	99·72
96 „	98·18	—	—	98·12	100·42	—
120 „	—	96·82	99·46	97·87	100·19	98·22
360 „	95·50	—	—	—	—	—
720 „	92·67	—	—	—	—	—

Die quantitative Analyse von Fetten oder Fettgemischen, welche keine fremden Bestandtheile wie Wachs, Harz, Mineralöle, Paraffin etc. enthalten, beschränkt sich meist auf die Bestimmung des Gehaltes an folgenden Bestandtheilen:

1. Freie Fettsäuren, Neutralfett und mittleres Moleculargewicht der freien Fettsäuren.
2. Diglyceride.
3. Nichtflüchtige und flüchtige Fettsäuren.
4. Gesättigte und ungesättigte Fettsäuren.

¹⁾ Chem.-Zeitung 1890 Rep. 159.

5. Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure in Mischungen, welche sonst keine anderen nichtflüchtigen Säuren enthalten.
6. Oxyfettsäuren.
7. Lactone.
8. Glycerin.
9. Fettalkohole.

1. Freie Fettsäuren, Neutralfett und mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren.

a) Gewichtsanalytische Bestimmung des Fettsäuregehaltes.

1. Man übergiesst einige Gramme der Probe mit heissem Alkohol, setzt Phenolphthaleïn hinzu und neutralisirt die freie Säure genau mit verdünnter Lauge, welche man aus einer Bürette zufließen lässt. Ist die Lauge titirt, so kann man gleichzeitig die Säurezahl ermitteln (S. 131). Die Flüssigkeit wird sodann erkalten gelassen, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Petroleumäther extrahirt.

Die Petroleumätherschicht wäscht man nach Morawski und Demski¹⁾ wiederholt mit Wasser, ohne jedoch dieses mit der abgezogenen Flüssigkeit zu vereinigen. Der Petroleumäther wird erst in einen trockenen Kolben gegossen, an dessen Wänden sich noch Wassertropfen sammeln, und dann erst in einen gewogenen Kolben übergeleert. Die einmal behandelte Flüssigkeit wird in derselben Weise bis zur Erschöpfung mit Petroleumäther ausgezogen, der Petroleumäther abdestillirt, der Rückstand getrocknet und als Neutralfett gewogen.

Der Fettsäuregehalt ergibt sich aus der Differenz. Oder man bringt die Seifenlösung sammt den Waschwässern in den Scheidetrichter, fügt verdünnte Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu, schüttelt mit Petroleumäther wiederholt aus und verfährt mit den Auszügen wie oben angegeben.

2. Zur Bestimmung des Fettsäuregehaltes von Oelen verfahren Laugier²⁾ und Hager³⁾ in folgender Weise:

5 g kohlensaures Natron werden mit 10 g Oel im Mörser gemischt und mit 5 g Wasser unter öfterem Rühren eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dann rührt man soviel gröblich gepulverten Bimsstein ein, dass die Masse bröcklig wird, trocknet auf dem Wasserbade, zerreibt, extrahirt mit völlig weingeistfreiem

¹⁾ Dingler's polytechn. Journal 258. 39.

²⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie 20. 133.

³⁾ ibid. 17. 392; 19. 116; 20. 134.

Aether, verdunstet denselben und wägt das den Rückstand bildende Neutralfett.

Der Rest kann nicht sofort als Fettsäure in Rechnung gezogen werden, weil die nicht raffinierten Oele noch zwei und mehr Procente schleimiger, färbender und harzartiger Stoffe enthalten, die durch Aether nicht extrahirt werden. Die mit Aether erschöpfte Mischung wird deshalb noch mit Weingeist extrahirt, das Filtrat zur Vertreibung des Alkohols zur Trockene eingedampft, die zurückbleibende Seife mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die abgeschiedenen Fettsäuren mit Paraffin verbunden und gewogen.

Den Gewichtsverlust bilden die Bestandtheile, welche weder fettes Oel noch Fettsäuren sind.

3. Nach Sear¹⁾. Man löst ca. 5 g des Fettes in der Kälte in 100 bis 150 ccm Schwefelkohlenstoff, fügt 2·5 g fein gepulvertes Zinkoxyd hinzu, verschliesst gut und lässt 3 bis 4 Stunden unter gelegentlichem Schütteln stehen. Dann wird in einen tarirten Kolben abfiltrirt, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen, das Filtrat bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserbade abgedunstet, getrocknet und gewogen. Der aus Neutralfett und ölsaurem Zinkoxyd bestehende Rückstand wird mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Seife mit Säure zersetzt, die wässrige Schichte von den Fettsäuren getrennt und das Zink mit kohlen-saurem Kali gefällt. Man sammelt das kohlen-saure Zinkoxyd, wägt es als Zinkoxyd und rechnet daraus die Menge des ölsauren Zinkoxydes, welcher es entspricht. Zieht man dieses von dem Gewicht des Gemenges von Neutralfett und ölsaurem Zinkoxyd ab, so erhält man das Gewicht des ersteren. Addirt man die Gewichte von Neutralfett und Oelsäure und zieht die Summe von dem Gewichte des in Arbeit genommenen Oeles ab, so erhält man die Menge der freien festen Fettsäuren.

b) Mafsanalytische Bestimmung des Gehaltes an freien Fettsäuren.²⁾

Erstes Verfahren.

Hat man nach S. 131 die Säurezahl s eines Fettes ermittelt, so lässt sich aus dieser der Gehalt f des Fettes an freien Fettsäuren berechnen, sobald man das mittlere Moleculargewicht m der freien Fettsäuren kennt. Es ist dann nämlich

$$56 \cdot 1 : m = \frac{s}{10} : f$$

¹⁾ Chem. News 44. 299.

²⁾ Hausamann, Dingler's J. 240. 62. — Gröger, *ibid.* 244. 303. — Yssel de Schepper und Geitel, *ibid.* 245. 295.

und daraus

$$f = \frac{ms}{561} \dots \dots \dots (1)$$

Diese Methode ist jedoch nur dann anwendbar, wenn das Fett keine wasserlöslichen Fettsäuren oder doch nur zu vernachlässigende Spuren derselben enthält. Zur Bestimmung von m trennt man zuerst Neutralfett und freie Fettsäuren in der vorgeschriebenen Art oder nach Gröger in folgender Weise:

4—8 Gramm der Probe werden in einem Kölbchen von ca. 300 ccm Inhalt mit 50 ccm ca. 96procentigen Weingeistes unter gelindem Sieden gelöst und nach Zusatz von Phenolphthaleïn mit alkoholischem Normalalkali titrirt, dann versetzt man mit 150 ccm Wasser, wobei sich die Neutralfette fast vollständig ausscheiden. Man schüttelt wiederholt mit 60 bis 100 ccm Aether aus, pipettirt den grössten Theil der Seifenschicht aus dem Kölbchen heraus, verdünnt stark mit Wasser, kocht, bis der Aether und Alkohol vollständig vertrieben sind und versetzt mit verdünnter Schwefelsäure. Die abgeschiedenen Fettsäuren werden mit siedendem Wasser, welches man jedesmal mittelst eines Hebers abzieht, bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen. Dann lässt man erkalten. Erstarren die Fettsäuren zu einem Kuchen, so hebt man denselben ab, ohne die an den Wänden hängen bleibenden Theile zu beachten; bleiben die Fettsäuren flüssig, so pipettirt man sie zum grössten Theile ab, wägt den abgehobenen Theil, titrirt ihn in alkoholischer Lösung mit Kalilauge und findet auf diese Weise die Verseifungszahl k . Es ist aber

$$1000 : k = m : 56 \cdot 1$$

und daraus

$$m = \frac{56100}{k} \dots \dots \dots (2)$$

Setzt man den für m gefundenen Werth in Gleichung 1 ein, so erhält man

$$f = \frac{100s}{k} \dots \dots \dots (3)$$

Da es somit nur auf das Verhältniss von s und k ankommt, ist es nicht nothwendig, die Säurezahl des Fettes s und die Verseifungszahl k der freien Fettsäuren auszurechnen, sondern man kann statt dessen die für je 1 g des Fettes und der Fettsäuren verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter a und b einsetzen, wobei der Titer der Kalilauge nicht bekannt zu sein braucht.

Es ist dann

$$f = \frac{100a}{b} \dots \dots \dots (4)$$

Betrachtet man das Fett als vollständig frei von Beimengungen, so ergibt sich die Menge des Neutralfettes N aus der Differenz zu 100, somit

$$N = 100 - \frac{100a}{b} \dots \dots \dots (5)$$

Dieses Verfahren hat vor dem auf S. 157 beschriebenen gewichtsanalytischen kaum einen wesentlichen Vortheil, da es wie dieses die Isolirung der freien Fettsäuren verlangt und sich nur dadurch unterscheidet, dass die Gewinnung der freien Fettsäuren keine quantitative zu sein braucht. Doch müssen die Fettsäuren auch in diesem Falle getrocknet und gewogen werden.

Wesentlich einfacher gestaltet sich die Bestimmung, wenn man annimmt, dass die freien Fettsäuren dieselbe Zusammensetzung und demnach dasselbe mittlere Moleculargewicht haben, wie die im Neutralfett enthaltenen und somit auch wie die Gesamtfettsäuren. Diese Annahme ist, wie namentlich Thum¹⁾ für Palmöl und Olivenöl nachgewiesen hat, bei den meisten ranzigen Fetten gestattet.

Man kann unter der erwähnten Voraussetzung den Gehalt eines Fettes an freien Fettsäuren und Neutralfett, ferner die zu erwartenden Ausbeuten an Fettsäuren und Glycerin nach einer der drei folgenden Methoden ermitteln.

Zweites Verfahren.

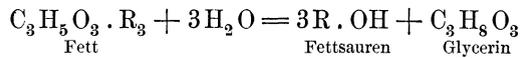
Man bestimmt wieder die Säurezahl s des Fettes, scheidet sodann aus ca. 50 g Fett nach der S. 66 gegebenen Vorschrift die Gesamtfettsäuren aus und titirt davon 2—5 g in alkoholischer Lösung mit Kalilauge. Die Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren sei k .

Das mittlere Moleculargewicht der Gesamtfettsäuren und des Gehaltes an freien Fettsäuren und Neutralfett wird sodann mit Hilfe der Gleichungen 2, 3, 4 und 5 berechnet.

Es bezeichne nun m wieder das Moleculargewicht der Fettsäuren, γ die Glycerin- und φ die Fettsäuremenge, welche 1 Theil Neutralfett liefern kann, so ist φ offenbar ein Hundertstel der Hehner'schen Zahl h .

¹⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1890. 482.

Die allgemeine Zersetzungsgleichung der Fette ist aber:



worin R ein Fettsäureradical bezeichnet.

Wir erhalten somit das Moleculargewicht des Fettes ($3m + 38$), wenn wir das dreifache Moleculargewicht der Fettsäuren ($3m$) zum Moleculargewicht des Glycerins (92) addiren und 3 Moleculargewichte Wasser ($3 \times 18 = 54$) abziehen. Somit geben $3m + 38$ Theile Fett $3m$ Theile Fettsäuren und 92 Theile Glycerin.

Oder die aus 1 Theil Neutralfett darstellbaren Mengen von Fettsäuren und Glycerin können ausgedrückt werden durch die Formeln

$$\varphi = \frac{h}{100} = \frac{3m}{3m + 38} \quad \gamma = \frac{92}{3m + 38} \quad \cdot \cdot \cdot \quad (6)$$

N Procente Fett geben daher bei der Verseifung folgende Mengen von Fettsäuren f_1 und Glycerin G in Procenten:

$$f_1 = \varphi N = \frac{3m}{3m + 38} N \quad \cdot \cdot \cdot \quad (7)$$

$$G = \gamma N = \frac{92}{3m + 38} N \quad \cdot \cdot \cdot \quad (8)$$

Durch die letztere Formel wird zugleich die Gesamtglycerinausbeute, welche das Fett zu liefern vermag, ausgedrückt.

Die Gesamtausbeute an Fettsäuren F setzt sich aus f und f_1 zusammen, somit

$$F = f + f_1 \quad \cdot \cdot \cdot \quad (9)$$

Es ist wohl nicht ganz überflüssig, zu bemerken, dass F die auf anderem Wege bestimmte Hehner'sche Zahl ist, und dass auch G nach Verfahren 3 (s. unten) sicherer aus der Aetherzahl berechnet wird.

In der folgenden, von de Schepper und Geitel herrührenden Tabelle sind die Moleculargewichte der Fettsäuren und ihrer Triglyceride angegeben, und daraus die Ausbeuten an Fettsäuren F und Glycerin G berechnet, welche je 100 Theile der Glyceride liefern. a ist die Anzahl $\frac{1}{10}$ ccm Kalilauge (10 ccm = 1 g Margarinsäure), welche zur Absättigung von 1 g der Fettsäure nothwendig sind.

Fettsäuren	Formel	Moleculargewichte		<i>F</i>	<i>G</i>	<i>a</i>
		der Fett- säuren	der Tri- glyceride			
Stearinsäure	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	284	890	95·73	10·337	95·07
Oelsäure	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	884	95·70	10·408	95·74
Margarinsäure	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	848	95·52	10·850	100·00
Palmitinsäure	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	806	95·28	11·415	105·47
Myristinsäure	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	722	94·47	12·742	114·03
Laurinsäure	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	638	94·04	14·420	135·00
Caprinsäure	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172	594	93·14	15·480	156·99
Capronsäure	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	386	90·16	23·830	232·7
Buttersäure	C ₄ H ₈ O ₂	88	302	87·41	30·464	306·8

Drittes Verfahren.

Bei diesem leicht durchzuführenden Verfahren wird der Gehalt an freien Fettsäuren, an Neutralfett und die zu erwartende Ausbeute an Glycerin und Fettsäuren aus der Säurezahl *s* und der Verseifungszahl *k* des Fettes berechnet.

Es ist nämlich der Glyceringehalt *G* der durch die Aetherzahl $d = k - s$ ausgedrückten Kalimenge äquivalent:

$$G : \frac{d}{10} = 92 : 3 \times 56 \cdot 1$$

somit

$$G = \frac{92 d}{3 \times 561} = 0 \cdot 05466 d \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Die Ausbeute an Fettsäuren *F* ist demnach in Procenten:

$$F = 100 - \frac{38}{92} G$$

oder

$$F = 100 - \frac{38 d}{3 \times 561} = 100 - 0 \cdot 02258 d \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

In 1000 mg Fett sind demnach $1000 - \frac{38 d}{3 \times 56 \cdot 1}$ mg Gesamtfettsäuren enthalten, welche zu ihrer Absättigung *k* Milligramm Kalihydrat benöthigen, somit ist für das mittlere Moleculargewicht der Fettsäuren *m*:

$$1000 - \frac{38 d}{3 \times 56 \cdot 1} : k = m : 56 \cdot 1$$

$$m = \frac{168300 - 38 d}{3 k} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Das Fett enthält nach Gleichung (1) an freien Fettsäuren:

$$f = \frac{(168300 - 38 d) s}{1683 k} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Viertes Verfahren.

Hat man es mit einem Fette zu thun, dessen Zusammensetzung im säurefreien Zustande genau bekannt ist, so kann man nach Gröger auch das Abwägen der Fettprobe umgehen.

Es sei z. B. zu constatiren, wie weit bei einer fabrikmässigen Verseifung die Zerlegung eines Talgs in Fettsäuren und Glycerin bereits vorgeschritten sei.

Man ermittelt mit einer nicht abgewogenen Probe von ungefähr 6—10 Gramm wie gewöhnlich die zur Absättigung der freien Säure und die zur vollständigen Verseifung nöthige Anzahl von Cubikcentimetern nicht titrirter Kalilauge; die erhaltenen Werte seien mit a und b bezeichnet. Die Gesamtausbeute an Fettsäuren, welche neutraler Talg zu liefern vermag, sei ein für allemal zu 95·6 Procenten gefunden worden, und zwar mit Hilfe der Hehner'schen Methode oder durch mafsanalytische Bestimmung nach S. 161.

Es ist dann leicht verständlich, dass

$$N : f = \frac{100}{95 \cdot 6} b : a$$

$$N : N + f = \frac{100}{95 \cdot 6} b : a + \frac{100}{95 \cdot 6} b$$

und da $N + f = 100$ und $100 : 95 \cdot 6 = 1 \cdot 046$

$$N = \frac{104 \cdot 6 b}{a + 1 \cdot 046 b} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

c) Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren.

Im Vorhergehenden sind zwei Methoden zur Bestimmung des mittleren Moleculargewichtes der Fettsäuren beschrieben, welche der besseren Uebersichtlichkeit halber hier noch einmal angeführt seien.

Bei dem ersten Verfahren wird das Fett nach S. 55 verseift und die Verseifungszahl k_1 der Fettsäuren bestimmt, worauf sich das mittlere Moleculargewicht m aus Gleichung 2 finden lässt, nämlich

$$m = \frac{56100}{k_1}$$

m ist hier das mittlere Moleculargewicht der unlöslichen, nicht flüchtigen Fettsäuren.

Bei dem zweiten Verfahren wird das mittlere Moleculargewicht M der Gesamtfettsäuren aus der Verseifungszahl k und Aetherzahl d des Fettes nach Gleichung 12 berechnet:

$$M = \frac{168\,300 - 38\,d}{3\,k}$$

Unter der niemals ganz zutreffenden Voraussetzung, dass ein Fett keine fremden Bestandtheile und keine Glyceride der löslichen Fettsäuren enthalte, kann man, wenn das Fett auch keine grösseren Mengen freier Fettsäuren enthält, das mittlere Moleculargewicht der Fettsäuren auch aus der Hehner'schen Zahl berechnen.

Es ist nämlich nach Gleichung (6):

$$\frac{h}{100} = \frac{3\,m}{3\,m + 38}$$

folglich

$$m = \frac{38\,h}{3(100 - h)} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (15)$$

Aus der für Talg gefundenen Hehner'schen Zahl 95·6 würde sich z. B. das mittlere Moleculargewicht 275 berechnen, was mit der directen Moleculargewichtsbestimmung der Talgfettsäuren durch Titiren sehr gut übereinstimmt.

Hat man das mittlere Moleculargewicht der Gesamtfettsäuren M und der unlöslichen Fettsäuren m , ferner den procentischen Gehalt des Fettes an unlöslichen Fettsäuren f nach Hehner ermittelt und den Gehalt an löslichen Fettsäuren λ nach Gleichung (19) S. 165 berechnet, so findet man das mittlere Moleculargewicht μ der löslichen Fettsäuren aus der folgenden Gleichung, wobei F den, nach Gleichung (11) berechneten Gesamtfettsäuregehalt bedeutet:

$$\frac{\lambda}{\mu} + \frac{f}{m} = \frac{F}{M}$$

und daraus

$$\mu = \frac{\lambda(m\,M)}{m\,F - M\,f} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (16)$$

Das mittlere Moleculargewicht der flüchtigen oder löslichen Fettsäuren lässt sich ferner aus der nach Bondzynski und Rufi (S. 142) ermittelten Reichert-Meissl'schen Zahl berechnen. Sei x die zur Absättigung der in 1 g Fett enthaltenen flüchtigen Fett-

säuren nothwendige Menge Kalihydrat in Milligrammen, so ist

$$\mu = \frac{561 \lambda}{\alpha} \dots \dots \dots (17)$$

Man habe z. B. bei Butterfett nach dem zweiten dieser Verfahren die Reichert-Meissl'sche Zahl 32 für 5 g gefunden, λ sei gleich $7.44 \frac{0}{0}$, so ist zunächst

$$\alpha = \frac{32 \times 5.61}{5} = 35.904$$

und

$$\mu = 116.2.$$

2. Diglyceride.

Bisher ist Dierucin das einzige Diglycerid, welches in natürlichen Fetten, nämlich im sogenannten Rübölstearin, gefunden wurde. Zur Bestimmung des Gehaltes von Fetten an Diglyceriden wird die Acetylzahl des Fettes (nicht der Fettsäuren) dienen können.¹⁾

Sei M das Moleculargewicht des Diglycerides, k die Verseifungszahl und c die Acetylverseifungszahl des Fettes, so ist, da 56.1 das Moleculargewicht des Kalihydrates, 42 das Aequivalent des Restes C_2H_2O ist, der Procentgehalt des Fettes an dem Diglycerid:

$$D = \frac{100 M(c - k)}{5600 - 42 c} \dots \dots \dots (18)$$

Die Rechnung gestaltet sich etwas schwieriger, wenn das Fett Glyceride von Oxyfettsäuren enthält, da dieselben ebenfalls eine Acetylzahl geben. In solchen Fällen scheidet man aus etwa 50 g der Probe die Fettsäuren ab und bestimmt deren Acetylzahl.

3. Lösliche und unlösliche, flüchtige und nichtflüchtige Fettsäuren.

Der Procentgehalt an unlöslichen und nichtflüchtigen Fettsäuren wird durch die Hohnerzahl h ausgedrückt.

Der Gehalt an Gesamtfettsäuren ergibt sich aus der Aetherzahl d nach Gleichung (11):

$$F = 100 - 0.02258 d.$$

Somit ist der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren:

$$\lambda = 100 - 0.02258 d - h \dots \dots \dots (19)$$

¹⁾ Benedikt und Cantor, Zeitschrift f. angewandte Chemie 1888. 460.

Beispiel: Ein Kuhbutterfett zeige die Hehnerzahl 87·5, die Verseifungszahl 227 und die Säurezahl 3. Es ist dann $d = 224$ und

$$\lambda = 100 - 5 \cdot 06 - 87 \cdot 5 = 7 \cdot 44 \text{ ‰}.$$

4. Flüssige und feste Fettsäuren in den unlöslichen Fettsäuren.

Bevor man an die quantitative Trennung der flüssigen und festen Fettsäuren geht, wird man in manchen Fällen einen Vorversuch anstellen, um zu erfahren, ob überhaupt Vertreter beider Gruppen von Fettsäuren vorhanden sind.

Zur qualitativen Prüfung von festen Fettsäuren auf flüssige bestimmt man die Jodzahl. Ist diese gleich Null, so sind keine flüssigen Fettsäuren vorhanden, erhält man eine Jodzahl, so muss man die unten beschriebene Trennung durch die Bleisalze ausführen, indem ein Fettsäuregemisch feste ungesättigte Fettsäuren, wie Isoölsäure, Erucasäure enthalten kann, deren Bleisalze in kaltem Aether unlöslich oder schwerlöslich sind.

Zum qualitativen Nachweis von festen Fettsäuren (Palmitinsäure, Stearinsäure) in einem flüssigen Fett verseift man nach Allen mit alkoholischer Kalilauge, fügt Phenolphthalein hinzu, neutralisirt mit Essigsäure, filtrirt und vermischt das Filtrat mit zwei Gewichtstheilen Aether und alkoholischer Bleiacetatlösung. Bei Gegenwart von festen Fettsäuren entsteht ein weisser Niederschlag.

Zur quantitativen Trennung der festen und flüchtigen Fettsäuren benützt man nach Varrentrapp die Eigenschaft der Bleisalze der unlöslichen flüssigen Fettsäuren (Oelsäure, Linolsäure und ihrer Homologen), sich in Aether aufzulösen, während die Bleisalze der festen Fettsäuren (Palmitinsäure, Stearinsäure etc.) darin nur in äusserst geringer Menge löslich sind. Das Verfahren gibt keine ganz scharfen Resultate, da, wie Mulder¹⁾ gezeigt hat, auch geringe Mengen der Bleisalze der festen Säuren in Lösung gehen, während andererseits ein Theil der Bleisalze der stark trocknenden Fettsäuren im Rückstande bleibt.

Lidoff²⁾ hat constatirt, dass 50 ccm wasserfreien Aethers bei gewöhnlicher Temperatur 0·0074 g Bleistearat und 0·0092 g Bleipalmitat zu lösen vermögen, und Hehner³⁾ ist gleichfalls der

¹⁾ Mulder, Chemie der austrocknenden Oele 1867, pag. 44.

²⁾ Journ. of the chem. soc. 64. I. 548.

³⁾ Chem.-Ztg. Rep. 1892. XVI. 990.

Ansicht, dass die Löslichkeit der Bleisalze der festen Fettsäuren eine Ungenauigkeit bei der Trennung von festen und flüssigen Fettsäuren mit Hilfe der Bleisalze bedingt. De Koningh¹⁾ ist der Ansicht, dass nur bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von festen Fettsäuren die Methode ungenaue Resultate liefert. Er schlägt in diesem Falle vor, die Fettsäuren in siedendem Alkohol aufzulösen, die Hauptmenge der festen Fettsäuren auskristallisiren zu lassen und die Trennung von flüssigen und festen Fettsäuren in der Mutterlauge vorzunehmen.

Von den diesbezüglichen Trennungsvorschriften seien die folgenden angeführt.

1. Nach Oudemans.²⁾ Die aus dem Fette in gewöhnlicher Weise hergestellten Fettsäuren werden mit einem Ueberschusse von kohlen saurem Natron auf dem Wasserbade getrocknet, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht und durch ein im Wasserbadtrichter befindliches Filter gegossen. Nachdem durch wiederholtes Kochen mit neuen Portionen Alkohol und Auswaschen des Filters alle Fettsäuren (als Natronseifen) in alkoholische Lösung gebracht sind, wird die letztere mit etwas Wasser vermischt und sodann mit überschüssigem essigsäurem Bleioxyd versetzt. Die gefällten Bleisalze werden ausgewaschen und danach erst an der Luft, später unter dem Exsiccator völlig getrocknet. Von der trockenen Masse wird sodann eine abgewogene Menge in einem verschlossenen Kolben mit wasserfreiem Aether extrahirt und die vollständige Trennung der Bleisalze der flüssigen und festen Fettsäuren durch wiederholtes Ausziehen mit neuen Quantitäten Aether und sorgfältiges Auswaschen zu Ende geführt.

Der Rückstand, welcher beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt, wird bei gelinder Wärme getrocknet und gewogen.

Da Oudemans nur auf Oelsäure Rücksicht nimmt, bringt er diesen Rückstand sofort als ölsaures Blei in Rechnung. Ist die Natur der Fettsäuren unbekannt, so muss noch eine Bleibestimmung wie bei der folgenden Vorschrift ausgeführt werden.

2. Nach Kremel.³⁾ Hier wird der von Oudemans angestrebte Zweck, die Fettsäuren als ganz neutrale Seifen in Lösung zu bringen, auf weit einfachere Weise erreicht.

2—3 g der Probe werden in einem weithalsigen Kolben von 100—150 ccm Inhalt abgewogen und mit beiläufig derselben

1) Chem.-Ztg. Rep. 1892. XVI. 347 nach Chem. N. 1892. 65. 259.

2) Journ. f. prakt. Chemie 99. 407.

3) Pharm. Centralhalle 5. 337.

Menge Aetzkali und 10 ccm 95 procentigem Alkohols auf dem Wasserbade verseift. Hierauf setzt man etwas Wasser und ein bis zwei Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und neutralisirt genau mit Essigsäure. Der Alkohol wird auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand in ca. 80 ccm heissen Wassers gelöst und mit Bleizucker gefällt. Die Bleiseifen legen sich bei schwacher Bewegung vollkommen an die Kolbenwandung an. Nach dem völligen Erkalten giesst man die Flüssigkeit durch ein Filter von 10 cm Durchmesser ab und wäscht einigemal mit heissem Wasser nach. Nun schmilzt man den Kolbeninhalt auf dem Wasserbade, lässt erkalten, giesst das Wasser, welches sich angesammelt hat, gleichfalls auf das Filter und trocknet den Kolben sammt Inhalt sowie das benützte Filter bei gelinder Wärme.

Nun behandelt man den Kolbeninhalt mit Aether und filtrirt die Flüssigkeit, welche die Bleisalze der flüssigen Fettsäuren gelöst enthält, durch das vorher benützte Filter in ein gewogenes Porzellanschälchen ab, wobei man das Filter gut bedeckt hält. Man spült den Kolben und das Filter mit Aether vollkommen nach, lässt die Aetherlösung in der Schale verdunsten, trocknet den Rückstand erst in gelinder Wärme im Wasserbade, dann über Schwefelsäure und wägt. In einem gewogenen Theile bestimmt man den Bleioxydgehalt nach S. 121, 2 und zieht ihn von dem Gewichte des Rückstandes der Aetherlösung ab. Die Differenz gibt das Gewicht der Anhydride der flüssigen Fettsäuren. Will man das Gewicht der festen Fettsäuren selbst erfahren, so muss man noch das der gefundenen Bleioxydmenge A äquivalente Wasserquantum hinzuaddiren, welches man erhält, wenn man A

mit $\frac{18}{223} = 0.0807$ multiplicirt.

Die Decke des Filters wird entfernt, damit sich der Aether verflüchtigen kann, worauf sich die Bleiverbindungen der festen Fettsäuren leicht vom Filter ablösen und vollständig in den Kolben zurückbringen lassen. Man zersetzt sie durch Kochen mit verdünnter Salzsäure und schüttelt nach dem Erkalten mit Aether aus, lässt die Aetherlösung verdunsten und wägt den Rückstand.

3. Nach Röse.¹⁾ Röse hält die Methoden von Oudemans und von Kremel für zu umständlich und langwierig, da sich die Fettsäuren dabei zum Theil oxydiren u. s. w. Er bringt 1 g Fettsäuren, $\frac{1}{2}$ g Bleiglätte und ca. 80 ccm wasserfreien Aether in ein 100 ccm-Kölbchen und lässt unter zeitweiligem Umschwenken

¹⁾ Repert. f. analyt. Chemie 1886. 684.

24 Stunden stehen. Das Kölbchen wird bis zur Marke mit Aether gefüllt und geschüttelt. Man lässt absitzen, hebt 50 ccm heraus und lässt durch ein kleines Filter in ein tarirtes Kölbchen laufen, wobei man das Filter immer voll hält. Der Aether wird abdestillirt, der Rückstand im Kohlensäurestrom bei gelinder Temperatur getrocknet und gewogen. Man lässt nun zur Bestimmung des Bleioxydes 5 ccm einer mit 5 Theilen Wasser verdünnten Schwefelsäure zufließen, erwärmt auf dem Wasserbade, verdünnt mit 80 ccm von 95 procentigem Alkohol und wägt auf tarirtem Filter nach dem Trocknen bei 100° C.

Da sich nach Röse beim Digeriren ätherischer Fettsäurelösungen mit Bleioxyd bei gewöhnlicher Temperatur nur normale Salze bilden, lässt sich aus dem Bleigehalt auch das mittlere Moleculargewicht der flüssigen Fettsäuren berechnen. Sind drei verschiedene ungesättigte Fettsäuren vorhanden, so lässt sich der Gehalt an jeder einzelnen berechnen, wenn man noch die Jodzahl der Gesamtfettsäuren bestimmt. Enthalten dieselben p Procente ungesättigte Fettsäuren und zeigen die Jodzahl J , so ist die mittlere Jodzahl der ungesättigten Fettsäuren

$$i = \frac{100J}{p}.$$

Bezeichnen m_1, m_2, m_3 die als bekannt vorausgesetzten Moleculargewichte der einzelnen Säuren, m das mittlere Moleculargewicht, i_1, i_2, i_3 die Jodzahlen, x, y, z die Procentgehalte, so ist:

$$\begin{aligned} x + y + z &= p \\ \frac{x}{m_1} + \frac{y}{m_2} + \frac{z}{m_3} &= \frac{100}{m} \\ \frac{i_1 x}{100} + \frac{i_2 y}{100} + \frac{i_3 z}{100} &= i. \end{aligned}$$

4. Nach Muter und Koningh.¹⁾ Dieses Verfahren umgeht die Wägung der Bleisalze und die Bestimmung des Bleis.

3 g Substanz werden mit 50 ccm Alkohol und einem Stückchen Kalihydrat verseift, die Lösung mit 1—2 Tropfen Phenolphthaleïn versetzt, mit Essigsäure schwach angesäuert und mit alkoholischem Kali genau neutralisirt.

30 ccm zehnprocentige Bleizuckerlösung und 200 ccm Wasser werden in einem Becherglase von 500 ccm Inhalt gekocht und die neutralisirte Lösung unter fortwährendem Umrühren einfließen

¹⁾ The Analyst 1889. 61. Asboth, Chem.-Zeitung 1890. 14. 93.

gelassen. Nach dem raschen Abkühlen wird die klare Flüssigkeit über dem Niederschlag abgezogen, die Bleiseife mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen und in einem Fläschchen mit gut schliessendem Stopfen mit 80 ccm zweimal destillirtem Aether über-gossen. Der Rest des Niederschlages wird mit Aether nachge-waschen, so dass man ungefähr 120 ccm Flüssigkeit erhält.

Man lässt unter öfterem Schütteln 12 Stunden stehen, welche Zeit zur Lösung des Bleioleates genügt, filtrirt in eine Oelbürette (Fig. 38) und wäscht mit Aether solange aus, bis eine Probe des Filtrates kein Blei mehr enthält, wozu noch ca. 120 ccm nothwendig sind. Man setzt nun so viel mit 4 Theilen Wasser verdünnte Salzsäure hinzu, dass die Flüssigkeit 250 ccm ausmacht, wozu etwa 40 ccm nothwendig sind, und schüttelt bis die Seife zersetzt ist, was man an der vollständigen Klärung der ätherischen Schichte erkennt. Man lässt die wässrige Schicht ab, gibt Wasser bis zur Marke hinzu und wieder-holt dies bis zum Verschwinden der sauren Reaction. Sodann gibt man so viel Wasser in die Bürette, bis der untere Meniscus des Aethers beim Theilstrich 0 steht, bringt die Lösung mit Aether auf 200 ccm, schüttelt noch einmal und lässt stehen. Von dem Aether werden 50 ccm aus dem Hahnrohr *a* in ein Erlenmeyer-Kölbchen abfliessen gelassen und der Aether zum grössten Theil abdestillirt. Es ist zu beachten, dass nicht aller Aether entfernt wird, da die Fettsäuren sich sonst an der Luft oxydiren könnten. Der Rückstand wird mit 50 ccm Alkohol versetzt und mit $\frac{1}{10}$ -

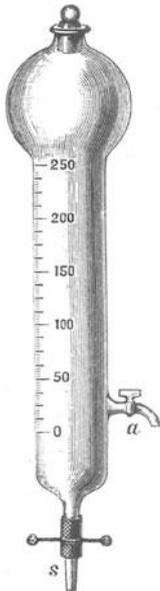


Fig. 38.

Normallauge titrirt. Das Resultat wird auf Oelsäure berechnet; die Fehler, welche dadurch entstehen, dass die Moleculargewichte von Linolsäure, Linolensäure etc. etwas verschieden von dem der Oelsäure sind, sind sehr geringe. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normallauge entspricht 0.0282 g Oelsäure.

Zur Bestimmung der Jodzahl bringt man so viel von der ätherischen Lösung in eine wenigstens 350 ccm fassende Flasche, als beiläufig 0.5 g Fettsäure entspricht. Man stellt die Flasche in lauwarmes Wasser, verdunstet den Aether im starken Kohlen-säurestrom und verfährt mit dem Rückstand nach v. Hübl. Die Kohlensäure soll aus Marmor und Salzsäure entwickelt, mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen und durch Chlorcalcium ge-trocknet sein.

In ähnlicher Weise wie Muter und de Koningh trennen auch Wallenstein und Fink¹⁾ feste und flüssige Fettsäuren von einander zur Gewinnung der letzteren behufs Bestimmung der Jodzahl derselben. Das Verfahren unterscheidet sich von demjenigen Muter's und de Koningh's hauptsächlich dadurch, dass die Extraction der Bleiseifen der flüssigen Fettsäuren mit Aether bei Luftabschluss in einer Drechsel'schen Gaswaschflasche, deren Grundrohr um zwei Dritttheile verkürzt ist, in der Weise vorgenommen wird, dass durch die mit den Bleiseifen und mit Aether beschickte Waschflasche eine Minute lang Wasserstoffgas geleitet wird, wonach die Waschflasche an beiden Enden verschlossen wird und 12 Stunden stehen bleibt. Die nach dieser Zeit erhaltene Lösung der Bleiseifen der flüssigen Fettsäuren ist bei weissen Fetten völlig farblos, während beim Arbeiten ohne Luftabschluss meist eine dunkelgelbe, oxydirte Lösung erhalten wird. Die Zersetzung der Bleiseifen erfolgt wie nach Muter und de Koningh mit verdünnter Salzsäure (1:4).

Die Aetherschichte wird alsdann noch mit angesäuertem Wasser gewaschen, in ein Becherglas gebracht, um Wassertropfen absetzen zu lassen, in ein Kölbchen filtrirt, der Aether am Wasserbade im Kohlensäurestrom abdestillirt, und 0·25—0·3 g der flüssigen Fettsäuren für die Bestimmung der Jodzahl benützt.

Der Gehalt eines Fettes an flüssigen Glyceriden F kann unter der Voraussetzung, dass das Fett keine festen ungesättigten Fettsäuren und keine beträchtlichen Mengen flüchtiger Fettsäuren enthält, näherungsweise aus der Jodzahl der wasserunlöslichen Gesamtfettsäuren J , und der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren i , nach der Gleichung

$$F = \frac{100 J}{i} \text{ berechnet werden.}$$

5. Nach Allen. Zur Untersuchung von Fetten und Fettsäuren mit sehr geringem Gehalt an festen Fettsäuren kann man das S. 166 zur qualitativen Prüfung empfohlene Verfahren benützen, indem man den Niederschlag mit Salzsäure zersetzt und die Fettsäuren wägt.

5. Bestimmung des flüssigen und festen Antheils der freien unlöslichen Fettsäuren.

Hat man nach S. 157 ff. die freien Fettsäuren vom Neutralfett getrennt, so kann man nach S. 166 ff. in jedem dieser beiden An-

¹⁾ Chem.-Ztg. 1894. 1190.

theile den Gehalt an flüssigen und an festen Fettsäuren durch Ueberführung in die Bleisalze etc. bestimmen.

Bondzynski und Ruffi¹⁾ bedienen sich für Fette mit geringem Säuregehalt und zwar namentlich für Butterfett eines anderen Verfahrens.

10—20 g Fett werden in Aether gelöst, mit trockenem gelöschtem Kalk versetzt und unter zeitweiligem Umrühren 24 bis 48 Stunden stehen gelassen.

Der aus Kalk und den Kalksalzen der Stearinsäure, Palmitinsäure etc. bestehende Niederschlag wird abfiltrirt, mit Aether gewaschen, mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die Fettsäuren sammt dem Gyps in den Extractionsapparat gebracht und der Fettgehalt der Mischung in gewohnter Weise bestimmt. Die abfiltrirte Butterfettlösung wird in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand verbrannt und die Asche nach dem Glühen als Kalk gewogen. (Zweckmässiger dürfte es sein, die Aetherlösung mit verdünnter Salzsäure auszuschütteln und den Kalkgehalt des Auszuges durch Fällen mit Ammoniumoxalat zu bestimmen.) Der Kalk wird auf Oelsäure umgerechnet. Addirt man den Gehalt an freien festen Fettsäuren und an Oelsäure, so erhält man den Gesamtgehalt an unlöslichen freien Säuren. Die festen Säuren kann man noch mit $\frac{1}{10}$ -Normallauge titiren und den Kalk aus dem ölsauren Kalk ebenfalls auf $\frac{1}{10}$ -Normallauge umrechnen, die Summe muss mit dem Ergebnisse der directen Titirung des mit Wasser umgeschmolzenen Fettes stimmen.

6. Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure in Mischungen, welche sonst keine anderen, nicht flüchtigen Fettsäuren enthalten.

Die hierher gehörigen Methoden sind namentlich für den Betrieb der Kerzenfabrikation erdacht worden, doch hat man darauf zu achten, dass Destillatstearin beträchtliche Mengen der festen Isoölsäure enthält, welche ebenso viel Jod addirt als die Oelsäure. Bei Gegenwart von Isoölsäure stellt somit O in den untenstehenden Formeln die Summe beider Oelsäuren dar; zur Bestimmung der gewöhnlichen Oelsäure müsste die Trennung durch die Bleisalze vorgenommen werden.

Bestimmung des Gehaltes an Oelsäure.

Enthält ein Fett keine anderen nicht flüchtigen Fettsäuren als Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure, so lässt sich der

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 1890. 1.

Gehalt an Oelsäure auch auf andere Art als durch Extraction der Bleisalze mit Aether (S. 166) bestimmen, und zwar unter Zuhilfenahme der Jodzahl. Eine Trennungsmethode für Stearinsäure und Oelsäure, welche David angegeben hat, sei der Vollständigkeit halber ebenfalls angeführt, obwohl man mit derselben nur schwer genaue Resultate erhält.

Nach v. Hübl. Man ermittelt die Jodzahl des Fettes oder nach dem Vorschlage Leopold Mayer's¹⁾ die Jodzahl der daraus abgeschiedenen Fettsäuren. Dieselbe ist für reine Oelsäure der Theorie nach 90·07, der Versuch ergab damit gut übereinstimmend 89·8 bis 90·5. Die Jodzahl für Oleïn ist 86·20.

Wurde somit für ein Fett eine Jodzahl i gefunden, so kann man seinen Oleïngehalt O und die aus ihm gewinnbare Oelsäuremenge E in Procenten aus folgenden Formeln berechnen:

$$O = \frac{100}{86 \cdot 20} i \qquad E = \frac{100}{90 \cdot 07} i$$

oder

$$O = 1 \cdot 1601 i \qquad E = 1 \cdot 1102 i$$

Ist i' die Jodzahl der freien Fettsäuren, so ist ebenso ihr Oelsäuregehalt:

$$E' = 1 \cdot 1102 i'.$$

Nach David.²⁾ Die Methode beruht darauf, dass sich die festen Fettsäuren (Stearinsäure und Palmitinsäure) schwerer in einem Gemisch von Alkohol und Essigsäure lösen als Oelsäure.

Die zur Trennung benützte Flüssigkeit wird in folgender Weise bereitet:

In einen in $\frac{1}{10}$ ccm getheilten Cylinder gibt man 1 ccm reine Oelsäure und 3 ccm Alkohol von 95 Procent und setzt nun so lange eine Mischung von gleichen Volumen Eisessig und Wasser tropfenweise hinzu, als keine Trübung erfolgt. Man wird bei 15° C. 2·2 ccm Essigsäure zusetzen können, bei weiterem Zusatz von 0·1 ccm wird aber eine Trübung entstehen und die ganze Oelsäure, also 1 ccm oben aufschwimmen. Tritt diese Reaction bei dem Mischungsverhältnisse von 3 ccm Alkohol und 2·2 ccm Essigsäure auf Zusatz von 0·1 ccm Essigsäure nicht ein, so muss man die Verhältnisse so lange ändern, bis sie erfolgt. Ganz anders verhält sich eine alkoholische Stearinsäurelösung, indem sich dieselbe schon bei Zusatz des ersten Essigsäuretropfens zu trüben beginnt.

¹⁾ Chem.-Zeitung 8. 93.

²⁾ Compt. rendus 86. 1416.

Man mischt nun Alkohol und Essigsäure in dem ermittelten Verhältnis (300 Alkohol, 220 Essigsäure), bringt 1 oder 2 g fein geschabte reine Stearinsäure hinein und giesst die Flüssigkeit beim Gebrauche klar vom Bodensatze ab. Oder man bewahrt die Lösung in einer Spritzflasche auf und bringt ein Stückchen Schwamm in das untere Ende des Steigrohres, um die ungelöste Stearinsäure zurückzuhalten.

Zur Ausführung der Analyse zieht man die abgewogene, fein geschabte Probe bei 15° C. in einem luftdicht verschlossenen Kölbchen unter öfterem Schütteln mit der Alkoholesigsäuremischung aus und lässt 24 Stunden bei 15° C. im Keller stehen. Man filtrirt ab, wobei man den Trichter mit einer Glasplatte bedeckt, wäscht zuerst mit demselben Gemische, dann mit kaltem Wasser, spritzt die zurückgebliebenen festen Fettsäuren in eine gewogene Schale ab und erhitzt auf dem Wasserbade. Wenn sich die Stearinsäure als klare ölige Schichte auf der Oberfläche sammelt hat, lässt man erkalten, giesst das Wasser ab, trocknet bei 100° C. oder im luftleeren Raume und wägt.

Talg und Palmöl liefern ca. 95 Procente Fettsäuren. Nimmt man somit 0.95 g von der zu untersuchenden Talg- oder Palmölfettsäureprobe, so gibt das mit 100 multiplicirte Ergebniss der Wägung direct die Ausbeute an festen Fettsäuren in Procenten an, welche die genannten Fette liefern können.

Die Probe muss natürlich mit den freien Fettsäuren vorgenommen werden, Neutralfett darf nicht vorhanden sein.

In ölsäurereichen, flüssigen Fettsäuregemengen können nach Versuchen von J. Schuster die festen und flüssigen Fettsäuren nicht in dieser Weise getrennt werden, indem dann nicht unbedeutliche Mengen Stearinsäure in Lösung bleiben.

Bestimmung des Palmitinsäuregehaltes.

In einem Säuregemenge, welches nur aus Palmitinsäure und Stearinsäure besteht, lässt sich unter Voraussetzung eines sehr genauen Arbeitens das Gewichtsverhältniss der beiden Säuren aus dem nach S. 163 bestimmten mittleren Moleculargewichte berechnen.

Diese Methode ist überdies noch in allen anderen Fällen verwendbar, wo zwei Säuren mit einander gemischt sind, deren Moleculargewichte nicht sehr nahe aneinander liegen.

m sei das durch Titration von mindestens 5 g der Fettsäuren gefundene mittlere Moleculargewicht, m_1 das Moleculargewicht der einen Säure, x der Procentgehalt der Mischung an dieser Säure,

m_2 und y die entsprechenden Zahlen für die zweite Säure. Es ist dann

$$x + y = 100$$

$$\frac{x}{m_1} + \frac{y}{m_2} = \frac{100}{m}$$

und daraus

$$x = 100 \frac{m_1(m - m_2)}{m(m_1 - m_2)}$$

$$y = 100 \frac{m_2(m_1 - m)}{m(m_1 - m_2)}$$

Hat man z. B. für 5 g eines Palmitin-Stearinsäuregemenges 37.75 cem $1/2$ -Normallauge verbraucht und daraus das mittlere Moleculargewicht $m = 264.9$ berechnet, so ist, weil $m_1 = 284$, $m_2 = 256$

$$x = 100 \frac{284(264.9 - 256)}{264.9(284 - 256)} = 34.08$$

100 Theile Stearin enthalten somit:

$$34.08 \text{ Theile Stearinsäure}$$

$$65.92 \text{ „ Palmitinsäure.}$$

Diese im Principe sehr einfache Methode, welche zuerst von Hausamann und dann von Zulkowsky vorgeschlagen worden ist, gibt keine scharfen Resultate, indem man sich leicht durch die Rechnung überzeugt, dass eine ganz geringe Beimengung eines fremden Körpers, z. B. eines Kohlenwasserstoffes, schon bedeutende Differenzen veranlasst und dass ein Titrirfehler von nur 0.1 cem Normallauge bei Anwendung von 5 g Substanz schon einen Fehler bis nahe an 3 Procente gibt.

Dagegen ist das Verfahren bei Gegenwart geringer Mengen Oelsäure zur Bestimmung des Palmitinsäuregehaltes noch zulässig, da deren Moleculargewicht 282 von dem der Stearinsäure 284 nur wenig abweicht.

Auch der Schmelzpunkt sowie der Erstarrungspunkt eines vollkommen ölsäurefreien Gemisches von Palmitinsäure und Stearinsäure gibt ein ungefähres Urtheil über dessen Zusammensetzung, wie aus der folgenden von Heintz¹⁾ gegebenen Tabelle hervorgeht:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 92. 295.

Stearinsäure in Procenten	Palmitinsäure in Procenten	Schmilzt bei	Erstarrt bei
100	0	69·2° C.	— ° C.
90	10	67·2 "	62·5 "
80	20	65·3 "	60·3 "
70	30	62·9 "	59·3 "
60	40	60·3 "	56·5 "
50	50	56·6 "	55 "
40	60	56·3 "	54·5 "
32·5	67·5	55·2 "	54 "
30	70	55·1 "	54 "
20	80	57·5 "	53·8 "
10	90	60·1 "	54·5 "
0	100	62·0 "	— "

Sind Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure mit einander gemischt, so kann man aus der Jodzahl und dem mittleren Moleculargewichte m die Procentgehalte an allen drei Säuren bestimmen.¹⁾ Bedeutet O den aus der Jodzahl berechneten Oelsäuregehalt, x und y die Procentgehalte an Stearinsäure und Palmitinsäure, so ist

$$x + y = 100 - O$$

$$\frac{x}{284} + \frac{y}{256} + \frac{O}{282} = \frac{100}{m}$$

und daraus

$$x = \frac{m(1001100 - 923 O) - 256281600}{987 m}$$

Für die Kerzenfabrikation ist das Verhältniss der festen Fettsäuren (Stearin) zu den flüssigen (Oleïn) besonders wichtig. Zur raschen Beurtheilung desselben wird eine Schmelzpunkts- oder besser noch eine Erstarrungspunktsbestimmung vorgenommen und das Resultat mit Tabellen verglichen, welche zu diesem Zwecke auf empirischem Wege ausgearbeitet worden sind und die Schmelz- oder Erstarrungspunkte für alle Verhältnisse von Stearin und Oleïn enthalten. Die für ein Fett, z. B. Talg, gefundenen Zahlen sind dabei nicht ohne Weiteres auf ein anderes Fett, z. B. Palmöl, anwendbar, weil nicht nur das Verhältniss der festen Fettsäuren zur Oelsäure, sondern auch das der Stearinsäure zur Palmitinsäure variiert und ferner minimale, bei den anderen Untersuchungen zu vernachlässigende Beimengungen schon bedeutende Abweichungen in den Schmelz- und Erstarrungspunkten geben. (Vergl. Talg und Palmöl.)

¹⁾ Leopold Mayer, Chemiker-Zeitung 8. 1667.

7. Oxyfettsäuren.

Fahrion¹⁾ hat mit oxydirtem Leinöl versucht, eine Trennung der Oxyfettsäuren von den übrigen Fettsäuren auf die Unlöslichkeit der Oxyfettsäuren in Petroläther zu gründen.

3—5 g des Fettes werden mit alkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol abgedampft, die Seife in 50—70 ccm siedendem Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Nach dem Erkalten wird mit 100 ccm nicht über 80° C. siedendem Petroläther ausgeschüttelt und die beiden Schichten trennen gelassen. Die wässrige Schichte wird abgelassen, und die in Petroläther unlöslich hinterbleibenden Oxyfettsäuren mit Petroläther gewaschen, in warmem Alkohol gelöst, der Alkohol abgedampft, und der Rückstand bei 100°—105° C. getrocknet und gewogen.

Lewkowitsch²⁾ hat gefunden, dass eine derartige auf die Unlöslichkeit der Oxyfettsäuren in Petroläther gegründete Trennung nur in einzelnen Fällen zulässig ist, und dass sich z. B. die Fettsäuren des Castoröls im gleichen Volumen Petroläther auflösen, und nach Ulzer ist die Löslichkeit der Ricinolsäure in Petroläther eine nicht zu vernachlässigende, so dass sich eine quantitative Trennung dieser Fettsäure von Fettsäuren, welche keine Hydroxylgruppe enthalten, mit Petroläther nicht bewerkstelligen lässt. Oxystearinsäure und Dioxystearinsäure sind allerdings in kaltem Petroläther nur sehr wenig löslich.

Wenn die Natur der Oxyfettsäure in einem Fette bekannt ist, kann nach Lewkowitsch³⁾ die Menge derselben im Fettsäuregemische in der Weise gefunden werden, dass die Gewichtszunahme des Gemenges beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bestimmt wird.

Aus der Acetylzahl lässt sich unter der Voraussetzung, dass die acetylierten Fettsäuren keine Anhydride enthalten, und wenn das vorliegende Fettsäuregemenge nur eine Oxyfettsäure von bekanntem Moleculargewichte M enthält, der Gehalt derselben in einfacher Weise berechnen.⁴⁾

Es sei

ξ der Procentgehalt der nicht acetylierten Fettmasse an durch Acetyl ersetzbarem Wasserstoff,

¹⁾ Chem -Ztg. 1891.

²⁾ Benedikt u. Lewkowitsch, Chemical Analysis of oils, fats and waxes 157.

³⁾ Benedikt u. Lewkowitsch, Chemical Analysis of oils, fats and waxes. 1895. 158, siehe auch Journ. Soc. Chem. Ind. 1892. 138.

⁴⁾ Benedikt, Monatshefte f. Chemie 1890. 95.

α die Anzahl der durch Acetyl ersetzbaren Wasserstoffatome,
 X deren Procentgehalt an einer Oxysäure vom Molecular-
 gewicht M ,

c die reine Acetylzahl,

b diejenige Menge Wasserstoff, welche dem in Procenten aus-
 gedrückten Acetylgehalt in der acetylierten Probe äquivalent ist.

Aus 100 Theilen der nicht acetylierten Substanz entstehen
 $100 + 42 \xi$ Theile acetylierte Substanz, da Acetyl C_2H_3O das
 Aequivalent 43 hat und somit die Gewichtsvermehrung für jedes
 Procent Wasserstoff $43 - 1 = 42$ beträgt.

Daraus folgt

$$\xi : b = 100 + 42 \xi : 100$$

$$\xi = \frac{100 b}{100 - 42 b} \dots \dots \dots (1)$$

Da die Acetylzahl die zur Abspaltung des Essigsäurerestes
 nothwendige Menge Kalihydrat in Zehntelprocenten angibt, so ist
 die dem Acetyl entsprechende Wasserstoffmenge

$$b = \frac{c}{10} : 56 \cdot 1 = \frac{c}{561}.$$

Ferner ist

$$X = \frac{\xi}{\alpha} M \text{ und } \xi = \frac{\alpha X}{M}.$$

Setzt man diese Werthe in Formel 1 ein, so erhält man

$$X = \frac{100 c M}{\alpha (56100 - 42 c)} \dots \dots \dots (2)$$

Beispiel. Ein oxystearinsäurehaltiges Fettsäuregemisch zeige
 die Acetylzahl 30. Das Moleculargewicht der Oxystearinsäure
 $C_{18}H_{36}O_2$ ist 300, und da $\alpha = 1$, ist

$$X = \frac{100 \cdot 30 \cdot 300}{56100 - 42 \cdot 30} = 16 \cdot 41 \%.$$

Die auf diesem Wege erhaltenen Resultate dürften jedoch in
 vielen Fällen nicht ganz exact sein.¹⁾ Die Acetylsäurezahlen
 oxyfettsäurehaltiger Gemische werden nämlich meist niedriger ge-
 funden, als der Theorie entspricht. Ricinusöl hat z. B.:

Acetylsäurezahl	142·8
Acetylverseifungszahl	296·2
Acetylzahl	153·4.

Die Verseifungszahl der nicht acetylierten Säuren ist 177·4, es findet

¹⁾ Benedikt, Chemiker-Zeitung 1890. 14. No. 51.

somit eine Erniedrigung der Säurezahl um $177\cdot4 - 142\cdot8 = 34\cdot6$ statt, welche durch die Erhöhung des Moleculargewichtes in Folge des Eintrittes der Acetylgruppe nicht vollständig gedeckt wird. Für reine Acetylricinusölsäure wären die Zahlen nämlich:

Acetylsäurezahl	165
Acetylverseifungszahl	330
Acetylzahl	165

Zur quantitativen Bestimmung des Ricinusöles in Fettgemischen erscheint dies irrelevant, da die empirisch ermittelte Acetylzahl für reines Ricinusöl (153,4) in Rechnung gezogen wird. Will man hingegen den Oxyfettsäuregehalt einer Mischung bestimmen, so könnten bei Befolgung der bisherigen Berechnungsweise möglicherweise nicht unbeträchtliche Fehler entstehen. Sieht man sich nach einem plausibeln Erklärungsgrund für das starke Herabgehen der Säurezahl um, so liegt zunächst die Annahme nahe, dass derselbe in der Bildung von inneren Anhydriden liegt. Da Fettsäuren, welche keine Hydroxylgruppen enthalten, stets gleiche Säure- und Acetylsäurezahl haben, ist die Bildung von Anhydriden aus 2 Mol. von der Formel $\text{HO}\cdot\text{R} - \text{CO} - \text{O} - \text{CO} - \text{R}\cdot\text{OH}$ so gut wie ausgeschlossen. Die Anhydride können daher nur lactonartiger Natur sein, also der Formel $\text{R} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{COO} \end{smallmatrix} \right\rangle$ entsprechen. Eine Mischung von viel Acetyloxyfettsäure mit wenig Anhydrid wird aber nahezu dieselbe Acetylzahl liefern, wie die reine Acetyloxy-säure, da die Acetyl-, respective die Aetherzahlen für beide Verbindungen selbst nicht allzu weit differiren. Acetylricinusölsäure und Ricinusölsäureanhydrid geben z. B. folgende Zahlen:

	Acetylricinusölsäure	Anhydrid
Säurezahl	165·0	0
Verseifungszahl	330·0	200·3
Acetylzahl	165·0	200·3.

Die Acetylsäurezahl des Ricinusöles fanden wir zu $142\cdot8$, während sie nach der Rechnung ca. 168 sein sollte, es wären demnach ca. 15 Proc. der Ricinusölsäure der Acetylierung entgangen und anhydridisirt worden.

Eine Mischung von 85 Th. Acetylricinusölsäure und 15 Th. Ricinusölsäureanhydrid hätte die Acetylzahl

$$\frac{85}{100} \cdot 165 + \frac{15}{100} \cdot 200 = 170\cdot25,$$

reine Acetylricinusölsäure die Acetylzahl 165. Der Fehler bei der Berechnung würde demnach 3,2 Proc. von dem Gehalte des

Fettes an Ricinusölsäure betragen, eine Differenz, welche bei Fettanalysen gewiss zulässig ist. Nimmt man die Anhydridbildung als erwiesen an, so kann die Menge des Anhydrids übrigen aus der Acetylzahl und Acetylsäurezahl erschlossen und mit in Rechnung gezogen werden, so dass auch diese Differenz vollständig verschwindet.

8. Lactone.

In einigen Producten der Fettindustrie, namentlich im Türkischrothöl und im Stearin, welches nach v. Schmidt's Verfahren dargestellt wurde, ist Stearolacton, das innere Anhydrid der γ -Oxystearinsäure, in beträchtlicher Menge enthalten. Seine Bestimmung in Fetten oder Fettsäuregemischen kann maßanalytisch oder gewichtsanalytisch erfolgen.¹⁾

Maßanalytische Bestimmung des Stearolactons. Bei den aus einem Fett nach S. 66 abgeschiedenen unlöslichen Fettsäuren ist in den meisten Fällen die Verseifungszahl gleich der Säurezahl und somit die Aetherzahl gleich Null. Sind dem Säuregemisch aber lactonartige Anhydride beigemischt, welche durch Alkalien zwar in die Salze der entsprechenden Oxysäuren übergeführt werden, sich aber sofort zurückbilden, wenn die Salze durch Säuren zerlegt werden, so kommt auch den „unlöslichen Fettsäuren“ noch eine Aetherzahl zu, und man kann aus dieser den Lactongehalt berechnen.

Da diese Aetherzahl nicht verschwindet, wenn man die Fettsäuren mit überschüssiger Lauge verseift und durch Säuren wieder abscheidet, ist sie „constante Aetherzahl“ und die zugehörige Säure- und Verseifungszahl „constante Säurezahl“ und „constante Verseifungszahl“ genannt worden.

Die constante Verseifungszahl eines Fettsäuregemisches sei 190, die constante Säurezahl 140, die constante Aetherzahl demnach 50. Reines Stearolacton hat die Aetherzahl 198·9, folglich enthält die Substanz $5000 : 198 \cdot 9 = 25 \cdot 13\%$ Stearolacton.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Stearolactons. 10—100 g des Fettes oder Fettsäuregemisches werden mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge verseift, mit etwas Wasser verdünnt und zur Entfernung unverseifbarer Beimengungen mehrmals mit Petroleumäther extrahirt.

Die mit Petroleumäther extrahirte, stark alkalische weingeistige Seifenlösung wird mit heissem Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Vertreibung des Alkohols eingedampft.

¹⁾ Benedikt, Monatshefte für Chemie 11. 71.

Die aufschwimmende Fettschicht wird abgehoben, mit Wasser gewaschen und muss nun auf das Genaueste mit Natronlauge neutralisirt werden, da schon der geringste Ueberschuss einen Theil des Anhydrides verseifen und damit der nachfolgenden Extraction entziehen würde. Zu diesem Zwecke wird die ganze Substanz in 500 ccm Weingeist gelöst, davon 50 ccm abgemessen, mit Phenolphthaleïn versetzt und mittelst einer Bürette mit einer verdünnten, nicht titrirten Natronlauge bis zur beginnenden Rothfärbung versetzt. Aus der für 50 ccm verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter rechnet man die für die restlichen 450 ccm nothwendige Menge Natronlauge und kann nun den grössten Theil derselben unter Umrühren auf einmal zufließen lassen und nur zum Schluss tropfenweise zu Ende titriren. 50 ccm verbrauchten z. B. 39·4 ccm Lauge, somit waren für den Rest $9 \times 39\cdot4 = 354\cdot6$ ccm nothwendig. Man konnte somit nach Vereinigung der beiden Partien 340 ccm auf einmal zufließen lassen und sodann vorsichtig zu Ende titriren. Die Flüssigkeit wird nun in gewöhnlicher Weise mit Petroleumäther extrahirt, und das Extract nach dem Verdampfen des Aethers und Trocknen gewogen. Endlich kann man noch die Verseifungszahl des Rückstandes bestimmen, dessen Säurezahl und Jodzahl gleich Null sein muss.

9. Glycerin.

Der Glyceringehalt eines Fettes, oder richtiger die Glycerinausbeute, welche ein Fett liefert, kann nach verschiedenen Methoden bestimmt werden. Die älteren gewinnen das Glycerin in Substanz in mehr oder weniger reinem Zustande aus dem Fette (Chevreul). Sie sind zum qualitativen Nachweise des Glycerins am besten geeignet, indem das Product mittelst der S. 32 ff. beschriebenen Reactionen auf Glycerin geprüft werden kann. Zur quantitativen Bestimmung sind sie unbrauchbar, indem sie fast stets zu niedrige Zahlen liefern, was seinen Grund zumeist in der, wenn auch geringen, Flüchtigkeit des Glycerins bei 100°C. hat. Die Methode von David¹⁾, welche diese Fehlerquelle vermeidet, gibt ebenfalls meist zu niedrige Glycerinausbeuten, weil die Verseifung mit Barythydrat selten vollständig ist.

Die Glycerinbestimmung durch Titriren mit Aetzkali gibt sehr gute Resultate, wenn das Fett ganz frei von wachsartigen Bestandtheilen ist. Dagegen ist das von Benedikt und Zsigmondy angegebene Permanganat-Verfahren in allen Fällen anwendbar und gibt befriedigende Zahlen. Lewkowitsch empfiehlt hingegen das

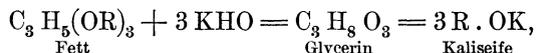
¹⁾ Compt. rend. 94. 1477.

Acetinverfahren (s. Rohglycerin, Abschnitt IX) von Benedikt und Cantor auch zur Glycerinbestimmung in Fetten, während Hehner mit Bichromat und Schwefelsäure oxydirt.

a) Glycerinbestimmung durch Titration mit Aetzkali.

Diese Methode ist eine Anwendung des von Köttstorfer zur Unterscheidung der Fette vorgeschlagenen Verfahrens (S. 133).

Bei der Verseifung eines Neutralfettes mit Aetzkali sind 3 Molecüle Kalihydrat einem Molecül Glycerin äquivalent. Bezeichnet R ein beliebiges Fettsäureradical, so besteht die Gleichung:



somit entsprechen 168 · 3 g Kalihydrat 92 g Glycerin oder 1 g Kalihydrat 0 · 5466 g Glycerin.¹⁾

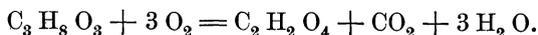
Man hat somit die Aetherzahl d , das ist die Differenz der Verseifungszahl und der Säurezahl zu bestimmen und hat dann

$$G = 0 \cdot 05470 d.$$

Diese indirecte Methode der Glycerinbestimmung gibt natürlich nur dann gute Resultate, wenn die Aetherzahl Triglyceriden allein zukommt. Bei Gegenwart von Estern der Wachsalkohole wird beispielsweise dieses Verfahren nicht anwendbar sein.

b) Glycerinbestimmung durch Oxydation mit Permanganat.

1 Molecül Glycerin liefert quantitativ genau je 1 Molecül Oxalsäure und Kohlensäure, wenn man Glycerin in stark alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Permanganat oxydirt:



Darauf begründet sich die Glycerinbestimmung von Benedikt und Zsigmondy,²⁾ deren Princip zuerst von Fox³⁾ angegeben wurde. 2—3 g Fett werden mit Kalihydrat und ganz reinem Methylalkohol verseift, der Alkohol durch Abdampfen verjagt, der Rückstand in heissem Wasser gelöst, und die Seife mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Dann erwärmt man, bis sich die Fettsäuren klar abgeschieden haben. Bei flüssigen Fetten setzt man zweckmässig etwas hartes Paraffin hinzu, um die obenauf schwimmenden Fettsäuren bei dem nun folgenden Abkühlen, welches durch Einstellen der Schale in kaltes Wasser bewirkt wird, zum Erstarren

¹⁾ Zulkowsky, Berliner Berichte 16. 1140. 1315.

²⁾ Chemiker-Zeitg. 9. 975.

³⁾ ibid. 9. 66.

zu bringen. Man filtrirt in einen geräumigen Kolben, wäscht gut nach, neutralisirt nach Zusatz eines Tropfens Methylorange mit Kalilauge und setzt noch 10 g Aetzkali hinzu. Dann lässt man bei gewöhnlicher Temperatur so viel einer ca. fünfprocentigen Permanganatlösung zufließen, bis die Flüssigkeit nicht mehr grün, sondern blau oder schwärzlich gefärbt ist. Statt dessen kann man auch fein gepulvertes Permanganat eintragen. Sodann erhitzt man zum Kochen, wobei Manganhyperoxyd ausfällt, und die Flüssigkeit roth wird, und setzt so viel, aber nicht mehr, wässrige, schweflige Säure hinzu, als zur vollständigen Entfärbung nothwendig ist, wobei die Flüssigkeit noch stark alkalisch bleiben muss. Man filtrirt durch ein glattes Filter von solcher Grösse, dass es mindestens die Hälfte der ganzen Flüssigkeit auf einmal aufnehmen kann, und wäscht mit siedendem Wasser sehr gut aus. Die letzten Waschwässer sind häufig durch etwas Manganhyperoxyd getrübt, diese Trübung verschwindet aber bei dem nun folgenden Ansäuern mit Essigsäure, indem die dadurch frei werdende schweflige Säure zur Wirkung gelangt. Man erhält meist 600 bis 1000 ccm Flüssigkeit, welche nun bis nahe zum Sieden erhitzt und mit 10 ccm einer 10—12procentigen Lösung von Chlorcalcium oder essigsauerm Kalk gefällt wird. Bei grösserem Kalkzusatz fallen reichliche Mengen Gyps aus, welche die Bestimmung ungenau machen. Der Niederschlag enthält ausser oxalsaurem Kalk stets noch Kieselsäure. Man darf ihn desshalb nach dem Glühen nicht als reinen kohlen sauren Kalk, beziehungsweise als Calciumoxyd ansprechen, sondern nimmt die Bestimmung des darin enthaltenen oxalsauren Kalkes am besten mittelst Titration, entweder mit Permanganat in saurer Lösung oder nach dem Glühen alkalimetrisch vor. Schlägt man den letzteren Weg ein, so löst man den geglühten Niederschlag in ca. $\frac{1}{2}$ -Normalsalzsäure und titirt unter Zusatz von Methylorange als Indicator mit ca. $\frac{1}{2}$ -Normalnatronlauge zurück. Der Titer der Salzsäure ist meist auf kohlen saures Natron gestellt; 106 Theile kohlen saures Natron entsprechen 92 Theilen Glycerin.

Allen¹⁾ führt die Oxydation mit Permanganat in gleicher Weise aus, reducirt dann mit Natriumsulfit und bringt die heisse Flüssigkeit sammt dem Niederschlag in einen 500 ccm Kolben. Derselbe wird dann unter Rücksichtnahme auf das durch den Niederschlag und die Ausdehnung durch die Wärme vermehrte Volumen bis auf 15 ccm über die Marke mit heissem Wasser verdünnt und durch ein trockenes Filter gegossen, welches man nicht

¹⁾ Commercial organic Analysis, London 1886.

nachwäscht. 400 ccm des erkalteten Filtrates werden mit Essigsäure angesäuert und mit Chlorcalcium gefällt. Nach dem Abfiltriren und Waschen des Niederschlags, durchstösst man das Filter und spült den Niederschlag in eine Porzellanschale. Der Trichterhals wird nun verschlossen, der Trichter mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, welche man nach einigen Minuten in die Porzellanschale auslässt. Man fügt noch so viel Schwefelsäure hinzu, dass die Gesammtmenge 10 ccm beträgt, erwärmt auf 60° C. und titirt die Oxalsäure mit Permanganatlösung.

Zu diesem Verfahren ist noch folgendes zu bemerken:

Man verwendet zur Verseifung der Fette Methyl- und nicht Aethylalkohol, weil der letztere bei gewissen Concentrationen und einem bestimmten Alkaligehalte der Lösung durch Permanganat in Oxalsäure übergeführt wird. Es entstehen dadurch Fehler, die um so grösser sind, je mehr Alkohol die Seife beim Eintrocknen zurückgehalten hat. Bei wiederholtem Eindampfen unter Erneuerung des Wassers, um die letzten Reste des Alkohols zu vertreiben, würde auch ein Theil des Glycerins verloren gehen.

Die Flüssigkeit, welche zur Oxydation gelangt, enthält ausser dem Glycerin noch alle löslichen Fettsäuren, die in dem Fette enthalten waren. Diese Säuren geben aber bei der Oxydation mit Permanganat nach der oben gegebenen Vorschrift weder Oxalsäure, noch eine andere, durch Kalk in essigsaurer Lösung fallbare Säure, so dass ihre Gegenwart die Glycerinbestimmung nicht beeinflusst.

Dies ist auch für Buttersäure neuerlich constatirt worden, welche nach Johnstone¹⁾ bei der Oxydation nahezu vollständig in Oxalsäure übergeführt werden soll. Nach Mangold liefert Buttersäure in stark alkalischer Lösung und bei anhaltendem Kochen allerdings Oxalsäure, bleibt aber bei Einhaltung der von Benedikt und Zsigmondy vorgeschriebenen Versuchsbedingungen unverändert.

Die Resultate fallen zu niedrig aus, wenn man so viel schweflige Säure zusetzt, dass die Flüssigkeit sauer wird, was bei einiger Vorsicht leicht zu vermeiden ist und überhaupt nicht eintreten kann, wenn man nach Allen mit Natriumsulfit reducirt. Schweflige Säure wirkt nur bei Gegenwart von Manganhyperoxyd oxydirend, hat man dasselbe abfiltrirt und säuert man mit Essigsäure an, so findet selbstverständlich keine Einwirkung mehr statt

Herbig²⁾ hat das Verfahren noch wesentlich vereinfacht

¹⁾ Chem. N. 63. 11.

²⁾ Inaugural-Dissertation, Leipzig 1890.

indem er einen geringen Ueberschuss von Permanganat anwendet und mit Wasserstoffhyperoxyd reducirt.

Mangold¹⁾ hat Herbig's Vorschrift genau geprüft und bei Einhaltung des folgenden Ganges sehr zufriedenstellende Resultate erhalten. Es werden 0·2 bis 0·4 g Glycerin in einem Literkolben mit etwa 300 ccm Wasser und 10 g Kalihydrat versetzt, und hierauf in der Kälte unter Umschütteln so viel von einer 5 proc. Kaliumpermanganatlösung zufließen gelassen, als der einundeinhalbfachen theoretischen Menge entspricht (somit auf 1 Th. Glycerin 6·87 Th. Kaliumpermanganat). Man lässt etwa $\frac{1}{2}$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen und setzt dann unter Vermeidung eines grösseren Ueberschusses Wasserstoffhyperoxyd hinzu, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos geworden ist. Man füllt bis zur Marke an, schüttelt den Kolbeninhalt tüchtig durch und filtrirt 500 ccm der Flüssigkeit durch ein trockenes Filter ab. Das Filtrat wird in einem Kochkolben $\frac{1}{2}$ Stunde lang erhitzt, um alles Wasserstoffhyperoxyd zu zerstören, auf etwa 60° C. abkühlen gelassen und nach Zusatz von Schwefelsäure mit Chamäleon titirt.

Die nachstehende Uebersicht enthält die Vergleichung der Resultate einiger Glycerinbestimmungen, wie sie von von der Becke durch Wägen des in Substanz dargestellten Glycerins und von Benedikt und Zsigmondy durch Oxydation mit Permanganat erhalten worden sind, mit jenen Glyceringehalten, die sich aus den Verseifungszahlen berechnen.

Die Uebereinstimmung zwischen den Verseifungszahlen und der Glycerinbestimmung mit Permanganat ist sehr zufriedenstellend, besonders, wenn man erwägt, dass die angeführten Verseifungszahlen nicht mit denselben Proben ermittelt sind, wie die Glycerinbestimmung mit Permanganat.

	a Verseifungszahl	b Glycerin aus a berechnet	c Glycerin Benedikt und Zsigmondy	d Glycerin v. d. Becke
Olivenöl	191·8—203·0	10·49—11·10	$\left\{ \begin{array}{l} 10·15 \\ 10·38 \end{array} \right.$	6·41
Leinöl	188·4—195·2	10·24—10·66	$\left\{ \begin{array}{l} 9·45 \\ 9·97 \end{array} \right.$	6·20
Cocosöl	270—275	14·76—14·83	$\left\{ \begin{array}{l} 13·3 \\ 14·5 \end{array} \right.$	—
Talg	196·5	10·72	$\left\{ \begin{array}{l} 9·94 \\ 9·98 \\ 10·21 \end{array} \right.$	7·84
Kuhbutter	227	12·51	11·59	10·59

¹⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, Heft 13.

Nach Hazura und Allen ist die Methode für stark oxydirtes Leinöl unbrauchbar, indem dasselbe ausser Glycerin noch andere Substanzen enthält, welche bei der Oxydation Oxalsäure liefern (s. Leinölfirnis).

c) Glycerinbestimmung durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

Diese Methode ist von Legler, Burghardt, Cross und Bevan und von Hehner empfohlen worden und gibt nach dem Letztgenannten Resultate, welche mit den nach dem Acetverfahren erhaltenen gut übereinstimmen.

Hehner¹⁾ verwendet folgende Titerflüssigkeiten:

a) Kaliumbichromatlösung, welche 74·86 g Bichromat und 150 ccm Schwefelsäure im Liter enthält. Der Titer wird in gewöhnlicher Weise mit Eisendraht oder Ferroammoniumsulfat bestimmt.

b) Ferroammoniumsulfatlösung, welche ca. 240 g des Salzes im Liter enthält.

c) Kaliumbichromatlösung, welche zehnmal so stark verdünnt ist, als die erste.

Der Titer der Eisenlösung entspricht genau dem Titer der Bichromatlösung, von welcher 1 Cubikcentimeter 0·01 g Glycerin entspricht.

Etwa 3 g Fett werden mit alkoholischem Kali verseift und auf ca. 200 ccm verdünnt. Die Seife wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die Fettsäuren abfiltrirt und gewaschen und das gesammte Filtrat in einem Becherglase auf die Hälfte eingekocht. Man fügt 25 ccm Schwefelsäure und 50 ccm Bichromatlösung hinzu, erhitzt zwei Stunden bis nahe zum Sieden und titirt mit der Ferroammoniumsulfatlösung zurück, wobei man einen kleinen Ueberschuss anwendet. Dieser wird endlich mit der zweiten verdünnteren Bichromatlösung unter Anwendung von Ferridcyankalium als Indicator zurückgemessen. Das Nähere über die Ausführung dieser Titirung s. z. B. in Mohr's Lehrbuch der Titir-methode, bearbeitet von A. Classen.

F. Gantter²⁾ bedient sich des Kaliumbichromates zur Oxydation von Glycerinlösungen und bestimmt nicht den Verbrauch an Kaliumbichromat, sondern auf gasvolumetrischem Wege die gebildete Kohlensäure. Zur Herstellung der Glycerinlösung nach seiner Vorschrift werden 5·184 g Fett mit 5 ccm Natronlauge

¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1889. 8. 4; The Analyst 12. 44.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 1895. 34. 421.

(500 g Aetznatron auf einen Liter) versetzt und bis zur Vollen-
dung der Verseifung erwärmt. Die Seife wird in 30 ccm heissem
Wasser gelöst und durch verdünnte Schwefelsäure, welche in ge-
ringem Ueberschusse zugefügt wird, zerlegt. Alsdann wird erhitzt,
bis die Fettsäuren klar geschmolzen sind, durch ein feuchtes
Doppelfilter in ein 100 ccm Kölbchen filtrirt, mit siedendem
Wasser nachgewaschen und nach dem Erkalten bis zur Marke
aufgefüllt.

Von dieser Glycerinlösung werden 5—10 ccm zur Oxydation
mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure verwendet. 1 ccm Kohlen-
säure entspricht bei Verwendung obiger Fettmenge 0·5 Procenten
Glycerin.

d) Glycerinbestimmung durch Oxydation mit Kaliumpermanganat
und Schwefelsäure.

Die Bestimmung des Glycerins durch vollständige Oxydation
zu Kohlensäure und Wasser mit Kaliumpermanganat und Schwefel-
säure wird ebenso wie das vorhergehend beschriebene Verfahren
bei Gegenwart von anderen organischen Substanzen, welche in
gleicher Weise oxydirt werden, zu hohe Resultate liefern. Sie
wurde von Planchon und dann von Herbig,¹⁾ Suhr²⁾ u. A.
vorgeschlagen. Bei dem Oxydationsverfahren von Benedikt und
Zsigmondy wird die Genauigkeit der Resultate hingegen nur
dann beeinträchtigt werden, wenn organische Verbindungen, welche
in alkalischer Lösung zu Oxalsäure oxydirbar sind, zugegen sind.

e) Glycerinbestimmung nach dem Acetinverfahren.

Lewkowitsch³⁾ gibt der Glycerinbestimmung nach dem
Acetinverfahren (s. Rohglycerin) auch bei der Untersuchung
von Fetten den Vorzug. Das Fett wird verseift, die Seife mit
Schwefelsäure zersetzt, die Fettsäuren abfiltrirt, das Filtrat mit
Baryumcarbonat neutralisirt und eingedampft. Die trockene Masse
wird mit Aetheralkohol extrahirt, das Lösungsmittel vertrieben
und das so gewonnene Rohglycerin acetylirt.

10. Fettalkohole.

Die höheren Alkohole der Fettreihe (Cetylalkohol, Cerylalko-
hol etc.) werden meist nach den im folgenden Abschnitt beschrie-

¹⁾ Inaugural-Dissertation 1890.

²⁾ Inaugural-Dissertation 1892.

³⁾ Chemiker-Zeitung 1889. 659.

benen Methoden zusammen mit den übrigen unverseifbaren Bestandtheilen isolirt und gewogen, und diese Mischung sodann auf ihren Gehalt an Fettalkoholen geprüft.

Man kann aber auch ein Maß für den Gehalt eines Fettes oder Wachses an diesen Alkoholen gewinnen, ohne diese Trennung vorzunehmen.

1. Methode. Man verseift etwa 10 bis 20 g der Substanz mit alkoholischer Kalilauge, oder bei Wachsorten besser nach Benedikt und Mangold mit wässriger Lauge (s. Bienenwachs) und verfährt sodann wie zur Abscheidung der Fettsäuren, indem man mit Wasser verdünnt, ansäuert, kocht, bis sich die Fettmasse klar abgeschieden hat, wäscht, filtrirt und trocknet. Man hat nun eine Mischung von freien Fettsäuren, Fettalkoholen, möglicherweise auch von Kohlenwasserstoffen, deren Acetylzahl man bestimmt. Sind, wie dies meist der Fall ist, keine Oxyfettsäuren vorhanden, so kann man aus der Acetylzahl direct den Hydroxylgehalt, oder den Gehalt an im Hydroxyl befindlichen Wasserstoff der Alkohole berechnen. Ist nur ein Alkohol von bekanntem Moleculargewicht vorhanden, so lässt sich selbstverständlich auch die Quantität desselben bestimmen.

2. Methode. Dieses Verfahren wurde zuerst von C. Hell¹⁾ zur Moleculargewichtsbestimmung der Fettalkohole und dann von Buisine zur Prüfung von Bienenwachs angewendet. Es beruht darauf, dass 1 Mol. Fettalkohol beim Erhitzen mit Natronkalk 1 Mol. Fettsäure neben 2 Mol. Wasserstoff liefert, so dass man aus der auftretenden Gasmenge auf den Gehalt an Fettalkoholen schliessen kann (S. 35).

Hell erhitzt die Substanz in einem Luftbad (Fig. 39), in welches mittelst Kork das Rohr *i* und ein Thermometer eingesetzt sind. Die mit Natronkalk innig gemischte Substanz wird in das Rohr *i* eingefüllt, die Mischung mit etwas reinem Natronkalk bedeckt und dann, um das durch Erwärmung und Druckverminderung ausdehnbare Luftvolumen möglichst zu vermindern, eine an beiden Enden zugeschmolzene Röhre *k* eingeschoben. Die Röhre *i* wird hierauf mit dem Kautschukpfropfen *p*, durch welchen das Rohr *r* geht, verschlossen und das letztere mit einer ganz mit Quecksilber gefüllten und mit dem Dreiweghahn *h* verschlossenen Hofmann'schen Gasbürette verbunden. Man bringt mittelst des Hahnes *h* zuerst die Röhre *i* mit der äusseren Luft in Communication, beobachtet Barometerstand und Temperatur, stellt den

¹⁾ Liebig's Ann. 223. 269.

Hahn so, dass die Röhre mit der Bürette in Verbindung steht, lässt einen Theil des Quecksilbers durch *q* abfließen und erhitzt so lange auf 300° — 310° C., bis das Niveau der Quecksilbersäule constant bleibt. Man lässt den Apparat bis zur Anfangstemperatur erkalten, stellt den ursprünglichen Druck durch Zugießen von Quecksilber wieder her, liest das Gasvolumen ab und reducirt es auf 0° C. und 760 mm Barometerstand. Das Gas wird entweder unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes feucht gemessen, oder man trocknet es, indem man das Rohr *i* länger wählt, und über die Luftverdrängungsröhre *k* noch eine Schicht stark geglähten Natronkalks bringt.

A. und P. Buisine¹⁾ haben constatirt, dass die Reaction nicht quantitativ ist, wenn man das Wachs direct mit Kalikalk (1 Theil Kali, 2 Theile Kalk) erhitzt. Um eine bessere Mischung des Wachses mit dem Kali zu bewirken, schmilzt man das Wachs (2 bis 10 g) zuerst in einem kleinen Porzellantiegel und fügt das gleiche Gewicht fein gepulverten Aetzkalis hinzu. Man rührt um und erhält beim Erkalten eine harte Masse, welche pulverisirt und mit drei Theilen Kalikalk (auf einen Theil Wachs) innig gemischt wird.

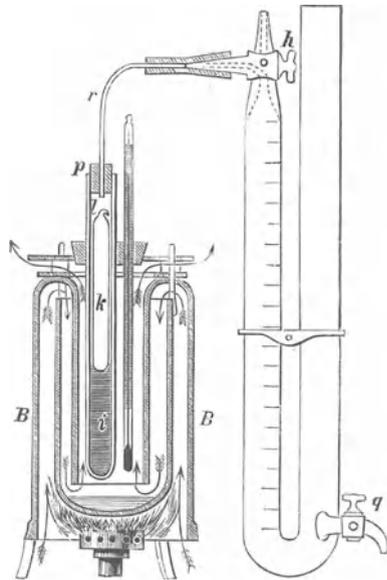


Fig. 39.

Das Gemisch wird in eine Proberöhre oder einen kleinen birnförmigen Kolben eingefüllt und dieser in einem eisernen, mit Quecksilber gefüllten Kessel eingesetzt. Der Deckel desselben enthält drei Oeffnungen, durch die eine wird das die Substanz enthaltende Kölbchen, durch die zweite ein Thermometer mittelst Kork eingesetzt. Die dritte trägt ein langes Eisenrohr zur Verdichtung der Quecksilberdämpfe.

Das Gas kann in dem Apparat von Hofmann aufgefangen werden. A. und P. Buisine benutzten die von Dupré ange-

¹⁾ Mon. Scient. 1890. 1127.

gebene Vorrichtung. Mit Hilfe des die beiden Hähne *A* und *B* tragenden Gabelrohres kann man das Gas entweder von oben oder von unten in den Recipienten *E* eintreten lassen. Die Glasröhren haben ein enges Lumen, ohne gerade capillar zu sein, das KÖlbchen soll vom Gemisch fast erfüllt sein, damit sich so wenig Luft als möglich im Apparate befindet. Ist das KÖlbchen gefüllt und mit *E* verbunden, so schliesst man *A* und *B*, füllt *E*

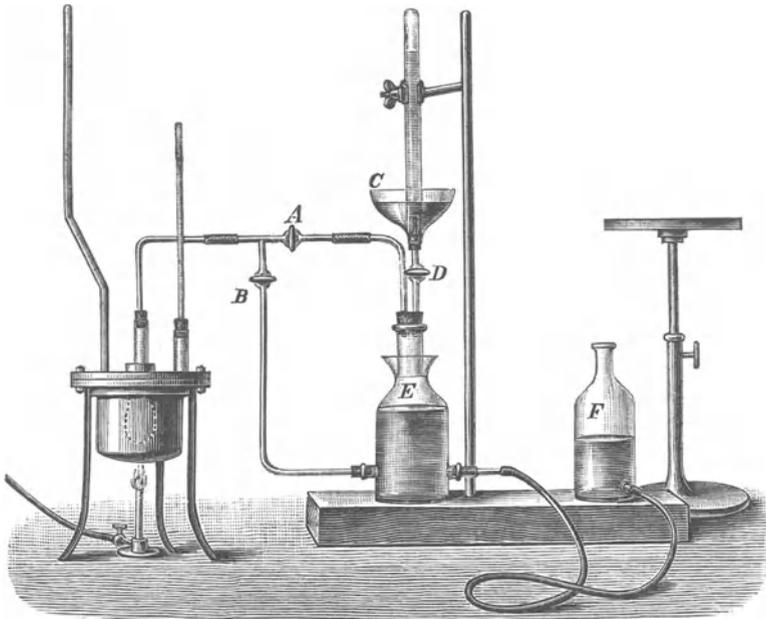


Fig. 40.

durch Heben der Flasche *F* vollständig an, bis Wasser nach *C* herausquillt und schliesst den Hahn *D*.

Nun wird *F* gesenkt, der Hahn *A* geöffnet und das Quecksilber erhitzt. Die Reaction beginnt bei 180°C . Man steigert die Temperatur auf 250°C . und erhält sie zwei Stunden dabei. Wenn die Entwicklung im vollen Gang ist, schliesst man *A* und öffnet *B*, worauf man das Fortschreiten, respective das Aufhören des Processes verfolgen kann. Steigen keine Blasen mehr auf, so schliesst man *B*, öffnet *A*, lässt vollständig erkalten, führt das Gas durch Heben der Flasche *F* und Oeffnen von *D* in das cubicirte Rohr über, notirt Barometerstand und Temperatur und

liest das Gasvolumen ab. Man reducirt auf 0° C. und 760 mm und bezieht auf 1 g Substanz.

Will man auf den Procentgehalt an Myricylalkohol umrechnen, so hat man die Anzahl Cubikcentimeter Wasserstoff mit 0.984 zu multipliciren.

Eine Steigerung der Temperatur bis 310° C. bewirkt keine Vermehrung des Gasvolumens. Doch soll man nicht über 250° C. gehen, weil sich vorhandene Oelsäure unter Wasserstoffentwicklung in Palmitinsäure verwandeln könnte.

VIII.

Nachweis und quantitative Bestimmung solcher fremder Beimengungen, welche in der Fettsubstanz gelöst oder mit ihr zusammengeschmolzen sind.

Wenn man von den Verunreinigungen absieht, welche durch die vorbereitenden Operationen des Filtrirens und Trocknens leicht entfernt werden können, so bleiben in erster Linie als mögliche Beimengungen der Fettsubstanz vornehmlich Paraffin, Ceresin und Mineralöle, Theeröle, Harzöle, Harz und Wachsarten übrig.

Von allen diesen Materialien ist nur das Harz nahezu vollkommen verseifbar, die Wachsarten sind es nur theilweise, indem sie beträchtliche Mengen unverseifbarer Alkohole liefern, Harzöle enthalten nur geringe Mengen verseifbarer Harzsäuren, wogegen Paraffin, Mineralöle und gereinigte Theeröle vollständig unverseifbar sind.

Einige natürliche Fette enthalten ferner selbst schon geringe Mengen unverseifbarer Substanz in Form von Kohlenwasserstoffen oder häufiger von Cholesterin.

Eine Vorprüfung durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge und Versetzen mit wässrigem Ammoniak lässt an der auftretenden Trübung leicht erkennen, ob erheblichere Mengen unverseifbarer Substanzen vorhanden sind. Nach Holde¹⁾ führt man diese Vorprüfung verlässlicher in der Weise aus, dass man ein erbsengrosses Stück Kalihydrat mit 5 ccm absolutem Alkohol kocht, bis sich kein festes Alkali mehr am Boden befindet, 3 bis 4 Tropfen Oel zusetzt, eine Minute kocht und mit 3—4 ccm Wasser versetzt. Bei Gegenwart von Mineralöl (bis zu 1⁰/₀) entsteht noch eine deutliche Trübung.

Ferner ist zu demselben Zweck die von Geitel zur Prüfung von Fettsäuren auf Neutralfett vorgeschriebene Reaction verwendbar (s. S. 67).

¹⁾ Mitth. a. d. k. techn. Versuchsanstalten Berlin 7. 75.

A. Bestimmung des Gehaltes an unverseifbarer Substanz.

1. Gewichtsanalytische Bestimmung.

Bei allen gewichtsanalytischen Methoden zur Bestimmung des unverseifbaren Theiles wird die Masse zuerst dem Verseifungsprocesse unterworfen. Sehr schwer verseifbare Fette können dazu zuerst mit einem leicht verseifbaren zusammengeschmolzen werden. So vereinigt Rödiger selbst schon die auf einen Paraffinzusatz zu prüfenden Talgproben vor der Verseifung mit $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes Cocosöl.

a) Methoden, bei welchen die Substanz verseift, und das unverseifte Oel oder Paraffin direct gewogen wird.

Verseift man ein mit Mineralölen oder anderen Kohlenwasserstoffen gemischtes Fett in gewöhnlicher Weise, verdünnt mit Wasser und verjagt den Alkohol unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers durch Erwärmen, so scheidet sich der grösste Theil der Beimengungen an der Oberfläche aus und kann gewogen werden. Ein nicht unbedeutender Theil bleibt aber in der meist milchig trüben Flüssigkeit gelöst und entzieht sich somit der Bestimmung. Die folgenden Methoden geben somit stets zu niedrige Resultate.

E. Geissler¹⁾ verseift in einem Kolben mit langem Halse, fügt Wasser hinzu und lässt in der Wärme stehen, bis sich das Unverseifte im Halse gesammelt hat, hebt es ab, spült die letzten Reste mit Aether heraus, giesst denselben zur Hauptmasse, verdunstet den Aether und wägt den Rückstand.

Dalican prüft fette Oele in der Weise, dass er 50 g derselben in einem 250—300 ccm fassenden Kolben auf 90° C. erhitzt, 40 g Alkohol, in welchem 40 g Aetznatron gelöst sind, zugebt und 40 Minuten kocht, dann zur siedenden Masse vorsichtig 150 ccm Wasser hinzufügt, 50 Minuten kocht und in einen Scheidetrichter bringt. Wenn sich die Schichten getrennt haben, wird die Seifenlösung abgezogen, und das Oel abgegossen und gewogen.

b) Methoden, bei welchen die Seifenlösung mit Aether oder Petroleumäther extrahirt wird.

Man erhält weit genauere Resultate, als bei den unter a) beschriebenen Methoden, wenn man die Seifenlösung mit Aether, Benzin oder Petroleumäther extrahirt.

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 19. 114.

Die Extraction geschieht durch mehrmaliges Ausschütteln und Trennen der Schichten mittelst des Scheidetrichters, wobei man die Auszüge durch Schütteln mit Wasser von in Lösung gegangener Seife befreit. Die von H. Schwarz,¹⁾ Neumann,²⁾ u. A. construirten Extractionsapparate für Flüssigkeiten haben sich in der Fettanalyse wenig bewährt.

Zur Wahl des Extractionsmittels ist zu bemerken, dass unter gleichen Verhältnissen Petroleumäther dem Aether vorzuziehen ist, weil der letztere der wässrigen Lösung grössere Mengen Seife entzieht als der erstere (Bolley, Perutz). Die Löslichkeit von Seifen in Aether und selbst in Petroleumäther wird durch die Anwesenheit von Mineralölen etc. gesteigert, so dass es sich bei ganz genauen Untersuchungen empfiehlt, das Extract, also den nach dem Verdunsten des Aethers oder Petroleumäthers verbleibenden Rückstand, mit warmem Wasser zu schütteln und das ungelöst Gebliebene durch neuerliches Ausschütteln zu sammeln.³⁾ Sollte der unverseifbare Antheil nach dem Behandeln mit etwas warmem Wasser eine alkalische Reaction zeigen, so ist anzunehmen, dass noch Seife zugegen ist (Lewkowitsch).

Es kommt häufig vor, dass sich die Schichten nach dem Ausschütteln wässriger Lösungen gar nicht oder nur sehr langsam von einander trennen; um dies zu bewirken, setzt man der Flüssigkeit bei der Extraction mit Aether am besten Glycerin zu, während man bei Verwendung von Petroleumäther die weingeistige Seifenlösung nach Zusatz von einem höchstens gleichen Volumen Wasser ausschüttelt. Sollte sich die abgetrennte Petrolätherschichte bei dem folgenden Waschen mit Wasser nicht rasch scheiden, so könnte das Waschen dieser Schichte auch mit einer Mischung von Wasser und Alkohol erfolgen⁴⁾ (Hönig und Spitz). Jedenfalls jedoch empfiehlt es sich, bei Trennungen von Unverseifbarem von Seifenlösungen den Alkohol nicht in allzu reichlichem Mafse und nur dann, wenn es unumgänglich nothwendig ist, anzuwenden, da in diesem Falle die Gefahr, dass Seife von der Petrolätherschichte aufgenommen wird, wächst (Ulzer). Manchesmal zeigen sich bei den Ausschüttlungen an der Trennungsfläche der beiden Flüssigkeiten auch flockige Abscheidungen, welche, wie Lewkowitsch⁵⁾ beim Wollfett gezeigt hat, von Seifen von Fettsäuren mit hohem Mole-

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 23. 368.

²⁾ Berl. Ber. 18. 3061.

³⁾ Vergl. z. B. Rödiger, Chemiker-Ztg. 6. 118.

⁴⁾ Zeitschr. f. ang. Chemie 1891. 565.

⁵⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1892. 136.

culargewichte herrühren, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, aber die Genauigkeit der Bestimmung des unverseifbaren Antheiles nicht alteriren.

Der zum Ausschütteln verwendete Petroleumäther soll keine über 85° C. flüchtigen Antheile enthalten.

Von den Vorschriften zur Ausführung dieser Methode seien speciell die folgenden angeführt, von welchen die von Morawski und Demski am meisten zu empfehlen ist.

Allen und Thomson¹⁾ dampfen 5 g Oel in einer Schale mit 25 ccm alkoholischer Natronlauge (80 g Aetznatron im Liter) bis zum Festwerden ein, versetzen mit 50 ccm heissem Wasser, um die Seife zu lösen, bringen in einen Scheidetrichter von ca. 200 ccm Inhalt, spülen mit 20 bis 30 ccm Wasser nach, lassen erkalten und schütteln mit 30 bis 50 ccm Aether aus. Die Trennung der beiden Schichten wird durch Zusatz von etwas Alkohol beschleunigt, dann lassen sie die Seifenlauge abfließen, schütteln sie noch 2 bis 3mal mit frischem Aether aus, waschen die vereinigten Auszüge mit etwas Wasser, destilliren den Aether endlich ab und wägen den Rückstand.

Nitsche²⁾ verseift 10 g Fett mit 7 g Aetznatron von 38° Bé und 30 g 90- bis 96-procentigem Alkohol, setzt sodann 40 g Glycerin von 28° Bé hinzu und schüttelt mit 100 ccm Benzin aus.

Nach Morawski und Demski³⁾ werden 10 g des Oeles in einem Kolben mit 50 ccm Alkohol versetzt und 5 g Kalihydrat hinzugefügt, welches in möglichst wenig Wasser gelöst wurde. Man erhitzt $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler, verdünnt mit 50 ccm Wasser, kühlt durch Einstellen in kaltes Wasser und schüttelt im Scheidetrichter mit Petroleumäther. Nachdem sich die beiden Schichten vollständig getrennt haben, wird die untere so vollständig als möglich abgezogen. Die Petroleumätherschicht wäscht man wiederholt mit Wasser, ohne jedoch dieses mit der abgezogenen Flüssigkeit zu vereinigen, und lässt endlich das Wasser so vollständig als möglich ab. Aber selbst bei der grössten Vorsicht werden beim Ablassen des Petroleumäthers noch Wassertropfen mitgerissen. Deshalb lässt man denselben nicht sofort in den gewogenen Kolben fließen, aus welchem der Petroleumäther abgetrieben werden soll, sondern in einen anderen trocknen Kolben, an dessen Wänden sich die Wassertropfen sammeln. Giesst man nun erst den Petroleumäther aus diesem Zwischenkolben in

1) Chem. News 43. 267.

2) Dingler's Journ. 251. 335.

3) Dingler's Journ. 258. 39.

den gewogenen, so bleibt das Wasser zurück. Die einmal behandelte Flüssigkeit wird in derselben Weise bis zur Erschöpfung mit Petroleumäther ausgezogen.

Nach Gawalowski¹⁾ sind nur alkalische Seifen in Petroleumäther löslich, decaustificirte jedoch ganz unlöslich. Um die Auszüge seifenfrei zu bekommen, verfährt er in folgender Weise:

10 Theile Fett werden mit Alkohol übergossen und mit ca. 2·5 Theilen Kalihydrat verseift, die Seife mit Wasser verdünnt, der grösste Theil des Alkohols abgekocht und die Flüssigkeit erst mit Chlorcalciumlösung, dann so lange mit Natriumbicarbonat versetzt, bis die alkalische Reaction nahezu verschwunden ist. Beim Aufkochen tritt die alkalische Reaction in Folge der Bildung von Natriumcarbonat wieder ein, doch ist dieses in Petroleumäther unlöslich.

c) Methoden, bei welchen die trockene Seife extrahirt wird.

Zur Extraction trockener Seifen verwendet man Petroleumäther oder Chloroform. Aether würde dabei noch grössere Mengen Seife lösen als beim Ausschütteln wässriger Seifenlösungen.

Allen und Thomson haben in dieser Weise den unverseifbaren Theil verschiedener Fette genau bestimmt (s. S. 42 und 56). Ihr Verfahren ist das folgende:

10 g Substanz werden in einer Abdampfschale von 5 Zoll Durchmesser mit 50 ccm achtprocentiger alkoholischer Natronlauge unter beständigem Umrühren bis zum beginnenden Schäumen schwach gekocht, mit 15 ccm Methylalkohol versetzt und bis zur Lösung der Seife weiter erhitzt. Man fügt unter Umrühren in kleinen Partien 5 g Natriumbicarbonat und zuletzt 50—70 g geglähten, reinen Sand hinzu, trocknet 20 Minuten im Wasserbade und extrahirt im Soxhlet'schen Apparate mit Petroleumäther, welcher vollständig unter 80° C. flüchtig ist. Man destillirt denselben zuletzt ab und wägt den Rückstand.

Finkener²⁾ kocht zur Bestimmung von Mineralölen in fetten Oelen 10 g Oel 15 Minuten lang mit 50 ccm alkoholischer, nahezu normaler Natronlauge auf dem Wasserbade, fügt sodann behufs Umwandlung des Aetznatrons in Natriumcarbonat 5 g trockenes Natriumbicarbonat hinzu und erwärmt in einer Metallschale auf dem Wasserbade unter Umrühren, bis der Alkoholgeruch verschwunden ist. Die warme Masse kommt in einen Glaseylinder, wird nach dem Erkalten mit 300 ccm Petroleumäther übergossen

¹⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie 26. 330.

²⁾ Mittheil. der k. techn. Versuchsanstalten in Berlin 4. 13.

und einige Zeit geschüttelt. Man filtrirt in einen trockenen Kolben, destillirt davon 150 ccm ab, spült auf ein Uhrglas, trocknet und wägt. Reine Oele geben 0·5 bis 3⁰/₀ Unverseifbares.

Zur Bestimmung des unverseifbaren Antheiles von Bienenwachs, Carnaubawachs und anderen Substanzen, welche Myricylalkohol enthalten, sind nach Allen die unter b) beschriebenen Methoden unbrauchbar, weil der Myricylalkohol nur sehr schwer in das Lösungsmittel geht. In solchen Fällen wird die Seife mit Essigsäure und Phenolphthaleïn genau neutralisirt, mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag gewaschen, getrocknet, mit Sand gemischt und mit Petroleumäther wiederholt ausgekocht.

Das Extract darf beim Verbrennen nur Spuren von Asche hinterlassen, ein Beweis, dass keine Seife in Lösung gegangen ist. Diese Methode ist für unvermischte thierische und vegetabilische Oele sehr gut brauchbar, gibt jedoch schlechtere Resultate, wenn Fette mit Mineralölen oder Harzölen gemischt sind, weil dann auch ein Theil der Seifen in den Petroleumäther geht.

Horn¹⁾ verwendet Chloroform als Extractionsmittel, ebenso Grittner,²⁾ welcher bei Gegenwart von viel Mineralöl vorher mit Salzsäure gereinigten Sand zumischt. Nach Horn nimmt Chloroform auch dann keine Seife auf, wenn freies Alkali vorhanden ist, der Zusatz von Bicarbonat ist überflüssig.

Donath³⁾ wandelt in einem für die Bestimmung von Paraffin in Stearinkerzen ausgearbeiteten Verfahren die Alkali-seifen vor der Extraction zuerst in Kalkseifen (besser in Barytseifen) um.

6 g Substanz werden mit alkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, und die Lösung mit Chlorcalcium (Chlorbaryum) gefällt. Wenn die Anwesenheit von viel Paraffin vermuthet wird, so setzt man vorher etwas Natriumcarbonat hinzu, um den Niederschlag durch mitgefällten kohlen-sauren Kalk pulveriger zu machen. Die Kalkseife, welche das Paraffin vollständig mitnimmt, wird auf dem Filter mit heissem Wasser gewaschen, was ohne jeden Verlust an Paraffin geschehen kann, bei 100° C. getrocknet, fein gepulvert und im Soxhlet'schen Apparate mit Petroleumäther extrahirt. Der Fehler übersteigt nicht 0·3⁰/₀ vom zugesetzten Paraffin.

Herbig und v. Cochenhausen bedienen sich zur Trennung des unverseifbaren Antheiles von den Kalkseifen der Extraction mit Aceton.

¹⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1888. 458.

²⁾ ibid.

³⁾ Dingler's Journal 208. 305.

2. Mafsanalytische Bestimmung.

Nach Lacombe.¹⁾ Die Frage, ob ein bekanntes Fett mit unverseifbaren Substanzen versetzt sei, lässt sich mit Hilfe der Verseifungszahl entscheiden. Es sei die Verseifungszahl der Probe gleich k_1 , die eines notorisch reinen Oeles grösser als k_1 und zwar gleich k gefunden, so ist einleuchtend, dass der Procentgehalt an unverseifbaren Substanzen gleich ist:

$$U = 100 - \frac{100 k_1}{k}$$

Die Methode ist bei Gegenwart von Wachsarten nicht anwendbar.

Lacombe zieht vor, nicht das Fett direct, sondern die daraus dargestellten Fettsäuren zu titiren. Die Abscheidung der Fettsäuren geschieht zweckmässig nach Hehner (S. 144) oder Yssel de Schepper und Geitel (S. 66), die Titirung in alkoholischer Lösung mit Phenolphthaleïn als Indicator. Dann wird in gleicher Weise ein notorisch reines Oel zerlegt und titirt. Die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter Kalilauge ist dem Fettgehalt proportional, der Titer der Lauge braucht nicht bekannt zu sein.

Nach Nitsche.²⁾ Schon vor Lacombe hat Nitsche ein ganz ähnliches Verfahren angegeben, welches zwar etwas umständlicher, jedoch einer weit umfassenderen Anwendung fähig ist, da es die Kenntnis der Natur des mit Kohlenwasserstoffen versetzten Fettes nicht voraussetzt.

Nitsche gewinnt durch Verseifung, Zersetzung mit Säuren etc. in gewöhnlicher Weise das Gemenge der Fettsäuren und der unverseifbaren Bestandtheile aus 10 g Fett und ermittelt dessen Säurezahl.

Um die Verseifungszahl der von den Kohlenwasserstoffen getrennten Fettsäuren zu erhalten, werden weitere 10 g Fett nach S. 195 verseift, wie dort mit Benzin extrahirt, die Fettsäuren aus der glycerinhalten Lösung durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Kochen abgeschieden und endlich titirt. Die Berechnung bleibt dieselbe wie oben. Statt der Verseifungszahlen kann man auch hier die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Kalilauge einsetzen, welche nicht titirt zu sein braucht.

B. Nachweis kleiner Fettmengen in Mineralölen.

Zum Nachweise und zur Bestimmung geringer Mengen fetten Oeles in Mineralölen können die unter 1) S. 193 beschriebenen

¹⁾ Jacobsen, Repertorium 1884. I. 243.

²⁾ Dingler's Journal 251. 335.

Methoden benutzt werden, indem man zur Controle aus den nach der Extraction mit Petroleumäther etc. erhaltenen Seifenlösungen oder trockenen Rückständen die Fettsäuren leicht abscheiden und wägen, eventuell mit Hilfe einer Moleculargewichtsbestimmung auch wieder auf Fett (Triglyceride) zurückrechnen kann.

Zum qualitativen Nachweise geringer Mengen von Fett und auch zur quantitativen Bestimmung eignet sich ferner die S. 182 beschriebene Glycerinbestimmungsmethode, zu welcher man je nach dem vermutheten Fettgehalt 5—20 Gramm der Probe verwendet. Die mit 10 multiplicirte Glycerinausbeute gibt annähernd den Gehalt an fettem Oel.

Zum qualitativen Nachweise von fettem Oele in Mineralöl, verfährt Lux¹⁾ in folgender Weise:

Vorversuch: 5 ccm des Oeles werden mit einem Stückchen Natronhydrat über der Flamme bis zum Sieden erhitzt und 1 bis 2 Minuten darin erhalten. Bei Gegenwart grösserer Mengen fetten Oeles (10 Procent und mehr) tritt ein brenzlicher Geruch auf, und die Flüssigkeit erstarrt in der Regel schon bei geringer Abkühlung. War das Resultat negativ, so verfährt man wie folgt:

Nachweis geringer Mengen bis zu 2 Procent herab:

Man nimmt zwei mittelgrosse Bechergläser, von denen das eine sich derart in das andere schieben lässt, dass die beiden Böden etwa 1—2 cm von einander abstehen. Man bringt sodann in das weitere so viel geschmolzenes Paraffin, dass es, wenn man das engere Glas einsetzt, in dem zwischen den Seitenwandungen befindlichen, engen, ringförmigen Raum etwas über der halben Höhe steht. Auch das innere Glas wird mit Paraffin gefüllt und zwar so weit, dass sich das innere und äussere Niveau annähernd in gleicher Höhe befinden. In diesem Bade, welches auf einer constanten Temperatur von 200^o—210^o C. erhalten wird, werden zwei Reagenscylinder erhitzt, welche mit einigen Cubikcentimetern der Probe beschickt sind. In den einen bringt man einige Natriumschnitzelchen, in den anderen ein Stängelchen Natronhydrat, so dass es etwa 1 cm hoch mit Oel überdeckt ist. Nach 15 Minuten nimmt man die Probirrohre heraus, wischt das anhängende Paraffin ab und lässt abkühlen. Enthält die Probe auch nur 2 Procent fettes Oel, so erstarrt das Oel dabei in dem einen oder anderen Röhrchen, in der Regel aber in beiden, zu einer mehr oder minder zähen Gallerte. Man kann alsdann die Reagenscylinder umkehren, ohne dass etwas herausläuft, und nur bei

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 24. 357.

starkem Aufschlagen lösen sich zusammenhängende Theile der gelatinirten Masse ab.

Hold e¹⁾ und auch Ruhemann²⁾ haben gezeigt, dass in dunklen, schwer fließenden Mineralölen fettes Oel in manchen Fällen nicht mehr nach Lux nachgewiesen werden kann. Für Cylinderöle, welche schon bei Zimmertemperatur nicht mehr fließen, ist das Verfahren, unter Zugrundelegung des von Lux als maßgebend erachteten Merkmals des Gelatinirens, naturgemäß nicht anzuwenden. Nach letzterem werden helle Mineralöle bei 230° C., dunkle und Cylinderöle bei 250° C. in je einer Probe mit Natrium und Aetznatron eine Viertelstunde lang im Paraffinbade erhitzt. Enthält ein helles Oel $\frac{1}{2}$ Procent, ein dunkles 2 Procent fettes Oel, so wird man wenigstens bei je einer der beiden mit Natrium und Aetznatron erhitzten Proben nach dem Erkalten Gelatiniren und das Auftreten von Seifenschaum an der Oberfläche beobachten. Enthält ein Cylinderöl bis zu 1 Procent fettes Oel, so wird an der Oberfläche der beiden erhitzten Proben nach dem Erkalten flockiger, mit Blasen durchsetzter Seifenschaum zu bemerken sein.

Klimont³⁾ bedient sich zum Nachweise von nicht mehr als 1 Procent Neutralfett in Mineralöl des folgenden Verfahrens:

15 g der Probe werden in einem circa 400 ccm fassenden Kolben mit 100 ccm einer 10procentigen alkoholischen Aetzkalklösung am Rückfluss kühler 1—2 Stunden erhitzt, erkalten gelassen, mit Wasser verdünnt, durch ein feuchtes Filter filtrirt und mit warmem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wird mit Salzsäure genau neutralisirt, mit Petroläther ausgeschüttelt, concentrirt mit Chlorcalcium gefällt, und die Kalkseife durch ein bei 100° C. getrocknetes, gewogenes Filter abfiltrirt. Der Niederschlag wird mit möglichst wenig kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen, bei 110° C. getrocknet und gewogen. Alsdann wird das Filter eingäschert, die Asche bis zur Gewichtskonstanz geglüht, und der Aetzkalk gewogen. Durch Subtraction der Aetzkalkmenge von dem Gewichte der Kalkseife berechnet man hierauf das Gewicht der Fettsäureanhydride und durch Multiplication der Menge des Aetzkalkes mit 0·774 die den Fettsäureanhydriden entsprechende Glycerinmenge, welche zugerechnet wird.

Das Verfahren eignet sich nicht zur quantitativen Bestimmung grösserer Fettmengen, weil sich die Kalkseife schwer auswaschen lässt.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1892. 16. 1054.

²⁾ Mitth. d. k. Versuchsanstalt in Berlin 1892. 10. 306.

³⁾ Chem.-Ztg. 1893. XVII. 543.

C. Untersuchung der unverseifbaren Bestandtheile.

Die aus Fettgemengen extrahirten unverseifbaren Substanzen können flüssig oder fest sein.

Sind sie flüssig, so können sie aus Mineralölen, Theerölen, Harzölen oder aus einem Gemenge derselben bestehen. Producte der Fettindustrie, wie Türkischrothöl und Stearin können auch unverseifbare oder richtiger schwer verseifbare Anhydride enthalten.

Sind die unverseifbaren Substanzen fest, so ist vornehmlich auf Paraffin und Ceresin (selten auf andere Kohlenwasserstoffe), auf feste Fettalkohole und auf Cholesterine Rücksicht zu nehmen.

1. Flüssige unverseifbare Bestandtheile der Fette.

Unverseifbare Oele kommen mit fettem Oel gemischt häufig als Brennöl und Maschinenschmieröl in den Handel.

Mineralöle. Von Mineralölen kommen die bei 250⁰—300⁰ C. siedenden Antheile des Rohpetroleums, der Schieferöle etc. mit dem specifischen Gewichte 0·855 bis 0·900 als Vulcanöl, Lubricatingöl, ferner die von 300⁰ bis 350⁰ C. und höher siedenden Vaselineöle vom specifischen Gewicht 0·900 bis 0·930 zur Verwendung. Ihrer chemischen Zusammensetzung nach bestehen sie fast ausschliesslich aus Kohlenwasserstoffen der Paraffin- und Olefinreihe.

Theeröle. Das bei der Destillation des Steinkohlentheeres erhaltene Schweröl, welches etwa bei 240⁰ C. zu sieden beginnt und die bis zu 350⁰ C. übergehenden Antheile umfasst, wird, nachdem es durch Behandlung mit Natronlauge von den sauren Bestandtheilen befreit ist, zuweilen als Zusatz zu Schmierölen benutzt (s. Schmieröle).

Sein specifisches Gewicht ist stets grösser als 1, indem alle über 210⁰ C. siedenden Fractionen des Steinkohlentheers, die „schweren Oele“, in Wasser untersinken. Es besteht aus flüssigen Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe, in welchen noch geringe Mengen fester Kohlenwasserstoffe wie Naphtalin, Anthracen, Paraffin etc. gelöst sind.

Harzöl. Bei der Destillation des Colophoniums erhält man neben Gasen und Kohle eine Flüssigkeit, die man durch neuerliche Destillation in zwei Antheile, den leichter flüchtigen, dünnflüssigen Harzspiritus und das dickflüssige, fluorescirende Harzöl trennt.

Das specifische Gewicht¹⁾ des Harzöles liegt bei 0·96—0·99,

¹⁾ Renard, Moniteur scient. 1890. 469.

es ist somit schwerer als Mineralöl, leichter als Theeröl. Es besteht nicht ausschliesslich aus Kohlenwasserstoffen, sondern enthält auch, je nach der Art der Destillation, grössere oder geringere Mengen von Harzsäuren und anderen sauerstoffhaltigen Körpern. Ein von Allen und Thomson untersuchtes Oel enthielt 1·28 Procent Verseifbares. Nach Leeds¹⁾ schwankt der Gehalt der Harzöle an freien Säuren zwischen 0·36 und 22·71 Procent und der an Gesamtsäuren zwischen 1·84 und 31·07 Procent. Einmal destillirtes Harzöl enthält 15—20 Procent freie Säuren. Die rohen Oele fluoresciren blau. Werden dieselben jedoch 3—4 Stunden auf 150⁰ C. erhitzt, so verlieren sie 1—5 Procent an Gewicht und fluoresciren grün. Um die verseifbaren Antheile zu isoliren, verfährt man wie bei der Untersuchung der Fette. Zur raschen Orientirung verseift man z. B. mit alkoholischer Natronlauge, dampft bis zur vollständigen Vertreibung des Alkohols ein, verdünnt mit Wasser und kocht eine halbe Stunde lang, um das unverseifte Oel an der Oberfläche anzusammeln. Dann zieht man die wässrige Schichte ab, filtrirt und versetzt mit Salzsäure, worauf sich die Harzsäuren in braunen, zähen, harzig riechenden Tropfen abscheiden.²⁾

Erweist sich der unverseifbare Antheil einer Oelmischung nach den unten angegebenen Reactionen als Harzöl, so muss man bei der quantitativen Bestimmung des Harzölsatzes auf die darin enthaltenen Harzsäuren Rücksicht nehmen. Man wird deshalb die verseiften Fettsäuren, nachdem man das Unverseifbare mit Petroleumäther extrahirt hat, wieder abscheiden, ihren Harzgehalt z. B. nach Gladding (S. 221) bestimmen und zu dem in den Petroleumäther gegangenen Harzöl hinzuaddiren.³⁾

Unterscheidung von Mineralöl, Theeröl und Harzöl.

Die specifischen Gewichte der drei Oele sind so verschieden, dass sie allein schon eine Unterscheidung ermöglichen:

Schwere Mineralöle	0·850—0·920
Harzöle	0·960—0·990
Theeröle	Ueber 1·010

Allen betrachtet die Fluorescenz als ein charakteristisches Merkmal der Anwesenheit von Mineralölen. Fluorescirt das Oel nicht schon an sich, so tritt die Erscheinung beim Schütteln mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure, in manchen

¹⁾ Mon. Sc. 1893. 730 nach J. Soc. Chem. Ind.

²⁾ Remont, Zeitschrift f. analyt. Chemie 20. 467.

³⁾ Morawski, Dingler's Journal 1886. 260. 542.

Fällen beim Verdünnen mit Aether hervor. Trübe Oele müssen erst filtrirt werden. Bei künstlicher Beleuchtung ist die Fluorescenz nicht sichtbar.

Die Fluorescenz ist jedoch kein sicheres Zeichen zur Erkennung von Mineralöl in fettem Oel, da auch fette Oele und technische Oelsäure nicht selten schwach fluoresciren. Andererseits verdeckt man häufig die Fluorescenz von Mischungen fetter und mineralischer Oele durch Zusatz geringer Mengen Nitronaphtalin (Nachweis s. Schmieröle), auch kann man Mineralöle durch geeignete Raffination vollkommen „stichfrei“ erhalten.

Die Gegenwart von Harzöl lässt sich in folgender Weise erkennen:

1. Nach Storch.¹⁾ 1—2 ccm des Oeles werden mit 1 ccm Essigsäureanhydrid geschüttelt, absitzen gelassen, das Essigsäureanhydrid abpipettirt und mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt. Bei Gegenwart von Harzöl tritt eine violettrothe Färbung auf. Die Probe ist ganz verlässlich für Mischungen von Mineralöl und Harzöl. Die fetten Oele geben nach Morawski²⁾ folgende Färbungen bei der Storch'schen Reaction: Olivenöl hellgrün, Sesamöl allmählich grünblau, Hanföl, Leinöl und Cottonöl grün, Erdnussöl braunroth, Rüböl grüngelb, Ricinusöl, Cocosnussöl, Palmkernöl und Rindstalg gelblich, gebleichtes Palmöl, Knochenfett-Fettsäuren, Walfischtalg, Elaïn bräunlichgelb, rohe Olivenkernöl-Fettsäuren hellbraun, dann dunkelgrün, Häringsthran kirschroth, bald schwarzbraun, Sonnenblumenöl blauviolett bis blau. Diese Färbungen verhindern in den meisten Fällen die Erkennung des Harzölgehaltes nicht.

Morawski empfiehlt, bei der Reaction nach Storch neben Essigsäureanhydrid nicht concentrirte Schwefelsäure, sondern solche von 1.53 specifischem Gewicht zu verwenden. Die Prüfung nach Holde's³⁾ Vorschlag mit Schwefelsäure allein vorzunehmen, ist nach Morawski nicht zulässig.

Holde⁴⁾ ändert in einer zweiten Mittheilung seine Probe dahin ab, dass er 5 ccm Oel mit 5 ccm Schwefelsäure von 1.624 spec. Gewicht in einem Schüttelecylinder von ca. 15 mm Lichtweite und 7 cm Höhe tüchtig schüttelt. Ist die Säure hellgelb bis hellbraun, so ist kein Harzöl vorhanden. Nur bei Ricinusöl bleibt bei Anwesenheit von weniger als 5 Proc. Harzöl die Säure

¹⁾ Ber. d. österr. Gesellschaft z. Förderung d. chemischen Industrie 1887. 93.

²⁾ Mitth. des Technolog. Gewerbe-Museums in Wien.

³⁾ Mitth. der Königl. Versuchsanstalten Berlin 1888. 88.

⁴⁾ Mitth. d. Königl. techn. Versuchsanstalten Berlin 1890. 8. 19.

gelb. Dagegen setzt sich die Oelschichte schon bei Gegenwart von 1 Proc. Harzöl nach einiger Zeit mit rother Farbe ab.

Ist die Säure stark geröthet oder gebräunt, so kann Harzöl, Thran, Erdnussöl oder auch Mineralöl vorhanden sein. Man schüttelt nun 10 ccm Oel mit 20 ccm 80—90proc. Alkohol tüchtig durch. Ist die Alkoholschichte dunkel, so gelingt der Harzölnachweis nicht, doch ist die Probe dann schon an sich nicht als Schmieröl brauchbar. Ist die alkoholische Lösung farblos bis tiefgelb, so versetzt man einige Tropfen derselben mit Schwefelsäure von 1·624 spec. Gewicht. Tritt sofort Roth- oder Violettfärbung ein, so ist viel Harzöl vorhanden. Wenn nicht, filtrirt man den alkoholischen Auszug durch ein Faltenfilter in eine Proberröhre, destillirt den Alkohol ab und prüft den Rückstand, indem man ihn mit 1—2 ccm Säure schüttelt. Die Probe ist nach Holde weniger empfindlich als die von Morawski veränderte Storch'sche, ist aber für technische Zwecke wegen ihrer Einfachheit zu empfehlen und gestattet, noch 1·5 Proc. Harzöl nachzuweisen.

Lewkowitsch¹⁾ führt zwar an, dass Cholesterin gleichfalls die Storch-Morawski'sche Reaction gibt, nach den Erfahrungen des Verfassers kann jedoch die Cholesterinreaction mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure mit der Harzölreaction mit den gleichen Reagentien nicht verwechselt werden. Reines Cholesterin gibt nämlich eine röthlichbraune, nach einigen Minuten in blau und dann in grün übergehende Farbenreaction, während bei Harzöl die anfangs auftretende, prachtvolle, intensiv rothe oder rothviolette Färbung bald in braun übergeht. Bei unreinem Cholesterin oder bei Wollfett findet ein sofortiger Uebergang von röthlichbraun in grün statt.

2. Beim Vermischen von 10—12 Tropfen Harzöl mit 1 Tropfen wasserfreiem Zinnchlorid erhält man nach Renard eine prachtvolle Purpurfärbung. Nach Allen²⁾ ist die Anwendung von Zinnbromid bequemer, weil man sich dasselbe rasch selbst darstellen kann. Man schüttelt Brom, um es zu entwässern, in einem kleinen Scheidetrichter mit englischer Schwefelsäure und lässt es tropfenweise auf Zinnspähne fließen, die in einer gut gekühlten Flasche liegen.

3. Bei der Elaïdinprobe gibt Harzöl eine schöne dunkelrothe klare Flüssigkeit, Mineralöl bleibt unverändert (Hager).³⁾

¹⁾ Benedikt-Lewkowitsch, *Chemical Analysis of oils, fats and waxes*, pag. 180.

²⁾ *Moniteur scientif.* 14. 724.

³⁾ *Zeitschrift f. analyt. Chemie* 19. 115.

4. Auch die Jodzahl gibt nach Valenta¹⁾ einen Anhaltspunkt zur Unterscheidung von Harzölen und Mineralölen, jedoch nur, wenn Theeröle ausgeschlossen sind. Die Jodzahl der Mineralöle übersteigt in den seltensten Fällen 14, bei den Harzölen liegt sie zwischen 43 und 48. Demski und Morawski fanden ausnahmsweise, und zwar bei einem schwedischen Schieferöle, die Jodzahl 21·4, und Lewkowitsch²⁾ eine solche von 26·3.

5. Valenta weist ferner auf den Unterschied hin, der zwischen der Löslichkeit der Mineralöle und Harzöle in Eisessig bei 50° C. besteht, indem 100 g desselben nur 2·6 bis 6·5 g verschiedener Mineralöle, jedoch 16·9 g Harzöl zu lösen vermögen. Oder auf Volumtheile Eisessig bezogen: 10 ccm Eisessig lösen 0·2833 bis 0·6849 g Mineralöl und 1·7788 g Harzöl. Zur Ausführung dieser Probe werden 2 ccm des zu prüfenden Oeles mit 10 ccm Eisessig versetzt und in einem mit Kork lose verschlossenen Probirröhrchen 5 Minuten im Wasserbade unter Umschütteln auf 50° C. erwärmt. Dann filtrirt man durch ein mit Eisessig angefeuchtetes Filter bei derselben Temperatur ab und fängt den mittleren Theil des Filtrates auf. Eine gewogene Menge dieser Lösung wird hierauf mit einer auf den angewendeten Eisessig gestellten Natronlauge titrirt, und das Gewicht des in der Lösung enthaltenen Eisessigs berechnet. Der Gewichtsunterschied zwischen Lösung und Eisessig gibt den Oelgehalt. Allen empfiehlt, die Hauptmasse der Essigsäure zu neutralisiren, mit Wasser zu verdünnen und das Harzöl mit Aether auszuschütteln.

6. Harzöl ist in jedem Verhältnisse mit Aceton mischbar, Mineralöle sind erst im Mehrfachen ihres Volumens löslich. Löst sich ein Oel im gleichen Volumen Aceton, so liegt Harzöl oder ein mit wenig Mineralöl versetztes Harzöl vor, bleibt ein Theil ungelöst, so besteht die Probe aus Mineralöl oder aus mit wenig Harzöl versetztem Mineralöl.³⁾ Wiederhold⁴⁾ hat die Löslichkeit verschiedener Sorten von Mineralöl in Aceton ermittelt, und gefunden, dass

Brennpetroleum	4	Volumina	Aceton
Russ. Spindelöl ((0·898)	44—41	„	„
Oleonaphta (0·908)	70—71	„	„

zur Lösung braucht.

¹⁾ Dingler's Journal 253. 420.

²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1892. 144.

³⁾ Morawski und Demski, Dingler's Journal 258. 39.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. 1893. 47. 394.

7. 1 Vol. Harzöl ist in 10 Vol. einer Mischung von 10 Vol. Alkohol von 0·8182 spec. Gewicht bei 15·5° C. und 1 Vol. Chloroform löslich, Mineralöl selbst in 100 Vol. unlöslich.¹⁾ Nach Wiederhold²⁾ bedarf Harzöl bei 15° C. 16 Volumtheile der angegebenen Alkohol-Chloroform-Mischung zur vollständigen Lösung, während Mineralöl ungelöst zurückbleibt.

8. Harzöl dreht die Polarisationssebene nach rechts. Valenta untersuchte die Harzöle im Mitscherlich'schen Polarisationsapparate. Stark gefärbte Oele wurden zuerst mit Blutlaugensatz (kohlige Rückstände von der Blutlaugensalzfabrikation) behandelt, sodann filtrirt und mit optisch inactiven Lösungsmitteln passend verdünnt. Dabei zeigten die Harzöle bei 100 mm Rohrlänge ein Drehungsvermögen von 30° bis 40°. Demski und Morawski fanden die Drehung käuflicher Harzöle immer um 50° herum. Dagegen lenkten Mineralöle den polarisirten Strahl nicht ab, nur bei einer Probe wurde die ganz geringe Rechtsdrehung von 1·2° wahrgenommen. Nach Bishop³⁾ lenken die meisten Pflanzenöle den polarisirten Strahl nach links ab, nur Sesamöl nach rechts (3 bis 9 Saccharimetergrade). Zeigt ein Oel Rechtsdrehung, so prüft man erst mit Zucker und Salzsäure auf Sesamöl, fällt die Probe negativ aus, so ist Harzöl vorhanden. Peter findet auch für Ricinusöl und Crotonöl sehr bedeutende Rechtsdrehungen.

9. Nachdem Allen erst die Beobachtung gemacht hat, dass Salpetersäure beim Erwärmen plötzlich und heftig auf Harzöl unter Bildung eines röthlichen Harzes einwirkt, hat Parker C. Mc. Ilhiney⁴⁾ versucht, in der folgenden Weise eine näherungsweise quantitative Bestimmung des Harzöles in einem Gemische mit Mineralöl vorzunehmen.

50 ccm Salpetersäure vom spec. Gewichte 1·2 werden in einem Kolben von 700 ccm Fassungsraum zum Kochen erhitzt. Nach Entfernung der Flamme werden 5 g des zu untersuchenden Oelgemisches zugegeben, worauf der Kolben auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln noch 15—20 Minuten erwärmt wird. Alsdann werden 400 ccm kaltes Wasser zugefügt, und das Ganze mit Petroläther ausgeschüttelt. Das unangegriffene Mineralöl löst sich im Petroläther, während das Harz suspendirt bleibt. Von den Mineralölen gehen bei dieser Behandlung ca. 10% verloren.

1) Finkener, Zeitschrift f. analyt. Chemie 1887. 652.

2) Journ. f. prakt. Chem. 1893. 47. 394.

3) J. Pharm. Chem. 1887. 16. 300.

4) Chem.-Ztg. Rep. 1894. 197 nach Journ. Amer. Chem. Soc. 1894. 16. 385.

Holde¹⁾ hat auch die Brechungsexponenten verschiedener Harzöle und Mineralöle ermittelt und die Löslichkeit dieser Oele in absolutem Alkohol bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Oele	Äussere Merkmale	Specificisches Gewicht bei 15° C.	Brechungs-exponent bei 18° C.	Löslichkeit in abs. Alkohol 1Vol. Oel auf 2Vol. Alkohol	Verhalten gegen Schwefel-säure (1:624)	Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure (1:530)
Harzöl	gelb—gelbbraun, Harzgeruch	0.97—0.98	1.535—1.549	50—73 Vol.- Proc. Oel werden gelöst	tiefroth	violett bis blutroth
Mineralöl	gelb-fluores- cirend—schwarz, wenig riechend	0.89—0.92	1.500—1.507	2—15 Vol.- Proc. Oel werden gelöst	gelb bis braun	nicht charakte- ristisch, schmutziggrün bis braunroth
Rüböl	gelb—grün	0.911—0.917	1.4725—1.4740	—	gelb	nicht charakte- ristisch, schmutzig- grün bis braun
Baumöl	bekannter, charakteri- stischer Geruch	0.914—0.917	1.4689—1.4696	—	desgl.	desgl.

Zur Unterscheidung von Theerölen und Mineralölen reicht die Bestimmung des specifischen Gewichtes vollständig aus. In Gemischen kann man Theeröl mit Hilfe von Salpetersäure entdecken,²⁾ indem reines Mineralöl beim Behandeln mit Salpetersäure von 1.45 spec. Gewicht nur eine sehr schwache Temperaturerhöhung gibt, während theeröhlhaltiges sich stark erwärmt. Man stellt zuerst eine Vorprüfung an, ob eine sehr starke Reaction eintritt, da sich danach die Grösse des Apparates richtet. Ist dies nicht der Fall, so bringt man 7.5 ccm der Probe in ein bis 20 ccm graduirtes Rohr, bringt auf 15° C., giesst 7.5 ccm Salpetersäure von derselben Temperatur hinzu, verschliesst mit einem Korkstopfen, der mit einem Thermometer versehen ist, und schüttelt stark. Um besser ablesen zu können, bedient man sich hierzu eines Thermometers, dessen Nullpunkt ziemlich weit von der Kugel entfernt ist. Ist eine starke Reaction durch die Vorprüfung er-

¹⁾ Mitth. d. Berl. Vers. Stat. 1891. 269; Ztschr. f. ang. Ch. 1891. 588.

²⁾ Brenken, Zeitschrift f. analyt. Chemie 18. 546.

kannt, so muss man ein grösseres dickwandiges Gläschen (keinen dünnwandigen Kolben!) statt des Röhrchens anwenden, den Korkstopfen doppelt durchbohren und in die zweite Oeffnung ein offenes Glasröhrchen einsetzen, welches man während des Schüttelns mit dem Finger verschliesst.

Zweckmässiger dürfte es sein, den Versuch in ähnlicher Weise, jedoch mit geringeren Quantitäten der Probe durchzuführen, wie die Prüfung der fetten Oele mit Schwefelsäure nach Maumené (s. dort).

Ueber die quantitative Analyse von Mischungen von Harzölen und Mineralölen s. auch Schmieröle.

2. Feste unverseifbare Bestandtheile der Fette.

Die festen unverseifbaren Bestandtheile können aus Kohlenwasserstoffen (Paraffin, Ceresin), aus Fettalkoholen (Cetylalkohol, Cerylalkohol, Myricylalkohol) und aus Cholesterinen bestehen.

Ueber die Eigenschaften des Paraffins und Ceresins s. Abschnitt IX, Kerzenfabrikation.

Bei der Untersuchung des unverseifbaren Theiles wird die Elementaranalyse entscheidende Aufschlüsse geben können. Ist der unverseifbare Theil homogen, besteht er also nur aus einer Substanz, so kann man ihn direct analysiren, ist er ein Gemenge, so muss er erst durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, Aether u. s. w. in einzelne reine Fractionen getrennt werden.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes gibt nur geringe Anhaltspunkte, indem Paraffin oder Ceresin dieselben Schmelzpunkte zeigen können wie Cetylalkohol (50° C.), Cerylalkohol (79° C.) und Myricylalkohol (85° C.) und ausserdem geringe Verunreinigungen die Schmelzpunkte sehr bedeutend verändern. Nur reines Cholesterin (145°—146° C.) und Isocholesterin (137° bis 138° C.) haben auffallend hohe Schmelzpunkte, an denen sie erkannt werden können.

Die Fettalkohole sind in warmem Alkohol löslich, die Kohlenwasserstoffe nahezu unlöslich.

Man kann die Natur des unverseifbaren Bestandtheils mit Umgehung der Elementaranalyse leicht erkennen, wenn man einen Theil der zu prüfenden Substanz mit dem gleichen Gewichte Essigsäureanhydrid 1—2 Stunden am Rückflusskühler kocht.

Es können dann drei Fälle eintreten:

1. Die Substanz löst sich vollständig auf und bleibt auch nach dem Erkalten in Lösung: Fettalkohole.
2. Die Substanz löst sich beim Kochen vollständig auf, die

Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei: Cholesterine oder Fettalkohole.

3. Die Substanz mischt sich nicht mit dem Essigsäureanhydrid, sondern schwimmt in der Hitze als ölige Schicht auf demselben, erstarrt beim Erkalten und kann abgehoben werden: Paraffin oder Ceresin.

Ist nach 1. oder 2. in der Hitze Lösung erfolgt, so giesst man die erkaltete Mischung in Wasser ein, wobei sich die Essigsäureester des Cholesterins und der Fettalkohole ausscheiden, welche dann zur völligen Entfernung des Essigsäureanhydrids 2—3 mal mit Wasser ausgekocht und zuletzt aus Alkohol gereinigt werden. Waren nur Fettalkohole vorhanden, so löst sich die Masse sehr leicht in heissem Alkohol auf, bei Gegenwart von Cholesterin ist zur vollständigen Lösung sehr viel siedender Alkohol nothwendig, und beim Erkalten scheidet sich der Essigsäure-Cholesterinäther wieder nahezu vollständig aus. Die Lösung der Ester der Fettalkohole in Alkohol oder das Filtrat vom auskrystallisirten Cholesterinester wird mit warmem Wasser versetzt, wodurch sich die in Lösung befindlichen Ester als ölige Schicht ausscheiden, welche man durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser zum Erstarren bringt und abhebt.

Der Schmelzpunkt der Substanz hat sich durch die Behandlung mit Essigsäureanhydrid sehr wenig oder gar nicht geändert, wenn sie aus Kohlenwasserstoffen bestand, ist aber bedeutend gesunken, wenn Fettalkohole oder Cholesterin vorhanden waren. Nach Lewkowitsch¹⁾ ist jedoch eine vollständige Trennung von Fettalkoholen vom Cholesterin auf diese Weise nicht zu erzielen.

Zur Entdeckung von Cholesterin, Phytosterin und Isocholesterin dienen die S. 37 ff. angegebenen Reactionen.

Handelt es sich speciell um die Entdeckung von Cholesterin oder Isocholesterin, so erhitzt man die aus dem Fette gewonnene, unverseifbare Substanz mit 4 Theilen Benzoësäure oder Benzoësäureanhydrid 30 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 200° C. Die Masse wird sodann wiederholt mit Weingeist ausgekocht, wobei Benzoësäure-Cholesterin- und Isocholesterinester $C_{26}H_{43}O \cdot C_7H_5O$ zurückbleiben. Beim Umkrystallisiren aus Aether scheidet sich der erstere in rechteckigen, dicken Tafeln, der letztere als lockeres Krystallpulver aus, welches sich eventuell leicht durch Abschlämmen von den Tafeln trennen lässt. Der Cholesterinester schmilzt bei 150°—151°, der Isocholesterinester bei 190°—191° C.

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1892. 143.

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge lassen sich beide Ester leicht verseifen, beim Verdünnen mit Wasser fallen Cholesterin und Isocholesterin aus und können dann noch auf Schmelzpunkt, Farbenreactionen und Jodzahl¹⁾ weiter untersucht werden (Schulze).²⁾

Ueber die Auffindung von Phytosterin in Oelgemischen vgl. auch Abschnitt X: Unterscheidung von Thier- und Pflanzenölen.

Hat man genügende Mengen des Unverseifbaren, so kann man zur Entscheidung der Frage, welcher Fettalkohol vorliegt, die Verseifungszahl (Acetylzahl) der durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid erhaltenen Substanz bestimmen. Die Essigester der Fettalkohole werden durch die alkoholische Kalilauge sehr rasch verseift und auch der Cholesterinester wird allmählich zersetzt. Man erkennt die beendete Verseifung im letzteren Falle daran, dass alles in Lösung gegangen ist.

Die gefundenen Verseifungszahlen stimmten bei Versuchen, welche mit Cetylalkohol und Cholesterin vorgenommen wurden, sehr genau mit den berechneten Werten.

Die Alkohole scheiden sich meist schon bei dem zur Bestimmung der Verseifungszahl vorgenommenen Zurücktitriren mit wässriger Salzsäure aus, jedenfalls können sie durch nachträglichen Wasserzusatz ausgefällt und weiter auf ihren Schmelzpunkt etc. geprüft werden. Die Schmelzpunkte, Jodzahlen und Verseifungszahlen der Essigsäureester der wichtigsten Körper, welche sich im unverseifbaren Antheile finden können, sind in der folgenden Tabelle gegeben:

Substanz	Schmelzpunkt	Jodzahl ³⁾	Verseifungszahl	Schmelzpunkt
			der Acetylverbindung	
Paraffin	38°—82° C.	3·9—4·0	—	—
Cetylalkohol	50° C.	0	197·5	22°—23° C.
Cerylalkohol	79° C.	0	128·1	65° C.
Myricylalkohol . . .	85° C.	0	116·7	70° C.
Cholesterin	147° C.	68·3	135·5	92° C.
Isocholesterin . . .	137°—138° C.	68·3	135·5	unter 100° C.

Bei Abwesenheit von Cholesterinen kann man den unverseifbaren Antheil auch nach A. und P. Buisine (S. 189) mit Kalikalk erhitzen. Die Menge des entwickelten Wasserstoffes gibt ein

¹⁾ Lewkowitsch, Journ. Soc. Chem. Ind. 1892. 142.

²⁾ Journal f. prakt. Chem. 115. 163.

³⁾ Benedikt und Lewkowitsch, Chemical Analysis of oils, fats and waxes.

Mafs für den Gehalt an Fettalkoholen. Zur Bestimmung beigemischter, fester Kohlenwasserstoffe wird der nach dem Erhitzen der Substanz mit Kalikalk verbleibende Rückstand gepulvert und im Kolben auf dem Wasserbade oder im Extractionsapparate mit Aether extrahirt. Die Auszüge werden filtrirt, abdestillirt, in wenig Aether gelöst, nochmals filtrirt, das Filtrat abgedunstet und der Rückstand getrocknet und gewogen (vergl. auch Bienenwachs).

Bei der Untersuchung von Wachsarten erhält man meist genügende Anhaltspunkte, wenn man das Unverseifbare nicht erst isolirt, sondern das Wachs direct mit Kalikalk erhitzt und die Kohlenwasserstoffe durch Extraction des Rückstandes bestimmt.

D. Nachweis und Bestimmung von Fichtenharz und Colophonium in Fett.

Eigenschaften des Colophoniums.

Colophonium wird aus Terpentin oder Fichtenharz dargestellt, indem man dieselben so lange erhitzt, bis der Rückstand klar schmilzt. Dabei destilliren Wasser und Terpentinöl ab. Fichtenharz unterscheidet sich vom Colophonium nur durch einen geringen Gehalt an Wasser und Terpentinöl, so dass der Nachweis beider Producte in Fettgemengen derselbe ist.

Das Colophonium bildet, je nach der Dauer und Stärke des Erhitzens bei seiner Darstellung, gelbe oder braune, durchscheinende Stücke, es ist spröde, glasglänzend und zeigt einen muscheligen Bruch. Sein specifisches Gewicht schwankt von 1.045 bis 1.108 bei 15° C. und kann im Mittel zu 1.100 angenommen werden, es liegt somit weit höher als das der Fette. Dasselbe gilt vom Schmelzpunkte, der übrigens bei verschiedenen Colophoniumsorten sehr differirt. Die obere Grenze dürfte 135° C. sein.

Es wird bei 70° C. weich, in kochendem Wasser halbflüssig, schmilzt dabei aber nicht wie die Fette oder Fettsäuren zu einer klaren Flüssigkeit. Beim Erwärmen verbreitet es einen angenehmen harzigen Geruch, beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit stark russender Flamme und specifischem Geruch. Bei der trockenen Destillation gibt es Harzspiritus und Harzöl (S. 201), und bei der Destillation im Vacuum erhielten Bischoff und Nastvogel¹⁾ einen Kohlenwasserstoff und eine Säure von der Formel $C_{30}H_{32}O_2$.

Colophonium ist in Wasser unlöslich, in Alkohol dagegen leicht löslich, indem sich 1 Th. schon in 10 Th. 70proc. Alkohols löst. Die Flüssigkeit reagirt sauer.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1890. 1919.

Colophonium ist ferner löslich in Methylalkohol, Amylalkohol, Aether, Benzol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl, zum grössten Theile löslich in Petroleumäther. Die Lösungen machen auf Papier keinen Fettfleck.

Säurezahl: Inländisches Colophonium 146·0 (v. Schmidt und Erban),¹⁾ 159·3 (Ulzer), lichtes 163·2, dunkles 151·1, amerikanisches 154·1 — 164·6 (Lewkowitsch), englisches 169·1 (Kremel).

Verseifungszahl: Inländisches 167·1 (v. Schmidt und Erban), 175·5 (Ulzer), amerikanisches 174·7 — 194·3 (Lewkowitsch).

Aetherzahl: Inländisches 21·1 (v. Schmidt und Erban), 16·2 (Ulzer), amerikanisches 15·7 — 30 (Lewkowitsch).

Jodzahl: Inländisches 109·6 — 116·8 (v. Schmidt und Erban), amerikanisches 55 — 114 (Lewkowitsch).

Aus der hohen Säurezahl und der niedrigen Aetherzahl geht hervor, dass das Colophonium nicht, wie Maly meint, zum grössten Theil aus einem Säureanhydrid, sondern aus einer oder mehreren Säuren und wenig Anhydrid besteht. Zu derselben Ansicht gelangt Perrenoud²⁾ auf anderem Wege. Nach den Ergebnissen seiner Untersuchung kann das Colophonium nicht als Anhydrid der Abiëtinsäure angesehen werden, sondern es präexistiren Harz und Säurekrystalle in ihm. Die letzteren bestehen beim amerikanischen Colophonium, beim Stammharze von *Pinus strobus*, *Pinus picea* und im Wurzelharze von *Pinus sylvestris* aus Abiëtinsäure, beim Galipot und dem Stammharze von *Pinus sylvestris* aus den isomeren Pimarsäuren.

Ausserdem ist im Colophonium noch die Sylvinsäure enthalten. Jean hat in einer Probe ferner 15·2 Proc. unverseifbarer Bestandtheile nachgewiesen. Bischoff und Nastvogel³⁾ erhielten durch Destillation des Colophoniums hauptsächlich einen Kohlenwasserstoff, das Colophen, wahrscheinlich ein Diterpen $C_{20}H_{32}$ und Isosylvinsäureanhydrid, welches vielleicht erst bei der Destillation aus der Sylvinsäure $C_{20}H_{30}O_2$ entstanden ist.

Die Abiëtinsäure ($C_{19}H_{28}O_2$) wird krystallisirt erhalten, wenn man einen Theil grob gepulvertes Colophonium mit zwei Theilen 70grädigem Alkohol schüttelt und auf 50° — 60° C. erwärmt. In ganz reinem Zustande ist sie äusserst schwierig zu erhalten, woraus sich nach Mach⁴⁾ die vielfach in der Literatur enthaltenen,

¹⁾ Sitzungsber. d. Wiener Ak., Nov. 1886.

²⁾ Chemiker-Zeitung 9. 1590.

³⁾ Berichte der deutsch-chem. Gesellsch. 1890. 1919.

⁴⁾ Monatshefte für Chemie 1893. 187.

widersprechenden Angaben über die Formel dieser Säure erklären. Mach erhielt erst nach oftmaligem Umkrystallisiren aus Aceton und Methylalkohol ein weisses, krystallinisches Product, das auch nach weiterem Umkrystallisiren keinen andern Schmelzpunkt und keine andere Zusammensetzung mehr zeigte. Der Schmelzpunkt der reinen Säure wurde zu 153° — 154° C. gefunden. Ueber ihre Constitution fehlen noch alle Anhaltspunkte. Sie besitzt ein spezifisches Drehungsvermögen (α) $D = -69 \cdot 96^{\circ}$.

Eine geringe Menge Abiëtinsäure, in trockenem Chloroform gelöst, gibt nach Zusatz von etwas Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure eine purpurrothe Färbung, welche rasch hinter einander in violett, blau, tiefschwarz und schliesslich schmutzigrün übergeht.

Wird etwas Abiëtinsäure mit Salpetersäure zur Trockene verdampft, und der Rückstand mit Ammoniak befeuchtet, so tritt Rothfärbung auf.

Kalte, concentrirte Schwefelsäure löst Abiëtinsäure gleichfalls mit rother Farbe auf, und beim Durchschütteln mit Chloroform färbt sich letzteres rosa, während die Schwefelsäure nach einiger Zeit schwach grünliche Fluorescenz zeigt.

Die Pimarsäure wurde früher für eine einheitliche Säure gehalten, welche überdies mit der Abiëtinsäure identisch sein sollte. Nach den Untersuchungen von Vesterberg¹⁾ und Mach ist dies jedoch nicht der Fall. Durch Umkrystallisiren der rohen Pimarsäure werden vielmehr drei isomere Säuren ($C_{20}H_{30}O_2$), eine rechtsdrehende, eine linksdrehende und eine noch wenig untersuchte dritte Säure, welche möglicherweise ein Gemisch der beiden ersten darstellt, erhalten.

Die Dextropimarsäure besitzt einen Schmelzpunkt von 210° bis 211° C., ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem und leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Aether. Sie ist rechtsdrehend (α) $D = +72 \cdot 5^{\circ}$. In heissem Ammoniak ist sie schwer löslich, in heisser Kali- und Natronlauge leicht; aus Alkohol und Eisessig krystallisirt sie in grossen regulären Blättern. Die Säure selbst und ihre Salze sind sehr beständig.

Die Lävopimarsäure bleibt beim Umkrystallisiren der rohen Pimarsäure in den Mutterlaugen zurück. Sie ist in den meisten Lösungsmitteln (Wasser ausgenommen) leicht löslich und dreht die Polarisationssebene nach links (α) $D = -272^{\circ}$. Der Schmelzpunkt der Lävopimarsäure liegt bei 140° — 150° C.

¹⁾ Berichte der deutsch-chem. Ges. in Berlin XVIII. 3331 und XX. 3248.

Mit den Pimarsäuren ist die Sylvinsäure zwar isomer, jedoch nicht identisch, wie nach Liebermann aus den Differenzen in den Schmelzpunkten, der Löslichkeit, dem Drehungsvermögen (nach Haller¹⁾ ist $(\alpha)D = -53^{\circ}$) und der Art der Krystallisation hervorgeht.

Versetzt man eine alkoholische Colophoniumlösung mit Wasser, so wird ein Harzsäuregemisch gefällt, durch welche die Flüssigkeit milchig getrübt wird. Auf Zusatz einer verdünnten Säure und Erwärmen klärt sie sich jedoch bald, die Harztheile sammeln sich zu Tropfen oder Klümpchen, die sich an die Gefässwände anlegen, so dass man die Flüssigkeit sodann klar abgessen kann. Das ausgeschiedene Harz ist zuerst meist klebrig, es erhält aber seine frühere Consistenz wieder, wenn man es mehrmals mit Wasser auskocht oder zum beginnenden Schmelzen erhitzt.

Erwärmt man Colophonium mit verdünnten Alkalien, so bilden sich harzsaure Alkalien (Resinate), die mit den Seifen eine so grosse Aehnlichkeit besitzen, dass sie „Harzseifen“ genannt werden. Die gelbbraunen Lösungen schäumen beim Schütteln, mit concentrirten Laugen oder mit Kochsalz versetzt scheiden sie die Harzseife in Klumpen ab, jedoch gelingt die Ausscheidung weder so leicht, noch so vollständig, wie bei den Lösungen der Fettseifen. Verdünnte Säuren scheiden daraus wieder die freie Harzsäure aus.

Harzsaures Natron ist in Alkohol und in alkoholhaltigem Aether löslich, in reinem Aether löst es sich hingegen sehr schwer auf, Nach Barfoed's Versuchen lösten 29 ccm Aether nach 24 Stunden 0·0239 g harzsaures Natron, 19 ccm Aether nach 8 Tagen 0·041 g.

Die Lösungen der Harzseifen werden durch Erdalkali- und Metallsalze gefällt; aus der Löslichkeit einiger dieser Niederschläge in Alkohol und Aether gründen sich mehrere Trennungsmethoden der Fette und Harze. So sind die Fällungen mit Zink-, Kupfer- und Silbersalzen in Aether löslich, die mit Kalksalzen unlöslich.

Da das Harz in Form von Harzsäuren (Abiëtinsäure etc.) gewogen wird, so ist zur Ermittlung der procentischen Zusammensetzung von Harzseifen, aus welcher es abgeschieden wurde, noch die Umrechnung auf Abiëtinsäureanhydrid vorzunehmen. Aus den Formeln der beiden Verbindungen ergibt sich, dass 100 Theile der Säure 97·32 Theilen Anhydrid entsprechen.

Für die quantitative Harzuntersuchung ist noch eine Arbeit Jean's²⁾ von Interesse, durch welche der Nachweis geführt werden

¹⁾ Berichte der deutsch-chem. Ges. in Berlin XVIII. 2165.

²⁾ Chem. News 26. 207.

soll, dass Colophonium ausser seinem Hauptbestandtheile, der Abiëtinsäure, noch zwei andere harzartige Körper enthält.

Kocht man nämlich Colophonium mit der doppelten Menge Natronlauge von $15^{\circ} B^{\acute{e}}$, so erhält man nach dem Erkalten eine Seife von gelatinöser Consistenz und eine Lösung, welche man abgiesst. Die Seife wird mit Lauge von $15^{\circ} B^{\acute{e}}$, gewaschen, sie enthält die eine Harzsäure *A*, wohl Abiëtinsäure, die Lösung enthält die beiden anderen Substanzen. Von diesen scheidet sich die eine *B* beim Ansäuern aus, die andere *C* bleibt gelöst.

Die drei Harzsäuren unterscheiden sich durch ihre Löslichkeit von einander, indem *C* in Wasser löslich, *A* und *B* darin unlöslich sind, ferner *A* und *C* in Terpentinöl löslich, *B* darin unlöslich ist. In Alkohol lösen sich alle drei auf.

Die das Harz *A* enthaltende Natronseife ist wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Terpentinöl. Ihre Lösung wird durch Bleizucker, Bittersalz und Chlorbaryum gefällt, das Baryumresinat ist in Aether löslich.

Die Natronseife des Harzes *B* ist in Terpentinöl unlöslich und wird durch Chlorbaryum nur unvollständig gefällt.

Die Substanz *C* wird aus der sauren Lösung gewonnen, aus welcher *B* abgeschieden wurde. Man neutralisirt mit Natronlauge, dampft ein und erhält einen Rückstand, der an Alkohol eine schellackähnliche Substanz von schwach saurer Reaction abgibt. Die wässrige Lösung wird von Silbernitrat und Kupfersulfat gefällt.

1. Qualitativer Nachweis von Harz in Gemengen mit Fetten und Fettsäuren.

a) Die Mischung besteht aus Harz und Neutralfett.

Die Gegenwart von Harz in festen Fetten oder Oelen verräth sich dem Kenner schon durch den Geruch und Geschmack, auch findet eine Erhöhung des specifischen Gewichtes statt.

Zum Nachweise von Harz in Neutralfett kann man seine Löslichkeit in Weingeist und in kohlen-saurem Natron benützen.

Erwärmt man die Probe wiederholt mit 70 procentigem Alkohol, so geht nur das Harz in Lösung. Man verdünnt mit Wasser, vereinigt den Niederschlag durch Erwärmen, wenn nöthig unter Zusatz von etwas Salzsäure, und kann ihn dann leicht an seinem Ansehen, Consistenz und Geruch etc. als Harz erkennen.

Nach Barfoed erwärmt man mit einer wässrig-alkoholischen Sodalösung, bereitet durch Lösen von 1 Theil Krystallsoda (0.37 Theilen calcinirter Soda) in 3 Theilen Wasser und Hinzufügen von 7 Theilen 30procentigen Alkohols (2 Vol. Alkohol von 93 Procent und 5 Vol. Wasser). Auch hier geht nur das Harz

in die Lösung, aus der es durch Ansäuern und Erwärmen abgeschieden wird.

Nach Rödiger¹⁾ werden 100 g der Probe mit 7 bis 8 g kohlen-saurem Kali und 80 bis 100 g Wasser $\frac{1}{4}$ Stunde im Glaskolben scharf gekocht, auf 50° C. erkalten lassen und mit Petroläther ganz kurze Zeit tüchtig geschüttelt. Die wässrige, die Harzseife enthaltende Schicht wird abgezogen, mit etwas heissem Wasser verdünnt, mit überschüssigem, festem Kochsalz versetzt, mit Salzsäure angesäuert und gekocht. Die etwas fett- und petrolätherhaltige Harzsäure schwimmt oben auf. Man zieht sie mit dem Scheidetrichter ab und trocknet sie bei 100° C. bis zum Verschwinden des Petroläthergeruchs.

Allen verseift mit alkoholischer Lauge, verdünnt mit Wasser, kocht den Alkohol ab, salzt mit Natronlauge aus und filtrirt. Bei Gegenwart von Harz ist das Filtrat dunkelbraun. Seifen werden in Wasser gelöst und direct mit Natronlauge ausgesalzen.

Diese Methoden sind nur qualitative, indem einerseits die in reinem Wasser und verdünntem Alkohol unlöslichen Fette durch die Gegenwart der Harzseifen etwas löslich werden, andererseits auch eine fetthaltige Petrolätherlösung etwas Harzseife aufnimmt.

In sehr vielen Fällen wird man zur qualitativen, immer aber zur quantitativen Bestimmung von Harz in Neutralfett vorziehen, die Probe mit alkoholischer Kalilauge (nach S. 66) zu verseifen, die Fettsäuren zusammen mit dem Harz abzuschneiden und dann nach einer der folgenden Methoden zu trennen.

b) Die Mischung besteht aus Harz und freien Fettsäuren.

Zur qualitativen Nachweise von Harz neben Fettsäuren sind sehr viele Methoden vorgeschlagen worden, von denen hier einige angeführt werden sollen. Es ist dabei zu bemerken, dass die Trennung von Harz und den festen Fettsäuren (Palmitinsäure und Stearinsäure) weit leichter gelingt als von Oelsäure, indem die letztere in ihren eigenen und den Löslichkeitsverhältnissen ihrer Salze die Mitte zwischen Colophonium und den festen Fettsäuren hält. In der Praxis sind fast immer ölsäurehaltige Gemische von Harz zu trennen, so dass die Methoden, welche sich nur zur Trennung des Colophoniums von Palmitin- und Stearinsäure eignen, von geringerem Werte sind.

1. Nach Morawski²⁾ ist Storch's Reaction (S. 203) in vielen Fällen auch zum Nachweis von Harz geeignet. Die Fettsäuren

¹⁾ Chemiker-Zeitung 5. 498.

²⁾ Mittheil. des k. k. Technolog. Gewerbe-Museums in Wien.

werden in einer geringen Menge Essigsäureanhydrid aufgelöst, abgekühlt und dann mit Schwefelsäure von 1·53 spec. Gewicht vorsichtig versetzt. Es entstehen intensive roth- bis blauviolette Färbungen, welche aber bald verschwinden, indem die Flüssigkeit braungelb wird und deutliche Fluorescenz annimmt. Bei den aus einigen Fetten oder Seifen hergestellten Fettsäuren wird die Färbung bei geringem Harzgehalt durch andere Färbungen verdeckt. Die Reaction ist auch zum directen Nachweise eines Harzgehaltes im Bienenwachs und in den meisten Neutralfetten verwendbar, von welch' letzteren vor allem andern die Thrane auszuschliessen sind, welche eine ähnliche Reaction geben.

Die Lösung des Gemenges von Fettsäuren und Harzsäuren oder von einem mit Harz versetzten Neutralfette oder Wachse darf nicht warm mit der Schwefelsäure versetzt werden, da sonst so rasch eine Verfärbung eintritt, und die Reaction so rasch verschwindet, dass sie leicht übersehen werden kann. Auch sei darauf hingewiesen, dass die Reaction nach Ulzer¹⁾ nicht allen Harzen zukommt, sondern in erster Linie nur für den Nachweis von Fichtenharz und Colophonium benützlich ist.

2. Sutherland²⁾ hat vorgeschlagen, das Gemenge von Harz und Fettsäuren zuerst zusammen zu wägen und dann mit Salpetersäure zu kochen. Das Harz werde zu löslichen Säuren oxydirt, und die Fettsäuren können zurückgewogen werden. Die Methode ist jedoch nicht brauchbar, weil auch die Fettsäuren von Salpetersäure angegriffen werden.

3. Vohl³⁾ schlägt vor, die zur Ausscheidung der Fettsäuren angesäuerte Seifenlösung mit Canadol (leicht siedende Antheile des Petroleums) auszuschütteln und zu der abgehobenen Schicht noch so lange Canadol hinzuzufügen, bis sich die Flüssigkeit bei weiterem Zusatze nicht mehr trübt. Das Harz scheidet sich als klebrige Masse ab. Auch diese Methode leidet an vielen Uebelständen, vor Allem an dem, dass Harz in Petroleumkohlenwasserstoffen nur schwer völlig löslich ist.

4. Zum Nachweise von Harz in Seifen kann ferner das Verfahren von Gottlieb verwendet werden. Um dasselbe auch für Fettsäuregemenge anwenden zu können, löst Barfoed die Probe in einer möglichst geringen Menge verdünnter Natronlauge, deren Ueberschuss überdies auch unter Zuhilfenahme von Phenolphthalein neutralisirt werden kann.

¹⁾ Mittheil. des k. k. Technolog. Gewerbe-Museums in Wien. 1896.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 6. 259.

³⁾ Dingler's Journal 204. 53.

Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und so lange mit mässig concentrirter Bittersalzlösung versetzt, bis die Ausscheidung der fettsauren Magnesia beendet ist. Dann lässt man noch 2 bis 3 Minuten sieden, filtrirt die noch heisse Lösung und säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an, wobei sich bei Gegenwart von Harz eine reichliche Trübung bildet. Um sich zu vergewissern, dass dieselbe wirklich von Harz und nicht etwa von niedrigen Gliedern der Fettsäurereihe herrührt, welche sich in feinen Tröpfchen ausscheiden, kocht man die Flüssigkeit etwa eine halbe Stunde, wobei sich die genannten Fettsäuren zum grössten Theil verflüchtigen, und die Schwefelsäure dem Harze die Magnesia vollständig entzieht. Hat sich das Harz dann noch nicht zu grösseren Massen vereinigt, die leicht gesammelt werden können, so lässt man erkalten und schüttelt mit Aether aus.

Man erhält nach Barfoed beim Arbeiten nach dieser Vorschrift stets nur einen geringen Theil des Harzes, was seinen Grund in der weichen klebrigen Beschaffenheit des Magnesia-niederschlags hat, so dass ihm die harzsaure Magnesia nur schwer entzogen werden kann.

5. Barfoed empfiehlt ferner, das Gemenge von Harz und Fettsäuren in der Wärme in 80procentigem Alkohol zu lösen und mit alkoholischer Chloreciumlösung (1 Theil Chlorecium in 15 Theilen 80procentigen Alkohols) unter Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zu fällen. Nach dem vollständigen Erkalten filtrirt man und wäscht den Rückstand, der den palmitinsäuren, stearinsäuren und einen Theil des ölsauren Kalkes enthält, während der andere Theil des ölsauren und der gesammte harzsaure Kalk in Lösung gegangen sind.

Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an und erwärmt. Dabei scheidet sich das Harz als weiche, klebrige, aber doch deutlich harzartige Masse ab, während der grössere Theil der als Kalksalz in Lösung gegangenen Oelsäure in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, wodurch diese ein milchiges Ansehen erhält, welches sie sonst (wenn nur Harz vorhanden ist) nicht hat.

6. Jean¹⁾ basirt eine Trennungsmethode von Harz und Fettsäuren auf seine oben besprochene Arbeit über Colophonium. Obwohl die beabsichtigte quantitative Bestimmung auch in der Weise, wie sie Rémont²⁾ durchführt, nicht gut gelingt, so sei das Verfahren dennoch hier angeführt, da sich Harz damit qualitativ nachweisen lässt.

¹⁾ Chem. News 26. 207. — Chem. Central-Bl. 1872. 821.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 20. 469.

Man löst das Harzfettsäuregemenge in verdünnter Natronlauge und setzt dann so lange concentrirte Natronlauge hinzu, bis sich die Ausscheidung nicht mehr vermehrt. Dieselbe besteht aus Fettseife und Harzseife (Resinat von *A*), während ein anderer Theil des Harzes (*B* und *C*) in Lösung bleibt. Man filtrirt, fällt das Harz *B* mit Säure aus und untersucht den Niederschlag auf seine Eigenschaften.

Die den grössten Theil des Harzes und die gesammten Fettsäuren enthaltende Seife wird in Wasser gelöst und mit Chlorbaryum gefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet, gepulvert und mit 85procentigem Alkohol vollständig extrahirt. Man filtrirt, destillirt den Alkohol bis auf ca. 50 ccm ab, versetzt mit Salzsäure und erwärmt zur Abscheidung des Harzes. Die Trennung ist nicht scharf, weil auch ölsaure Baryt mit in Lösung geht, und weil sich schon gleich zu Anfang das ölsaure Natron nicht vollständig ausscheidet.

In dem besonderen Fall, dass das Gemenge von Harz und Fettsäuren nur Palmitin- und Stearinsäure, aber keine Oelsäure enthält, ist der Nachweis von Colophonium neben Fettsäuren weit einfacher. Man kann dann nach Barfoed ausser den bisher angeführten Verfahren noch zwei weitere anwenden, von denen das erste auch von Moffit empfohlen wird.

7. Man löst in einem grossen Ueberschuss von 70procentigem Alkohol in der Wärme, lässt erkalten und filtrirt die ausgeschiedenen Fettsäuren nach 24 Stunden ab; aus dem Filtrate gewinnt man das Harz.

8. Man löst das Gemenge in einer Flasche unter Erwärmen in einer Mischung von 1 Vol. ca. 12procentiger Sodalaug, 5 Vol. Wasser und 2 Vol. 93procentigen Alkohols und kühlt unter fleissigem Umschütteln ab, bis sich das palmitinsäure und stearinsäure Natron als Niederschlag abscheiden, lässt das Gefäss verschlossen 24 bis 48 Stunden stehen und filtrirt. Das Filtrat enthält das harzsaure Natron.

Zum qualitativen Nachweise von Colophonium in Fettsäuren sind ferner selbstverständlich auch die zum Theil etwas umständlicheren Methoden der quantitativen Trennung vorzüglich geeignet.

2. Quantitative Untersuchung eines Harz-Fettsäuregemenges.

1. Nach Barfoed¹⁾: Man löst die Probe bei 100° C. in verdünnter Natronlauge (1 Th. Natronlauge von 1·1 spec. Gewicht,

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 14. 29.

6 Th. Wasser), ohne einen grösseren Ueberschuss als nöthig anzuwenden, verdunstet auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Trockene, pulverisirt fein und trocknet im Wägefäschchen bei 100° C. bis zur Gewichtsconstanz, wozu oft einige Tage nothwendig sind. Die Wägungen werden in verschlossenen Fläschchen vorgenommen. Man bestimmt nun in einem Theile des Pulvers den Gehalt (*a*) von Fettsäuren und Harz zusammen, in einem anderen Theile nur das Harz (*b*).

a) Man löst unter Erwärmen in Wasser auf, versetzt mit Salzsäure, lässt 24 Stunden stehen, filtrirt durch ein gewogenes oder tarirtes Filter ab und wäscht zuerst mit kaltem, dann mit warmem Wasser bis zur vollständigen Entfernung der Salzsäure aus. Dann wird 5 bis 6 Stunden bei 100° C. getrocknet und gewogen.

b) Einige Gramm des Pulvers werden in einer mit gut eingeschliffenem Stöpsel versehenen cubicirten Glasflasche mit 5 bis 10 ccm wasserfreien Alkohols für jedes Gramm Substanz übergossen und der Stand der Flüssigkeit mit einer Marke bezeichnet. Man verbindet die Flasche gut und erwärmt sie im Wasserbade einige Zeit auf 80° C. Dabei wird die Harzseife und ein Theil der Fettseifen gelöst. Man lässt abkühlen, wobei sich die Flüssigkeit von ausgeschiedener Fettseife trübt, ergänzt, wenn nöthig, mit Alkohol bis zur Marke und setzt das fünffache Volumen alkohol- und wasserfreien Aether hinzu, wodurch sich der in Lösung gegangene Antheil der Fettseifen als voluminöser Niederschlag ausscheidet. Man schüttelt in den nächsten Stunden von Zeit zu Zeit durch und lässt dann 24 bis 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Flüssigkeit klärt sich so gut, dass man einen aliquoten Theil derselben in einen cubicirten Cylinder abgiessen kann. Man entleert den Cylinder in ein Becherglas, spült mit Aether nach, verdunstet zur Trockene, löst den Rückstand in Wasser, bringt das darin befindliche Harz genau wie bei a) in wägbare Form und rechnet das gefundene Gewicht auf die ganze Substanz und zuletzt in Procente um.

Der Fettsäuregehalt wird aus der Differenz zwischen *a* und *b* gefunden.

Die ungelöste Fettseife kann auf einem mit der Alkohol-Aethermischung benetzten Filter gesammelt, getrocknet und näher untersucht werden.

Dies Verfahren gibt insbesondere bei Anwesenheit grösserer Oelsäuremengen nur dann gute Resultate, wenn man wasserfreien Alkohol sowie wasser- und alkoholfreien Aether anwendet. Nur dann wird das Harz hart und spröde, also ölsäurefrei. Versuche,

welche Barfoed über die Löslichkeit des harzsauren und ölsauren Natrons gemacht hat, haben ergeben, dass sich harzsaures Natron in ganz reinem Aether nicht löst, dagegen löst sich 1 Theil harzsaures Natron in 7·9 Gewichtstheilen, 1 Theil ölsaures Natron erst in 935 Gewichtstheilen der nach der obigen Vorschrift bereiteten Aether-Alkoholmischung.

2. Nach Gladding¹⁾. Ca. 0·5 g der harzhaltigen Fettsäuren werden in einem auf 100 ccm graduirten Cylinder mit 20 ccm 95procentigen Alkohols geschüttelt, bis alles gelöst ist. Dann versetzt man mit 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung und soviel concentrirter Alkalilauge, dass die Flüssigkeit eben alkalisch reagirt, und erwärmt den lose verschlossenen Cylinder im Wasserbade. Man lässt abkühlen, bringt mit Aether auf 100 ccm, schüttelt durch, fügt 1 g gepulvertes und getrocknetes Silbernitrat hinzu und schüttelt so lange, bis der Niederschlag sich wie Chlorsilber ballt, wozu 15 bis 20 Minuten nothwendig sind. Ist der aus fettsaurem Silberoxyd bestehende Niederschlag gut abgesetzt, so zieht man mittelst eines kleinen Hebers 50 bis 70 ccm der Flüssigkeit in einen zweiten 100 ccm-Cylinder ab, wobei man die Flüssigkeit durch ein kleines Filter laufen lässt, wenn sie nicht ganz klar ist. Man schüttelt die abgeheberte Flüssigkeit nochmals mit einer ganz kleinen Menge Silbernitrat durch, um sich zu überzeugen, dass sie ganz ausgefällt ist. Entsteht ein Niederschlag, so beginnt man am besten die ganze Probe von Neuem. Ist dies nicht der Fall, so schüttelt man mit 20 ccm verdünnter Salzsäure (1 Theil Salzsäure, 2 Theile Wasser) gut durch, lässt das Chlorsilber absetzen, liest nun die Höhe der Aetherschicht wieder genau ab, hebert einen aliquoten Theil derselben in eine Platinschale ab, verdunstet, trocknet bei 100° C., wägt den Rückstand, der nur wenig Oelsäure enthält, und rechnet endlich unter Berücksichtigung der zweimaligen Theilung der Aetherlösung auf die ganze Substanz um. Nach Gladding kann man für die geringe Menge in Lösung gegangener Oelsäure eine Correctur anbringen, welche für je 10 ccm der Lösung 0·002359 g Oelsäure beträgt.

Alder Wright und Thompson²⁾ finden diese Correctur für Gemische von Oelsäure und Stearinsäure richtig, jedoch zu gross für jede einzelne dieser Säuren. Andere Fettsäuren erfordern auch andere Correcturen, z. B.:

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 21. 585.

2) Chem. News 53. 165.

Fettsäuren	Milligramme Fettsäuren in 10 cem des Lösungsmittels		
	Maximum	Minimum	Mittel
Reine Oelsäure	1·5	0·9	1·20
„ Stearinsäure	1·6	0·8	1·16
Gemische von Oelsäure und Stearinsäure . .	2·2	1·8	1·91
Fettsäure aus Cottonöl	3·4	2·0	2·69
„ „ Ricinusöl	6·2	4·9	5·39
„ „ Cocosnussöl	2·3	1·3	1·80

Die Methode gibt nach Wright und Thompson somit nur dann scharfe Resultate, wenn die Natur der Fettsäuren bekannt ist.

Nach Lewkowitsch¹⁾ sind die nach der Gladding'schen Methode erhaltenen Resultate der Harzbestimmung um mehrere Procente zu hoch, weshalb Lewkowitsch diese Methode verwirft. Nach Ansicht des Verfassers, welcher bei vielen Harzbestimmungen desgleichen um mehrere Procente zu hohe Resultate erhielt, wird die Methode, welche dem Barfoed'schen Verfahren entschieden vorzuziehen ist, der Twitchell'schen Methode jedoch an Genauigkeit bedeutend nachsteht, dennoch in Anbetracht des Umstandes, dass sie äusserst rasch durchgeführt werden kann, in Fällen, wo es sich nur um näherungsweise Resultate handelt, gute Dienste leisten.

3. Nach v. Hübl und Stadler. Dieses Verfahren ist eine Modification des Gladding'schen, bei welchem die Fehlerquellen, welche in den wiederholten Ablesungen an den cubicirten Gefässen und in dem Verdunsten des Aethers liegen, vermieden werden.

0·5 bis 1 g des Harzfettsäuregemenges werden mit ca. 20 cem Alkohol in einer verschlossenen Flasche bis zur vollständigen Lösung auf dem Wasserbade erwärmt und unter Zusatz von Phenolphthaleïn mit Lauge neutralisirt. Dann bringt man die Flüssigkeit in ein Becherglas, spült mit Wasser nach, verdünnt auf etwa 200 cem und setzt dann soviel Silbernitratlösung hinzu, dass Alles ausgefällt ist. Der Niederschlag wird vor Sonnenlicht geschützt, abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, bei 100° C. getrocknet und sodann im Soxhlet'schen Apparat mit Aether extrahirt. Hat man richtig gearbeitet, so läuft der Aether gelb oder hellbraun, aber nicht dunkelbraun gefärbt ab. Der ätherische

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1893. 503.

Auszug wird, wenn nöthig, filtrirt und mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, von welcher man ihn sodann mittelst des Scheidetrichters trennt. Man filtrirt von etwas suspendirtem Chlorsilber ab, wäscht den Scheidetrichter und das Filter mit Aether nach, bringt vorsichtig zur Trockene und wägt das bei 100° C, getrocknete Harz.

Lewkowitsch¹⁾ erhielt nach dieser Modification des Gladding'schen Verfahrens in der Mehrzahl der Fälle zu niedrige Resultate und constatirte, dass partielle Reduction der Silbersalze eintritt.

4. Nach Grittner und Szilasi.²⁾ Die Lösung der harzhaltigen Fettsäuren oder Seifen in 80procentigem Alkohol wird mit Ammoniak neutralisirt und mit einer 10procentigen alkoholischen Lösung von salpetersaurem Kalk versetzt, wodurch Palmitinsäure, Stearinsäure und ein Theil der Oelsäure gefällt werden. Das Filtrat wird mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt und mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt, wobei sich der Rest der Oelsäure und das Harz als Silbersalze ausscheiden, welche dann im Kolben mit Aether extrahirt werden. Die filtrirte Aetherlösung behandelt man nach der Vorschrift von Gladding. Die Correctur für die in Lösung gegangene Oelsäure ist geringer als von Gladding, nämlich zu 0·0016 g für 10 ccm Aether, angegeben.

Auch nach diesem Verfahren hat Lewkowitsch³⁾ keine zufriedenstellenden Resultate erhalten.

5. Nach Twitchell.⁴⁾ Diese Methode kann heute als die beste zur Trennung von Harzsäuren von Fettsäuren angesehen werden. Sie beruht auf der Eigenschaft der Fettsäuren, bei Einwirkung von Salzsäuregas auf ihre alkoholische Lösung in die Aethylester überzugehen, während Harzsäuren unter den gleichen Verhältnissen sich nicht ändern. Die Methode wird in folgender Weise ausgeführt:

2—3 g des Gemisches der Fettsäuren und Harzsäuren werden in dem 10fachen Volumen absoluten Alkohols gelöst, und ein mässiger Strom trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Während dieses Processes wird gut gekühlt, und die Temperatur unter 20° C. gehalten.⁵⁾ Zweckmässig wird ein Stück Eis in das Kühlwasser

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1893. 503.

²⁾ Chem.-Ztg. 10. 325.

³⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1893. 503.

⁴⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1891. 804.

⁵⁾ Evans und Beach, Fres. Ztschr. 34. 1895. 763.

gegeben. Anfangs wird das Salzsäuregas rasch absorbiert, und nach Verlauf von ca. $\frac{3}{4}$ Stunden scheiden sich die gebildeten Ester an der Oberfläche ab, und die weitere Absorption des Salzsäuregases hört auf. Der Kolben wird nun aus dem Kühlwasser genommen, eine halbe Stunde stehen gelassen, der Inhalt mit dem 5fachen Volumen Wasser verdünnt und gekocht, bis die saure Lösung klar geworden ist. Zur Bestimmung der Menge der Harzsäuren kann nun entweder der gewichtsanalytische oder der maßanalytische Weg gewählt werden.

a) Gewichtsanalytisch. Der Inhalt des Kolbens wird nach Zusatz von etwas Petroläther in einen Scheidetrichter gebracht, mit Petroläther nachgespült, die saure Lösung abgezogen, und die Petrolätherschichte, deren Volumen etwa 50 ccm betragen soll, mit Wasser gewaschen, und mit einer Lösung von 5 g Aetzkali in 5 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser ausgeschüttelt; das Harz wird verseift und die Seife bleibt in der wässerigen Lösung, und es tritt vollständige Trennung der beiden Schichten ein. Die Lösung der Harzseifen wird alsdann abgelassen, und zur Vermeidung von Verlusten¹⁾ die Petrolätherschichte zuerst wiederholt mit einem Ueberschuss verdünnter Aetzkallilösung und zuletzt mit Wasser gewaschen.

Die Lösung der Harzseifen wird mit verdünnter Salzsäure zerlegt, die Harzsäuren in Aether gelöst, und nach dem Abdestilliren des Aethers bei 100° C. getrocknet und gewogen.

b) Maßanalytisch.²⁾ Der Inhalt des Kolbens wird in einen Scheidetrichter gebracht, mit etwa 75 ccm Aether versetzt und durchgeschüttelt. Die saure wässrige Lösung wird dann abgelassen, die Aetherschichte mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction auf Lakmuspapier gewaschen, und nach Zusatz von 50 ccm Alkohol mit gestellter $\frac{1}{2} n$ -Aetzkallilösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator abtitrirt (Wilson benützt alkoholische Kalilösung). Hierbei bleiben die Fettsäureester intact, und die Harzsäuren werden unter Annahme des auch von Twitcheil acceptirten Aequivalentes von 346 berechnet. Wilson verfährt in der Weise, dass er den Kolbeninhalt direct in Alkohol löst, in der Lösung erst unter Benützung von Methylorange neutralisirt, und alsdann die Harzsäuren mit Phenolphthalein als Indicator abtitrirt.

¹⁾ Evans und Beach, Fres. Ztschr. f. anal. Ch. 34. 1895. 763 und Lewkowitzsch, Journ. Soc. Chem. Ind. 1893. 504.

²⁾ Wilson, Chem. News 64. 204 und Journ. Soc. Chem. Ind. 1891. 952.

Nach Lewkowitsch¹⁾ sind auch die nach dem Twitchellschen Verfahren erhaltenen Resultate der Harzbestimmung nicht als absolut genau zu betrachten, und ist hier in erster Linie die Gefahr der Zersetzung eines Theiles der Harzsäuren durch die Einwirkung der Salzsäure hervorzuheben, zu welchem Umstande sich speciell bei der maßanalytischen Bestimmungsmethode noch die Fehlerquelle gesellt, welche in der Annahme des Aequivalentes der Harzsäuren zu 346 liegt, während dasselbe in Wirklichkeit bei der Verschiedenheit der Harze Schwankungen unterliegt. Ausserdem haben Versuche Lewkowitsch's und auch Benedikt's gezeigt, dass bei Ausführung des Verfahrens mit reinen Fettsäuren immer auch kleine Werte für Harz erhalten werden.

Das gewichtsanalytische Verfahren gibt nach Lewkowitsch und nach Benedikt gewöhnlich zu niedrige Resultate und die nach der maßanalytischen Methode ausgeführten Trennungen fallen nach Wilson²⁾ und Evans und Beach³⁾ meist ein wenig zu hoch aus. Nach letzteren werden bei Verwendung von Methylalkohol anstatt Aethylalkohol beim Esterificirungsprocesse die Resultate, grösserer Verluste halber, zu niedrig.

3. Quantitative Untersuchung eines Gemenges von Harz, Neutralfett und unverseifbaren Bestandtheilen.

Zur Ermittlung des Harzgehaltes in einem Gemenge von Harz, Neutralfett und unverseifbaren Antheil wird die Probe durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler verseift, der Alkohol abgedampft, mit Wasser verdünnt, und im Scheidetrichter der unverseifbare Antheil mit Petroläther ausgeschüttelt. Die Seifenlösung wird mit verdünnter Salzsäure zersetzt, und das abgeschiedene Gemisch von Fettsäuren und Harzsäuren nach Twitchell getrennt.

Bei Verwendung von Twitchells maßanalytischem Verfahren kann nach Lewkowitsch⁴⁾ auch in folgender Weise vorgegangen werden:

Das Gemisch wird mit alkoholischer Kalilauge verseift, und durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure das Gemenge von Harzsäuren, Fettsäuren und unverseifbarem Antheil abgeschieden.

2 g dieses Gemenges werden mit $\frac{1}{10}n$ -Kalilauge unter Benutzung von Phenolphthaleïn als Indicator abtitrirt, und weitere 2 g nach

1) Journ. Soc. Chem. Ind. 1893. 504.

2) Chem. News 64. 204.

3) Fres. Ztschr. f. anal. Ch. 34. 1895. 763.

4) Journ. Soc. Chem. Ind. 1891. 804.

Twitchells Vorschrift behandelt, und die Harzsäuren gleichfalls mit $\frac{1}{1}n$ -Kalilauge abtitrirt. Wurden nun im ersten Falle a ccm und im zweiten b ccm Lauge verbraucht, so berechnet sich die Menge der Harzsäuren h , der Fettsäuren f und des unverseifbaren Antheiles u nach den Gleichungen:

$$\begin{aligned} h &= 0.346 a \\ f &= 0.275 (a-b) \\ \text{und } u &= 100 - [0.346 a + 0.275 (a-b)], \end{aligned}$$

wobei 275 als mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren angenommen wurde.

IX.

Untersuchung von Materialien und Producten der Fettindustrie.

A. Kerzen.

1. Stearinkerzen.

In den Kerzenfabriken werden die festen Fette in drei Antheile zerlegt, nämlich in ein Stearin genanntes Gemenge der festen Fettsäuren, das Kerzenmaterial, in flüssige Fettsäuren, technische Oelsäure, Olein oder Elaïn, welche zum grössten Theile der Fabrication von Seifen und Wollschmälzöl zugeführt werden, und in Glycerin. Auf dem Continente werden vornehmlich Rinder- und Hammeltalg, Palmöl, Knochenfett und in neuerer Zeit auch Malabartalg zur Kerzenfabrication verwendet. Ein weiteres sehr geschätztes Rohmaterial bildet der Presstalg (s. Talg).

Zur Abscheidung der Fettsäuren aus den Fetten werden verschiedene Methoden benutzt.

1. Kalkverseifung. Das Fett wird in Autoclaven bei einem Druck von 10—12 Atmosphären mit ca. einem Drittheil seines Volumens Wasser und 3 Procent seines Gewichtes Aetzkalk erhitzt und dadurch in ein Gemenge von freien Fettsäuren, deren Kalkseifen und Glycerin zerlegt, welch' letzteres in die wässrige Lösung geht, die sodann auf Glycerin verarbeitet wird. Die mit Fettsäuren gemischte Kalkseife wird mit verdünnter Schwefelsäure in der Hitze und unter Umrühren zerlegt. Dann lässt man einige Stunden stehen, wobei sich die Fettsäuren an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammeln. Sie werden gewaschen, in flachen Formen von Weissblech erstarren gelassen und zuerst kalt, dann warm gepresst. Der Rückstand wird hierauf noch mit verdünnter Schwefelsäure und sodann mit Oxalsäurelösung in Wasser umgeschmolzen, „geläutert“ und bildet dann die technische Stearinsäure, welche in der Praxis den Namen Stearin führt.

In neuerer Zeit arbeiten viele Fabriken statt nach dem Kalkverseifungsverfahren mit Magnesia (2·6 Procent). Dieses Verfahren besitzt vor dem Kalkverseifungsverfahren viele Vortheile, es fällt die unangenehme Herstellung des Aetzkalkes weg, und man erhält beim Zersetzen der Seifen lösliches Magnesiumsulfat an Stelle des Gypses, welcher an den Bleiwänden des Zersetzungsbotthichs fest haftet, und nur schwer zu entfernen ist.

Aus dem von den Warmpressen ablaufenden Oel setzen sich weitere Mengen Stearin ab, die durch Filtration gesammelt, umgeschmolzen und neuerdings gepresst werden.

Die abgepressten flüssigen Fettsäuren führen den Namen Olein, und speciell beim Kalkverseifungsprocess saponificirtes Olein oder Saponificat-Olein.

2. Verseifung mit Schwefelsäure. Dieselbe wird in manchen Fabriken ausschliesslich, in anderen vornehmlich bei stark verunreinigten Fetten angewendet, aus welchen bei der Kalkverseifung keine schönen Fettsäuren zu erzielen sind. Man erhitzt die Fette mit concentrirter Schwefelsäure (4—12 Procente) durch 1—1½ Stunden auf 120° C., giesst sie in Wasser, kocht sie dreimal mit Wasser aus, bis das Wasser nicht mehr sauer reagirt und bezweckt dadurch gleichzeitig, dass unter Abspaltung von Schwefelsäure aus der Oleinschwefelsäure Oxystearinsäure, und aus der Glycerinschwefelsäure Glycerin gebildet wird. Die stark gebräunten Fettsäuren werden dann bei 110° C. getrocknet und durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf (von 180°—220° C.) gereinigt. Das Destillat wird durch Abpressen in destillirtes Stearin und Destillat-Olein getrennt.

Bei der Destillation der Fettsäuren im Dampfstrom geht erst hauptsächlich Palmitinsäure mit wenig Oelsäure über, während bei fortgeschrittener Destillation der Palmitinsäuregehalt sinkt und der Oelsäuregehalt und der Stearinsäuregehalt des Destillates steigt.

Nach Stas¹⁾ destillirt im Dampfstrom

Palmitinsäure bei 170°—180° C.

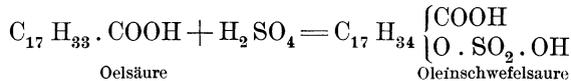
Oelsäure bei . . 200°—210° C.

und Stearinsäure bei 230°—240° C.

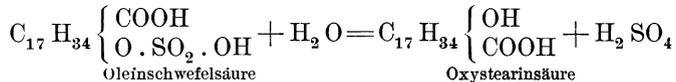
Berechnet man daher aus den Erstarrungspunkten der einzelnen Fractionen die Stearinausbeute, so findet man ein höheres Resultat, als es in Wirklichkeit erzielt wird, weil nämlich durch die Trennung von Palmitinsäure und Stearinsäure die Schmelzpunktserniedrigung, welche Gemische dieser beiden Säuren zeigen, entfällt.

¹⁾ Dingler, Polyt. Journ. 175. 77. (1865).

Das Schwefelsäureverfahren gibt eine grössere Ausbeute an festen Fettsäuren als die Kalkverseifung, indem dabei ein grosser Theil der Oelsäure in feste Isoölsäure (s. S. 21) übergeführt wird.¹⁾ Es entsteht nämlich zuerst ein Schwefelsäureester der Oxystearinsäure, die Oleinschwefelsäure, nach der Gleichung:



Diese Verbindung zerfällt beim Auskochen der Fettsäuren in Oxystearinsäure und Schwefelsäure:



Bei der darauf folgenden Destillation mit Wasserdampf geht die Oxystearinsäure endlich unter Wasserabspaltung in Isoölsäure über.

Die Mehrausbeute an festen Fettsäuren beträgt bei Palmöl durchschnittlich 18 Procent, bei Talg 14—15 Procent und bei Knochenfett 15 Procent.

Da bei der Schwefelsäureverseifung das Glycerinwasser erst nach Abstumpfen der Schwefelsäure mit Kalk aufgearbeitet werden kann, bedient man sich in der Praxis vielfach eines combinirten Magnesia-Schwefelsäureverseifungsverfahrens, wobei die Fette erst im Autoclaven mit 1 Procent Magnesia zum grössten Theile verseift werden. Hierbei wird ein fast aschenfreies Glycerin erhalten. Die Magnesiaseife wird mit Schwefelsäure zersetzt, und die erhaltenen Fettsäuren getrocknet und mit 2 Procent concentrirter Schwefelsäure völlig verseift. Hierbei wird auch die oben erwähnte Mehrausbeute erzielt, welche die doppelte Arbeit rentabel macht.

3. Verseifung mit Wasser unter Hochdruck. Die Fette können auch durch Erhitzen mit Wasser unter Hochdruck (15 bis 18 Atmosphären) verseift werden. Oder man lässt überhitzten Wasserdampf direct auf die Fette einwirken, welche sich in Destillirapparaten befinden, wobei sie verseift werden, und die Fettsäuren und das Glycerin gleichzeitig überdestilliren. Dieses Verfahren hat sich jedoch noch nicht sehr eingebürgert, da ein Theil des Fettes leicht der Verseifung entgeht.

Gewinnung von Kerzenmaterial aus Oelsäure: Da die Oelsäure ein minderwerthiges Nebenproduct der Kerzenfabrication ist, sind mannigfache Versuche angestellt worden, dieselbe in feste

¹⁾ Benedikt, Monatshefte für Chemie 9. 518.

Fettsäuren umzuwandeln, doch haben die bisherigen Bestrebungen noch keinen durchschlagenden Erfolg gehabt. Man hat die Umwandlung in Elaïdinsäure, Palmitinsäure und in Stearinsäure versucht.

Die Einwirkung von salpetriger Säure ist nur bei frischer Oelsäure einigermassen regelmässig, auch ist Elaïdinsäure ein schlechtes Kerzenmaterial.

Die Umwandlung in Palmitinsäure durch Schmelzen mit Aetzalkalien nach Varrentrapp ist wohl wiederholt im Grossen versucht worden, scheint sich aber nicht als ökonomisch erwiesen zu haben.

Ueber das Verfahren von P. de Wilde und A. Reychler¹⁾, welche die Oelsäure durch Erhitzen mit wenig Jod, Brom oder Chlor in Stearinsäure überführen, liegen noch keine Erfahrungen vor.

Zürrer²⁾ hat ein Patent auf die Behandlung der rohen Fettsäuren mit Chlorgas oder Chlor entwickelnden Mischungen genommen. Auf die chlorirten Fettsäuren wird nach genanntem Patente unter 8—10 Atmosphären Druck Zinkstaub oder höchst fein vertheiltes Eisen einwirken gelassen, und die gebildeten Metallseifen werden mit verdünnten Säuren zerlegt.

Max v. Schmidt erhitzt 10 Theile Oelsäure mit 1 Theil Chlorzink auf 180° C., kocht mehrmals mit verdünnter Salzsäure, endlich mit Wasser aus, destillirt die Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf und trennt das Destillat in gewöhnlicher Weise in Kerzenmaterial und Oelsäure.

Ein auf diese Weise dargestelltes Kerzenmaterial³⁾ enthielt 75·8 Procent Stearolacton, 15·7 Procent Isoölsäure und 8·5 Procent gesättigte Fettsäuren.

Die Einwirkung von Chlorzink auf Oelsäure verläuft derjenigen von Schwefelsäure analog. Es bilden sich offenbar zwei isomere Chlorzinkadditionsproducte, welche beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Chlorzink und Oxystearinsäuren zerfallen, von denen die eine unter Wasseraustritt sofort in Stearolacton übergeht.

Dieselben Oxystearinsäuren hat Geitel aus dem Einwirkungsproduct von Schwefelsäure auf Oelsäure erhalten, nur bildet sich dabei das Stearolacton in ganz untergeordneter, die gewöhnliche Oxystearinsäure in überwiegender Menge. Bei der Destillation mit Wasserdampf geht das Stearolacton unverändert über, während

¹⁾ Bull. soc. chim. (3) 1. 295.

²⁾ D.R.P. 62407. 8. Aug. 1891.

³⁾ Benedikt, Monatshefte für Chemie 1890. 90.

die Oxystearinsäure Isoölsäure liefert. Mit dem gleichen Gegenstande befasst sich ferner ein Patent von Müller-Jacobs.¹⁾

Prüfung der Rohmaterialien. Die Wertbestimmung der zur Kerzenfabrication zu verwendenden Fette geschieht im Handel auf Grund des Gehaltes an Wasser und Nichtfetten und namentlich des Erstarrungspunktes der Fettsäuren. Je höher derselbe liegt, eine desto grössere Ausbeute an festen Fettsäuren hat man zu erwarten.

Die Probenahme wird mit der grössten Sorgfalt in der S. 57 beschriebenen Weise ausgeführt.

Die Wasserbestimmung wird nach A. Norman Tate²⁾ in der Weise vorgenommen, dass man 50 g des Fettes in einem Porcellan- oder besser in einem Silbertigel so lange auf 130° C. erhitzt, bis die Entwicklung von Dampfbläschen vollständig aufgehört hat und das Fett ruhig fliesst, ohne Dämpfe zu entwickeln, dann abkühlen lässt und wägt.

Die Verunreinigungen (Nichtfette) werden nach S. 59 bestimmt. Dabei ist zu erwähnen, dass Knochenfett, welches Leim und Kalkseifen enthält, verschiedene Resultate gibt, je nachdem es vor der Extraction mit Petroleumäther getrocknet worden ist oder nicht. Desshalb soll im Handel die angewendete Methode genau angegeben werden. Nach der „französischen Methode“ werden die ungetrockneten Fette extrahirt.

Erstarrungspunkt der Fettsäuren (Talgtitel). Auf die möglichst genaue Bestimmung dieses Punktes muss besonderes Gewicht gelegt werden, da die Ausbeute an Kerzenmaterial wesentlich davon abhängt. Ueber die Art der Ausführung s. S. 99 ff.

Zur Vergleichung kann man weiter die Jodzahlen als Mass für den Oleingehalt der Fette herbeiziehen, je niedriger die Jodzahl, desto geeigneter ist das Material zur Kerzenfabrication. v. Hübl fand die Jodzahl von Palmöl zu 51.5, von Talg zu 40.0, Presstalg 16.6. Nach L. Mayer bestimmt man zweckmässiger die Jodzahl der Fettsäuren.

Dalican verarbeitet 50 g Fett und bestimmt den Erstarrungspunkt der daraus abgesehenen Säuren. Folgende empirisch ermittelte Tabelle lässt aus dem Erstarrungspunkte der Fettsäuren auf die Ausbeute an Stearinsäure und Oelsäure schliessen, welche 100 Theile Talg liefern können. Dabei ist die Gesamtausbeute an Fettsäuren zu 95, die Glycerinausbeute zu 9.68 Procent (ent-

¹⁾ D.R.P. 17264. 1882.

²⁾ The Examination of Tallow, Liverpool 1888.

sprechend 4 Proc. Glycerinrest C_3H_2), und der Gehalt an Feuchtigkeit und Verunreinigungen zu 1 Procent angenommen.

Erstarrungspunkt 0° C.	Stearinsäure in Procenten	Oelsäure in Procenten
35	25·20	69·80
35·5	26·40	68·60
36	27·30	67·70
36·5	28·75	66·25
37	29·80	65·20
37·5	30·60	64·40
38	31·25	63·75
38·5	32·15	62·85
39	33·45	61·55
39·5	34·20	60·80
40	35·15	59·85
40·5	36·10	58·90
41	38·00	57·00
41·5	38·95	56·05
42	39·90	55·10
42·5	42·75	52·27
43	43·70	51·30
43·5	44·65	50·35
44	47·50	47·50
44·5	49·40	45·60
45	51·30	43·70
45·5	52·25	42·75
46	53·20	41·80
46·5	55·10	39·90
47	57·95	37·05
47·5	58·90	36·10
48	61·75	33·25
48·5	66·50	28·50
49	71·25	23·75
49·5	72·20	22·80
50	75·05	19·95
50·5	77·10	17·90
51	79·50	15·50
51·5	81·90	13·10
52	84·00	11·00
52·5	88·30	6·70
53	92·10	2·90

De Schepper und Geitel¹⁾ empfehlen jeder Stearinkerzen-

¹⁾ Dingler's Journ. 245. 295.

fabrik, Tabellen zu entwerfen, aus welchen man die zu erwartende Ausbeute an festem Kerzenmaterial aus dem Erstarrungspunkt erschliessen kann. Die Zahlen sind jedoch nur für die in der betreffenden Fabrik eingehaltene Fabricationsmethode maßgebend, da abweichende Verfahren, wie schon aus dem bei der Schwefelsäureverseifung Gesagten hervorgeht, ganz andere Ausbeuten und Fettsäuren von anderen Schmelzpunkten liefern.

Die Ausarbeitung der Tabellen geschieht in der Weise, dass man aus den selbsterzeugten Fettsäuren, also aus Elain und Stearin, Mischungen von bekanntem Gehalte herstellt und deren Erstarrungspunkt bestimmt. Selbstverständlich muss für jede Fettgattung eine besondere Tabelle entworfen werden.

Die Tabelle auf S. 234 ist von Yssel de Schepper und Geitel für das in der Kerzenfabrik von Gouda in Holland geübte Verfahren entworfen. In derselben sind die Ausbeuten an Stearinen von verschiedenen Schmelzpunkten angegebene, wie man sie durch verschieden starkes Auspressen, respective durch Warmpressen bei höherer oder niedrigerer Temperatur erhält. Da die Fabrik nach dem Schwefelsäureverfahren arbeitet, dürften die bei 48°, 50° und 52° C. schmelzenden Stearine sich vornehmlich durch einen grösseren Isoölsäuregehalt von den bei 55·4° C. (Palmöl) und 54·8° C. (Talg) schmelzenden unterscheiden, doch mögen sie auch noch etwas Oelsäure enthalten.

Die zu erwartende Glycerinausbeute wird nach S. 181 aus der Aetherzahl berechnet.

Ueber den Nachweis von Verfälschungen s. Talg, Palmöl u. s. w.

Ueberwachung des Verseifungsprocesses und Prüfung der Zwischenproducte. Um zu controliren, wie weit der Verseifungsprocess in den Autoclaven fortgeschritten ist, bestimmt man von Zeit zu Zeit das Verhältnis von Neutralfett und freier Fettsäure. Dazu nimmt man mittelst eines eigenen Hahnes eine Probe und kocht dieselbe zur Abscheidung der Fettmasse bei der Schwefelsäureverseifung mit Wasser, bei der Kalkverseifung mit verdünnter Schwefelsäure. Dann lässt man erkalten, hebt den Fettkuchen ab und bestimmt die Säurezahl (s) und die Verseifungszahl (k). Berücksichtigt man, dass 100 Theile der zur Kerzenfabrication benützten Neutralfette 95 Theile Fettsäuren liefern, so ergibt sich das Verhältnis von freier Fettsäure (f) zum Neutralfett (N) im Moment der Probenahme aus der Proportion:

$$f : N = s : 1.053 \quad (k - s)$$

234 IX. Untersuchung von Materialien und Producten der Fettindustrie.

Erstarrungs- punkt	Palmölfettsäuren enthalten Procente Stearin von				Talgfettsäuren enthalten Procente 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	93·3	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	84·7	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	—	—	—	—

Ein Beispiel über den Verlauf einer Verseifung von Talg mit 3 Procent Kalk unter 10 Atmosphären Druck gibt Lach¹⁾ in der folgenden Tabelle:

Die Autoclavenmasse enthielt:

nach 1 Stunde	64·5 Procent unverseiftes Fett
„ 2 Stunden	24·0
„ 3	22·6
„ 4	15·3
„ 5	11·4
„ 6	9·2

¹⁾ E. Marazza und Dr. C. Mangold, Die Stearinindustrie. Weimar 1896. B. F. Voigt.

nach 7 Stunden	6·0	Procent	unverseiftes	Fett
„ 8	„	2·6	„	„
„ 9	„	2·1	„	„
„ 10	„	0·9	„	„
„ 12	„	0·7	„	„

Zur Bestimmung des Verhältnisses der festen Fettsäuren zur Oelsäure in den Presskuchen, den in den Kalt- und Warmpressen abgeflossenen Säuremischungen und dem Olein kann man, wenn man ausschliesslich mit Kalkverseifung arbeitet, die Jodzahl ermitteln. Bei Anwendung des Schwefelsäureverfahrens müsste man die Trennung mittelst der Bleisalze vornehmen. Statt dessen benützen de Schepper und Geitel für Presskuchen die oben angeführte Tabelle. Den Gehalt flüssiger oder halbflüssiger Säuremischungen an Stearin bestimmen sie in ähnlicher Weise, indem sie mit einer Probe wie zur Abscheidung der Fettsäuren aus einem Neutralfette verfahren, um eine noch vielleicht vorhandene kleine Neutralfettmenge zu zerlegen, und den Erstarrungspunkt der Fettsäuren bestimmen, der dann mit Hilfe der untenstehenden Tabelle den gewünschten Aufschluss gewährt.

Diese Tabelle ist von de Schepper und Geitel in ähnlicher Weise wie die für unvermischte Talg- und Palmölfettsäuren (siehe S. 234) entworfen, indem nämlich Olein von 5·4° C. Erstarrungspunkt mit eben solchem Stearin von 48° C. Erstarrungspunkt in bestimmten Verhältnissen zusammengeschmolzen und die Erstarrungspunkte der Mischungen bestimmt wurden.

Erstarrungs- punkt des Fettsäure- gemisches	Procente gemischten Stearins von 48°	Erstarrungs- punkt des Fettsäure- gemisches	Procente gemischten Stearins von 48°	Erstarrungs- punkt des Fettsäure- gemisches	Procente gemischten Stearins von 48
5·4° C.	—	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	11·1	34	36·6		

Kerzenmaterial. Die technische Untersuchung der Kerzenmasse erstreckt sich auf ihren Schmelz- und Erstarrungspunkt und auf einen möglichen Gehalt an Neutralfett, Paraffin, Ceresin, Carnaubawachs und Cholesterin.

Die qualitative Prüfung auf Neutralfett und Kohlenwasserstoffe wird nach Geitel's Vorschrift S. 67 vorgenommen.

Neutralfett kann in den Kerzen in Folge einer unvollständigen Verseifung oder als absichtlicher Zusatz enthalten sein. Wenn es in geringer Menge vorhanden ist, so gibt die Bestimmung der Aetherzahl nur ungenügenden Aufschluss. Man erfährt dann den Gehalt an Neutralfett mit hinreichender Genauigkeit, wenn man mit 20 bis 50 g der Substanz eine Glycerinbestimmung mittelst Permanganat nach S. 182 vornimmt und die Glycerinausbeute mit 10 multiplicirt. Oder man bestimmt das Neutralfett nach VII, S. 157.

Kohlenwasserstoffe sind entweder in Form von Paraffin oder Ceresin absichtlich zugesetzt, oder sie haben sich bei fehlerhafter Destillation der Fettsäuren gebildet. Die Bestimmung erfolgt nach VIII. S. 193 ff.

Carnaubawachs erhöht den Schmelzpunkt des Stearins sehr bedeutend, und zwar ein Zusatz von nur 5 Procent schon um 10° C. Die Gegenwart dieses oder eines anderen Waxes in Stearin lässt sich nach den in den Abschnitten VII und VIII beschriebenen Methoden leicht erkennen.

Destillirtes Wollstearin wird an dem Gehalte von Cholesterin leicht erkannt.

Man kann endlich leicht entscheiden, nach welchem Verfahren ein Stearin hergestellt ist, indem Saponificat-Stearin nur aus Palmitin- und Stearinsäure besteht, während Destillat-Stearin noch Isoölsäure enthält, und nach von Schmidt dargestellte Kerzenmasse zum grössten Theil aus Stearolacton und Isoölsäure besteht.

Die Bestimmung eines jeden dieser Gemengtheile ist schon ins Detail besprochen (Abschnitt VII). Zur raschen Orientirung sei nochmals erwähnt, dass Destillat-Stearin in Folge seines Isoölsäuregehaltes eine beträchtliche Jodzahl (bis 15), stearolactonhaltiges Stearin eine constante Aetherzahl (S. 180) zeigt.

Der ungefähre Palmitinsäuregehalt lässt sich nach S. 174 aus der Verseifungszahl berechnen, der Oelsäuregehalt müsste nach S. 172 bestimmt werden.

Technische Oelsäure (Elain, Olem).

Die Elaïne des Handels sind entweder gelb bis hellbraun und klar (blondes Elaïn) oder dunkelbraun und trübe. Sie enthalten

Oelsäure neben wechselnden Mengen fester Fettsäuren (Palmitinsäure, Stearinsäure), Destillat-Elaïn, daneben noch Isoölsäure und häufig auch Kohlenwasserstoffe (3—7 Procent), die bei der Destillation der Fettsäuren als Zersetzungsproducte auftreten, so dass von ihrer Anwesenheit auf die Herstellungsweise des Elaïns geschlossen werden kann. Doch ist der umgekehrte Schluss, dass nämlich ein keine Kohlenwasserstoffe enthaltendes Product Saponificat-Elaïn sei, nicht gestattet, da auch derartiges, nach verbesserten Verfahren bereitetes Destillat-Elaïn in den Handel kommt.

Elaïn kann auf seinen Gehalt an festen Fettsäuren, Neutralfett und Kohlenwasserstoffen geprüft werden.

Dieterich¹⁾ fand in 25 Proben technischer Oelsäure einen Gehalt von 83·90—98·70 Procent Oelsäure. Dieselben besaßen eine Säurezahl von 166·6—196·0 und eine Jodzahl von 65·03 bis 86·18. Nach ihm soll eine technische Oelsäure eine Säurezahl von mindestens 178·73 (entsprechend 90 Procent Oelsäure) und eine Jodzahl von 75—85 besitzen.

Allen constatirte in einer Anzahl von Proben technischer Oelsäure einen Gehalt von 1·3—10·3 Procenten an unverseifbarem Antheil, einen solchen von 0—17·5 Procenten an Neutralfett, und einen Gehalt von 80·3—96·2 Procenten freien Fettsäuren.

Für die Verwendung in der Seifenfabrication ist in erster Linie die Ermittlung des Gehaltes an unverseifbaren Bestandtheilen von Belang, welche nach den früher beschriebenen Methoden erfolgt.

Die Gegenwart einer mehr als normalen Menge von Oxydations- und secundären Producten sauren Charakters wird nach Allen durch Schütteln von 50 ccm Elaïn mit 1 ccm 10 procentigem Ammoniak und 50 ccm Wasser erkannt, beide Schichten sollen dadurch die saure Reaction auf Lackmus verlieren.

Neutralfett und Kohlenwasserstoffe bestimmt man wie beim Stearin, feste Fettsäuren nach S. 166 ff.

Hat man ein Interesse daran zu erfahren, ob das Elaïn aus reinem Talg oder unter Mitbenutzung vegetabilischer Fette oder aus diesen allein dargestellt sei, so versucht man den Nachweis der vegetabilischen Fette nach den in Abschnitt X. C. 4. angegebenen Methoden.

Nach Granval und Valser²⁾ sind die aus Presstalg erhältlichen Fettsäuren schwer zu pressen und zu reinigen, wesshalb der Presstalg vor der Verseifung mit Leinöl versetzt wird, wobei

¹⁾ Fres. Ztschr. f. anal. Ch. 1896. 109.

²⁾ Journ. Pharm. Chim. 1889. 19. 232.

überdies die festen Fettsäuren desselben die Ausbeute erhöhen sollen. Das abfliessende leinöhlhaltige Elaïn ist als Wollspickmittel unbrauchbar.

Ein grösserer Leinölsäuregehalt des Elaïns wird an der bedeutend erhöhten Jodzahl leicht erkannt.

Hazura¹⁾ weist diese Verfälschung unter Benützung der S. 126 beschriebenen Methode in folgender Weise nach:

50 g des fraglichen Oleïns werden mit verdünntem alkoholischen Kali auf dem Wasserbade verseift, die erhaltene Kaliseife vom Alkohol befreit und in 1 l Wasser gelöst. Diese Lösung, welche stark alkalisch sein muss, wird nun mit 1 l einer 5 proc. Lösung von Kaliumpermanganat langsam und unter Umrühren vermischt. Nach etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde filtrirt man vom gebildeten Manganhyperoxydhydrat ab, säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an und filtrirt abermals von dem gebildeten Niederschlag ab. Das nun erhaltene Filtrat wird mit Aetzkali neutralisirt, auf etwa 300 ccm eingedampft und wieder mit Schwefelsäure angesäuert, wobei abermals ein Niederschlag entsteht.

Die saure Flüssigkeit wird nun, ohne den Niederschlag zu entfernen, mit Aether geschüttelt. Löst sich der Niederschlag vollständig in Aether auf, so besteht er nur aus Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$, und das Oleïn ist in diesem Falle frei von Leinölsäure.

Löst sich aber der Niederschlag nicht in Aether auf, so kann man schon mit grosser Wahrscheinlichkeit auf das Vorhandensein von Leinölsäure schliessen. Um ganz sicher zu gehen, wird der in Aether unlösliche Niederschlag abfiltrirt, einigemal aus Wasser oder Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und, nachdem er lufttrocken geworden, auf seinen Schmelzpunkt geprüft. Liegt derselbe über $160^{\circ}C.$, so ist die Leinölsäure zweifellos nachgewiesen.

Hat man eine grössere Menge des über $160^{\circ}C.$ schmelzenden Oxydationsproductes erhalten, so kann man zur weiteren Controle dessen Säurezahl bestimmen. Dieselbe darf 150 nicht übersteigen, da die Säurezahl der Hexaoxystearinsäuren, welche in diesem Oxydationsproduct enthalten sind, 147.3 beträgt.

Amagat und Jean²⁾ erkennen den Leinölsäuregehalt mittelst ihres Oleorefractometers, in welchem die Elaïne folgende Ablenkungen zeigen:

¹⁾ Zeitschrift f. angewandte Chemie 1889. 283.

²⁾ Mon. Scient. 1890. 346.

Oelsäure aus Talg oder aus Talg und Palmöl	—	36° C. bis —34° C.
Oelsäure mit 10 Procent Leinölsäuren	—	29° „
„ 20 „ „	—	24° „
„ 25 „ „	—	23° „
„ 40 „ „	—	11° „
Leinölsäuren	+	29° „

In gleicher Weise lässt sich der Gehalt an Wollschweissfettsäuren ermitteln:

Oelsäure aus Talg oder aus Talg und Palmöl	—	34° C.
„ mit 10 Procent Wollschweissfettsäure	—	28° „
„ „ 20 „ „	—	23° „
„ „ 30 „ „	—	17° „
„ „ 40 „ „	—	11° „
„ „ 50 „ „	—	5° „
Wollschweissfettsäuren	+	25° „

Stearinpech.

Der theerartige Rückstand von der Fettsäuredestillation (Goudron) wird gewöhnlich in einer separaten Blase bei ca. 300° C. nochmals mit überhitztem Wasserdampf destillirt, wonach eine schwarze, dicke, oft asphaltartige Masse hinterbleibt, welche Stearinpech genannt wird, und ca. 2—3 Procent vom Gewichte der verarbeiteten Fette beträgt.

Donath¹⁾ untersuchte eine derartige Masse und fand, dass dieselbe ca. 21 Procent in Alkohol löslicher Bestandtheile enthielt. Die alkoholische Lösung zeigte schwach saure Reaction und Fluorescenz. An verseifbaren Bestandtheilen wurden ca. 9 Procent gefunden.

Bei der Destillation der Probe ergaben sich hauptsächlich Kohlenwasserstoffe, welche zum Theile genügende Viscosität zeigten, um als Schmieröl verwendet werden zu können.

Uebereinstimmend mit dieser letzten Beobachtung hat auch Stas constatirt, dass sich bei der Destillation der rohen Fettsäuren bis zu 5 Procent Kohlenwasserstoffe bilden, und Cahours und Demarcay²⁾ haben diese Kohlenwasserstoffe näher untersucht und einige derselben isolirt.

Auch Krey³⁾ hat Stearinpech unter Druck destillirt und petroleumähnliche Kohlenwasserstoffe erhalten.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1893. 1788.

²⁾ Compt. rend. 53. 1568; Ber. d. deutsch-chem. Ges. 1875. 10. 981.

³⁾ Chem.-Ztg. 1894. 183.

Oleomargarin.

Specificisches Gewicht bei 15° C. 0·924—0·930 (Hager), bei 100° C.: 0·859 (Königs), 0·859—0·860 (Sell).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 42·0°, Erstarrungspunkt 39·8° C. (Hübl), amerikanisches 41—42·5 (Wallenstein), österreichisches 40·0—42·2 (Wallenstein).

Jodzahl 55·3 (Hübl), 50·0 (Moore), amerikanisches 43·8 bis 47 (Wallenstein), österreichisch-ungarisches 44—47·6 (Wallenstein), Hehner'sche Zahl 95·56, Verseifungszahl 195 und 197·4, Reichert'sche Zahl 0·4—0·6 (Cornwall), 0·99 (Sell), Säurezahl der Fettsäuren: amerikanisches 201·8—206·4 (Wallenstein), österr.-ung. 204·9—206·8 (Wallenstein).

Wallenstein¹⁾ hat bei 15 Proben von Margarin aus der Jodzahl und Säurezahl der Fettsäuren die Gehalte an Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure berechnet und gefunden, dass das Margarin weit mehr Palmitinsäure enthält als der Presstalg. Es ergab sich der Gehalt an

Triolein	zu	50·8—55·2%
Tripalmitin	„	30·2—40·0%
Tristearin	„	6·8—19·0%

und das Verhältniss von Palmitin zu Stearin schwankte zwischen 100:17·9 und 100:62·9, während es im Talge meist 100:100 beträgt.

Zur Fabrication von Oleomargarin wird nur frisches, nicht ausgelassenes Rindsnierenfett verwendet (s. Talg). Das Oleomargarin wird entweder direct als Speisefett benützt oder vorher mit etwas Oel und Milch zu Kunstbutter verarbeitet. Ausserdem findet es auch bei der Herstellung von Kunstkäse Verwendung.

Die Untersuchung des Oleomargarins und der Kunstbutter, insbesondere ihre Unterscheidung von Butterfett und Kuhbutter, erfolgt nach den bei dem letztgenannten Fett beschriebenen Methoden.

2. Paraffinkerzen.

Paraffin ist ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen der Reihe $C_n H_{2n+2}$. Es ist weiss, durchscheinend, krystallinisch, geruch- und geschmacklos und unzersetzt destillirbar.

Es wird aus den schweren Oelen, die bei der Destillation von Rohpetroleum oder Braunkohlentheer erhalten werden, in der Weise gewonnen, dass die Oele einer niedrigen Temperatur ausgesetzt

¹⁾ Chem.-Ztg. 1892. 16. 884.

werden, wobei das Paraffin auskrystallisiert. Die Krystalle werden durch Abpressen von den schweren Oelen befreit, wobei gelbe Paraffinschuppen gewonnen werden. Durch Behandlung mit Petroleum oder mit leichten Mineralölen und neuerliches Pressen wird ein nahezu weisses Product erhalten, welches nur noch durch Behandlung mit Blutlaugensalzrückständen gereinigt wird.

Die Schmelz- und Erstarrungspunkte der verschiedenen Paraffinsorten (weiches und hartes Paraffin) variiren sehr, ebenso die specifischen Gewichte. Sauerlandt¹⁾ gibt z. B. den Erstarrungspunkt des Paraffins zu 38⁰—82⁰ C., das specifische Gewicht zu 0·869—0·943 an. Allen fand das letztere bei 98⁰—100⁰ C. (Wasser von 15·5⁰ C. = 1) zu 0·750—0·800. Je höher der Erstarrungspunkt, desto höher das specifische Gewicht. Man bezeichnet das Paraffin nach seinem Erstarrungspunkt als 38grädiges, 82grädiges etc. Paraffin.

Für den Handel ist der Schmelzpunkt maßgebend, je höher derselbe liegt, desto wertvoller ist das Product. Da die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Schmelzpunktes oder Erstarrungspunktes nicht unwesentlich differirende Angaben liefern, so muss zwischen Händler und Käufer die zu befolgende Methode vereinbart werden.

Ausser den S. 96 ff. beschriebenen Methoden sind die vom Verein für Mineralöl-Industrie in Halle a. S. vorgeschriebene, ferner die „amerikanische“ und die „schottische“ im Paraffinhandel vielfach in Gebrauch. Die Hallenser Vorschrift lautet:

„Ein kleines, mit Wasser gefülltes Becherglas von ungefähr 7 cm Höhe und 4 cm Durchmesser wird bis ungefähr 70⁰ C. erwärmt, und auf das erwärmte Wasser ein kleines Stückchen des zu untersuchenden Paraffins geworfen, so gross, dass es nach dem Zusammenschmelzen ein rundes Auge von etwa 6 mm Durchmesser bildet. Sobald dies flüssig, wird in das Wasser ein Celsius'sches Thermometer (zu beziehen von Ferd. Dehne oder von Jul. Herm. Schmidt in Halle a. S.) von der durch den Verein festgestellten Einrichtung so tief eingetaucht, dass das längliche Quecksilbergefäss ganz von Wasser bedeckt wird. In dem Augenblicke, wo sich auf dem Paraffinauge ein Häutchen bildet, wird der Erstarrungspunkt an der Scala des Thermometers abgelesen. Während dieser Operation muss das Becherglas durch eine Umgebung von Glastafeln sorgfältig vor Zugluft geschützt werden, und darf der Hauch des Mundes beim Beobachten der Scala das Paraffinauge nicht treffen.“

¹⁾ Chem.-Ztg. 7. 388.

Nach Engler gibt diese Methode sehr unsichere Resultate, wenn man nicht noch weitere, besondere Vorsichtsmafsregeln anwendet.

Amerikanische Methode: Man schmilzt eine genügende Menge Paraffin in einem Becherglase, lässt erkalten und liest den Grad ab, bei welchem die flüssige Masse das erste Zeichen des Erstarrens zeigt.

Schottische oder englische Methode. Man schmilzt das Paraffin in einem Tiegel und rührt mit dem Thermometer um, bis die Hälfte wieder erstarrt ist. Dann bleibt das Thermometer einen Augenblick stehen und zeigt den „Schmelzgrad“ an.

Nach Weinstein¹⁾ fallen beim Paraffin Schmelz- und Erstarrungspunkt zusammen. Für die Bestimmung ist eine gute Probenahme sehr wichtig. Die ausgewählten Stückchen werden unter Umrühren zusammengeschmolzen und davon 100 g in ein viereckiges Blechschälchen von 12—13 cm Kantenlänge gegossen, welches auf Wasser schwimmt. Aus der 5—6 mm dicken Tafel sticht man mit einem Capillarröhrchen die Probe senkrecht zur Tafel heraus und bestimmt den Schmelzpunkt nach S. 97. Nach Weinstein geben die Capillarmethode, die Hallenser und die amerikanische gleiche Resultate, wogegen die schottische unsicher ist.

L. Singer²⁾ hat einen „Normalapparat“ zur Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes von Paraffin construiert und ein Verfahren angegeben, nach welchem das Schmelzen von grossen, kleinen und capillaren Mengen von Paraffin beobachtet werden kann.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Paraffins haben Pawlewski und Filemonewicz³⁾ eingehend untersucht. 1 g Ozokeritparaffin vom Schmelzpunkt 64⁰—65⁰, Erstarrungspunkt 61⁰—63⁰ und specifischem Gewicht 0·9170 bei 20⁰ C. bedurfte zur vollständigen Lösung bei 20⁰ C. Gramme Schwefelkohlenstoff 7·6, Benzin (bis 75⁰ C. siedend, spec. Gew. 0·7233) 8·5, Chloroform 41·3, Benzol 50·3, Aether 50·8, Aceton 378·7, Alkohol von 99·5⁰ Tr. 453·6, Methylalkohol 1447·5, Eisessig 1668·6, Essigsäureanhydrid 3856·2, Alkohol von 75⁰ Tr. 330,000 etc.

3. Ceresinkerzen.

Rohmaterial. Das Rohmaterial für die Bereitung des Ceresins bildet der Ozokerit (Erdwachs). Derselbe wurde früher zum Theil zum Zwecke der Paraffingewinnung destillirt, gegenwärtig

¹⁾ Chem.-Zeitung 1887. 784.

²⁾ Chem. Revue 1895. No. 7.

³⁾ Berl. Berichte 21. 2973.

wird er aber, zum mindesten auf dem Continente, ausschliesslich auf Ceresin verarbeitet. Zur Gewinnung des Ceresins wird der Ozokerit mit Schwefelsäure von 66° B. (10 Proc.) raffinirt, und darauf noch durch Behandlung mit den Rückständen der Blutlaugensalzfabrication gereinigt.

Die Farbe des Ozokerites schwankt zwischen reingelb und dunkelbraun, gute Sorten sind knetbar und schmelzen gegen 70° C. Als natürliche Verunreinigungen sind vornehmlich Wasser, Mineralöle und Thon (Lep) zu nennen. Je länger und sorgfältiger der Ozokerit ausgeschmolzen ist, desto weniger von diesen Verunreinigungen enthält er. Er wird zuweilen betrügerischer Weise mit Petroleumtheer versetzt.

Die Untersuchung des Ozokerites beschränkt sich auf die Bestimmung des Verlustes beim Erhitzen auf 150° C., welcher 5 Proc. nicht übersteigen soll, auf die Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes und des Gehaltes an erdigen Beimengungen. Zu letzterem Zwecke schneidet man aus der unteren Seite der Blöcke kegelförmige Stückchen heraus und löst sie in Benzin. Es darf kein Rückstand bleiben.

Das Erdwachs selbst ist, abgesehen von den genannten Beimengungen, verschieden zusammengesetzt, indem es aus wechselnden Mengen von Kohlenwasserstoffen, sauerstoffhaltigen, wachsähnlichen und bei fehlerhaft geleitetem Schmelzprocess auch asphaltartigen Substanzen besteht. Daher gibt nur eine Probe- raffination sicheren Aufschluss über den Wert eines Ozokerites. B. Lach¹⁾ führt dieselbe im kleinen Mafsstabe in folgender Weise aus:

In einer tarirten Schale werden 100 g Erdwachs mit 20 g rauchender Schwefelsäure so lange bei 170°—180° C. unter stetem Rühren behandelt, bis keine schweflige Säure mehr entweicht. Dann ist die Schwefelsäure vollständig aufgebraucht. Die durch Zurückwägen constatirte Gewichtsabnahme gibt den Verlust durch Verflüchtigung an.

In die heisse Masse rührt man 10 Proc. ihres Gewichtes Entfärbungspulver (Blutlaugensalzurückstände) ein, welches man vorher bei 140° C. getrocknet hat, lässt erkalten und wägt etwa den zehnten Theil der Masse in Form kleiner Schuppen in ein cylindrisches, vorher gewogenes Filter ein, welches man dann im Soxhlet'schen Apparat mit bei 60°—80° C. siedendem Petroleumbenzin extrahirt. Aus dem nach dem Abdestilliren des Benzins und Trocknen bei 180° C. verbleibenden Rückstand berechnet

¹⁾ Chem.-Zeitung 9. 105.

man die Ausbeute an gebleichter Waare. Je nachdem man auf gelb, weiss oder extrafein arbeitet, kann man den Zusatz an Schwefelsäure dem Grossbetriebe anpassen.

Eine Vorschrift, welche mehr den Operationen im Fabriksbetriebe nachgebildet ist und auch Aufschluss darüber gibt, ob ein Ozokerit leicht oder schwer zu reinigen ist, ist die folgende:

500 g der Probe werden in einem glasierten Topfe von etwa $\frac{5}{4}$ Liter Inhalt geschmolzen und einige Zeit bei einer Temperatur von 138° C. erhitzt, bis die Masse nicht mehr schäumt, und alle leicht flüssigen Kohlenwasserstoffe und Wasser entfernt sind. Hierauf wird die Gewichtsabnahme bestimmt. Alsdann wird der Topf in ein Wasserbad von 88° — 92° C. gebracht, und nachdem der Inhalt diese Temperatur angenommen hat, werden 10% des Gewichtes einer Mischung von 2 Volumtheilen conc. Schwefelsäure und einem Volumen Nordhäuservitriolöl zugesetzt und eingerührt. Das Rühren wird so lange fortgesetzt, bis keine Entwicklung von schwefliger Säure mehr statt hat, und bis ein Tropfen, auf eine Glasplatte gebracht, zeigt, dass der „Asphalt“ sich gut abscheidet. Man lässt noch 2 Stunden bei 88° — 92° C. absitzen und giesst das Rohwachs ab und wägt es, oder man trachtet nach dem Erstarren den ganzen Kuchen aus dem Topfe zu bekommen, und entfernt den Asphalt mechanisch.

200 g von dieser Wachs werden hierauf auf 186° — 188° C. erhitzt, wobei noch etwas Schwefelsäure fortgeht, und noch eine kleine Menge Asphalt abgeschieden wird.

In dieses Wachs werden nun 20% des Gewichtes Entfärbungspulver eingetragen, einige Zeit auf 150° C. erhitzt und titirt.

Die Farbe des Filtrates zeigt, je nachdem sie mehr oder weniger gelb ist, an, ob das Muster leichter oder weniger leicht zu reinigen ist.

Ceresin. Das raffinierte Erdwachs führt den Namen Ceresin. Gutes Ceresin soll wachsartig, von muschligem Bruch und geruchlos sein. Es ist weiss oder gelb und wird häufig mit Curcuma, Gummigutt, Paprika oder Theerfarbstoffen gefärbt. Schüttelt man gefärbtes, geschmolzenes Ceresin mit Alkohol, so gehen die Farbstoffe in Lösung.

Es schmilzt bei 61° — 78° C., zuweilen auch höher, und hat 0.918 — 0.922 specifisches Gewicht. Als Verfälschungen kommen weiches Paraffin, gebleichtes Colophonium und zur Erhöhung des Schmelzpunktes Carnaubawachs vor.

Zum Nachweis von Paraffin in Ceresin erwärmt man die Probe mit absolutem Alkohol, lässt erkalten und sodann einige Tropfen der Lösung auf einem Objectglas verdunsten. Bei Gegen-

wart von Paraffin erscheint der Rückstand unter dem Mikroskope krystallinisch.

Die anderen Verfälschungen lassen sich leicht entdecken, wenn man die Probe nach der v. Hübl'schen Methode zur Untersuchung von Bienenwachs prüft. Zur genaueren Untersuchung benützt man die in Abschnitt VIII angegebenen Methoden.

4. Wachskerzen.

Die Prüfung des Materiales der Wachskerzen ist unter „Bienenwachs“ ausführlich beschrieben. Da die Wachskerzen nicht gegossen, sondern gezogen werden, so wird es sich in manchen Fällen empfehlen, die einzelnen concentrischen Schichten abzulösen, was häufig möglich ist, und jede einzelne oder zum mindesten das Wachs von der Peripherie und vom Centrum getrennt zu untersuchen.

B. Seifen.

Der wesentliche Bestandtheil der Seifen des Handels ist neutrales fettsaures Kali oder Natron. Die Kaliseifen sind weich, weshalb sie auch Schmierseifen genannt werden, die Natronseifen hart.

Die Natronseifen sind entweder Kernseifen, geschliffene oder gefüllte Seifen.

Die Kernseife wird durch Kochen des Fettes mit Natronlauge und Aussalzen mit Kochsalz dargestellt, und die in krümeligen Massen ausgeschiedene Seife durch passende Operationen vereinigt und gereinigt. Sie ist die reinste Seife und besitzt den geringsten Wassergehalt.

Die geschliffene Seife wird durch Kochen der Kernseife mit Wasser oder schwacher Natronlauge bereitet, wobei die Seife Wasser aufnimmt.

Die gefüllte Seife wird meist aus Cocosöl mit oder ohne Zusatz anderer Fette hergestellt. Cocosöl- und Palmkernölseifen lassen sich in Folge ihres hohen Gehaltes an Laurinsäure nicht aussalzen, daher bleibt die ganze Glycerinmenge, ferner die Salze, welche dem Aetznatron beigemischt sind, die sonstigen Verunreinigungen und die ganze in der Natronlauge enthaltene Wassermenge in der Seife. Trotzdem erscheint die Seife trocken und hart.

Auch die Kaliseifen dürfen nicht ausgesalzen werden, da sie sich sonst in Natronseifen umsetzen würden. Sie enthalten daher neben fettsaurem Alkali noch Glycerin, überschüssiges Kalihydrat oder Fett, Salze und Verunreinigungen.

Die Eigenschaften der Seifen variiren, je nachdem die eine oder die andere Fettsäure, Natron oder Kali vorwiegt, und die Praxis muss entscheiden, welche Seife für einen speciellen Zweck die besten Resultate gibt. Für viele Verwendungen in der Industrie werden mit fremden Beimengungen versetzte Seifen den reinen vorgezogen, so mischt man Wasserglas, Soda, Borax oder Thonerdenatron zur Erhöhung der Alkalität hinzu. Sehr verbreitet sind ferner Harzseifen, welche durch gleichzeitiges Verseifen von Fett und Fichtenharz oder Colophonium hergestellt werden.

Ausser diesen wirksamen Bestandtheilen enthalten die Seifen häufig noch andere Substanzen, die entweder nur zur Gewichtsvermehrung dienen, somit als Verfälschungen zu betrachten sind (Kreide, Schwerspath, Gyps, Thon, Stärke, Dextrin, Leim etc.), oder dazu bestimmt sind, dem Product ein gefälliges Aussehen zu geben, dasselbe zu parfümiren oder bestimmten kosmetischen Zwecken zu dienen. Hierher sind Farbstoffe unorganischer oder organischer Natur, ätherische Oele, Nitrobenzol, Alkohol, Zucker und Glycerin zu rechnen.

Will man ein Urtheil über den Wert einer Seife gewinnen, so bestimmt man vor allem ihren Gehalt an Wasser, Alkali und Fettsäuren. Die Untersuchung gestaltet sich sehr einfach, wenn der Seife keine fremden Substanzen zugesetzt sind. Dann kann das nach der unten angegebenen Vorschrift bestimmte „Gesamtfett“ direct als Fettsäuren in Rechnung gezogen werden, auch wird man sich dann mit der Ermittlung des „Gesammt-Alkaligehaltes“ zufrieden geben.

1. Analyse der reinen Seifen.

a) Wasserbestimmung.

Sowohl zur Wasser- als auch zu den anderen Bestimmungen soll die zur Untersuchung bestimmte Probe nicht der Oberfläche der Seife entnommen, sondern aus der Mitte des Stückes herausgeschnitten sein, so dass die an der Luft ausgetrockneten Partien vollständig entfernt sind. Die Seife wird überdies zweckmässig vor dem Zerschneiden in einem Wägefäschchen gewogen, da sie während des Zerkleinerns schon Wasser verliert.

Viele Seifen können nicht direct bei 100° C. getrocknet werden, indem sie bei dieser Temperatur in Folge ihres grossen Wassergehaltes schmelzen und sich sodann mit einem Häutchen überkleiden, welches die Wasserdämpfe nicht durchlässt. Man erhält gute Resultate nach einer der drei folgenden Methoden:

1. Man trocknet 8—10 g der feinst geschabten Seife, um das Zusammenschmelzen zu verhüten, zuerst bei 60^o—70^o C., dann langsam bis 100^o—105^o C. steigender Temperatur bis zum constanten Gewicht. Die Operation kann zweckmäfsig auf einem grossen Uhrglase vorgenommen werden, welches man zur Wägung mit einem zweiten, luftdicht aufgeschliffenen bedeckt. Seifen mit freiem Alkali werden in kohlenstofffreier Luft getrocknet, oder man bestimmt das Wasser nach Ermittlung aller anderen Bestandtheile aus der Differenz (Löwe.¹)

2. Man wägt ein Becherglas von ca. 100 ccm Inhalt, dessen Boden bis zu einer Höhe von ca. 1.3 cm mit ausgeglühtem Quarzsand bedeckt ist, sammt einem Glasstabe, bringt sodann ca. 5 g der Seife hinein, wägt wieder, gibt etwa 25 ccm Alkohol hinzu und erwärmt unter zeitweiligem Umrühren auf dem Wasserbade und zuletzt im Trockenkasten bei 110^o C. bis zur Gewichtsconstanz. Der Gewichtsverlust ist Wasser (Gladding.²)

3. Am raschesten und für technische Zwecke hinreichend genau kommt man in folgender Weise zum Ziele: 5—10 g der fein zertheilten Probe werden in einem weiten Porzellantiegel auf dem Sandbade mit einer kleinen Flamme erhitzt, wobei man beständig umrührt und die grösseren Klumpen mit einem Glasstabe zerdrückt, dessen Ende mit der Feile gekerbt und rauh gemacht ist. Die Operation dauert meist 20—30 Minuten, sie ist zu Ende, wenn sich nach Entfernung der Flamme eine über den Tiegel gehaltene Glasplatte nicht mehr beschlägt. Ein Anbrennen der Seife, welches sich sogleich durch den Geruch zu erkennen geben würde, ist sorgfältig zu vermeiden (Watson Smith).³)

4. Simand⁴) hält zur Wasserbestimmung in Seifen durch Erhitzen auf 105^o C. vollständig entwässertes fettes Oel vorrätig. 5 g Seife werden in einer mit einem kurzen Thermometer tarirten Porzellanschale abgewogen, mit 100 g Oel übergossen und unter Umrühren mit dem Thermometer so lange auf einem Drahtnetze auf 105^o C. erwärmt, bis keine Dampfblasen mehr entweichen. Harte Seifen übergiesst man zuerst mit einigen Grammen Wasser, lässt einige Zeit stehen, bis die Seife erweicht ist und fügt dann erst das Oel hinzu.

Der Wassergehalt von Seifen, die freies Alkali, Alkohol oder grössere Mengen Glycerin etc. enthalten, kann nicht durch die Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Erhitzen ermittelt werden,

¹) Wagner's Jahresbericht 1879. 512.

²) Chem.-Zeitung 7. 568.

³) Journ. Soc. Dyers & Colourists I. 31.

⁴) Der Gerber 1891. No. 388—391.

er ergibt sich nach Bestimmung der anderen Bestandtheile aus der Differenz.

Hier sei auch noch bemerkt, dass auch sonst vielfach der Wassergehalt der Seifen aus der Differenz berechnet wird, und dass eine einheitliche Methode für diese Bestimmung bisher nicht acceptirt wurde.

b) Bestimmung des Alkaligehaltes.

a) *Freies Alkali.*

Qualitativer Nachweis. Tritt bei Zusatz von etwas Phenolphthalëin zur alkoholischen Lösung einer Seife Rothfärbung ein, so ist freies Alkali vorhanden. Alkoholische Lösungen weicher Seifen, welche Phenolphthalëin röthen, verlieren nach Draper¹⁾ diese Eigenschaft nach dem Filtriren. Neben der Prüfung mit Phenolphthalëin auf freies Alkali sind noch eine Reihe von Vorschlägen für diesen qualitativen Nachweis gemacht worden. So verreibt man nach Stas die Seifenlösung mit Calomel, welches bei Gegenwart von freiem Alkali durch die Bildung von Quecksilberoxydul geschwärzt wird. Nach Stein²⁾ lässt sich Quecksilberchlorid für den gleichen Zweck weit bequemer verwenden. Man kann die Seifenlösung damit vermischen, wobei man bei Gegenwart von freiem Alkali eine rothe Fällung erhält, oder den frischen Schnitt damit befeuchten. Bei Anwesenheit von sehr viel Chlorkalium ist die Probe nicht brauchbar, weil dann keine rothe, sondern eine weisse Trübung entsteht. Naschold verwendet salpetersaures Quecksilberoxydul, welches eine schwarze Färbung gibt. Die Reaction ist empfindlicher als mit Quecksilberchlorid und im Gegensatze zu dieser auch bei Harzseifen anwendbar.

Zur quantitativen Bestimmung des freien Alkalis löst man nach Hope³⁾ ca. 30 g der Seife in absolutem Alkohol, wodurch fettsaures und freies Alkali in Lösung gebracht werden, während kohlen-saures (eventuell auch kieselsaures und borsaures) Alkali zurückbleibt, filtrirt ab und titirt das Filtrat unter Zusatz von Phenolphthalëin mit $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure.

Dieses Verfahren ist einfacher und genauer als das von Moffit, welches vorschreibt, 10 g Seife in 150—180 ccm Alkohol zu lösen, zu filtriren, den Rückstand im Warmwassertrichter mit warmem Alkohol zu waschen und einen Strom gut gewaschener Kohlensäure auf die Oberfläche der Flüssigkeit zu leiten, wobei

¹⁾ Chemiker-Ztg. 1887. Rep. 119.

²⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie 5. 292.

³⁾ Chem. News 43. 219.

sich das Alkali als Carbonat ausscheidet. Man lässt der Flüssigkeit Zeit, sich zu klären, erwärmt im Wasserbade, filtrirt, wäscht den Rückstand mit warmem Weingeist aus, löst ihn in Wasser und titirt.

Spaeth¹⁾ hat, um nicht zum Auflösen der Seife eine so grosse Menge von Alkohol benützen zu müssen, und dem Uebelstande, dass die alkoholische Seifenlösung während des Filtrirens erstarrt, zu begegnen, eine Extraction der Seife in der folgenden Weise vorgeschlagen.

Der durchlöcherete Boden eines Gläschens²⁾ von der Form der gewöhnlichen Wäagegläschen, wird mit einer, einige Centimeter dicken Schichte von ausgeglühtem Asbest bedeckt, darauf eine Scheibe Filtrirpapier, und über diese eine in das Gläschen passende, durchlöcherete Glasplatte gelegt. Das bei 105⁰ C. getrocknete Gläschen wird gewogen, und in dasselbe 5—6 g der feinst geschabten Seife gebracht, welche nun erst bei 30⁰—50⁰ C., dann langsam höher, und schliesslich bei 105⁰ C. getrocknet wird. Nach dem Trocknen kommt das Gläschen in einen Soxhlet'schen Extractionsapparat, und wird mit absolutem säurefreiem Alkohol extrahirt. Nach beendeter Extraction kommt das Gläschen abermals in den Trockenschrank, wird wieder bei 105⁰ C. getrocknet, und abermals gewogen, und so ein Gehalt an wasserlöslichen Salzen, (Carbonaten, Chloriden, Sulfaten, Boraten, Silicaten) und eventuellen groben Verfälschungen wie Kreide, Thon, Stärke, Dextrin etc. gefunden.

Der wasserlösliche Theil dieses in Alkohol unlöslichen Rückstandes wird dann in der Weise bestimmt, dass man das Gläschen auf einem Saugapparat, wie er beim Gooch'schen Tiegel (Tiegel mit durchlöcheretem Boden) verwendet wird, mit Wasser behandelt. Statt des Gläschens kann auch ein entsprechend grosser Gooch'scher Tiegel angewendet werden.

Die extrahirte Seife kann alsdann direct zur Bestimmung des freien Alkalis, aber auch zur Bestimmung der Fettsäuren und des gebundenen Alkalis benützt werden.

Von verschiedenen Seiten ist die Ansicht ausgesprochen worden, dass eine Seife zugleich freies Alkali und freie Fettsäuren enthalten könne, und es sind namentlich medicinische Seifen in dieser Richtung geprüft worden. Worauf sich diese Ansicht stützt, erscheint einigermassen unklar, da kein Zweifel darüber besteht, dass sich Fettsäure und Alkali sofort vereinigen, wenn man die

¹⁾ Zeitschr. f. ang. Chemie 1896. 5.

²⁾ Zeitschr. f. ang. Chemie 1893. 513.

Seife in Alkohol löst, andererseits aber beim Lösen in Wasser eine theilweise Dissociation von Seife in Alkali und saures fettsaures Alkali eintritt. Deshalb ist es sehr fraglich, ob die nach dem folgenden Verfahren ermittelten Mengen von freier Fettsäure und freiem Alkali schon in der Seife vorhanden waren oder sich erst beim Auflösen durch Dissociation gebildet haben.

Dieterich¹⁾ löst nämlich 1 g Seife je nach ihrer Art in 20 bis 50 ccm Wasser, versetzt mit so viel Chornatrium, dass ein kleiner Rest desselben ungelöst bleibt, filtrirt die ausgesalzene Seife ab, wäscht mit etwas gesättigter Kochsalzlösung nach, löst den Rückstand in Wasser, salzt nochmals in gleicher Weise aus und titirt das freie Alkali mit $\frac{1}{100}$ -Normalschwefelsäure und Phenolphthaleïn als Indicator.

Die zweimal ausgesalzene Seife löst man in 30 ccm absoluten Alkohols unter Erhitzen auf dem Wasserbade, titirt die freie Fettsäure mit $\frac{1}{100}$ -Normalkalilauge und berechnet auf Oelsäure. In einer besonderen Probe bestimmt man die Kalimenge, welche zur Neutralisation von 30 ccm des Alkohols nothwendig ist, und zieht dieselbe von der erst gefundenen ab.

Keine der von Dieterich auf diese Weise untersuchten Seifen war alkalifrei, der Gehalt an freiem Alkali betrug zwischen 0·22 und 1·68 Procent. Der Gehalt an freien Fettsäuren schwankte zwischen 0·0 und 2·20 Procenten.

β) Kohlensaures Alkali.

Zur Bestimmung der Alkalicarbonate extrahirt man den beim Lösen der Seife in absolutem Alkohol verbleibenden Rückstand mit Wasser und titirt unter Anwendung von Methylorange als Indicator. Nach F. M. Horn²⁾ gibt diese Methode nur dann richtige Resultate, wenn die Seife vorher unter den S. 247. 1 angegebenen Vorsichten und zuletzt bei 120° C. getrocknet wurde, weil sonst der Wassergehalt der Seife den Alkohol verdünnt, und auch Carbonate in Lösung gehen. Es sei hervorgehoben, dass bei Gegenwart von Natriumsilicat oder Natriumborat auch durch diese Salze ein Säureverbrauch bedingt wird, und dass insbesondere in diesem Falle nur eine directe Kohlensäurebestimmung, bei welcher die Seife mit Salzsäure zerlegt, und die Kohlensäure im Natronkalkrohr aufgefangen und gewogen wird, genauere Resultate gibt.

Ein anderes Verfahren ist das folgende:³⁾

¹⁾ Helfenberger, Annalen 1887. 1888. 1889.

²⁾ Zeitschrift f. d. Chem. Industrie 1887. 83.

³⁾ Graeger, Polyt. Notizblatt 12. 177.

25—50 g der Seife werden in einem ca. 300 ccm fassenden Becherglase unter mäßigem Erwärmen in 150 ccm Wasser aufgelöst und mit soviel reinem Kochsalz versetzt, dass ein kleiner Theil desselben ungelöst bleibt. Dann hat sich die Natronseife vollständig ausgeschieden. Man filtrirt ab, wäscht mit kalter Kochsalzlösung bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction aus und ermittelt die zur Neutralisation des Filtrates nothwendige Anzahl Cubikcentimeter Normalsäure. Daraus lässt sich die Summe des freien und des an Kohlensäure gebundenen Alkalis berechnen; nach Abzug des nach Hope ermittelten freien Alkalis erhält man das an Kohlensäure gebundene, vorausgesetzt, dass Silicate und Borate nicht zugegen sind.

γ) Gesamttalkaligehalt.

Die Summe des freien, des an Kohlensäure (Borsäure und Kieselsäure) und des an Fettsäuren (und Harzsäuren) gebundenen Alkalis bildet das Gesamttalkali.

Man löst 30 g Seife in heissem Wasser, setzt 50 ccm Normal-schwefelsäure hinzu, erwärmt zur Abscheidung der Fettsäuren, wobei man 20 g Stearinsäure hinzusetzt, falls die Fettsäuren bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, lässt erkalten und filtrirt. Das ganze Filtrat oder einen aliquoten Theil desselben titrirt man mit Natronlauge zurück, wobei man zweckmäßiger Methylorange als Indicator verwendet.

Das an Fettsäuren gebundene Alkali wird gefunden, wenn man das freie und das an Kohlensäure (Borsäure und Kieselsäure) gebundene von dem Gesamttalkali abzieht. Oder man verdünnt die alkoholische Lösung, welche man zur Bestimmung des freien Alkalis nach Hope (s. oben) genau mit $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure neutralisirt hat, mit Wasser, vertreibt den Alkohol durch Eindampfen, setzt nun eine gemessene Menge Normalschwefelsäure hinzu und verfährt weiter wie bei der Bestimmung des Gesamttalkaligehaltes (Leeds).

Hat eine qualitative Vorprüfung der Seife ergeben, dass sie Kali und Natron enthält, und will man das Gewichtsverhältnis der beiden Basen ermitteln, so zerlegt man eine Probe mit Salzsäure, trennt die Flüssigkeit von den Fettsäuren und führt das Kalium in gewöhnlicher Weise in Kaliumplatinchlorid über. Aus der gefundenen Kalimenge und der zur Zerlegung der Seife nöthigen Säuremenge, die man durch Titration ermittelt hat, lässt sich dann der Natrongehalt leicht berechnen. Oder man dampft mit Schwefelsäure in einer gewogenen Platinschale ein, führt den Rückstand nach dem Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure

durch Zusatz von Ammoniumcarbonat und Glühen in die normalen Sulfate über, wägt, bestimmt die in denselben enthaltene Schwefelsäure und berechnet die Gehalte von Kali oder Natron aus diesen Daten.

Im Allgemeinen verzichtet man jedoch auf die Bestimmung des quantitativen Verhältnisses von Kali und Natron und rechnet die Resultate der Titirung, unbekümmert um die Anwesenheit geringer Mengen des anderen Alkalis bei den harten Seifen auf Natriumoxyd (Na_2O), bei den weichen auf Kaliumoxyd (K_2O) um.

c) Bestimmung des Gesamtfettes.

a) *Gewichtsanalytische Methoden.*

Die nach den folgenden Methoden aus den Seifen abgeschiedenen „Fettsäuren“ sind nur dann als solche in Rechnung zu ziehen, wenn die Seife frei von Neutralfett, Harz und unverseifbaren Substanzen ist, indem diese Substanzen den Fettsäuren beigemischt bleiben. Sind solche vorhanden, so erhält man den Gehalt der Seife an „Gesamtfett“. Zur Bestimmung der an Alkali gebundenen Fettsäuren muss dann die Menge der Beimengungen ermittelt und von dem Gewichte der durch Zerlegung der Seife mit Säuren erhaltenen Masse (Fettsäuren mit Harz etc.) abgezogen werden.

5 bis 20 g Seife werden entweder in Form dünner Spähne oder in wenig Wasser gelöst und mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder Essigsäure so lange in einer tiefen Porzellanschale erhitzt, bis die abgeschiedenen Fettsäuren in vollkommen klarer Schicht, in welcher sich keine weissen Pünktchen mehr zeigen, obenauf schwimmen. Man kann mit dieser Bestimmung die des Gesamttalkaligehaltes vereinigen, indem man eine gemessene Menge titrirter Schwefelsäure zur Zersetzung verwendet.

Die Fettsäuren müssen von der wässrigen Schicht getrennt, getrocknet und gewogen werden. Dazu verfährt man in verschiedener Weise:

Erstarren die Fettsäuren beim Erkalten, so durchsticht man den meist die ganze Oberfläche der Flüssigkeit bedeckenden Kuchen an zwei Punkten seiner Peripherie, nämlich unterhalb des Schnabels der Schale und an der entgegengesetzten Seite, mit dem Glasstabe und giesst die wässrige Schicht ab. Dann wäscht man durch mehrmaliges Umschmelzen mit reinem Wasser, hebt den Kuchen ab, und trocknet ihn über Schwefelsäure, am schnellsten im luftverdünnten Raume, oder nach Sonnenschein.

Bei genauen Analysen thut man gut, die unter dem Fettsäurekuchen stehende, saure Flüssigkeit durch ein kleines Filter abzugießen, die zurückgehaltenen, geringen Fettsäuremengen in Aether zu lösen, denselben in einem gewogenen Schälchen zu verdampfen, den Rückstand zu wägen und zur Hauptmasse zu addiren.

Rasch und für die Zwecke der Praxis mit genügender Genauigkeit kommt man zum Ziele, wenn man eine je nach der Empfindlichkeit der zur Verfügung stehenden Wage grössere oder kleinere Menge der Seife (5—50 g) zur Untersuchung verwendet und den Kuchen nach dem letzten Abgiessen des Wassers in der anfangs sammt einem kleinen Glasstab gewogenen, halbkugeligen Schale so lange unter beständigem Umrühren über einer ganz kleinen Flamme erhitzt, bis das durch den entweichenden Wasserdampf verursachte, knisternde Geräusch aufhört, und sich eben Dämpfe der Fettsäuren zu entwickeln beginnen, und sodann wägt (L. Mayer).

Erstarren die Fettsäuren beim Erkalten nicht, so setzt man eine genau gewogene Menge Wachs, Paraffin oder Stearinsäure hinzu und verfährt genau wie früher. Von dem Gewichte des Kuchens ist dann selbstverständlich das Gewicht der zugesetzten Substanz abzuziehen. Oder man verwendet die Hehner'sche Methode zum Abfiltriren der Fettsäuren, indem man z. B. nach Samelson¹⁾ die Fettsäuren aus 8—10 g Seife abscheidet, auf gewogenem Filter wäscht und in ein Wägegläschen bringt. Man füllt dasselbe bis zu drei Viertheilen seiner Höhe mit absolutem Alkohol, verjagt denselben auf dem Wasserbade, fügt etwas Aether hinzu, vertreibt denselben und trocknet eine Stunde im Wassertrockenschrank.

Gawalowski²⁾ empfiehlt, die Zerlegung mit Schwefelsäure vorzunehmen und die Fettsäuren auf einem Filter zu sammeln und zu waschen. Die geringe Menge der in's Filtrat gegangenen Fettsäuren wird mit Petroleumäther ausgeschüttelt, und auch die auf dem Filter befindliche Hauptmasse der Fettsäuren durch Uebergiessen mit Petroleumäther gelöst. Um zu bewirken, dass das noch nasse Filter den Petroleumäther hindurchlässt, setzt man 1 bis 2 ccm Alkohol hinzu, worauf die Filtration sofort erfolgt. Die Auszüge werden verdunstet und der Rückstand gewogen.

¹⁾ Chemiker-Zeitung 1888. 355.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 24. 219.

Andere, z. B. Bolley,¹⁾ Hope,²⁾ Pinchon,³⁾ Schulze⁴⁾ ziehen vor, die in einem Scheidetrichter oder einer Bürette mit Säure zersetzte Seife mit Aether auszuschütteln. Bolley und Hope lassen die mit Wasser einigemal durchgeschüttelte ätherische Schicht in ein gewogenes Gläschen laufen, verdunsten den Aether, trocknen und wägen den Rückstand. Scheiden sich einige kleine Wassertropfen unter den Fettsäuren aus, so entfernt man dieselben in der Weise, dass man einige Tropfen absoluten Alkohol hinzugibt und neuerdings im Wasserbade trocknet.

Pinchon beschickt eine verschliessbare Bürette mit 5 ccm Normalsalzsäure, gibt 1 g Seife in dünnen Streifen zu und schüttelt mit 8—10 ccm Aether aus. Wenn alles zersetzt ist, lässt er die wässrige Schicht ablaufen, wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction, lässt die ätherische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, trocknet und wägt den Rückstand. Die wässrige Schicht wird zur Bestimmung des Alkaligehaltes mit Natronlauge zurücktitirt.

Nach Waltke⁵⁾ kann rasch die Bestimmung der Gesamtfettsäuren und des Gesamtalkalis in folgender Weise vorgenommen werden:

Die in einer Porzellanschale hergestellte Lösung von 20 g Seife in etwa 100 ccm Wasser wird mit 70 ccm Normalschwefelsäure zersetzt und so lange erwärmt, bis sich die Fettsäuren als klare Schicht oben abscheiden. Alsdann wird gekühlt, und die Flüssigkeit unter Benützung von Wasser und Petroläther in einen graduirten, in halbe Cubikcentimeter getheilten, ca. 300 ccm fassenden Cylinder gebracht. Der mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehene Cylinder besitzt am Boden einen Hahn zum Ablassen von Flüssigkeit.

Man trachtet, dass die wässrige Schicht nicht mehr als 200 ccm, die Petrolätherschicht nicht mehr als 100 ccm beträgt. Nun schüttelt man stark durch, und merkt sich die Anzahl der Cubikcentimeter, der wässrigen und Petrolätherschicht. Hierauf pipettirt man aus der Petrolätherschicht etwas mehr als 50 ccm ab, und bringt genau die Hälfte der Gesamtpetrolätherlösung in einen gewogenen Kolben, destillirt den Petroläther ab, und wägt die Fettsäuren unter Beobachtung der gewöhnlichen Vorsichtsmaß-

¹⁾ Dingler's Journal 125. 385.

²⁾ Chem. News 43. 218.

³⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 23. 100.

⁴⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 26. 27.

⁵⁾ Chem.-Ztg. 1896. XX. 240

regeln. Zur Bestimmung des Gesamtalkalis lässt man genau die Hälfte der wässrigen Schicht aus dem Abflusshahn in einen Kolben fließen, und titirt den Ueberschuss an Normalsäure mit Normal-lauge zurück.

Die Fettsäuren können, wenn sie rein abgeschieden worden waren, nach dem Wägen noch in Alkohol gelöst und mit $\frac{1}{2}$ *n*-Kalilauge abtitirt werden, wodurch sich eine Controlle für das an Fettsäuren gebundene Alkali ergibt.

Sollen in einer abgewogenen Menge Seife sowohl Wasser, als auch die übrigen wichtigen Bestandtheile ermittelt werden, so kann nach Spaeth¹⁾ das folgende Verfahren benützt werden.

Von wasserarmen Seifen werden 4—5 g, von stark wasserhaltigen Seifen 5—6 g in ein tarirtes Kölbchen gebracht, dessen Hals sich in der Mitte erweitert, und an der engeren Stelle eine Marke bei 120 ccm trägt. Der engere Theil des Halses hat einen Durchmesser von 2 cm, der weitere einen solchen von 2·5—3 cm. Die Seife wird in 50 procentigem Alkohol in der Wärme gelöst, und dann mit gleich starkem Alkohol bis zur Marke aufgefüllt. Nach dem Durchmischen werden von dieser Lösung 60 ccm zur Wasserbestimmung abpipettirt und in eine, mit ausgeglühtem Quarzsand gewogene Platinschale gebracht, der Alkohol verdampft, und der Rückstand bei 100° C. getrocknet. Während des Trocknens wird er zweckmäfsig mit einem Glasstäbchen öfters durchgerührt.

Der Rest des Kölbcheninhaltes wird bis nahe zur Marke 120 ccm mit 50 procentigem Alkohol aufgefüllt, auf 17·5° C. gebracht, und alsdann genau zur Marke nachgefüllt. Sollte vorher der Inhalt des Kölbchens erstarren, so wird am Wasserbade ein wenig erwärmt. Der Kolbeninhalt wird nun in einen Scheidetrichter gebracht, zweimal mit je 5 ccm Alkohol nachgespült, zur Seifenlösung 20 ccm Normalschwefelsäure gesetzt, durchgeschüttelt und 100 ccm Petroläther zugefügt. Nach abermaligem Durchschütteln lässt man einige Zeit stehen und trennt die wässrige Schicht ab.

Die Flüssigkeit wird, wenn nöthig, filtrirt und in einem aliquoten Theile des Filtrates (z. B. 75 ccm) der Ueberschuss der Schwefelsäure zurücktitirt, und der Gehalt an Gesamtalkali in gewöhnlicher Weise berechnet. Das an die Fettsäuren gebundene Alkali wird durch Titration der abgeschiedenen Fettsäuren gefunden. Von der im Scheidetrichter zurückgebliebenen Lösung der Fettsäuren in Petroläther werden zur Bestimmung der Fett-

¹⁾ Zeitschr. f. ang. Chem. 1896. 5.

säuren 50 ccm in ein gewogenes Kölbchen gebracht, und der Petroläther auf einem auf 60° — 80° C. geheizten Wasserbade in einem Strom von Wasserstoffgas verjagt. Wenn der Petroläther verjagt ist, erhitzt man das Wasserbad zum Sieden, leitet noch einige Zeit Wasserstoffgas durch den Kolben, lässt erkalten, und trocknet noch über concentrirter Schwefelsäure unter einer Glasglocke.

Von den gewogenen Fettsäuren kann noch die Säurezahl und die Verseifungszahl ermittelt werden; aus der letzteren, respective aus der Aetherzahl kann das Neutralfett berechnet werden.

Durch das Abdestilliren des Petroläthers von den Fettsäuren im Wasserstoffstrom wird zwar die Oxydation der Fettsäuren verhütet, es wird aber dem Verfahren immer noch diejenige Fehlerquelle anhaften, welche durch die wenn auch geringe Löslichkeit der Petrolätherschicht in der alkoholisch-wässrigen Schicht bedingt ist. Was die Bestimmung des Neutralfettes aus der Aetherzahl der Fettsäuren anbelangt, so wird ein directes, gewichtsanalytisches Verfahren zur Neutralfettbestimmung wegen der oft minimalen Gehalte der Seifen an Neutralfett vorzuziehen sein.

In das Resultat der Analyse wird nicht die procentische Ausbeute an Fettsäuren eingestellt, sondern es muss erst die Umrechnung auf die Anhydride vorgenommen werden.

100 Th. Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ liefern 96·83 Th. Stearinsäureanhydrid $C_{36}H_{70}O_3$.

100 Th. Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$ liefern 96·48 Th. Palmitinsäureanhydrid $C_{32}H_{62}O_3$.

100 Th. Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$ liefern 96·81 Th. Oelsäureanhydrid $C_{36}H_{66}O_3$.

Man begeht somit keinen grossen Fehler, wenn man die Umrechnung auf die Anhydride in der Weise vornimmt, dass man 3·25 Procent vom Gewichte der Fettsäuren abzieht.

Will man ein Urtheil darüber erlangen, aus welchem Fette die untersuchte Seife etwa dargestellt worden sein könnte, so prüft man die ohne Zusatz von Wachs etc. abgeschiedenen Fettsäuren auf Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt, specifisches Gewicht, Jodzahl, Verseifungszahl etc. (s. Abschnitt X und XI).

β) Methoden, bei welchen das Volumen der ausgeschiedenen Fettsäuren gemessen wird.

Nach Buchner¹⁾. In einem langhalsigen Kolben, dessen Hals von einem beliebigen Punkte nach oben hin in Zehntel- oder mindestens in halbe Cubikcentimeter getheilt ist, wird in warmem

¹⁾ Dingler's Journal 159. 308.

Wasser 1 Loth (oder etwa 16 g) grob geschabte Seife aufgelöst. Der Kolben darf dann nur halb voll sein. Dann wird erwärmte, verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure nachgegossen, worauf sich die geschmolzene Fettsäure rasch oben ansammelt. Man setzt soviel warmes Wasser hinzu, dass die Fettsäure in den cubicirten Hals steigt, und liest das Volumen ab. Will man das Gewicht der Fettsäuren kennen, so multiplicirt man mit 0·93, dem mittleren specifischen Gewichte der aus den gewöhnlichen Fetten ausgeschiedenen Säuren.

Nach Wagner.¹⁾ Enthält die Seife Beimengungen, welche sich weder in Wasser, noch in der Fettschichte lösen, so scheiden sich diese häufig zwischen beiden Schichten ab und machen das genaue Ablesen unmöglich. Setzt man der Flüssigkeit aber 10 ccm Benzol zu, so ist die Trennung meist eine scharfe. Man hat dann von dem abgelesenen Volumen der oberen Schicht 10 ccm abzuziehen. Auf einem ähnlichen Principe beruht die ältere Methode Cailletet's,²⁾ welcher statt des Benzols Terpeninöl anwendet.

Die beiden letztgenannten Methoden sind ihrer grossen Fehlerquellen wegen kaum zu empfehlen, dagegen kann die Buchner'sche zur raschen, wenn auch nicht sehr genauen Wertbestimmung der Seifen verwendet werden.

γ) Maßanalytische Methoden.

Nach Pons.³⁾ Diese und die folgende Methode beruhen auf einer Umkehrung des Principes der Clark'schen Methode zur Bestimmung der Härte des Wassers.

Die zu prüfende Seife wird mit einer Normalseife verglichen, die beliebig gewählt werden kann. Pons verwendet dazu eine Marseillerseife, bestehend aus:

Natron	6	Procent
Fettsäuren	64	„
Wasser	30	„

Die Titrirung wird mit einer Chlorcalciumlösung vorgenommen, welche so gestellt ist, dass 1 ccm derselben genau 0·01 g Seife umsetzt. 1 g seiner Seife erforderte 0·1074 g Chlorcalcium. Die Chlorcalciumlösung enthält 1·074 g Chlorcalcium im Liter. Die Seifenlösung enthält 10 g Normalseife, die man mit 100 ccm Alkohol und Wasser auf einen Liter gelöst hat. Lässt man zur

¹⁾ Wagner's Jahresbericht 1860. 248.

²⁾ Polyt Centralblatt 1855. 667.

³⁾ Wagner's Jahresbericht 1865. 320.

Chlorcalciumlösung ein gleiches Volumen der Seifenlösung hinzufliessen, so bildet sich beim Schütteln noch kein stehenbleibender Schaum, was aber bei weiterem Zusatz der Seifenlösung erfolgt.

Die Ausführung des Verfahrens ist folgende: 10 ccm der Normalchlorcalciumlösung und ca. ca. 20 ccm destillirtes Wasser werden in eine Stöpselflasche von 60—80 ccm Inhalt gebracht. Andererseits werden 10 g der zu untersuchenden Seife in 100 ccm Alkohol gelöst, wobei man die unlöslichen Theile abfiltriren und untersuchen kann. Dann verdünnt man auf 1 Liter und lässt die Lösung aus einer Bürette so lange in die Chlorcalciumlösung einfliessen, bis der Schaum nach dem Schütteln einige Zeit stehen bleibt. Der Fettsäuregehalt der untersuchten Seife verhält sich sodann zu dem der Normalseife, wie 10 zu der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter.

Nach Schulze.¹⁾ 5 g Schmierseife werden in 100 ccm, ebensoviel einer festen Seife in 200 ccm heissen Wassers gelöst und mit einer Kalklösung von bekanntem Gehalt (z. B. 1·6 g im Liter) in folgender Weise titrirt:

3 ccm Kalklösung werden mit 20 ccm Wasser und etwas Sodalösung vermischt, sodann lässt man die Seifenlösung aus einer Bürette so lange zufließen, bis sich beim starken Schütteln ein Schaum bildet, der nach 5 Minuten nicht zusammensinkt. Je weniger Seifenlösung hierzu verbraucht wird, desto besser ist die Seife.

Nach Meister²⁾ lässt man eine Baryumnitratlösung von bestimmtem Gehalt (z. B. 2·532 g Baryumnitrat im Liter, entsprechend 1·074 g Chlorcalcium nach Pons) so lange zur Lösung einer abgewogenen Seifenmenge hinzufliessen, bis der Schaum beim Schütteln nicht mehr stehen bleibt. Noch besser eignet sich zur Seifentitration eine $\frac{1}{10}$ Normalbleinitratlösung (16·55 g Bleinitrat im Liter). Nach jedem Zusatze von Bleinitrat bringt man ein Tröpfchen der Flüssigkeit mit einem Glasstabe auf Jodkaliumpapier; sobald alle Seife als unlösliches Bleipflaster ausgeschieden, und eben eine geringe Menge überschüssigen Bleis in Lösung ist, tritt Gelbfärbung ein.

d) Freie Fettsäuren.

Wenn sich die alkoholische Lösung einer Seife bei Zusatz von Phenolphthaleïn nicht röthet, so kann, namentlich wenn die

¹⁾ Dingler's Journal 191. 245.

²⁾ Berliner Ber. 1874. 1742.

Seife aus Oelsäure bereitet war, freie Fettsäure vorhanden sein, welche sodann durch Titration mit Natronlauge bestimmt wird.

Ueber das gleichzeitige Vorkommen von freier Fettsäure und freiem Alkali s. S. 249.

e) Bestimmung des Gehaltes an Neutralfett.

Das in den Seifen enthaltene unverseifte Fett (Neutralfett) kann zusammen mit etwa vorhandenen unverseifbaren Bestandtheilen nach den S. 157 und S. 193 ff. beschriebenen Methoden zur Bestimmung der unverseiften, resp. der unverseifbaren Bestandtheile von Fetten aus den Seifen gewonnen und gewogen werden. Erhält man grössere Mengen des Extractes, so kann man es genau wie ein mit unverseifbaren Substanzen gemischtes Fett weiter untersuchen.

Es sei hier daran erinnert, dass nach den Versuchen von Bolley und von Perutz, die Extraction der getrockneten Seife am besten mit den unter 85° — 86° C. siedenden Antheilen von Benzin oder Petroleumäther vorgenommen wird, da sich in diesen Flüssigkeiten nur ganz geringe Mengen der fettsauren Alkalien lösen. Führt man dagegen die Fettsäuren nach dem Vorschlage von Gottlieb zuerst in Salze der alkalischen Erden über und extrahirt mit Aether, so lösen sich grössere Mengen der Seifen, insbesondere der ölsauren Salze auf.

Extrahirt man die alkoholische Seifenlösung nach S. 193 mit Petroleumäther, so muss dieselbe bei Anwesenheit freier Fettsäure vorher mit Natronlauge und Phenolphtaleïn als Indicator neutralisirt werden.

Will man die trockene Seife extrahiren, so löst man 10 g derselben in Alkohol, lässt denselben in einem Becherglase über der 5—7 fachen Menge vorher mit Salzsäure gewaschenen Sandes verdunsten, trocknet den Rückstand und extrahirt ihn im Soxhlet'schen Apparate. Das Extract enthält auch die etwa vorhandenen freien Fettsäuren, deren Quantität durch Titration mit Alkali bestimmt werden kann.

Lewkowitsch¹⁾ empfiehlt den Gehalt an Neutralfett und unverseifbaren Bestandtheilen aus den Gesamtfettsäuren (mit welchen sie bestimmt wurden) abzuschneiden. Die Gesamtfettsäuren (Gesamtfett) werden in Alkohol gelöst, unter Benützung von Phenolphtaleïn genau neutralisirt und mit Petroläther ausgeschüttelt.

Waltke²⁾ bestimmt den Gehalt an unverseiften Bestandtheilen in der folgenden Weise:

¹⁾ Benedikt und Lewkowitsch, Chemical Analysis of oils, fats and waxes.

²⁾ Chem.-Ztg. 1896. XX. 38.

10 g der wasserfreien Seife werden in einem Mörser zu feinem Pulver zerrieben, in einen 200 ccm Kolben gebracht und mit 100 ccm völlig wasserfreiem Petroläther geschüttelt. Alsdann wird zur Marke aufgefüllt, durchgemischt, absitzen gelassen, 50 ccm durch ein doppeltes Faltenfilter gegossen, verdampft, der Rückstand bei 110⁰ C. getrocknet und gewogen. Er muss sich nach dem Wägen in Petroläther völlig auflösen, sonst ist die Gefahr vorhanden, dass er Seife enthält.

Nach Wolff¹⁾ kann man auch Anilin, welches weder Benzol noch Nitrobenzol enthalten darf und am besten aus reinem Anilinsalz dargestellt wird, zur Extraction von Neutralfett und Unverseifbarem benutzen.

Die möglichst zerkleinerte Probe wird mit 10–20 Theilen Anilin unter stetem Umrühren und Zerquetschen der harten Theilchen im Wasserbade $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden lang digerirt, erkalten gelassen und filtrirt, und der Rückstand noch einmal in gleicher Weise behandelt. Die Filtrate werden vereinigt, mit einem Ueberschuss von Salzsäure unter Umrühren versetzt, mit dem 3- bis 4fachen Gewicht Wasser verdünnt, abgekühlt, mit Aether ausgeschüttelt, die Aetherlösung wird verdunstet und der Rückstand gewogen.

Enthält eine Seife, wie dies bei manchen Toiletteseifen vorkommen kann, unverseifbare Bestandtheile, so werden dieselben nach den vorstehend beschriebenen Methoden sammt dem Neutralfett gefunden, und ihre eventuelle quantitative Bestimmung erfolgt nach den bekannten Verfahren.

2. Analyse von Seifen, welche fremde Beimengungen enthalten.

a) Untersuchung des in Alkohol unlöslichen Theiles.

Die Gesamtmenge des in Alkohol unlöslichen Theiles wird in der Weise ermittelt, dass man die fein zerschnittene Seife erst in gelinder Wärme, dann bei 100⁰ C. trocknet, mit der 8- bis 10fachen Menge absoluten Alkohols übergiesst und auf dem Wasserbade mässig erwärmt. Das Unlösliche wird mit Alkohol gewaschen, bei 100⁰ C. getrocknet und gewogen.

Dieser Rückstand ist vornehmlich bei den gefüllten Seifen sehr beträchtlich, ganz ohne Rückstand sind jedoch nur die transparenten Seifen in Alkohol löslich. Zur raschen Orientirung über die Natur des ungelöst Gebliebenen kann man eine mikroskopische Prüfung vornehmen.

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 18. 570.

Es können darin enthalten sein:

1. In Wasser lösliche Salze, am häufigsten die Chloride, Sulfate und Carbonate der Alkalien, Wasserglas, Borax etc.
2. In Wasser unlösliche Mineralsubstanzen, wie Kreide, Thon, Kieselguhr etc.
3. Organische Substanzen, besonders Stärke, Dextrin, Leim, Pflanzenschleim.

Kohlensaures, kieselsaures und borsaures Alkali. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser extrahirt. Man filtrirt ab und bestimmt entweder im ganzen Filtrate oder in einem aliquoten Theil das an Kohlensäure, Kieselsäure und Borsäure gebundene Alkali durch Titration mit Salzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indicator.

Aus der Flüssigkeit kann dann weiter nach dem Ansäuern mit Salzsäure etwa vorhandene, aus Wasserglas stammende Kieselsäure durch Eindampfen abgeschieden und in gewöhnlicher Weise in wägbare Form gebracht werden. Das nach Abscheidung der Kieselsäure erhaltene Filtrat kann man zur Prüfung auf Borsäure verwenden, indem man einen damit befeuchteten Streifen Curcumapapier in mäßiger Wärme trocknet.

Enthält der in Alkohol unlösliche Rückstand der Seife neben Soda noch Borax oder Wasserglas, so kann man zur Ermittlung der Sodamenge mit einem Theil des Rückstandes eine directe Kohlensäurebestimmung vornehmen.

Die Untersuchung auf Wasserglas kann man auch in der Weise, wenn auch weniger genau, ausführen, dass man die Seife in Wasser löst und mit einer Säure zersetzt. Die Fettsäuren schwimmen oben auf, die Kieselsäure sinkt zu Boden oder bleibt in der Flüssigkeit suspendirt. Sie wird durch Abfiltriren gesammelt, gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Etwa gefundene Kieselsäure wird nach Waltke¹⁾ auf das Silicat $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ berechnet.

Bei Gegenwart von Natriumcarbonat, Natriumsilicat und Natriumborat nebeneinander, erfolgt nach Waltke die quantitative Bestimmung aller drei Verbindungen in folgender Weise.

Der alkoholunlösliche Antheil von 5—10 g der Probe wird bei 150° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

In einem Theile des Rückstandes wird eine directe Kohlensäurebestimmung ausgeführt, und in dem Reste durch Abdampfen mit Salzsäure die Kieselsäure abgeschieden. Das Filtrat von der letzteren wird zur Bestimmung des Gesamtnatrons als Natrium-

¹⁾ Chem.-Ztg. 1896. XX. 20.

chlorid oder Natriumsulfat benützt. Die dem Natriumcarbonat und Silicat entsprechende Natronmenge wird von der Gesamtnatronmenge subtrahirt, und der Rest Natron auf Natriumborat umgerechnet.

Waren neben den erwähnten drei Salzen auch noch Chlornatrium und Natriumsulfat zugegen, so sind bei der Berechnung des Natriumborates natürlich auch die Mengen dieser beiden Salze zu berücksichtigen.

Chlornatrium und Gaubersalz. Man bestimmt in aliquoten Theilen des Wasserauszeuges des in Alkohol unlöslichen Rückstandes der Seife Chlor und Schwefelsäure durch Fällen mit Silbernitrat, beziehungsweise Chlorbaryum. Nach Horn wird der Chlor- und damit auch der Chlornatriumgehalt weit genauer bestimmt, wenn man die Seife in Wasser löst, die Fettsäuren mit verdünnter Salpetersäure abscheidet und das Filtrat mit Silbernitrat fällt. Zur Bestimmung der Schwefelsäure äschert Horn die Seife ein, extrahirt die Asche mit Salzsäure und fällt mit Chlorbaryum.

Den im Wasser unlöslichen Theil des Rückstandes glüht man zur Zerstörung organischer Substanzen, wägt ihn und kann dann die Asche qualitativ und quantitativ weiter untersuchen.

Organische Substanzen. Aus dem in Alkohol unlöslichen Theil des Rückstandes extrahirt kaltes Wasser das Dextrin. Dasselbe kann aus der wässrigen Lösung mit Alkohol wieder ausgefällt werden. Nimmt man diese Fällung in einem mit einem Glasstab gewogenen Becherglas vor und rührt tüchtig um, so setzt sich das Dextrin vollständig an die Gefässwände an. Man giesst die Flüssigkeit ab, wäscht mit Alkohol, trocknet das Becherglas mit dem Dextrin bei 100° C. und wägt.

Die Gegenwart von Stärke in dem in Alkohol unlöslichen Rückstande wird unter dem Mikroskope und durch die Blaufärbung mit Jodlösung erkannt. Ist Stärke vorhanden, so trocknet man den Rückstand nach der Extraction mit kaltem Wasser bei 100° C., wägt, äschert ein und wägt wieder. Die Differenz gibt näherungsweise den Gehalt an organischen Substanzen und, falls sonst keine solchen vorhanden sind, an Stärke.

Oder man kocht den Rückstand zur Umwandlung der Stärke in Zucker unter beständigem Ersatz des verdunstenden Wassers mit verdünnter Schwefelsäure, neutralisirt die Lösung mit kohlen-saurem Baryt, filtrirt und bestimmt den Zucker durch Titriren mit Fehling'scher Lösung.

Will man den in Alkohol unlöslichen Theil der Seife auf Leim prüfen, so extrahirt man ihn mit heissem Wasser. Die

Lösung gelatinirt beim Erkalten und gibt einen Niederschlag, wenn man sie mit Gerbsäurelösung versetzt.

b) Bestimmung eines Gehaltes an freiem Glycerin.

Löst man eine Seife in Alkohol oder Methylalkohol, so geht etwa vorhandenes Glycerin mit in Lösung. Man versetzt die filtrirte Lösung zum qualitativen Nachweise desselben mit Wasser, erhitzt, bis der Alkohol vollständig vertrieben ist, scheidet die Fettsäuren mit verdünnter Schwefelsäure ab, lässt erkalten und filtrirt die Fettsäuren ab. Die glycerinhaltige Flüssigkeit wird mit Baryumcarbonat neutralisirt, bis zur Syrupconsistenz eingedampft, der Rückstand mit einem Gemisch von 3 Theilen 95-procentigen Alkohols und 1 Theil Aether ausgelaugt, filtrirt und das Filtrat eingedampft. Der erhaltene Syrup wird nach S. 32 auf Glycerin geprüft.

Zur quantitativen Bestimmung gibt dieses Verfahren weit weniger genaue Resultate als die Glycerinbestimmung mit Permanganat (S. 182). Man löst je nach dem vermutheten Glycerin-gehalte 1 bis 10 g Seife in Wasser, oder wenn organische, in Alkohol unlösliche Bestandtheile vorhanden sind, in Methylalkohol auf, filtrirt, verjagt im letzteren Falle den Methylalkohol, scheidet die Fettsäuren ab und verfährt mit dem sauren Filtrate wie bei der Glycerinbestimmung in Fetten.

Lewkowitsch¹⁾ bedient sich zur Glycerinbestimmung des Acetinverfahrens (S. 187).

Das Glycerin ist nicht immer absichtlich zugesetzt, da die Schmierseifen, falls sie nicht aus Oelsäure dargestellt sind, und die Cocosölseifen den ganzen Glyceringehalt des Fettes (meist 3 bis 5 Proc. vom Gewichte der Seife) enthalten.

c) Bestimmung des Harzgehaltes.

Zum qualitativen Nachweis von Harz benützt man die S. 215 ff. angeführten Reactionen.

Das Harz wird bei der Bestimmung der Fettsäuren mit diesen zusammen abgeschieden und gewogen und bildet somit einen Theil des Gesamtfettes. Man bestimmt den Harzgehalt der Fettsäuremasse nach einer der S. 219 ff. beschriebenen Methoden.

Liegt eine Natronseife vor, so ist es nicht nöthig, die Fettsäuren mit dem Harze zuerst abzuscheiden, sondern man kann die Seife nach dem Verfahren von Barfoed direct mit Aetheralkohol extrahiren. Ist die Probe dagegen kalihaltig, und enthält

¹⁾ Chem.-Ztg. 1889. 659.

sie zugleich Oelsäure, so ist diese Methode nicht anwendbar, weil das ölsaure Kali in der Aethermischung ziemlich löslich ist.

Nach Jean¹⁾ gibt Harzseife bei dreimaligem Aufschütteln mit Aether 15·2 Proc. von dem zu ihrer Bereitung verwendeten Harz an nicht verseifbaren Bestandtheilen ab.

d) Erkennung eines Gehaltes an Alkohol.

Transparente Seifen enthalten häufig Alkohol, zu dessen Nachweis folgende Proben angegeben sind:

Nach Jay²⁾ werden 50 g fein zerschnittener Seife in einem Kolben von ca. 200 ccm Inhalt mit 30 ccm concentrirter Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung geschüttelt. Die Masse erhitzt sich und bräunt sich ein wenig, man versetzt mit Wasser, lässt abkühlen, bis die Fettsäuren erstarrt sind, giesst die wässrige Flüssigkeit ab, neutralisirt nahezu vollständig und destillirt ab. Man sammelt die ersten 25 ccm des Destillates und prüft sie nach dem Verfahren von Riche und Bardy, welches sich darauf gründet, dass Aldehyd die rothe Farbe des Fuchsin in Violett überführt. Die Umwandlung des Alkohols in Aldehyd wird bewirkt durch Oxydation der mit $\frac{1}{2}$ ccm verdünnter Schwefelsäure (18° Bé.) angesäuerten Lösung mit $\frac{1}{2}$ ccm einer Chamäleonlösung, welche 15 g im Liter enthält. Darauf entfärbt man die Flüssigkeit durch Zusatz einiger Tropfen einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron und fügt 1 ccm Fuchsinlösung, welche 0·1 g Fuchsin im Liter enthält, hinzu. Bei Gegenwart von Alkohol ist die Flüssigkeit nach 5 Minuten schön violett. Tritt die Färbung erst nach 15 Minuten ein, so darf man nicht auf Alkohol schliessen.

Valenta³⁾ mischt 50—60 g Seife mit Bimsstein und destillirt zuerst bei 110° C., dann bei 120° C. im Paraffinbade ab. Mit dem Destillate wird die Jodoformprobe gemacht, welche nach Hager in folgender Weise ausgeführt wird.

Man versetzt die zu prüfende Flüssigkeit mit 5—6 ccm einer zehnpromcentigen Kalilösung, erwärmt auf 40°—50° C. und gibt so viel einer mit Jod gesättigten 16—20promcentigen Jodkaliumlösung hinzu, dass die Flüssigkeit gelbbraunlich gefärbt erscheint. Verschwindet die Farbe beim Umschütteln nicht, so setzt man mittelst des Glasstabes gerade so viel Kalilauge hinzu, dass völlige Entfärbung eintritt. Es scheiden sich dann entweder sofort oder

¹⁾ Les corps gras ind. 13. 208.

²⁾ Chem. Central-Blatt 1881. 107.

³⁾ Jacobsen's Repertorium 1884. I. 244.

nach einigem Stehen gelbe Krystalle von Jodoform aus, die unter dem Mikroskope als sechsstrahlige Sterne oder sechseckige Tafeln erscheinen.

e) Bestimmung von Rohrzucker in Seifen.

Rohrzucker kann in manchen Toiletteseifen in einer Menge bis zu 30 Procent vorkommen.

Die quantitative Bestimmung desselben kann entweder nach Inversion mit Fehling'scher Lösung oder auf polarimetrischem Wege¹⁾ erfolgen.

Für das erste Verfahren wird die heisse wässrige Lösung einer gewogenen Menge der Probe mit $\frac{1}{10}$ *n*-Schwefelsäure in möglichst kleinem Ueberschuss versetzt, die Fettsäuren abgeschieden, die wässrige Lösung neutralisirt und auf ca. 75 ccm concentrirt. Diese Lösung wird mit Salzsäure in der gewöhnlichen Weise invertirt, und der Invertzucker mit Fehling'scher Lösung gewichtsanalytisch bestimmt.

Polarimetrisch verfährt Wilson wie folgt:

10 g der Seife werden in 150 ccm Wasser von 80° C. gelöst, und unter Rühren tropfenweise gesättigte Magnesiumsulfatlösung in kleinem Ueberschusse zugefügt. Hierauf wird durch ein geräumiges Filter abfiltrirt, die Magnesiaseife mit Magnesiumsulfat enthaltendem, heissem Wasser gewaschen, das meist etwas alkalische Filtrat mit sehr verdünnter Salpetersäure nahezu neutralisirt, auf etwa 40 ccm eingedampft, erkalten gelassen, mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure schwach angesäuert, mit Bleiessig wie üblich geklärt, und nach dem Filtriren polarisirt.

Bei gleichzeitiger Gegenwart von Glycerin und Rohrzucker empfehlen Donath und Mayrhofer²⁾, der beide Körper enthaltenden Lösung gelöschten Kalk zur Bildung des Kalksaccharates und geglühten Sand zuzusetzen, abzudampfen und den Rückstand mit einem Gemische gleicher Raumtheile Alkohol und Aether zu extrahiren. Die Lösung enthält alles Glycerin.

f) Carbolsäure.

Zur Bestimmung dieses Körpers in Carbolseifen verfährt Allen³⁾ in folgender Weise:

5 g der Probe werden in warmem Wasser gelöst, und 10-procentige Natronlauge zur Lösung der Phenole zugesetzt. Die Seifenlösung wird nun mit Aether ausgeschüttelt, um Kohlenwasser-

¹⁾ Chem. News 1891. 64. 28; nach Chem.-Ztg. 1891. Rep. 227.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Ch. 20. 383.

³⁾ The Analyst 1896. 103.

stoffe zu entfernen, und dann von der Aetherschichte getrennt. Durch Kochsalz wird die Seife aus ihrer Lösung ausgesalzen, während die Phenolate gelöst bleiben. Die Lösung der letzteren wird von der Seife abfiltrirt, diese mit concentrirter Kochsalzlösung gewaschen und das Filtrat auf einen Liter aufgefüllt. Nachdem man sich in einem 100 ccm betragenden Theile der Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure, welche keine Trübung hervorrufen darf, überzeugt hat, dass alle Seife ausgesalzen worden ist, fügt man Bromwasser, dessen Titer man gleichzeitig auf krystallisirte Carbonsäure stellt, in geringem Ueberschusse zu und titirt den Bromüberschuss mit Natriumthiosulfatlösung zurück.

Gewichtsanalytisch kann das Phenol in der Weise bestimmt werden, dass ein Theil der alkalischen Lösung concentrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Bromwasser in geringem Ueberschusse versetzt wird. Das gebildete Tribromphenol wird mit einer kleinen Menge Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt, das Lösungsmittel verdampft, und der Rückstand gewogen. Bei Gegenwart von reiner Carbonsäure bildet er lange, fast farblose Nadeln, bei Anwesenheit von Kresolen ist er meist orange bis roth gefärbt und zeigt wenig Neigung zum Krystallisiren.

Lewkowitsch¹⁾ entfernt die Seife, wie oben angegeben, concentrirt die Lösung der Phenolate durch Abdampfen, bringt in einen graduirten Schüttelcylinder, fügt soviel Kochsalz hinzu, dass etwas ungelöst bleibt und säuert mit Schwefelsäure an. Das Volumen des sich abscheidenden Phenols wird abgelesen, und pro 1 ccm der Flüssigkeitsschichte 1 g Phenol berechnet.

Fresenius und Makin²⁾ setzen das Phenol durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure in Freiheit, destilliren es durch Einleiten eines starken Wasserdampfstromes ab und bestimmen im Destillat das Phenol mit Bromidbromatlösung (Koppeschaar-Tóth).

g) Bestimmung von Petroleum in Seifen.

Nach Livache³⁾ kommen im Handel „Petroleumseifen“ vor, welche Petrolöle und Carnaubawachs enthalten. Bei mäßigem Erwärmen destillirt das Petroleum ab, das Destillat kann, falls man eine genügende Menge Seife verwendet hat, gemessen oder, nach der Trennung von mit übergegangenem Wasser, gewogen werden.

¹⁾ Benedikt und Lewkowitsch, *Chemical Analysis of oils, fats and waxes* 1895. 637.

²⁾ *Zeitschr. f. anal. Chem.* 35. 325.

³⁾ *Comptes rendus* 87. 249.

Livache macht ferner einige Bemerkungen „über die Löslichkeit einiger Körper in Seifen und Resinaten“, welche für die Untersuchung von Fetten und Seifen nicht unwichtig sind und deshalb hier wiedergegeben werden sollen.

Petroleum allein ist nicht mischbar mit Seifen, hat man aber die Seife unter Zusatz von Carnaubawachs hergestellt, so lässt es sich durch Vermittlung des bei der Verseifung des Carnaubawaches entstandenen Myricylalkoholes der Seife einverleiben.

Auch mit etwas Holzgeist oder Amylalkohol kann man den Seifen bis zu 50 Procent Petroleum einverleiben. Aehnlich verhalten sich die Seifen betreffs ihrer Aufnahmefähigkeit für Steinkohlentheeröl, Terpentinöl etc.

Die Harzseifen verhalten sich wie die Fettseifen.

h) Nachweis flüchtiger Oele.

Die Abscheidung der zur Parfümierung der Seifen zugesetzten, flüchtigen, ätherischen Oele kann nach Barfoed in zweierlei Weise geschehen.

Man extrahirt die Seife bei gewöhnlicher Temperatur mit Aether, filtrirt durch ein mit Aether benetztes Filter und wäscht mit derselben Flüssigkeit nach. Die Lösung wird mit Wasser geschüttelt, um etwas in dieselbe mit übergegangene Seife zu entfernen und dann verdunstet.

Oder man treibt die Oele durch Destillation mit Wasserdampf ab, nachdem man die Lösung der Seife, um das Schäumen zu vermeiden, mit Schwefelsäure oder Chlorcalcium versetzt hat. Aus dem Destillate sammelt man das Oel durch Ausschütteln mit Aether.

3. Prüfung von Kernseifen, welche zum Walken verwendet werden sollen.

Nach Morawski und Demski¹⁾ soll man zur Beurtheilung der zum Walken verwendeten Kernseifen ausser der gewöhnlichen chemischen Analyse, welche sich vornehmlich auf Wasser, Verfälschungen (z. B. mit Harz), freies Alkali oder unverseiftes Fett beziehen soll, auch noch eine Untersuchung in der Richtung vornehmen, ob die Seife einen zum Walken geeigneten Seifenleim von gehöriger Zähigkeit zu bilden im Stande ist.

Diese Prüfung geschieht mittelst der Spinnprobe, indem man 10 g fein geschabter Seife in 100 ccm Wasser im kochenden Wasserbade löst, das Becherglas in kaltes Wasser einstellt, mit

¹⁾ Dingler's Journal 257. 530.

dem Thermometer rührt und beobachtet, bei welcher Temperatur die Lösung zähflüssig und fadenziehend wird, zu „spinnen“ beginnt.

Die Spinntemperatur scheint vom Schmelzpunkte der in den Seifen enthaltenen Fettsäuren abhängig zu sein, nimmt aber in viel schnellerem Grade ab, als dieser. Die Spinntemperatur einer Talgkernseife, deren Fettsäuren bei $43\cdot5^{\circ}\text{C}$. schmolzen, war 43°C ., während das Spinnen einer Marseillerseife vom Schmelzpunkte 26°C . der Fettsäuren erst bei 4°C . eintrat. Der Wassergehalt der Seife ist ohne Einfluss.

Durch den in den Tuchfabriken gebräuchlichen Sodazusatz (z. B. 8·9 Th. Seife mit 25 Procent Wassergehalt, 3·6 Th. Soda und 87·5 Th. Wasser) wird die Spinntemperatur bedeutend erhöht, ebenso durch Kochsalz, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

10 g Seife in 100 cem Wasser	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Spinn- temperatur	Nach Zusatz von:	Spinn- temperatur
Talgkernseife	45°	41°	2 g Soda	70°
Talgkernseife	45°	41°	1,5 g Kochsalz	70°
Seife (nicht näher bezeichnet)	—	25°	1,5 g Kochsalz	60°
Sulfurölseife	—	$8\cdot5^{\circ}$	1 g Kochsalz	54°

Was die Verwendung der Seifen in der Textilindustrie anbelangt, so ist zu bemerken, dass insbesondere in der Seidenfärberei die weitgehendsten Ansprüche an dieselben gestellt werden, und dass freies und kohlenensaures Alkali und Neutralfett als schädlich zu bezeichnen sind. In der Schafwollindustrie werden desgleichen Seifen mit einem Gehalt an freiem oder kohlensaurem Alkali als geringwerthig anzusehen sein, da jede thierische Faser durch alkalische Lösungen angegriffen wird. In der letztgenannten Industrie können solche Producte nur für minderwertige Ware verwendet werden. Auch Harzseifen, Silicate, Borate und Füllmaterialien sollen nicht zugegen sein.

Der Wert der zahlreichen Seifenpulver (Waschpulver) des Handels, welche meist Gemische von trockener Seife mit Soda sind, und deren Seifengehalt in vielen Fällen bis auf 15 Procent herabgeht, ergibt sich nach dem Vorstehenden von selbst.

4. Unlösliche Metallseifen.

Von diesen Seifen seien in erster Linie die Aluminium- und Kalkseifen erwähnt. Die ersteren finden bei der Herstellung wasserdichter Gewebe und neben den zweitgenannten auch bei der Herstellung consistenter Maschinenfette vielfach Anwendung.

Zink- und Manganseifen (meist Harzseifen) werden ferner als Siccativ in der Firnißfabrication benützt, und Bleiseifen finden als Bleipflaster Verwendung.

Die Ermittlung der Metalloxyde in derartigen Seifen erfolgt in der Weise, dass die Seife mit einer verdünnten Mineralsäure (für Bleiseifen wird zweckmässig Salpetersäure benutzt werden, während sonst die Verwendung von Salzsäure und Schwefelsäure vortheilhafter ist) zerlegt, und die Fettsäuren mit Petroläther ausgeschüttelt werden. In der sauren Lösung wird das Metalloxyd bestimmt, und die Petrolätherschichte ergibt nach dem Abdestilliren des Petroläthers die Fettsäuren, welche dann näher untersucht werden können.

Zur Prüfung von Bleiseifen auf das zur Herstellung verwendete Fett bestimmt A. Kremel¹⁾ die Menge des in Aether unlöslichen Rückstandes. Bleipflaster aus Oelsäure sind in Aether vollständig löslich, Pflaster aus Olivenöl hinterlassen 17—20 Procente, solche aus Schweinefett 40—50 Procente Rückstand.

C. Türkischrothöl.

Türkischrothöl²⁾ ist ein beim Färben und Bedrucken der Baumwolle benütztes Präparat, welches man erhält, wenn man Ricinusöl mit concentrirter Schwefelsäure mischt und dabei durch Kühlung und sehr langsames Einfließenlassen der Säure eine Erwärmung der Masse über 35° C. und Entwicklung grösserer Mengen schwefeliger Säure sorgfältig vermeidet. Man mischt sodann Wasser hinzu, lässt absitzen, zieht die untere Schichte ab und wäscht mit Kochsalzlösung so lange aus, bis die Waschflüssigkeiten nur noch schwach sauer reagiren. Zuletzt rührt man so viel Ammoniakflüssigkeit in die Masse ein, dass sich eine Probe mit Wasser vollständig emulsioniren lässt. Nach einem anderen Verfahren neutralisirt man ganz oder theilweise mit Soda.

Eine Vorschrift zur Herstellung von Türkischrothöl ist die folgende:³⁾

¹⁾ Pharm. Post 20. 190.

²⁾ Müller-Jacobs, Dingler's Journal 251. 449 und 547, 253. 473, 254. 302. — Liechti und Suida, Mittheilungen des technologischen Gewerbemuseums in Wien I. 31 und 59. — Schmid, Dingler's Journal 254. 346. — Scheurer-Kestner, Bul. Soc. Ind. Mulh. 1891. 53. — Juillard, Arch. des sciences phys. et natur. de Genève. 1890. 134; Bul. Soc. Chim. 1891. 3. Sér. 6. 638; Ch.-Z. 1891. Rep. 317. -- Bul. Soc. Ind. de Mulhouse 1891. 55 u. 1892. 409 u. 415; Mon. Sc. 1892. 98, 108 u. 112.

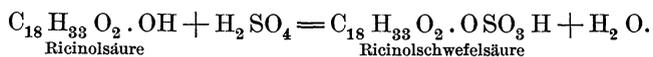
³⁾ Oest. Wollen- und Leinen-Industrie 1894. 14. 169.

In 50kg Ricinusöl werden innerhalb 6 Stunden unter tüchtigem Rühren 10 kg concentrirter Schwefelsäure getropft. Nach eintägigem Stehen kommt die Mischung in ein Holzgefäß, welches zur Hälfte mit Wasser von 40° C. gefüllt ist, wird durchgemischt und 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird das Wasser abgelassen und nochmals Wasser von 40° C. zugefügt, abermals 24 Stunden stehen gelassen, das Wasser abgelassen, und 5¹/₄ kg 25 procentige Ammoniaklösung und 25 Liter kaltes Wasser zugesetzt.

Das saure, noch nicht mit Ammoniak neutralisirte Türkischrothöl kann in zwei Antheile, einen in Wasser löslichen und einen unlöslichen, zerlegt werden. Man verfährt dazu in folgender Weise:

Das durch Vermischen von Oel und Schwefelsäure erhaltene Reactionsproduct wird in Aether gelöst, durch Schütteln mit Kochsalzlösung von Schwefelsäure befreit und sodann wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten, wässrigen Auszüge werden mit Kochsalz versetzt, wodurch der wasserlösliche Antheil als Oel abgeschieden wird. Die ätherische Schichte hinterlässt beim Verdunsten den in Wasser unlöslichen Antheil.

Nach den Untersuchungen von Benedikt und Ulzer¹⁾ besteht der lösliche Theil des Türkischrothöls aus Ricinolschwefelsäure, einer Aetherschwefelsäure, welche sich nach folgender Gleichung bildet:



Die Ricinolschwefelsäure ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, ihre wässrigen Lösungen schäumen wie Seifenlösungen. Sie lässt sich daraus mit Kochsalz, mässig verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure aussalzen und scheidet sich als schweres Oel auf dem Boden der Gefässe aus. Schüttelt man sodann mit Aether, so erhält man drei Schichten, da die Säure in Aether schwer löslich ist und sich stark ätherhaltig als Mittelschichte absondert. Mit Blei-, Kupfer-, Kalk-, Barytsalzen gibt sie schmierige Niederschläge.

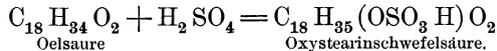
Ricinolschwefelsäure zersetzt sich nicht beim Kochen ihrer wässrigen oder alkalischen Lösungen, spaltet sich aber leicht in Ricinolsäure und Schwefelsäure, wenn man sie mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure kocht.

¹⁾ Zeitschrift f. d. chem. Industrie 1887. 298.

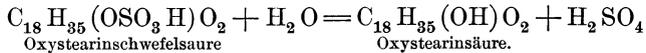
Der unlösliche Theil des Türkischrothöles besteht zum grössten Theil aus freier Ricinolsäure und enthält daneben meist noch etwas Neutralfett und vielleicht Anhydride der Ricinolsäure.

Nach Scheurer-Kestner enthält das Türkischrothöl des Handels ein wirkliches Hydrat der Ricinolschwefelsäure (mit 10 Moleculen Wasser auf 1 Molecül der Säure) und ausserdem Mono- und Diricinolsäure, während es nach Juillard Schwefelsäureester nebst Glycerinschwefelsäureestern der Ricinolsäure und mehrerer Polyricinolsäuren, nebst deren Zersetzungsproducten, unter welchen die Ricinolsäure vorherrscht, enthält.

Das Ricinusöl lässt sich für die Türkischrothölbereitung weder durch ein anderes Oel noch durch Oelsäure ersetzen. Die anderen Fettsäuren geben nämlich bei der Behandlung mit Schwefelsäure gesättigte Oxysäuren und deren Schwefelsäureester, z. B.:



Die Oxystearinschwefelsäure zerfällt durch die überschüssige Schwefelsäure zum grössten Theil:



Das Ricinustürkischrothöl enthält somit ausschliesslich ungesättigte Säuren, das Oelsäure- oder Olivenöلتürkischrothöl gesättigte Säuren. Daraus erklärt sich, dass das erstere noch eine grosse Oxydationsfähigkeit besitzt, auf welche es in der Färberei gerade ankommt, während diese Eigenschaft den letzteren abgeht.

In Türkischrothöl aus Oelsäure fand Geitel noch Stearolacton und Anhydride der gewöhnlichen Oxystearinsäure (s. S. 27 u. 28).

Die Türkischrothöle des Handels sind mehr oder weniger dickflüssig, sie sind durchsichtig, in dünneren Schichten gelb, in dickeren braun gefärbt.

Schmitz und Toenges¹⁾ haben ein Verfahren zur Darstellung von Oxyfettsäuren und Oxyfettsäureglycerinestern und von Dioxyfettsäuren patentirt erhalten, welches darauf beruht, dass aus Fettsäuren und Neutralfetten durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure erst Fettschwefelsäuren, Fettschwefelsäureglycerinester und Oxyfettschwefelsäuren hergestellt, und diese Körper durch Erhitzen auf 105⁰—120⁰ C. in offenen Gefässen unter Entwicklung von schwefeliger Säure in Oxyfettsäuren, Oxyfettsäureglycerinestern und Dioxyfettsäuren überführt werden.

Kobert hat darauf hingewiesen, dass das Türkischrothöl giftige Eigenschaften besitzt.

¹⁾ D.R.P. 60579 vom 26. Nov. 1890 u. D.R.P. 64073 vom 13. Nov. 1891.

Die Prüfung des Türkischrothöles zerfällt in die Vorprüfung, deren wichtigster Theil die Probefärbung ist, und in die chemische Untersuchung.

Vorprüfung.

Die Probe soll mit Wasser eine vollständige Emulsion geben, welche erst nach längerem Stehen Oeltropfen ausscheiden darf. Man rührt in einem graduirten Cylinder 1 Theil des Oeles zuerst mit wenig, dann successive mit 10 Volumtheilen warmen Wassers zusammen, stellt daneben dieselbe Probe mit einem als muster-giltig anerkannten Handelsproduct (z. B. Javalöl) an und vergleicht das Verhalten der beiden Emulsionen. Dabei ist zu bemerken, dass die Flüssigkeiten auf Lackmuspapier dieselbe schwach saure Reaction zeigen müssen, keinesfalls aber neutral oder alkalisch reagiren dürfen. Ist dies der Fall, so setzt man Essigsäure tropfenweise hinzu, bis die Reaction und der Grad der Trübung bei beiden Proben gleich ist.

Gute Oele lösen sich in Ammoniak vollständig klar auf und geben auch bei nachherigem Zusatz von viel Wasser keine Trübung.

Die alkoholische Lösung ist, bei den nicht aus Ricinusöl dargestellten Präparaten, um so trüber, je mehr unverändertes Oel (Neutralfett) vorhanden ist.

Zum Probefärben werden zwei gleich grosse Stücke desselben Baumwollengewebes mit den zu vergleichenden Türkischrothölproben präparirt. Man mischt zu diesem Zwecke 1 Theil des Oeles mit 10—20 Theilen Wasser, wobei viele so lange Ammoniak zusetzen, bis die Flüssigkeit eben klar wird, tränkt die Zeugstücke damit und trocknet sie. Dann beizt man mit Thonerde sehr schwach an und färbt in blaustichigem Alizarin aus, oder man drückt Dampfrosa auf und macht die Farben in bekannter Weise durch Seifen, Aviviren etc. fertig.

Das Probefärben gibt nur in sehr geübten Händen verlässliche Resultate, als maßgebend können eigentlich nur die in einer Fabrik in grösserem Mafsstabe ausgeführten Versuche gelten.

Chemische Untersuchung.

Der Werth eines Türkischrothöles hängt in erster Linie von seinem Gesamtfettgehalt ab, worunter die Summe des in Wasser unlöslichen Theiles des angesäuerten Oeles (Fettsäuren, Oxyfettsäuren und Neutralfett) und der durch Zersetzung der löslichen Fettschwefelsäuren gewinnbaren Oxyfettsäuren zu verstehen ist. Bei genaueren Untersuchungen bestimmt man noch den Gehalt an

Neutralfett, an Fettschwefelsäuren, Ammoniak, resp. Natron und Schwefelsäure. Endlich nimmt man eine Titrirung des Gesamtfettes nach v. Hübl, sowie die Bestimmung der Acetylzahl vor, um einen Schluss auf die Natur des zur Bereitung des Türkischrothöles verwendeten Fettes ziehen zu können.

1. Gesamtfett. Brühl¹⁾ zersetzt die Probe mit Schwefelsäure und extrahirt mit Aether. Stein²⁾ erhitzt 10 g Türkischrothöl in einer Porzellanschale von ca. 125 ccm Inhalt mit 75 ccm kalt gesättigter Kochsalzlösung (26 : 100) und 25 g getrocknetem Wachs auf dem Dampfbade, lässt erkalten, hebt den erstarrten Kuchen ab, befreit ihn mittelst Filtrirpapier von anhaftender Kochsalzlösung, trocknet ihn über Schwefelsäure und wägt. Die Gewichtszunahme des Wachses ergibt den Gehalt an Türkischrothöl.

Beide Verfahren liefern zu hohe Resultate, das von Stein deshalb, weil die Natron- oder Ammonseife wasserhaltig vom Wachs aufgenommen wird und beim blossen Trocknen über Schwefelsäure das Wasser nicht vollständig abgibt.

Man erhält dagegen stets genaue Resultate, wenn man wie folgt verfährt:³⁾

Ca. 4 g der Probe werden in einer dünnwandigen, halbkugelförmigen Glasschale von ca. 125 ccm Inhalt, welche man vorher sammt einem kleinen Glasstabe gewogen hat, mit allmählich zugesetzten 20 ccm Wasser angerührt. Ist die Flüssigkeit trübe, so lässt man nach Zusatz eines Tropfens Phenolphthaleinlösung Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction zufließen, worauf sich alles löst oder doch nur einzelne grössere aus fester Substanz bestehende Flocken zurückbleiben. Unterlässt man diesen Zusatz von Ammoniak, so erhält man häufig zu hohe Resultate. Nun vermischt man mit 15 ccm mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure und fügt 6—8 g Stearinsäure hinzu. Hierauf erhitzt man so lange zum schwachen Sieden, bis sich das Fett klar abgeschieden hat, lässt erkalten, hebt den erstarrten Kuchen mit dem Glasstabe ab, spült ihn mit möglichst wenig Wasser über der Schale ab und stellt ihn auf Fliesspapier. Die Lauge wird auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis sich die an den Wänden haftenden, sowie jene Fettpartikelchen, welche sich beim Waschen des Kuchens etwa abgelöst haben, zu 1 bis 2 Tropfen gesammelt haben. Man nimmt die Schale vom Wasser-

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 21. 448.

²⁾ Berliner Berichte 12. 1174.

³⁾ Benedikt, Zeitschrift f. d. chem. Industrie 1887. 325.

bade weg und kann nun die Fetttropfen durch Neigen der Schale leicht an die Glaswand bringen, wo sie sofort erstarren und anhaften. Man giesst die Lauge ab, spült mit Wasser aus, bringt den Kuchen in die Schale zurück und erhitzt ihn so lange über einer ganz kleinen Flamme, welche den Boden der Schale nicht berührt, bis beim Umrühren des geschmolzenen Fettes mit dem Glasstabe kein knatterndes Geräusch, hervorgerufen durch entweichenden Wasserdampf, mehr auftritt, und eben weisse Dämpfe zu entweichen beginnen. Nun lässt man erkalten, wägt und bringt das Gewicht von Schale mit Glasstab und Stearinsäure in Abzug.

Man kann das Gesamtfett natürlich auch in anderer Weise sammeln und trocknen, z. B. nach der Hehner'schen Methode oder wie bei der Analyse von Seifen (s. z. B. Guthrie¹⁾.

Nach Breindl²⁾ gibt ein von Finsler herrührendes Verfahren mit dem eben beschriebenen gut übereinstimmende Resultate. Zu dessen Ausführung wird ein etwas mehr als 200 ccm fassendes Kölbchen mit in $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{10}$ ccm getheiltem, langem Halse benützt. Der unterste Theilstrich des Halses entspricht einem Kolbeninhalte von 150 ccm, der oberste einem solchen von 200 ccm. Genau 30 g der Probe werden in einer kleinen Schale abgewogen und mit heissem Wasser in den Kolben gespült. Man verdünnt mit Wasser bis auf ca. 100 ccm, setzt 25 ccm Schwefelsäure von 52° Bé hinzu, erhitzt und erhält die Flüssigkeit unter vorsichtigem Umschütteln so lange im Kochen, bis das ausgeschiedene Fett klar und durchscheinend ist. Dann fügt man heisse, gesättigte Kochsalz- oder Glaubersalzlösung (anfangs in kleinen Partien zu), bis die gesammte, ausgeschiedene Fettschicht in den Hals aufgestiegen ist und liest nach einer halben Stunde das Volumen ab. Jeder Cubikcentimeter entspricht unter Berücksichtigung des specifischen Gewichtes 3 Procenten Gesamtfett.

2. Neutralfett. Ca. 30 g der Probe werden in 50 ccm Wasser gelöst, mit 20 ccm Ammoniak und 30 ccm Glycerin versetzt und zweimal mit je 100 ccm Aether ausgeschüttelt. Man befreit den Aether durch Schütteln mit Wasser von ganz geringen Mengen in ihn übergegangener Seifen, destillirt ihn ab, bringt den Rückstand in ein gewogenes Becherglas von ca. 150 ccm Inhalt, trocknet zuerst im Wasserbade, dann im Luftbade bei 100° C. und wägt.

3. Lösliche Fettsäuren (Fettschwefelsäuren). 5 bis 10 g der Probe werden in einem Druckfläschchen in 25 ccm Wasser

1) Chem. News 1890. 61. 52.

2) Mitth. des Technolog. Gewerbe-Museums in Wien.

gelöst, mit 25 ccm rauchender Salzsäure versetzt und im Oelbade eine Stunde von 130°—150° C. erhitzt. Dann verdünnt man mit Wasser, entleert in ein Becherglas und filtrirt die Fettschicht ab. Dies gelingt am leichtesten, wenn man vorher eine nicht gewogene Menge Stearinsäure hinzugesetzt, aufgeköcht und wieder erkalten gelassen hat. Im Filtrat wird die Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbaryum bestimmt, davon die in Form von Sulfaten vorhandene, nach 5 ermittelte Schwefelssäuremenge abgezogen, und der Rest auf Ricinolschwefelsäure umgerechnet. 80 Theile Schwefelsäure entsprechen 378 Theilen Ricinolschwefelsäure. Da das Moleculargewicht der Ricinolschwefelsäure dem der Oxystearinsäure (380) nahezu gleich ist, so begeht man bei dieser Art der Berechnung keinen merklichen Fehler, wenn das Türkischrothöl auch nicht aus Ricinusöl dargestellt ist.

4. Ammoniak und Natron. 7—10 g Oel werden in etwas Aether gelöst und viermal mit je 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:6) ausgeschüttelt. Die vereinigten, sauren Auszüge werden zur Bestimmung des Natrons in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft, dann durch stärkeres Erhitzen (auf dem Sandbad) von überschüssiger Schwefelsäure befreit, und der Rückstand endlich durch Glühen unter Zusatz von kohlensaurem Ammon in schwefelsaures Natron übergeführt und gewogen.

Zur Bestimmung des Ammoniaks extrahirt man das Oel in gleicher Weise mit verdünnter Schwefelsäure, vereinigt die Auszüge, destillirt sie mit Aetzkali und fängt das Ammoniak in einer abgemessenen Menge titrirter Säure auf, deren Ueberschuss man nach Beendigung der Operation zurücktitirt.

5. Schwefelsäure. Zur Bestimmung der in Form von schwefelsaurem Ammon oder Natron vorhandenen Schwefelsäure wird das in Aether gelöste Oel einige Male mit wenigen Cubikcentimetern einer gesättigten, schwefelsäurefreien Kochsalzlösung ausgeschüttelt, die Auszüge vereinigt, verdünnt, filtrirt und mit Chlorbaryum gefällt.

Auch kann man den Gesamtschwefelgehalt des Oeles nach Liebig (S. 117) bestimmen und dann den Gehalt an Fettschwefelsäuren oder an Sulfaten aus der Differenz finden.

6. Abstammung des Oeles: Um ein Urtheil über die Abstammung eines Türkischrothöles zu bekommen, wobei es sich meist um die Frage handelt, ob reines Ricinus-Türkischrothöl vorliegt, bestimmt man die Jodzahl und Acetylzahl des Gesamtfettes, zu dessen Abscheidung man wie bei der Gesamtfettbestimmung verfährt, aber den Zusatz von Stearinsäure unterlässt. Wird die Acetylzahl bei 140 oder höher, die Jodzahl nicht be-

deutend niedriger als 70 gefunden, so liegt reines Ricinus-Türkischrothöl vor; ist eine der beiden Zahlen oder beide viel kleiner, so besteht die Probe aus einer Mischung von Ricinusöl mit anderen Oelen oder kann auch aus Olivenöl, Cottonöl, Oelsäure u. dgl. allein hergestellt sein.

Als Beispiel für die Zusammensetzung des Türkischrothöls sei die Analyse einer als vorzüglich anerkannten Sorte angeführt:

In Wasser löslicher Theil der Fettmasse		9·5 Proc.
Unlöslicher Theil	} Neutralfett	1·3 „
der Fettmasse		} Fettsäuren
Gesammtfett		58·0 Proc.
Ammoniak		1·8 „
Gesammt-Schwefelsäure		4·6 „

D. Schmieröle.

Bei der Prüfung der Schmieröle ist in erster Linie der Zweck maßgebend, zu welchem sie verwendet werden; doch lassen sich im Allgemeinen folgende Grundsätze aufstellen, nach denen die Schmieröle zu beurtheilen sind:

Ein gutes Schmieröl soll 1. die Reibung möglichst vermindern, 2. seine Schmierfähigkeit beim Liegen an der Luft nicht einbüßen, 3. keine chemische Wirkung auf Metalle ausüben, 4. einen gewissen Grad von Viscosität besitzen, so dass es weder zwischen den reibenden Flächen herausgepresst, noch bei schneller Bewegung herausgeschleudert wird, und 5. bei der Temperatur, bei welcher es zur Verwendung kommt, keine entzündlichen Gase oder Dämpfe entwickeln.

Die Schmieröle sollen ausserdem weder ungelöste Beimengungen, noch gelöste, feste Körper enthalten, und ihren Flüssigkeitszustand bei Temperaturwechsel nicht wesentlich ändern, so zwar, dass sie bei niedriger Temperatur flüssig bleiben, bei hoher nicht zu dünnflüssig werden.

Als Schmieröle werden Mineralöle, fette Oele und Gemische von beiden verwendet. Zusätze von Harzölen verschlechtern die Qualität, ebenso von Theerölen, welche übrigens gegenwärtig kaum noch vorkommen.

Bei allen Schmierölen bestimmt man das specifische Gewicht (nach S. 86), die Viscosität oder den Flüssigkeitsgrad (nach S. 67) und, wenn das Oel im Laufe seiner Verwendung auch der Winterkälte ausgesetzt werden kann, auch den

Kältepunkt (nach S. 102). Die Viscosität ist kein verlässliches Maß für die absolute Schmierfähigkeit eines Schmieröls; sie ist vielmehr nur als das Maß für die Dauerhaftigkeit oder die Ausgiebigkeit des Oeles anzusehen.

Eisenbahnverwaltungen, Maschinenfabriken, grössere Versuchsstationen bestimmen die Schmierfähigkeit eines Oeles mit besonderen Apparaten, in denen dasselbe unter denjenigen Bedingungen geprüft wird, welchen es bei seiner praktischen Verwendung unterworfen ist.

Diese Apparate gestatten entweder den Reibungscoëfficienten direct oder die Temperaturerhöhung zu ermitteln, welche unter genau vorgeschriebenen Versuchsbedingungen an einer bestimmten Stelle des Apparates durch die Reibung hervorgebracht wird. Eine ausführliche Beschreibung einiger solcher Vorrichtungen findet sich in: Julius Post, Chemisch-technische Analyse. Braunschweig. Fr. Vieweg & Sohn. 1889.

Petroff¹⁾ versteht unter der „Schmierfähigkeit“ eines Oeles die Grösse der inneren Reibung in Bezug auf Rüböl, welches Oel er wegen seiner verhältnismässig geringen, inneren Reibung, und seiner geringen Veränderlichkeit bei Temperaturschwankungen als Vergleichssubstanz aufstellt. Er hält sonach ein Schmieröl mit geringerer, innerer Reibung für schmierfähiger als ein Oel mit grösserer, innerer Reibung. Künkler²⁾ behauptet hingegen, die Schmierfähigkeit der Mineralöle nehme mit ihrer Zähflüssigkeit zu. Grossmann³⁾ beurtheilt den Wert eines Schmiermittels nicht allein nach der inneren Reibung, sondern auch nach dem Verbrauch an Schmieröl zur Leistung einer bestimmten Arbeit. Nach Petroff⁴⁾ ist für reichlich geschmierte Maschinenbestandtheile der Reibungscoëfficient dem Coëfficienten der inneren Reibung des betreffenden, flüssigen Schmiermittels direct proportional. Seine Methode zur Bestimmung der inneren Reibung ist folgende:

Mit Hilfe des Apparates, welcher in Fig. 41 abgebildet ist, wird die Zeit bestimmt, welche nöthig ist, um ein bestimmtes Volumen des zu prüfenden Oeles von bestimmter Temperatur unter bestimmtem Druck durch ein dünnes Rohr zu leiten.

Zur Bestimmung des während des Versuchs durch das Capillar-

1) Dingler's polyt. Journ. Bd. 280, Heft 2.

2) Dingler's polyt. Journ. Bd. 216, 299.

3) J. Grossmann. Die Schmiermittel, Wiesbaden 1894, C. W. Kreidel's Verlag. Pag. 49.

4) J. Grossmann. Die Schmiermittel, Wiesbaden 1894, C. W. Kreidel's Verlag. Pag. 42.

rohr d fließenden Oelvolumens dient das Glasgefäß G , dessen Fassungsraum zwischen den Marken a und b genau bekannt ist. Das Oel gelangt in das Gefäß C durch das Rohr c , und der Ausfluss des Oeles erfolgt durch das Rohr d , durch welches das Oel mittelst comprimierter Luft gepresst wird, welche aus dem Reservoir E durch das Rohr k strömt. Mittelst der Pumpe O kann der Druck geregelt und ziemlich constant erhalten werden. Zur Beobachtung des Druckes dient das an E angebrachte Quecksilbermanometer.

Die Zeit während welcher die Kugel G sich mit Flüssigkeit füllt, wird mit Hilfe einer Secundenuhr gemessen, und die Temperatur während des Versuches wird constant erhalten. Um

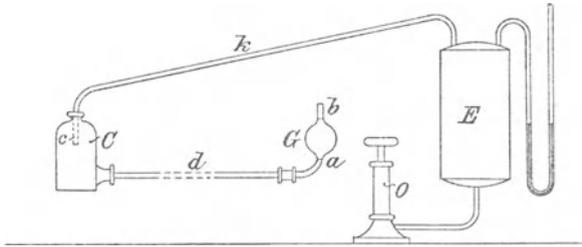


Fig 41

letzteren Zweck zu erreichen, steht der aus der Kugel G und dem Gefäß C bestehende Theil des Apparates in einem mit Wasser gefüllten Gefäße, welches überdies mit schlechten Wärmeleitern umgeben ist. Durch eingesetzte Thermometer kann die Temperatur des Wassers und des Oeles jederzeit beobachtet werden.

Ist nun D der Durchmesser des Ausflussrohres, l die Länge desselben, H die in Gewichtseinheiten ausgedrückte Differenz des Druckes pro Flächeneinheit der Ausflussöffnung, Q die in der Zeit O ausgeflossene Menge, t die Temperatur der durchgelaufenen Flüssigkeit und λ die Grösse der Reibung der Flüssigkeit an der Wandung, so ergibt sich die Grösse der inneren Reibung.

$$\mu = \frac{\pi D^4 H}{128 l Q} \left(1 + \frac{8 \mu}{D \lambda} \right)$$

Die Versuchsergebnisse, welche mit verschiedenen Mineralölen im Vergleiche zu Rapsöl mit diesem Apparate erhalten wurden, sind aus der folgenden Tabelle (aus Grossmann, Die Schmiermittel) zu ersehen.

Die Grössen der inneren Reibung μ .

Oele	Oele der Fabrik Ragosin & Co.				Oele der Fabrik Fuller			Oele der Société Anonyme de Petrole de Crim�e			Oele der Fabrik Kuskowsk bei Moskau (Russ.-Amerik. Naphta-Prod.-Gesellsch.)			
	Rapsol	Spindelol	Ma-schinenol	Winter-Waggonol	Cylinderol	Spindelol	Ma-schinenol	Waggonol	No. I A	No. I B	No. II	Spindelol	Ma-schinenol	Winter-Waggonol
Spec Gew. bei 17,5 � C.	—	0,888	0,905	0,910	0,916	0,8848	0,9125	0,9068	0,9150	0,9150	0,9100	0,9000	0,9050	0,9070
10 �	0,01488	—	0,04175	0,07576	—	—	—	—	0,01840	—	—	0,02625	0,04410	0,05655
15 �	0,01170	—	0,02985	0,04593	—	0,00896	0,00936	0,00416	0,01228	0,01600	0,00429	0,01785	0,02876	0,03430
20 �	0,00937	0,00406	0,02146	0,03230	0,07950	0,00634	0,00684	0,00320	0,00868	0,00783	0,00315	0,01236	0,01935	0,03009
25 �	0,00750	0,00308	0,01523	0,02136	0,04425	0,00549	0,00615	0,00246	0,00640	0,00545	0,00250	0,00872	0,01373	0,01687
30 �	0,00606	0,00239	0,01108	0,01525	0,03077	0,00317	0,00402	0,00203	0,00474	0,00415	0,00206	0,00657	0,01005	0,01254
35 �	0,00495	0,00190	0,00816	0,01104	0,02162	0,00272	0,00316	0,00165	0,00358	0,00319	0,00167	0,00508	0,00740	0,00932
40 �	0,00409	0,00162	0,00612	0,00816	0,01600	0,00226	0,00254	0,00138	0,00280	0,00246	0,00134	0,00395	0,00556	0,00688
45 �	0,00342	0,00131	—	—	—	0,00190	0,00208	0,00114	0,00218	0,00194	0,00108	0,00310	0,00433	0,00516
50 �	0,00290	0,00107	—	—	—	0,00159	0,00171	0,00098	0,00174	0,00157	0,00087	0,00187	0,00435	0,00413
55 �	0,00246	—	—	—	—	—	0,00130	—	0,00126	0,00128	0,00076	—	—	0,00300

Die Temperatur in Celsius.

Nach Petroff ist die innere Reibung der Mineralöle bei niederen Temperaturen bedeutend grösser als bei vegetabilischen Oelen, während bei höheren Temperaturen die Werte einander näher kommen. Beim Mischen eines dickflüssigen Oeles mit einem dünnflüssigen liegt die innere Reibung des Mischöles zwischen der inneren Reibung beider Oele, aus welchen das Gemisch hergestellt ist.

Wie bereits früher erwähnt ist (s. Viscosität), ist die Temperatur auch auf den Flüssigkeitsgrad der Schmiermittel von grossem Einfluss. Dampfeylinderöle sind häufig einer Temperatur von 200° C. ausgesetzt, weshalb es von Wichtigkeit ist, die Viscosität bei dieser Temperatur zu ermitteln. In der königl. Versuchsanstalt in Berlin wurde für diesen Zweck ein Apparat construirt, welcher sich von dem Engler'schen dadurch unterscheidet, dass er einen Dampfmantel zur Aufnahme von Wasser, Anilin oder Naphtalin besitzt. Die Resultate sollen wegen der Ermöglichung einer constanten Temperatur absolut sicher sein.

Ein Paraffingehalt der Mineralschmieröle kann auf die Viscositätsbestimmung insofern störend einwirken, als das Paraffin sich bei der Versuchstemperatur entweder ausscheiden oder schmelzen kann. In letzterem Falle dehnt es sich noch bedeutend aus und verringert dadurch das spec. Gewicht des Oeles. Die Ausdehnungscoefficienten¹⁾ von Oelen, welche unter 20° C. festes Paraffin ausscheiden, sind zwischen 12° C. und 20° C. 0·00075 bis 0·00081, und die Ausdehnungscoefficienten einer Reihe von deutschen, russischen und galizischen Schmierölen, welche bei 20° C. völlig flüssig bleiben, sind zwischen 20° und 78° C. 0·00070 bis 0·00072.

Gute Schmieröle dürfen an der Luft weder trocknen, noch verharzen oder rasch sauer werden. Man kann auf die sogenannte „Verharzungsfähigkeit“ nach Nasmith und Albrecht in der Weise prüfen, dass man gleiche Quantitäten der Oele zu gleicher Zeit in schwach geneigte Rinnen tropfen lässt und beobachtet, welches Oel am längsten seine Bewegung nach abwärts fortsetzt. Die schlechten Oele bleiben nach einigen Tagen zurück, werden dickflüssig oder gerinnen.

O. Bach²⁾ prüft die Schmieröle nach einer von Fox³⁾ zuerst angewendeten Methode direct auf ihr Verhalten gegen Sauerstoff und ermittelt dadurch, in welchem Grade ein Oel verharzt oder

¹⁾ Mittheilungen aus der kgl. techn. Versuchsanst. 1893. 11. 45.

²⁾ Chem.-Zeitung 1889. 905.

³⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 23. 434.

säuert. Eine abgemessene oder gewogene Oelmenge (3—5 ccm) wird in mit Sauerstoff gefüllten und dann zugeschmolzenen Röhren von 100 bis 125 ccm Inhalt durch 10 Stunden auf 110° C. erhitzt. Die Menge des verschluckten Sauerstoffs wird durch Aufbrechen der Röhrenspitze unter einem gemessenen Wasservolumen und Zurückmessen des Wassers bestimmt. Ein glühender Spahn muss sich hierauf im Rohr noch entzünden. Bei Gegenwart fetter Oele reagirt das Wasser stark sauer.

Nach Bach absorbirte je 1 g:

Valveöl	0·10 ccm	90 Th. Oleonaphta mit	
Valvolinöl	0·45 „	10 Th. Leberthran . .	8·60 ccm
Raff. Cylinderöl	0·34 „	Tovotes Schmierfett .	21·8 „
Mineralöl (Baku)	0·74 „	Harzöl	181·0 „
Lubricating oil 0·877	0·70 „	Olivenöl	144 „
„ „ 0·865	4·80 „	Rubol	166 „
90 Th. Lubricating oil mit		Cottonöl	111 „
10 Th. Leberthran	9·40 „		

Für die Trockenfähigkeit der fetten Oele sind jedoch jedenfalls die Jodzahl und die Ergebnisse der Proben nach Mau-
mené, Livache und Wiederhold (s. Abschnitt X.) maßgebender.

1. Mineralöle.

Von allen Schmiermitteln sind die Mineralöle derzeit weitaus die wichtigsten. Ihre grossen Vorzüge liegen ausser in ihrer Billigkeit in ihrer Säurefreiheit und in ihrer grossen Beständigkeit gegen atmosphärische Einfüsse.

Ausser den schon erwähnten Prüfungen auf physikalischem Wege prüft man Mineralöle noch auf den Entflammungspunkt (Flammpunkt) und Entzündungspunkt (Zündpunkt).

Die Vortheile eines hochentflammbaren Oeles treten insbesondere dann zu Tage, wenn Unregelmässigkeiten in der Schmier-
ung eintreten, wenn die Lager warm zu laufen beginnen. In einem solchen Falle, der in der Praxis häufig genug auftritt, um berücksichtigt werden zu müssen, ist das warm gelaufene Lager nur bei Anwendung von hochsiedendem und hochentflammbarem Schmieröl lauffähig zu erhalten. Aus diesem Grunde ist auch die Anwendung von Schmierölgemischen aus einem dickflüssigen Oel und leicht entflammbaren Kohlenwasserstoffen wie z. B. Petroleum gänzlich zu verwerfen.

Der Entflammungspunkt wird in der Praxis meist in der Weise bestimmt, dass man das Oel mit eingetauchtem Thermo-
meter in einem grossen Tiegel oder in einer tiefen Schale auf dem

Sandbade langsam erwärmt und die Temperatur beobachtet, bei welcher ein der Oberfläche genähertes kleines Flämmchen (z. B. aus einer Löthrohrspitze strömendes, angezündetes Leuchtgas) die Mischung von Luft und Dampf zur Explosion bringt. Genauere Angaben erhält man mit dem zu diesem Zwecke von A. Martens¹⁾ veränderten Abel-Pensky'schen Apparat.

Die Anwendung des Apparates,²⁾ Fig. 42,³⁾ ist die folgende:

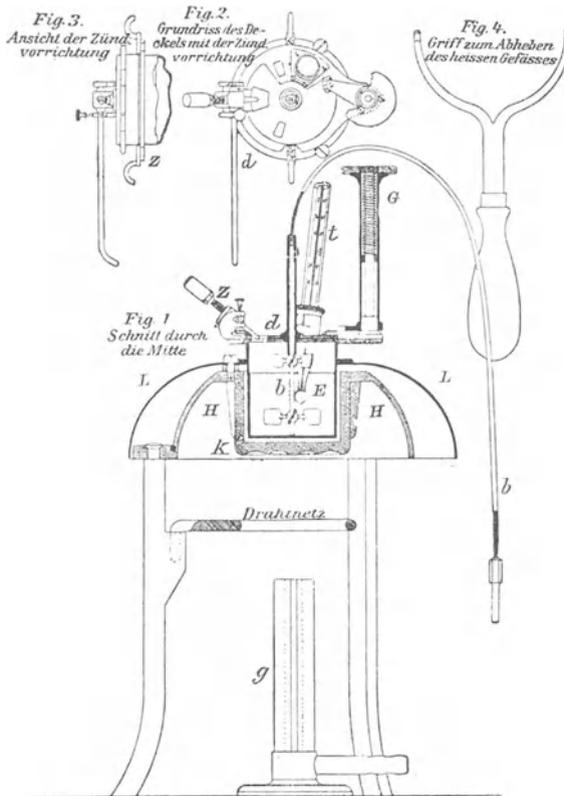


Fig. 42

Das Gefäß *E* dient zur Aufnahme des zu prüfenden Oeles. Durch den Deckel, dessen Durchbrechungen durch einen Dreh-

¹⁾ Mittheilungen der k. technischen Versuchsanstalten zu Berlin.

²⁾ A. Künkler. Die Maschinenschmierung, die Schmiermittel und ihre Untersuchung. Mannheim 1893. Selbstverlag.

³⁾ Der Apparat ist von Sommer & Runge in Berlin SW., Wilhelmstr. 122 zu beziehen.

schieber verdeckt sind, reicht ein Thermometer und ein Rührer in das Oel. Die langsame und gleichmäßige Erwärmung des Oeles wird durch den Heizkörper *H* vermittelt, in welchen der Oelbehälter *E* eingesenkt wird, und welcher gegen starke Ausstrahlung durch einen isolirenden Luftmantel mittelst der Schutzglocke *L* geschützt wird. Die Erwärmung erfolgt durch eine darunter gestellte Gas- oder Spiritusflamme. Die Prüfung auf den Flammpunkt geschieht dadurch, dass man den Schieber mittelst Drehung des Handgriffes *G* öffnet und eine kleine Zündflamme in die Hauptöffnung einführt, beziehungsweise der Oberfläche des Oeles nähert. Diejenige Temperatur, bei welcher durch Oeffnen des Schiebers eine Explosion des im Raume über dem Oel befindlichen Gasgemenges eintritt, ist der Flammpunkt.

Das Oelgefäss *E* wird mit dem zu prüfenden Oel genau bis zur Füllmarke eingefüllt, und der Deckel so aufgesetzt, dass der vorragende Deckelfortsatz rechtwinklig zur Verbindungslinie der beiden am Topfrande befindlichen Haken steht. Der ganze Einsatz wird hierauf mittelst der beigegebenen Gabel in den Heizkörper eingesetzt, und das Thermometer in die Hülse gesteckt. Hierbei sind Schwankungen zu vermeiden, damit die Gefässwand über der Füllmarke nicht vom Oel benetzt wird.

Der Heizkörper wird mittelst einer darunter gestellten Gas- oder Spiritusflamme erwärmt, bis die an dem Thermometer abzulesende Temperatur des Oeles nur noch 20° — 30° C. geringer ist, als die zu erwartende Entflammungstemperatur. Das bis dahin zur Seite gedrehte Drahtgitter wird nun über die Heizflamme gebracht und diese entsprechend verkleinert, so dass das Thermometer in 30 Sekunden höchstens um 2° C. steigt. Bei sehr genauen Bestimmungen wird das Steigen der Temperatur noch mehr verlangsam. Während dieser weiteren Erwärmung, beziehungsweise der nun folgenden Prüfung ist das Oel durch Drehung des Spiraldrahtes umzurühren. Nach 30 Secunden dreht man den Holzknopf (Handgriff *G*) nach rechts, bis man den Anschlag fühlt und lässt ihn eine Secunde in dieser Stellung. Durch die Drehung wird das Oelgefäss geöffnet, und die Zündflamme, welche etwa erbsengross sein soll, in den Raum über dem Oele gesenkt. Während des Einsenkens der Zündflamme ist ein Umrühren des Oeles zu unterlassen. Diejenige Temperatur, bei welcher zuerst durch das Einsenken der Zündflamme eine plötzliche, explosionsartige Verbrennung des in dem Raum über dem Oel befindlichen Oelgases bewirkt wird, ist der Flammpunkt des geprüften Oeles.

Nach den Mittheilungen der k. technischen Versuchsanstalten in Berlin sind bei Benützung dieses Apparates Abweichungen bis

zu 3° C. (1·6° C. im Mittel) beobachtet worden, während beim Arbeiten nach der obigen Vorschrift im offenen Tiegel Abweichungen bis zu 7° C. (3·3° C. im Mittel) vorgekommen sind. Am grössten sind die Differenzen bei Mischölen.

Nach Holde¹⁾ soll die Bestimmung des Flammpunktes von Oelen, welche nur geringe Mengen von leichtflüchtigen Bestandtheilen enthalten, stets im geschlossenen Apparate vorgenommen werden, da die geringen, an der Oberfläche sich sammelnden Dampfmengen nicht hinreichen, um eine Entzündung zu ermöglichen.

Derselbe Autor²⁾ constatirt, dass ein wenn auch sehr geringer Wassergehalt die Flammpunktsbestimmung in erheblichem Mafse beeinflussen kann. Die Oele sind daher bei der Probenahme in ganz trockene Gefässe zu füllen und vor dem Versuch auf ihren Wassergehalt zu prüfen. Ergibt sich ein solcher, so ist das Oel erst durch Schütteln mit Chlorcalcium und eintägiges Stehenlassen zu entwässern. Oele, die beim Erwärmen gar nicht oder nur sehr wenig schäumen, können direct benützt werden.

Als unterste Grenze für den Flammpunkt kann man bei der Prüfung im offenen Tiegel für Maschinenschmieröle etwa 140° C., für Cylinderöle 180° C. annehmen. Für Mineralöl, welches für Kolben und Schieber von Locomotiven angewandt und rein, d. i. unvermischt gebraucht wird, wird ein Flammpunkt von mindestens 220° C. verlangt. Indessen sind die Anforderungen in verschiedenen Ländern verschieden. Das österreichische, von der am 18. December 1893 abgehaltenen Schmieröl-Expertise eingesetzte, wissenschaftliche Comité hat festgesetzt, dass der Flammpunkt bei Spindelölen nicht unter 150° C., bei Maschinenölen (Transmissionsölen) nicht unter 170° C. liegen dürfe.

Zur Bestimmung des Entzündungspunktes³⁾ (Zündpunktes) wird ein Tiegel von etwa 40 mm Durchmesser und 40 mm Höhe bis zu 5 mm unter dem Rande gefüllt und bis zur Hälfte seiner Höhe in ein Sandbad eingebettet. Bis zur Erreichung des Flammpunktes (den man auch in demselben Versuche bestimmen kann) wird mit voller Flamme des Gasbrenners erhitzt. Nach Erreichung desselben wird die Flamme gemässigt und, wenn das in das Oel eingetauchte Thermometer um etwa 10°—15° C. nach dem ersten Aufflammen der Dämpfe gestiegen ist, prüft man von 2° zu 2° C. mittelst einer erbsengrossen Löthrohrflamme, bis ein ruhiges

1) Mitth. der kgl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin 1889. 64.

2) Mitth. der kgl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin 1889. 64.

3) A. Martens, ibid. 1889. Ergänzungsheft V.

Herkunft und Bezeichnung	Spec. Gew. bei 15° C.	Verhalten in der Kälte Celsiusgrade	Farbe im		Grad Celsius		Zähflüssig- keit Wasser v. 20° C. = 1 bei		
			durchfallen- den Lichte	auffallen- den Lichte	Flamm- punkt im offenen Tiegel	Zünd- punkt im offenen Tiegel	50° C	150° C.	
Deutschland									
a) Hannover									
Dunkles Maschinenöl	0·928	— 9° erstarrt	schwarz- braun	grünlich	155	193	15·48	—	
Dunkles Maschinenöl	0·918	— 10° flüssig	schwarz- braun	grünlich	164	193	8·65	—	
Dunkles Maschinenöl	0·912	— 10° flüssig	schwarz- braun	grünlich	162	193	3·84	—	
b) Elsass									
Dunkles Maschinenöl	0·924	— 2° erstarrt	bräunlich- grün	grünlich	152	195	4·35	—	
Spindelöl	0·885	0° erstarrt	hellgelb	bläulichgrün	110	145	1·61	—	
c) Sachsen									
Spindelöl (Mischöl) .	0·900	— 7° erstarrt	hellgelb	grünlich	126	148	1·30	—	
Mischöl	0·882	— 5° erstarrt	rothgelb	bläulichgrün	98	112	1·09	—	
Gallzien									
Spindelöl	0·904	— 4° erstarrt	gelb	grünlich	148	183	3·4	—	
Helles Maschinenöl .	0·914	— 2° erstarrt	rothlichgelb	grünlich	165	205	4·8	—	
Helles Cylinderöl . .	0·932	0° erstarrt	dunkel- roth	bläulich- schwarz	182	230	7·2	—	
Russland									
Spindelöl	0·885	— 10° flüssig	hellgelb	grünlich- blau	150	170	2·00	—	
Spindelöl	0·895	— 10° flüssig	hellgelb	grünlich- blau	163	190	3·40	—	
Helles Maschinenöl .	0·909	— 10° flüssig	gelb	grünlich- blau	197	234	6·60	—	
Helles Cylinderöl . .	0·916	— 10° flüssig	rothgelb	grünlich- blau	215	265	—	1·42	
Dunkles Cylinderöl .	0·920	— 8° erstarrt	schwarz- braun	grünlich	210	235	—	1·53	
Dunkles Maschinenöl	0·910	— 10° flüssig	schwarz- braun	grünlich	150	185	6·90	—	
Dunkles Maschinenöl	0·916	— 10° flüssig	schwarz- braun	grünlich	180	220	1·60	—	
Amerika									
Spindelöl	0·885	— 2° erstarrt	hellgelb	bläulichgrün	174	202	1·80	—	
Helles Maschinenöl .	0·905	— 1° erstarrt	hellgelb	bläulichgrün	185	212	2·55	—	
Helles Cylinderöl . .	0·892	+ 6° erstarrt	hellbraun	grünlich	282	311	—	1·68	
Helles Cylinderöl . .	0·886	+ 5° erstarrt	rothlichgelb	grünlich	283	330	—	1·78	
Dunkles Cylinderöl .	0·898	+ 5° erstarrt	schwarz- braun	grünlich	280	315	—	1·76	
Dunkles Cylinderöl .	0·906	+ 3° erstarrt	braun	grünlich	285	344	—	2·01	
Dunkles Maschinenöl	0·884	— 3° erstarrt	schwarz- braun	grünlich	188	222	5·10	—	

Brennen des Oels stattfindet. Zur Abhaltung der Lufströmungen ist es empfehlenswerth, an der Zugseite vor dem Apparat einen Pappschild aufzustellen und vor dem jedesmaligen Zündversuch die Gasflamme fortzuziehen.

Nach E. Parry soll nicht mehr als 5 Procent bei Wasserbadtemperatur flüchtiger Substanz geduldet werden, weil sonst der Zündpunkt sinkt.

Künkler¹⁾ gibt vorstehende Zahlen für die Flammpunkte und Zündpunkte einer Reihe von Schmierölen (siehe vorhergehende Tabelle).

Die folgende Tabelle gibt ferner eine Zusammenstellung von Wild.²⁾

Provenienz	Spindelöle							Transmissionsöle			Cylinderöle				
	österreichisch	österreichisch	österreichisch	österreichisch	russisch	amerikanisch	amerikanisch	österreichisch	russisch	russisch	österreichisch	russisch	russisch	amerikanisch	amerikanisch
Dichte bei 15° C	0·8911	0·8849	0·9021	0·8922	0·9020	0·8877	0·9030	0·9144	0·9066	0·9046	—	—	—	0·8923	—
Flammpunkt in Graden Celsius im offenen Tiegel	164	168	182	178	166	186	202	188	202	200	293	300	231	295	282
Viscosität bei 20° C (nach Engler)	4·2	5·6	9·6	12·6	12·6	5·3	11·5	23·0	—	—	—	—	—	—	—
Viscosität bei 50° C.	1·6	2·0	2·5	3·0	2·9	2·0	2·8	4·2	6·3	6·5	30·0	23·0	10·0	28·4	26·7
Viscosität bei 100° C.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4·2	2·9	2·0	4·1	3·4

Kältebeständigkeit. Unter dem „Kältepunkt“ versteht man jene Temperatur, bei welcher die Oele zu erstarren beginnen. Mineralöle gehen beim Abkühlen aus dem zähflüssigen Zustande durch verschiedene nicht scharf zu trennende Zwischenzustände

¹⁾ Künkler. Die Maschinenschmierung, die Schmiermittel und ihre Untersuchung. Mannheim 1893. Selbstverlag.

²⁾ Nach einer privaten Mittheilung.

in den festen über, während fette Oele schärfere Erstarrungspunkte zeigen.

Bei Mineralölen muss die Versuchsdauer beim Abkühlen auf eine Stunde festgesetzt, und während dieser Zeit jede Bewegung vermieden werden, da die Oele sonst längere Zeit flüssig bleiben.¹⁾ Die zu prüfenden Oele werden in zwei Reagensgläser ca. 7—8 cm hoch eingefüllt und in eine Kältemischung gestellt. In dem einen Reagensglase wird ein Thermometer mittelst eines durchbohrten Korkes derart befestigt, dass die Quecksilberkugel bis in die Mitte des Oeles reicht. In das zweite Reagensglas wird ein Glasstab gestellt, und an der Beweglichkeit des letzteren erkannt, wann das Oel zu erstarren beginnt. In diesem Momente wird die Temperatur am Thermometer abgelesen.

Zum Gebrauche für die kgl. preussischen Staatsbahnen²⁾ soll Winteröl bei -15° C., Sommeröl bei -5° C. noch fließend sein, d. h. es soll einen gleichbleibenden Druck von 50 mm Wassersäule ausgesetzt, in einem Glasröhrchen von 6 mm innerer Weite noch mindestens 10 mm in einer Minute steigen. Zur Prüfung dient der in Fig. 43 abgebildete Apparat,³⁾ dessen Anwendung folgende ist:

In das Glas *a* ist ein durch ein Gewicht beschwerter Glasrichter *b* umgestülpt, welcher mittelst Gummischlauch und dem — Zwischenstück mit dem Manometerrohr *c* in Verbindung steht. Letzteres wird durch den Arm eines Ständers *g* gehalten. Beim Eingiessen von Wasser in das Glas *a* und in das Rohr *c* wird die Pressung der in dem Trichter eingeschlossenen Luft sich in dem Unterschied der beiden Niveaus in dem Rohr *c* zeigen. Die Pressung lässt sich, bevor der Schlauch *d* auf das Oelprobirglas gesteckt wird, mittelst der Schlauchkammer *f* genau auf 50 mm reguliren und darnach durch Absperrung dauernd halten. In den Schlauch *d* ist mittelst \perp Stück ein Luftauslassschlauch mit der Klemme *e* eingeschaltet, um beim Aufsetzen des Schlauches auf das Probirglas eine vorzeitige Luftpressung auf das Oel zu verhüten. Die Abkühlung des Oeles geschieht in u-förmigen mit cm-Theilung versehenen, 6 mm weiten Röhrchen, in dem mit einer bei -15° C. beziehungsweise -5° C. gefrierenden Salzlösung gefüllten Gefäss *h*, welches in dem mit einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz gefüllten, grösseren, irdenen Topfe *i* steht.

Um mehrere Proben zu gleicher Zeit ausführen zu können,

1) Holde, Chem. Revue. III. Jahrg. 1896. 5.

2) A. Künkler. Die Maschinenschmierung, die Schmiermittel und ihre Untersuchung. Mannheim 1893. Selbstverlag.

3) Der Apparat ist zu beziehen von G. A. Schultze, Berlin, Köpenickerstr. 128.

sind 4 Oelprobirgläschen an dem beweglichen Stativ *k* aufgehängt, in dessen Arme mit Klemmen sie leicht eingesetzt und wieder entfernt werden können. Das Thermometer *l* in der Salzlösung zeigt die Temperatur der Lösung, beziehungsweise des Oeles an.

Die mit Oel ca. 30 cm hoch gefüllten Probirgläschen sollen, sobald die Salzlösung ihren Gefrierpunkt erreicht hat, soweit in dieselbe gesenkt werden, dass das Oel 10 mm unter dem Niveau der Lösung steht. In dieser müssen die Röhrchen mindestens eine Stunde ohne Erschütterung stehen.

Nach einer Stunde wird der Schlauch *d* des fertig gemachten Druckapparates bei offener Klemme *e* auf ein Probirglas geschoben, dasselbe soweit aus der Lösung gezogen, dass man das Niveau

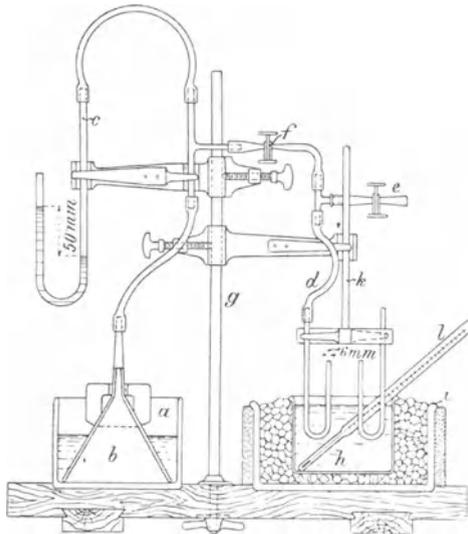


Fig 43.

sehen kann und nach dem Schliessen der Klemme *e* die Klemme *k* geöffnet. Hiernach beobachtet man, ob unter dem eintretenden Druck das Oel in einer Minute um 10 mm im Schenkel steigt. Nach Schliessen der Klemme *f* und Oeffnen der Klemme *e* wird der Schlauch *d* abgelöst, und kann die Prüfung der übrigen Oele erfolgen.

Die Kältemischung (bestehend aus 1 Theil Kochsalz und 2 Theilen zerkleinertem Eis) gibt Temperaturen von weniger als -15°C . Zur Erzeugung der constanten Temperatur von -5°C . dient eine Lösung von 13 Theilen Kaliumnitrat und 3.3 Theilen Kochsalz auf 100 Theile Wasser, und für die Temperatur von

—15° C. wird eine Lösung von 25 Theilen Chlorammonium in 100 Theilen Wasser benützt.

Wassergehalt. Die Gegenwart von Wasser verräth sich durch starkes Schäumen beim Erwärmen auf 100° C. Stark wasserhaltige Oele sind trübe, stossen beim Erhitzen und werden nach längerem Erhitzen klar. Trübungen, welche von Paraffin, Schleimstoffen etc. herrühren, kehren nach dem Abkühlen und längerem Stehen wieder.

Bei dunklen Oelen wird das Vorhandensein von Wasser nach Holde in folgender Weise nachgewiesen: Man bringt etwa 5 ccm des zu prüfenden Oeles in ein Probirglas, benetzt die Wände vollständig mit Oel und taucht das Gläschen so in ein bis zu $\frac{3}{4}$ mit hellem Oel gefülltes Becherglas, dass die Oberfläche des zu prüfenden Oeles ca. 1 cm unter jener des Oelbades sich befindet. Letzteres wird unter öfterem Umrühren nach und nach auf 140° C. erwärmt. Bei wasserhaltigen Oelen tritt schon unter 100° C. Schäumen ein, und insbesondere an der dünnen Oelschicht an den Wänden wird die Bildung einer Emulsion sichtbar, die selbst bei 150° C. noch nicht verschwunden ist. Bei wasserfreien Oelen bleibt die dünne Oelschicht ganz durchsichtig.

Säuregehalt. Mineralöle sind meist ganz säurefrei. Von der Raffination zurückgebliebene Schwefelsäure wird durch Schütteln mit warmem Wasser unter Zusatz von Methylorange entdeckt. Zur besseren Trennung der Schichten kann statt des Wassers auch eine Kochsalzlösung benützt werden. Die wässrige Schicht darf sich nicht röthen. Bei Gegenwart von freier Säure kann dieselbe mit $\frac{1}{10}$ n-Alkalilösung abtitrirt werden.

Allen hält es in manchen Fällen für angezeigt, den Säuregehalt des Oeles auch nach dem Erhitzen mit Wasser zu bestimmen. 50 g des Oeles werden mit dem gleichen Volumen Wasser in einer verschlossenen Flasche in kochendem Wasser unter öfterem Umschütteln erhitzt. Nach 6 bis 8 Stunden werden die beiden Schichten getrennt und mit Zehntelnormalalkali und Phenolphthaleïn titrirt. Die saure Reaction der wässrigen Schicht kann von Schwefelsäure herrühren, welche sich durch Zersetzung von Schwefelsäureestern gebildet hat. Sind merkliche Mengen Schwefelsäure entstanden, so ist das Oel unbrauchbar. Bei Cylinderölen erhitzt man statt im Wasserbade im Chlorealciumbade.

Nach Aisinmann¹⁾ wirkt ein Oel mit einem Säuregehalt von 0.785 Procent (auf SO₃ berechnet), welcher schon abnorm hoch

¹⁾ Zeitschr. f. ang. Chemie 1894. 393.

ist, bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Eisen, Blei, Kupfer, Messing, Tombak und Neusilber ein; bei 50°—100° C. jedoch werden Eisen, Blei und Kupfer angegriffen, während Messing, Tombak und Neusilber auch bei dieser Temperatur fast unangegriffen bleiben. So lange sohin nur kaltgehende Maschinentheile in Betracht kommen, ist der übliche Säuregehalt der Mineralöle als belanglos zu bezeichnen, und können 0·1—0·3 Procent¹⁾ für solche Maschinen tolerirt werden.

Harzgehalt: Die Raffination von Mineralschmierölen ist sehr häufig keine vollständige, indem Schmierfähigkeit und Viscosität bei gänzlicher Entfernung der Asphalt- und Schleimstoffe meist bedeutend abnehmen. Andererseits verharzen mangelhaft gereinigte Oele leichter. Um einen vergleichswisen Anhaltspunkt über die Quantität dieser Stoffe, sowie über diejenige von Brandharzen zu bekommen, kann man den „Harzgehalt“ in folgender Weise bestimmen.

Nach Holde²⁾ lassen sich die Harze, beziehungsweise harzartige Körper unzersetzt auf folgende Arten aus reinen Mineralschmierölen abscheiden.

a) Durch Petroleumbenzin von niedrigem Siedepunkte, in welchem die in dunklen Oelen sich findenden, hochschmelzenden Asphaltharze unlöslich sind.

b) Durch Aetheralkohol, welcher durch Vermischen von 3 Raumtheilen Alkohol und 4 Theilen Aether hergestellt ist. Dunkle, in 6 mm dicker Schichte völlig undurchsichtige Mineralöle werden mit Aetheralkohol durchgeschüttelt und geben sofort oder nach ganz kurzer Zeit, im Gegensatze zu den in Aetheralkohol löslichen, hellen Oelen, braune Harze in Form eines sich an die Wandungen anlegenden Niederschlages, welcher aus einem Gemische von in Benzin unlöslichen Asphaltstoffen und leichter schmelzbaren Pechen besteht, wovon letztere die Hauptmenge bilden. In einem grossen Ueberschusse von Alkoholaether sind diese Körper etwas löslich. Durch Aetheralkohol von Pech- und Asphaltstoffen befreite Rohöle sind in 5 mm dicker Schichte völlig durchsichtig, im durchfallenden Lichte braunroth, im auffallenden Lichte grün. Die Asphalte und Pechen sind indifferente Körper und unterscheiden sich dadurch von den eigentlichen Harzen. Sie sind nach Holde sauerstoffhältig und besitzen auch einen sehr geringen Stickstoffgehalt.

1) Aisinmann, Ztschr. f. ang. Chem. 1895. 313.

2) Mitth. d. kgl. techn. Versuchsanstalt zu Berlin 1895. 174.

c) Durch 70procentigen Alkohol, in welchem saure und auch neutrale Harze löslich sind.

Gewöhnlich wird jedoch der „Harzgehalt“ nach dem folgenden Verfahren ermittelt:

In einen graduirten, bis 50 ccm getheilten Cylinder bringt man 10 ccm englische Schwefelsäure, sodann 20 ccm Petroleumbenzin und 20 ccm der Probe, schüttelt gut durch, lässt absitzen und liest die Volumzunahme der Schwefelsäureschichte ab. Dieselbe beträgt bei guten Oelen meist 1·2 bis 2·4 ccm, d. i. 6 bis 12 Procent vom Volumen des Oeles, und soll nicht über 4 ccm steigen.

Wild¹⁾ gibt für eine Reihe von Oelen folgende, nach diesem Verfahren ermittelte Harzgehalte (Volumzunahmen):

Oesterreichisches	} Spindelöl . . .	2·0	Procent
„		2·0	„
„		2·5	„
„		3·0	„
Russisches		3·0	„
Amerikanisches	} Transmissionsöl	3·0	„
„		3·5	„
Oesterreichisches		3·5	„
Russisches		4·0	„
„		4·0	„
Oesterreichisches	} Cylinderöl . . .	8·0	„
Russisches		9·0	„
„		6·0	„
Amerikanisches		6·0	„
„		7·0	„

Nach Aisinmann²⁾ ist die Bestimmung des Harzgehaltes mit concentrirter Schwefelsäure insofern irreführend, als dadurch auch ein Theil der Kohlenwasserstoffe mitbestimmt wird, welche in Schwefelsäure löslich sind. Es sind die Resultate sohin nicht als die absoluten „Harzgehalte“ anzusehen, sondern nur als Vergleichswerte zu betrachten.

Schädler³⁾ und auch Martens schütteln gleiche Raumtheile Oel und Schwefelsäure von 1·53 specifischem Gewichte kräftig durch, die Schwefelsäure soll sich farblos oder schwach gelb gefärbt absetzen; es darf weder Bräunung des Oeles eintreten, noch dürfen sich schwarze Flocken zeigen. Bleibt die Säure farblos oder

¹⁾ Nach einer privaten Mittheilung.

²⁾ Dingler, Polyt. Journ. 1894. 294. 68.

³⁾ Technologie der Fette und Oele S. 1025.

schwach gefärbt, so wird der Versuch wiederholt und das die Probe enthaltende Glas im Wasserbade auf 100° C. erwärmt, wobei ebenfalls keine Bräunung eintreten darf.

Nach Grossmann¹⁾ ist diese Probe nur für einzelne Fälle anwendbar, so z. B. zur Prüfung des Petroleums, ferner der hellen, durchsichtigen Mineralschmieröle, bei welchen aus dem Braunwerden der Schwefelsäure auf eine mehr oder minder gute Raffination geschlossen werden kann. Für dunkle, unraffinierte Mineralöle, welche sich nach demselben Autor mitunter als vorzügliche Schmieröle bewährt haben, ist diese Methode nicht anwendbar, da bei derselben in den meisten Fällen ein Braun- oder Schwarzwerden der Schwefelsäure beobachtet wird.

Aschengehalt. Derselbe wird nach Stepanow²⁾ in der folgenden Weise bestimmt.

70—90 g des Oeles werden in einer Schale abgedampft, auf welche ein Glashelm passt, welcher aus einem Kolben oder Glasballon hergestellt ist; der abgebogene Hals des Helmes steht mit einem Kühler in Verbindung, an welchen sich eine mit der Wasserluftpumpe verbindbare Vorlage anreihet. Mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe werden die unangenehmen Dämpfe abgesaugt. Nach ca. 15 Minuten hört die Verdampfung auf, und der Boden der Schale wird schwach rothglühend. Man hebt den Helm ab, nachdem man den Brenner entfernt hat, giesst neues Oel nach und verdampft auf diese Weise etwa 200—300 g. Der Rückstand wird am Gebläse geglüht und gewogen.

Um ein Urtheil über die Abstammung der Mineralöle zu bekommen, wird die Probe nach Engler destillirt und die zurückbleibende Asphaltmenge bestimmt. Ausserdem misst man das bis 320° C. übergehende Destillat.

Demski und Morawski³⁾ fanden, dass sich kaukasische und wallachische Oele viel schwerer in Aceton lösen als amerikanische und galizische. Der Versuch wird in folgender Weise ausgeführt:

In einem in 100 ccm getheilten, trockenen Mischeylinder werden 50 ccm der Probe mit 25 ccm reinem Aceton wiederholt geschüttelt und längere Zeit ruhig hingestellt. Von der Acetonschicht werden sodann 10 ccm abpipettirt, das Aceton wird verdunstet, und der Rückstand gewogen. Derselbe beträgt bei kau-

¹⁾ Grossmann. Die Schmiermittel. Wiesbaden 1894, C. W. Kreidel's Verlag. Pag. 114.

²⁾ Chem.-Ztg. Rep. XVI. 1892. 348.

³⁾ Dingler's Journal 1885. 258. 82.

kasischen und wallachischen Oelen beiläufig 1 g, bei amerikanischen und galizischen Oelen nicht ganz 2 g.

Die durch das Aceton extrahirten Oelanteile zeigen, nach der Hager'schen Methode (S. 90) untersucht, eine grössere Dichte als die Oele, aus welchen sie stammen, und haben eine viel grössere Neigung zum Verharzen.

Ein Harzölgehalt steigert die Löslichkeit bedeutend, doch kann die Abwesenheit eines solchen vorher durch Polarisation oder durch die Storch-Morawski'sche Probe (S. 206) constatirt werden.

Ein Zusatz von fetten Oelen kann rasch dadurch erkannt werden, dass die Probe eine Verseifungszahl besitzt; kleine Mengen fettes Oel entdeckt man nach der Methode von Lux (S. 199), oder nach dem Verfahren von Klimont (S. 200).

Mischungen von Mineralölen und fetten Oelen s. S. 302.

Nach Marquardt¹⁾ werden den Mineralölen kleine Mengen fettsaurer Thonerde beigemischt, wodurch sie dickflüssiger werden, beim Gebrauch aber die Maschinen verschmieren. Eine 10 proc. Lösung von fettsaurer Thonerde kommt als „flüssige Gelatine“ in den Handel und dient als Zusatz zu Mineralölen.

Die flüssige Gelatine gibt mit Wasser vermischt eine klebrige, schmierige Emulsion, wird mit Petroleumäther oder Aether trübe und schäumt heftig beim Erwärmen. Zur Analyse erwärmt man das Oel mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade und bestimmt die Thonerde in der wässerigen Schichte. Die Oelschichte wird zur Extraction der Fettsäuren mit Natronlauge ausgeschüttelt, die Fettsäuren mit Salzsäure ausgefällt und gewogen.

Zum qualitativen Nachweis von Harzöl und Theeröl benützt man die S. 201 ff. beschriebenen Reactionen.

Harzöl wird nach Storch²⁾ in folgender Weise quantitativ bestimmt:

10—15 g der Probe, welche keine fetten Oele enthält, werden mit dem fünffachen Gewicht 96 procentigen Alkohols in einem Kölbchen auf dem Wasserbade unter Umschütteln ganz gelinde erwärmt und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dann wird der Alkohol in ein tarirtes, etwa 7 cm hohes Erlenmeyer-Kölbchen gebracht, das im ersten Kölbchen zurückgebliebene Oel mit einigen Cubikcentimetern 90 procentigen Alkohols umgeschwenkt (nicht geschüttelt), diese in das zweite Kölbchen gebracht und auf schwach siedendem Wasserbade erwärmt, wobei man das Kölbchen mit

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 25. 160.

²⁾ Ber. d. österr. Gesellsch. z. Förderung der chem. Industrie 1887. 93.

einem abgesprengten Becherglase umgibt. Man erwärmt, bis der Rückstand *A* blasenfrei ist, wägt nach dem Erkalten, übergießt den Rückstand mit dem zehnfachen Gewicht Alkohol und verfährt mit der Lösung wie das erste Mal. Der neue Rückstand *B* enthält nur noch wenig Mineralöl, doch wird bei der Berechnung auch dieser Gehalt berücksichtigt. Storch ermittelt die Löslichkeit des Mineralöls in Alkohol in folgender Weise:

Es seien erst 11·2 g der Probe mit 50 g, der Rückstand *A* mit 15·5 g Alkohol behandelt worden. *A* wäge 1·51 g, *B* 1·15 g, folglich haben $50 - 15·5 = 34·5$ g Alkohol $1·51 - 1·15 = 0·36$ g, und daraus 15·5 g Alkohol 0·162 g Mineralöl gelöst. Somit sind $1·15 - 0·162 = 0·988$ g oder 8·8 Procent Harzöl vorhanden. Der wahre Gehalt liegt zwischen dem corrigirten und dem nicht corrigirten Gewicht von *B*.

Zur Bestimmung eines Paraffingehaltes von Schmierölen verfahren Pawlewski und Filemonewicz¹⁾ in folgender Weise:

Man schüttelt 5—20 cem der Probe mit 100—200 cem Eisessig, sammelt das ausgeschiedene Paraffin auf einem gewogenen Filter, wäscht 2—3 mal mit Eisessig, dann 2—3 mal mit Alkohol von 75° Tr., trocknet und wägt. Oder man löst mit Benzin oder Aether vom Filter und verdampft in einem Schälchen. Klebt das Paraffin an den Wänden des Mischeylinders, so löst man es in Aether.

Blaüöle brauchen 25—50, Grünöle 30—60, Paraffin 1668 Theile Eisessig zur Lösung.

Zaloziecki und Höland²⁾ haben zur Bestimmung des Paraffins in Schmierölen ein gleiches Gemisch von Amylalkohol und Aethylalkohol vorgeschlagen.

10—20 g der Probe werden mit der fünffachen Menge Amylalkohol und der gleichen Menge Aethylalkohol von 75° Tr. versetzt und einige Stunden an einem kalten Orte (nicht über 4° C.) stehen gelassen. Hierauf wird durch ein trockenes, kaltes Filter abfiltrirt, und der Rückstand auf dem Filter mit einer gekühlten Mischung von 2 Theilen Amylalkohol und einem Theile Aethylalkohol (70° Tr.) gewaschen. Das Filter wird dann im Soxhlet'schen Extractionsapparat mit Aether oder Benzol extrahirt, das Lösungsmittel abdestillirt, und der Rückstand durch 2 Stunden hindurch bei 125° C. getrocknet.

Nach Holde³⁾ versagt die Methode von Pawlewski und

¹⁾ Berliner Ber. 21. 2973.

²⁾ Dingler, Polyt. Journ. 267. 274.

³⁾ Chem. Rev. f. Fett- und Harz-Industrie 4. 4.

Filemonowicz oft, und bei dem Verfahren nach Zaloziecki und Höland ist das Arbeiten mit den grossen Mengen Amylalkohol beschwerlich, und die Filtration des abgeschiedenen Paraffins geht oft äusserst langsam vor sich. Ausserdem bleibt bei den erforderlichen grossen Mengen Alkohol ein beträchtlicher Theil Paraffin in Lösung, während andererseits der ausfallende Theil Paraffin nicht frei von eingeschlossenem Oel erhalten wird.

Nachdem Engler vorgeschlagen hatte, die Paraffinbestimmung so vorzunehmen, dass dem in möglichst wenig Aether gelösten, in einer Kältemischung abgekühlten Oele absoluter Alkohol unter Umrühren zugefügt wird, wodurch die Fällung des Paraffins in krystallinischer Form eintritt, hat Holde¹⁾ die folgende Versuchsausführung für dieses Verfahren empfohlen:

Von paraffinarmen Oelen (russische Destillatöle etc., welche unter -5° C. erstarren) werden 10—20 ccm, von paraffinreichen Oelen (amerikanische, schottische, galizische, welche bei 0° C. oder über 0° C. erstarren) 5 g in so vielen Cubikcentimetern eines Gemisches von 1 Th. 98.5 procentigem Alkohol und 1 Th. Aether in einem Erlenmeyerkolben von 150—200 ccm Inhalt bei Zimmerwärme bis zur völlig klaren Lösung gebracht. Die Lösung wird in eine Kältemischung aus Viehsalz und Eis auf -18° C. bis -20° C. abgekühlt und allmählich soviel einer Alkohol-Aethermischung unter starkem Schwenken und Umrühren mit einem Thermometer zugefügt, bis die Abscheidungen von Oeltröpfchen eben völlig verschwunden sind, und nur Paraffinflocken, bezw. Krystalle in der Flüssigkeit bemerkbar sind. Die noch auf -17° C. bis -18° C. gekühlte Flüssigkeit wird alsdann auf ein Filter von 9 cm Durchmesser gebracht, welches schon vorher mittelst Kältemischung im Doppeltrichter stark gekühlt und mit der Lösungsflüssigkeit angefeuchtet worden ist. Die Temperatur des Filterinhaltes soll während der ganzen Filtrationsdauer und während des Auswaschens, welches mit auf -18° C. bis -20° C. gekühltem Alkoholäther (1:1 bei weichparaffinhaltigen Oelen im Verhältnis 2:1) erfolgt, möglichst tief unter -15° C. gehalten werden. Bei solchen Oelen, welche nur harte und mittelharte Paraffine (über 50° C. schmelzend) enthalten, ist ein Steigen der Temperatur beim Filtriren auf -15° C. bis -12° C. von keiner erheblichen Bedeutung. Bei weichparaffinhaltigen Oelen darf aber die Temperatur während der ganzen Dauer der Filtration nicht über -15° C. gehen und muss durchschnittlich -17° C. betragen. Das unter mehrfachem Umrühren des Filterinhaltes vor-

¹⁾ Chem. Revue f Fett- und Harz-Industrie 4. 21.

zunehmende Auswaschen soll unterbrochen werden, sobald etwa 5—10 ccm der Waschflüssigkeit nach dem Verdampfen des Lösungsmittels in einer kleinen Glasschale höchstens ein minimaler weichparaffinartiger, aber nicht öliges Rückstand hinterbleibt. Bestehen Zweifel, ob das abgeschiedene Paraffin gänzlich ölfrei ist, so wird das Paraffin nach Auflösung in möglichst wenig Benzol und Verdampfung des letzteren mit 4—5 ccm erwärmten Aethers in ein Reagensglas von 20 mm Weite gespült und in diesem mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols unter lebhaftem Umrühren bei -18° C. gefällt.

Das so abgeschiedene Paraffin wird in der oben beschriebenen Weise filtrirt, und nur so lange gewaschen, bis es eben vollständig von Oel befreit ist.

Eine wiederholte Fällung des Paraffins ist auch bei Oelen erforderlich, welche viel Weichparaffin enthalten.

Das völlig ölfreie Paraffin wird in eine mit Glasstab tarierte Glasschale mit heissem Benzol gespült und nach vorsichtiger Abdampfung des Benzols auf dem Wasserbade und darauffolgendem Erhitzen auf etwa 105° C. durch eine Viertelstunde hindurch im Trockenschrank getrocknet und gewogen. Längeres Erhitzen der Schale im Trockenschrank, sowie auf dem Wasserbade als eben zur Entfernung von Benzol und Feuchtigkeit erforderlich ist, ist zu vermeiden.

Höland und Zaloziecki¹⁾ halten das vorstehend beschriebene Verfahren für zu zeitraubend.

Die Benützung von Alkohol als Fällungsmittel ist nur bei residuenfreien Oelen zulässig, da Alkohol aus der ätherischen Lösung residuenhaltiger Mineralöle einen erheblichen Theil Pech- und Asphaltstoffe fällt, eine Einschränkung, welche auch für die Methoden von Pawlewski und Filemonewicz und Zaloziecki und Höland gilt.

Consistente Maschinenfette. Die in neuerer Zeit verwendeten, consistenten Fette bestehen aus animalischen oder vegetabilischen Seifen und Mineralöl und enthalten oft auch noch Neutralfett und etwas Colophonium oder Harzöl. Sie werden ausserdem noch meist gelb oder braun gefärbt.

Zur Herstellung der fettsauren Salze werden Fette²⁾ wie Rüböl, Ricinusöl, Olivenöl, Talg, ferner Elaïn etc. verwendet. Das anzuwendende Mineralöl soll ein leichtes Maschinenöl von etwa

¹⁾ Chem. Rev. f. Fett- und Harz-Industrie 4. 25.

²⁾ *ibid.* 1895. No. 7.

0·900—0·905 Dichte bei 15° C. sein und einen Flammpunkt von etwa 180°—210° C. besitzen. Die anorganischen Bestandtheile, von denen sich der Kalk in jeder Hinsicht am besten eignet, sollen frei von Sand und Verunreinigungen sein. Zusätze von Harzöl, Paraffin, Schmierseife, Wasser etc. verschlechtern die Qualität des consistenten Maschinenfettes. Zusätze von 10—25 Proc. eines fetten Oeles, wie Olivenöl, Rüböl, Ricinusöl etc. zu consistenten Maschinenfetten haben sich bewährt.

Heller gibt folgende Analyse einer Anzahl von consistenten Maschinenfetten:

Probe	CaO Proc.	MgO Proc.	Al ₂ O ₃ Proc.	Wasser Proc.	Fettsäure- anhydrid Proc.	Neutralfett Proc.	Mine- ralöl Proc.	Harzöl Proc.
No. 1	1·9	—	—	5·4	13·2	10·2 Rüböl	68·5	—
„ 2	1·8	—	—	5·8	16·4 Leinölfettsäuren	18·8 Leinöl	58·5	—
„ 3	1·0	—	—	4·0	8·2	25·4 Olivenöl	63·0	—
„ 4	—	—	1·1	8·2	10·3 Cocosolfettsäuren	20·1 Rüböl	60·0	—
„ 5	1·6	—	—	4·5	9·6	—	84·8	—
„ 6	1·5	—	1·8	8·5	11·8	4·0 Rüböl	71·7	—
„ 7	—	0·9	—	7·8	9·0	28·6 Rüböl	55·1	—
„ 8	0·8	—	—	2·8	10·3	25·4 Ricinusöl	58·7	—
„ 9	1·3	—	—	2·0	8·5	—	50	40

Hierbei stellen die Proben Nr. 7 und Nr. 8 Maschinenfette besserer Qualität vor, während Probe Nr. 9 ein minderwertiges Product ist.

Bei den consistenten Maschinenfetten soll sich bei längerem Stehen die Farbe nicht ändern, und das Product soll kein Oel absondern.

Was die Analyse derartiger Mischungen anbelangt, so sei bemerkt, dass bei dauerndem Digeriren solcher Fette mit verdünnter Salzsäure in der Hitze die Seifen zerlegt werden. Die auf diese Weise erhaltenen Gemenge von Mineralöl, Neutralfett und Fettsäuren respective auch Harzsäuren und Harzöl werden nach den üblichen Methoden untersucht.

Die Schmelztemperatur wird meist durch Erwärmen einer an eine Thermometerkugel angeschmolzenen Fettschicht unter Wasser ermittelt. Der Flammpunkt soll bei derartigen consistenten Maschinenfetten über 180° C. liegen.

Beim Erhitzen des Fettes soll ferner kein allzustarkes, von entweichendem Wasserdampf herrührendes Schäumen auftreten, und das geschmolzene Product soll klar sein, keine Schichtung und keinen Bodensatz erkennen lassen und nach dem Erkalten keine spröde Masse liefern.

2. Fette Oele.

Für die Verwendbarkeit fetter Oele als Schmieröle ist neben den schon angeführten Erfordernissen Bedingung, dass dieselben Metalle gar nicht oder nur sehr wenig angreifen und weder eintrocknen noch verharzen.

Für gewöhnliche Maschinen verwendet man meist Rüböl und Baumöl, feine Maschinen, Uhren etc. werden mit Oelen geschmiert, welche dem Ranzigwerden sehr wenig unterliegen. Es sind dies namentlich die animalischen Oele, wie Talgöl, Schmalzöl, Klauenöl, Knochenöl, in neuerer Zeit aber insbesondere auch Meerschwein- und Delphinthran. Auch Behenöl ist ein gutes Uhrenöl. Nach dem Bericht des von der am 18. December 1893 in Wien abgehaltenen Schmieröl-Expertise eingesetzten wissenschaftlichen Comités sind in Spinnereien in den Sälen mit Arbeitsmaschinen nur Olivenöl, Ricinusöl, Rüböl und Erdnussöl zulässig.

Säuregehalt: Je mehr freie Säure die Oele enthalten, desto leichter greifen sie Metalle an. Doch hat Redwood¹⁾ gezeigt, dass die mehr oder weniger rasche Einwirkung auch von der Natur des Fettes und des Metalles abhängt. So wird Eisen am wenigsten durch Robbenthran, am meisten von Talgöl angegriffen, Messing wird nicht durch Rüböl, wenig durch Olivenöl, am meisten durch Cottonöl, Kupfer stark durch Spermöl, am meisten durch Talgöl angegriffen. Nach Donath²⁾ ist die Einwirkung der Oele auf die Metalle auch noch davon abhängig, ob die geschmierten

¹⁾ The Engineer 1886. 189.

²⁾ Zeitschr. f. ang. Ch. 1895. 245.

Metallflächen mehr oder weniger mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommen, und davon, ob Wasser durch Condensation oder Zufall in das Oel gelangt ist.

Holde¹⁾ hat gezeigt, dass raffiniertes Rüböl nach 6stündiger Einwirkung bei 10 Atmosphären Druck Eisen derartig stark angreift, dass sich sehr viele dunkle Eisenverbindungen im Oele aufschlämmen. Bei dieser Behandlung des Oeles mit Wasserdampf unter Druck scheiden sich auch sehr viele Fettsäuren ab, so dass dieses Oel dann eine dunkelgrüngelbe, schmalzartige Masse darstellt.

Durch die unter S. 131 beschriebene, maßanalytische Bestimmung der freien Fettsäuren sind die übrigen Methoden zur qualitativen und quantitativen Bestimmung derselben entbehrlich geworden. Trotzdem seien einige von ihnen der Vollständigkeit halber hier angeführt.

Die folgenden Reactionen auf einen Säuregehalt der Oele sind vornehmlich für Schmiermittel empfohlen worden.

Stark säurehaltiges Oel gibt beim Schütteln mit dem gleichen Volumen einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron eine so consistente Emulsion, dass man das Gefäß umkehren kann, ohne dass der Inhalt ausfließt (Rümpfer).²⁾

Schüttelt man 1 Volumen Oel mit 4—5 Volumen 5 procentiger Natriumbicarbonatlösung und lässt einen Tag stehen, so ist säurefreies Oel in ziemlich klarer Schicht von der klaren Salzlösung abgeschieden. Bei säurehaltigem Oele ist die oberste Schicht der Flüssigkeit trübe und besteht hauptsächlich aus Oel, die mittlere milchig trübe, nach oben nicht scharf, nach unten locker und flockig abgegrenzt und besteht hauptsächlich aus Seife³⁾ (Hager).

Merz⁴⁾ vergleicht Maschinenschmieröle auf folgende Weise:

Auf ein blank geputztes Zinkblech lässt man von jeder Probe einen Tropfen von einem dünnen Glasstabe frei herabfallen, dann legt man die Platte 1 $\frac{1}{2}$ Stunden auf ein Wasserbad, lässt noch mindestens $\frac{1}{2}$ Stunde in der Kälte liegen und beobachtet sodann das Aussehen von Zink und Oel. Gutes Provenceröl mit 3·5 Burstyn'schen Säuregraden (siehe unten) lässt das Zink blank und bleibt selbst unverändert.

1) Mitth. der kgl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin 1895. Ergänzungsheft 1.

2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 9. 417.

3) Zeitschrift für analytische Chemie 19. 117.

4) *ibid.* 17. 391.

Oele von 15—20 Graden Säuregehalt bleiben an der Oberfläche glänzend, aber das Zink verliert den Glanz und ist mit einem matten, dunklen bis schwärzlichen Staub überzogen.

Oele mit 30—60 Säuregraden bedecken sich mit einer trüben, faltigen Haut und lagern auf dem Zink eine undurchsichtige, dicke, weisse, kleisterartige Schichte ab.

Nach Wiederhold¹⁾ übergiesst man Kupferasche mit dem zu prüfenden Oel und erwärmt mäfsig. Bei Gegenwart freier Fettsäuren färbt sich die Probe grün. Kupferoxyd ist zu diesem Versuche nicht so gut brauchbar, wie die Kupferasche, indem das in derselben enthaltene Kupferoxydul sich in Kupfer und Kupferoxyd zerlegt, welch' letzteres unter diesen Umständen leicht in Lösung geht.

Fette, welche freie Fettsäuren enthalten, lösen Rosanilin auf und färben sich roth, während neutrale Fette auch beim Erwärmen kein Rosanilin lösen. Ist nur wenig freie Fettsäure vorhanden, so schüttelt man eine Probe des Oeles oder des auf dem Wasserbade geschmolzenen Fettes mit einigen Tropfen einer kaltgesättigten Lösung von Rosanilin in absolutem Alkohol und erwärmt in einem Becherglase auf dem Wasserbade bis zur Verflüchtigung des Alkohols.

Der nach S. 131 ermittelte Säuregehalt wird in den Analysenausweisen in verschiedener Weise angeführt. (Vergl. auch S. 132).

Man gibt entweder die Säurezahl an, welche besagt, wie viel Milligramme Kalihydrat zur Absättigung der in 1 g Oel enthaltenen, freien Säure nothwendig sind.

Oder man rechnet auf Oelsäure um und führt dann Gewichtsprocente „freier Fettsäuren“ an. Andere drücken den Säuregehalt durch die äquivalente Menge Schwefelsäureanhydrid aus.

Auch drückt man den Säuregehalt durch „Säuregrade“ aus, wobei ein Säuregrad dem Verbrauch von 1 ccm Normallauge für 100 ccm Oel entspricht (Burstyn).

Ein Säuregrad nach Köttstorfer entspricht dagegen dem Verbrauch von 1 ccm Normallauge auf 100 Gramme Fett.

Den Begriff des Säuregrades hat ursprünglich Burstyn in die Fettanalyse eingeführt. Doch ermittelt derselbe den Säuregehalt nicht durch Titration, sondern mittelst des „Oelsäuremessers“.

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 17. 392.

Der Oelsäuremesser von Burstyn besteht, wie er von Heinrich Capeller in Wien hergestellt wird, aus einem kleinen Aräometer, dessen Scala die Theilstriche 25—50 (0·825—0·850 spec. Gewicht) trägt, von welchen jeder nochmals in drei Theile getheilt ist, einem hohen, schmalen Cylinder von etwa 225 cem Inhalt mit Marken bei 100 und bei 200 cem und einem kleineren Cylinder von ca. 100 cem Inhalt. Beide Cylinder sind mit Kautschukstopfen verschlossen.

Die Prüfung wird mit 88—90 grädigem Weingeist ausgeführt, in welchen das Aräometer bei mittlerer Zimmertemperatur (12° bis 22° C.) bis innerhalb der Marken 30 und 40 einsinken soll.

Man füllt den grossen Cylinder genau bis zur Marke I mit dem zu prüfenden Oel und hierauf bis zur Marke II mit Weingeist, schliesst mit dem Stopfen und vermischt die Flüssigkeiten. Der kleine Cylinder wird gleichzeitig mit Weingeist gefüllt und verstopft. Man lässt so lange stehen, bis der Weingeist über dem Oel klar geworden ist, und ermittelt nun das specifische Gewicht des reinen Weingeistes in dem kleineren Cylinder und des fettsäurehaltigen in dem grösseren. Aus Tabellen, welche jedem Instrumente beigegeben sind, lässt sich aus den beiden Aräometeranzeigen der Säuregehalt von Olivenöl ersehen.

Der Säuregehalt von Rüböl wird in der Weise gefunden, dass man die auf die kleinen Unterabtheilungen der Scala bezogene Differenz der beiden Ablesungen um 2 vermindert und mit 0·65 multiplicirt. Die Ablesung im reinen Weingeist sei z. B. 36·2, im Waschalkohol 40·1. Die Differenz ist somit 3 grosse und 2 kleine Einheiten, oder, da jede grosse gleich drei kleinen, 11 kleine Einheiten. Somit hat das Oel: $(11-2) 0·65 = 5·95$ Säuregrade.

Die Tabellen sind auf Grund von Titirungen der weingeistigen Auszüge mit Phenolphtaleïn entworfen. Da aber nicht die ganze Säuremenge in den Weingeist geht, sondern ein grosser Theil, und zwar bis zu 60 Procent, in dem Oel zurückbleibt, basirt der Oelsäuremesser auf falscher Grundlage und liefert weit niedrigere Angaben als die directe Titration. Doch haben die gefundenen Zahlen immerhin einen relativen Wert, wenn es sich um die Vergleichung verschiedener Oele handelt. So wird der Oelsäuremesser dem Techniker gute Dienste leisten, wenn ihm die Ausführung der Titrirung zu umständlich ist.

Als oberste Grenze für den Säuregehalt, bei welcher die Oele als Maschinenschmiere noch zulässig sind, werden von den meisten Bahnverwaltungen 6 Säuregrade angenommen. Rüböle mit diesem und geringerem Säuregehalt sind in der That

leicht erhältlich, doch könnte auch da die Grenze ohne grossen Schaden mit 10 Säuregraden angesetzt werden. Bei Olivenölen muss jedenfalls ein höherer Säuregehalt und zwar bis zu mindestens 12 Graden, vielleicht auch 15 Graden tolerirt werden. Damit sind natürlich durch Titration und nicht mit dem Oelsäuremesser ermittelte Säuregrade gemeint.

3. Mischungen von Mineralöl und fettem Oel.

Mineralöle und fette Oele sind in der Regel mischbar, eine Ausnahme macht das sehr dickflüssige Ricinusöl. Dem Ricinusöl kommen in Bezug auf Viscosität das englische „Blown oil“, „Oxidised oil“, „Base oil“, „Soluble Castor oil“ nahe, welche durch Durchblasen von Luft durch erwärmte fette Oele, namentlich Baumwollsamensöl erhalten werden und auch in Deutschland als „auflösbares Ricinusöl“ in den Handel kommen. Sie sind mit Mineralölen mischbar, in Alkohol schwer löslich und haben das specifische Gewicht des Ricinusöles, von dem sie sich durch die angegebenen Löslichkeitsverhältnisse unterscheiden. Von den anderen fetten Oelen unterscheiden sie sich durch ihren grossen Gehalt an Glyceriden von Oxyfettsäuren. Eine von Benedikt und Ulzer¹⁾ untersuchte Probe zeigte die Acetylzahl 62·2, die Jodzahl 72·2. Man wird dieses Oel demnach in Gemischen mit Mineralöl durch Bestimmung der Acetylzahl der nach S. 66 gewonnenen Fettsäuren leicht entdecken können.

Ob ein Gemisch von fettem Oel mit Mineralöl vorliegt, erkennt Holde in folgender Weise:

Ein erbsengrosses Stück Aetzkali wird in 5 ccm absolutem Alkohol gelöst, drei bis vier Tropfen des zu prüfenden Oeles zugefügt, eine Minute lang gekocht und dann mit 3—4 ccm destillirtem Wasser vermischt. Die Lösung bleibt klar, wenn nur fettes Oel vorhanden war. Bei Gegenwart von geringen Mengen Mineralöl (bis zu 1 Procent) findet eine deutliche Trübung der Flüssigkeit statt. Bei Anwesenheit von grösseren Mengen Mineralöl erfolgt die Trübung schon nach Zusatz von wenigen Tropfen Wasser.

Kissling²⁾ hat darauf aufmerksam gemacht, dass auch der Säuregehalt des zu untersuchenden Oeles, falls er ein höherer ist, auf die Wahrscheinlichkeit eines Gehaltes an fettem Oel schliessen lässt, da fette Oele in der Regel grössere Mengen freier Säure enthalten. Unter den Pflanzenölen besitzt meist Olivenöl eine verhältnismässig hohe Acidität, und unter den thierischen Fetten

¹⁾ Zeitschrift f. d. chem. Industrie 1887. 244.

²⁾ Chem.-Ztg. 15. 1891. 789.

sind die amerikanischen Rinderklauen- und Schmalzöle in den geringen Sorten meist colossal säurehaltig.

Die folgende Uebersicht gibt die Gehalte einer Anzahl untersuchter Oele an freier Säure, berechnet auf Procente Schwefelsäure an:

	Reine Mineralöle	0·007—0·015	
	Olivenöl frisch .	1·500	
	„ alt . .	1·305	
	Rüböl roh . .	0·178	
	„ „ . .	0·200	
	„ „ . .	0·330	
	„ raff. . .	0·525	
	Leinöl . . .	0·710	
	Cottonöl . . .	1·070	
	Harzöl raff. . .	0·210	
	Rindertalg . .	1·062	
	„ . .	0·255	
	„ . .	0·220	
	„ . .	0·150	
	„ . .	0·552	
	„ . .	0·180	
	Knochenöl . .	0·445	
Amerik. Rinder- klauenöle	{	Pure white Neats foot oil	0·940
		White „ „ „	1·915
		Extra „ „ „	1·950
		Prime „ „ „	3·630
		No. 1 „ „ „	5·780
Amerik. Schmalzöle	{	Prime Lard oil	0·820
		* * * „ „	1·930
		Extra „ „	2·940
		Nr. 1 „ „	4·000.

Die quantitative Untersuchung von Gemischen mineralischer und fetter Oele, die Ermittlung etwa beigemischter Seife etc., erfolgt in der in den Abschnitten VII, VIII, und IX. B angegebenen Weise. Ueber die Natur des fetten Oeles erhält man Aufschluss, indem man das Unverseifbare von den Fettsäuren trennt und deren Verseifungszahl, Jodzahl etc. bestimmt.

Nitronaphtalin, welches Mineralölen und gemischten Schmierölen zugesetzt wird, um ihnen die Fluorescenz zu benehmen, lässt sich nach Schädler mit Alkohol ausziehen und bleibt nach dem Verdunsten desselben in langen, durchsichtigen, gelblich gefärbten Nadeln zurück.

Mit Nitronaphtalin oder Nitrobenzol, welches letzteres mitunter als Parfümierungsmittel zugefügt wird, versetzte Oele geben nach Holde¹⁾ nach kurzem Kochen mit alkoholischer Kalilauge (10 g Aetzkali in möglichst wenig Wasser gelöst und mit 100 ccm absolutem Alkohol versetzt) blaurothe bis violettrothe Färbungen. Insbesondere werden hierbei die an den Wandungen des Reagensglases über der Hauptmenge der Flüssigkeit haftenden Oeltröpfchen durch das alkoholische Kali sofort rothviolett gefärbt, wenn man die entsprechenden Stellen der Aussenwand vorübergehend mit der Gasflamme erwärmt. Zum sicheren Nachweise²⁾ kocht man einige Cubikcentimeter des Oeles in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit Zinkstaub und Salzsäure (1 : 1) unter Zugabe von einem Stückchen Platindraht etwa 10 Minuten. War α -Nitronaphtalin vorhanden, so ist dasselbe in α -Naphtylamin übergeführt worden. Die salzsaure Lösung wird im Scheidetrichter vom Oele getrennt, in einen zweiten Scheidetrichter gebracht, mit Kalilauge im Ueberschuss versetzt, und das α -Naphtylamin mit Aether ausgeschüttelt. Es löst sich im Aether mit violetter Farbe, und die Lösung zeigt Fluorescenz. Beim Verdampfen des Aethers bleibt violett gefärbtes, stark riechendes α -Naphtylamin zurück. Der Rückstand wird mit Salzsäure versetzt, der Salzsäureüberschuss abgedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Eisenchlorid versetzt. Bei Gegenwart von α -Naphtylamin entsteht ein azurblauer Niederschlag, welcher nach dem Abfiltriren eine purpurrothe Färbung annimmt, während das Filtrat eine violette Färbung zeigt. Nitrobenzol geht bei dem gleich durchgeführten Reductionsprocesse in Anilin über, welches letzteres mit Eisenchlorid einen anfangs grünen, dann blau werdenden Niederschlag gibt. Nach dem Abfiltriren desselben wird ein gelbes Filtrat erhalten.

Zum Entscheiden von Oelen wird ferner noch oft Chinolin-gelb angewendet, welches sich mit Alkohol gut ausschütteln lässt.

E. Degras.³⁾

Gerberfett, Lederfett, Weissbrühe. — Dégras de peaux. — Fish-oil, which has been used in chamoising.

Das Degras ist ein von der Sämischgerberei herrührendes Abfallfett, welches zum Einfetten des loh-garen Leders Verwendung findet.

¹⁾ Mitth. d. k. techn. Versuchsanstalten zu Berlin 1894. 12. 31.

²⁾ Norman Leonart, Chem. News 1893. 68. 297; durch Chem.-Ztg. 1894. Rep. 5.

³⁾ Jean, Mon. Scient. 15. 889; Eitner, Der Gerber 1890. 85; Simand, Der Gerber 1890. 243. 254. 266. 279; Jahoda, Ztschr. f. ang. Ch. 1891. 325; Eitner, Der Gerber 1893. 257.

Die zur Sämischgerberei bestimmten Häute werden durch das „Kalken“ und eine darauf folgende Behandlung mit dem Schabemesser enthaart und hierauf in einem Kleienbade geschwellt, welches sich in saurer Gährung befindet. Dann werden sie ausgerungen, mit Walfisch- oder Leberthran bestrichen, 2 bis 3 Stunden gewalkt und einige Zeit an der Luft liegen gelassen. Diese Operationen des Walkens mit Thran und Aushängens werden so oft vorgenommen, bis die Haut vollständig mit Oel gesättigt, und alles Wasser ausgetrieben ist. Durch die Einwirkung der Luft hat sich der Thran theilweise oxydirt und ungefähr die Hälfte desselben hat sich mit der Faser innig verbunden. Um diese Umwandlung vollständiger zu machen, überlässt man die übereinandergelegten Häute noch einer Art Gährung, wobei man, um Ueberhitzung zu vermeiden, von Zeit zu Zeit lüftet.

Weissgerberdegras. Werden die Häute sehr lange gewalkt, gelüftet und in Haufen liegen gelassen, so lässt sich aus ihnen durch Auspressen nichts mehr entfernen. Zur Gewinnung des Degras werden die Häute durch Abstreichen mit einem halb-scharfen Messer vom Ueberschuss befreit und dann mit Soda- oder Pottaschenlösung gewaschen. Die erhaltene Fettemulsion wird mit Schwefelsäure versetzt, die klumpig abgeschiedene, noch seifenhaltige Fettmasse von der Glaubersalz oder Kaliumsulfat haltenden Unterlauge getrennt, das Product mit dem durch Abschaben der Häute erhaltenen Antheil vereinigt und als Weissgerberdegras in den Handel gebracht. Für denselben ist der hohe Aschengehalt, namentlich der grosse Gehalt an Sulfaten, ferner der grosse Gehalt an Wasser und Lederfasern charakteristisch.

Degras nach französischer Methode: Die Häute werden nicht so lange gewalkt, gelüftet und in Haufen liegen gelassen, so dass man aus denselben, nachdem man sie in lauwarmes Wasser getaucht hat, durch starken Druck einen grossen Theil des oxydirten Thranes auspressen kann, welcher als Moëllon in den Handel kommt. Derselbe enthält wenig Asche und Lederfasern und weniger Wasser als der Weissgerberdegras. Mit Thran oder festen Fetten (Talg, Palmkernöl) gemischt, liefert das Moëllon eine Art Secunda-Degras, auch Degras schlechtweg genannt, welcher immer noch zu den echten Degras gerechnet wird. Auch bei diesem Verfahren wird den Häuten mit Pottaschenlösung ein weiterer Antheil Degras entzogen und dem Moëllon zugemischt.

Als Ersatz dieses echten Degras kommen unter demselben Namen auch künstliche, mit Leber-, Walfisch-, Menhaden-, Sar-

dinen- oder japanesischem Thran hergestellte Producte in den Handel, denen häufig noch Talg, Harz, Oelsäure zugesetzt sind.

Thrane liefern nach Schill und Seilacher, wenn sie auf eine Temperatur von 120° C. erhitzt und durch Einblasen von Luft oxydirt werden, dem echten Degras ziemlich ähnliche Producte.

Die Degras enthalten nach Jean beträchtliche Mengen (meist 12 bis 20 Procent) Wasser, welche sich bei guten Producten auch bei längerem Stehen nicht abscheiden dürfen. Ihr Emulsionirungsvermögen ist von der Menge einer bei der Oxydation entstehenden harzähnlichen Substanz abhängig. Je mehr davon vorhanden ist, desto leichter findet die Emulsion statt, so dass ein Degras mit 13·9 Procent Harzsubstanz mit 53 Procenten Wasser eine so innige Mischung gibt, dass dieselbe auch nach zwei Monaten noch vollkommen homogen ist.

Diese harzähnliche Substanz ist braun und schmilzt bei 65° bis 67° C. Sie ist verseifbar, aus alkalischer Lösung durch Kochsalz nicht fällbar (Unterschied von den Fetten), unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, jedoch unlöslich in Petroleumäther (Unterschied von Harz). Sie findet sich in den Thränen noch nicht vor, sondern bildet sich erst beim Sämischgerben.

Simand nennt diese harzähnliche Substanz „Degrasbildner“. Sie ist im reinen Zustande hellbraun, im rohen schwarzbraun, in Aetzalkalien und Ammoniak sehr leicht löslich, aus diesen Lösungen durch Säuren fällbar. Der Degrasbildner ist in heissem, namentlich in angesäuertem Wasser merklich löslich, er ist löslich in Alkohol, Eisessig, Anilin, fast unlöslich in Aether, unlöslich in Petroleumäther und Benzol. Er schmilzt nicht unzersetzt und kommt vornehmlich in echtem Sämischthran, in grösserer oder geringerer Menge fast in allen Thransorten vor. Alte Thrane enthalten mehr als frische, dunkle mehr als helle.

Der Degrasbildner ist im Degras nicht im freien Zustande, sondern in einer verseifbaren Verbindung enthalten, welche im Gegensatze zum freien Degrasbildner in Petroleumäther löslich, in Alkohol schwer löslich ist.

Simand hält den Degrasbildner für stickstoffhaltig. Nach Fahrion¹⁾ ist er hauptsächlich als ein Gemisch von Oxyjecorinsäure und deren Anhydriden anzusehen, welches durch geringe Mengen stickstoffhaltiger Substanzen verunreinigt ist.

¹⁾ Zeitschrift f. angewandte Chemie 1891. 172 und 1891. 634; Chem.-Ztg. 1893. 524.

Die meisten Degras enthalten aus den Thranen stammende, unverseifbare Substanzen. So gibt z. B. Degras aus Pottwalthran viel Cetylalkohol, Degras aus Leberthran eine ölige, nicht verseifbare Masse, von welcher der unveränderte Leberthran 6 Procent enthält.

Der Gehalt an freien Fettsäuren wechselt sehr, seine Grösse ist aber ohne Einfluss auf die Güte des Productes.

Nach französischer Methode dargestelltes Degras enthält nach Simand 0·49—0·73 Proc. Seife, Weissgerberdegras 3—4 Proc., auf wasserfreie Substanz berechnet. Der grössere Seifengehalt gibt im Vereine mit den Lederfasern dem Weissgerberdegras seine vogelleimartige Consistenz.

Echtes Degras ist mit festen, organischen Stoffen, Haut- und Membrantheilchen, verunreinigt, deren Summe jedoch nicht 5 Procent übersteigen soll.

Das spezifische Gewicht des entwässerten Degras (0·945 bis 0·955) ist grösser als das des zu seiner Bereitung verwendeten Thranes (0·927—0·030).

Eine Untersuchung der Thrane nach dem Verfahren von Livache, deren Resultate im X. Abschnitte angeführt werden, ergab, übereinstimmend mit den Erfahrungen der Praxis, dass sich diejenigen Thrane am besten für die Degras-Erzeugung eignen, die am meisten Sauerstoff aufnehmen. Walfischthran ist am gesuchtesten, Sardinenthran, der nur 3—4 Procent harzartiger Substanz liefert, unbrauchbar.

Untersuchung des Degras.

Wasserbestimmung: 5 g Substanz werden mit so viel ausgeglühtem Quarzsand vermischt, dass eine feste und fast trockene Masse entsteht, bei 120° C. getrocknet und gewogen (Jean).

Fahrion¹⁾ verwirft diese Methode der Wasserbestimmung.

Simand wägt 25 g Degras in eine mit einem kurzen, als Glasstab zu benützenden Thermometer tarirte Porzellanschale ein, wägt 50—100 g vorher durch Erhitzen auf 105° C. getrockneten Thran oder fettes Oel hinzu und erwärmt unter Rühren auf dem Drahtnetze auf 105° C., bis keine Dampfblasen mehr entweichen. Der Gewichtsverlust ist Wasser. Der Wassergehalt schwankt bei den Producten nach französischer Methode von 15—25 Procent und bei Weissgerberdegras zwischen 20—40 Procent.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1893. 524.

Nach Weiss¹⁾ soll die Wasserbestimmung in folgender Weise ausgeführt werden.

In ein 100—120 ccm fassendes Erlenmeyerkölbchen, welches mit einem Uhrglase bedeckt und sammt einigen Stückchen gebrannten Thones oder ausgeglühten Bimssteines gewogen ist, werden 2—3 g des Degras abgewogen, die 5fache Menge absoluten Alkohols zugesetzt, derselbe vorsichtig am Wasserbade abgedampft und zuletzt zwei Stunden im Trockenschrank bei 100° C. getrocknet und gewogen. Die erhaltenen Resultate differiren um 0·2 Procent.

Fett und unlösliche Substanzen. 20 g der Probe werden mit Petroleumäther verdünnt und durch ein, mit einem Baumwollenpfropf verschlossenes, vorher getrocknetes und gewogenes Röhrchen filtrirt. Das Filtrat wird abdestillirt, der Rest in eine Schale gebracht, abgedunstet, bei 120° C. getrocknet und gewogen. Zur Bestimmung des ungelösten Antheiles trocknet man das Filtriröhrchen bei 120° C. und wägt. Dann äschert man seinen Inhalt in einem Platintiegel ein. Bleibt nur ein unbedeutender Rückstand, so war nur organische Substanz zugegen, ist der Rückstand gross, so wird er gewogen und analysirt (Thon, Kreide, Kalksulfat etc.).

Asche. Zur Aschenbestimmung verwendet man 5 g. Ist die Asche alkalisch, so extrahirt man sie mit Wasser, filtrirt und titirt. Simand wägt 25 g Degras in einer Platinschale ab, stellt diese auf eine Asbestplatte und erhitzt unter beständigem Umrühren bis zur Vertreibung des Wassers. Man reinigt den Stab mit einem Stückchen Filtrirpapier, wirft dasselbe in den Thran und benützt es als Docht zum Verbrennen des Fettes. Der Rückstand wird schliesslich eingeäschert. Degras nach französischer Methode enthält einige Hundertel Procente, Weissgerberdegras bis 3 Procent Asche. Eisenoxydhaltige Degrassorten machen das Leder grau, wesshalb die Asche auch auf ihren Gehalt an Eisenoxyd geprüft wird. Simand fand die Wirkung von 0·05 Proc. Eisenoxyd schon sehr auffallend. Doch lassen sich solche Degras durch Zusatz von $\frac{1}{2}$ 1 einprocentiger Oxalsäurelösung auf 100 k verbessern.

Die Aschengehalte und die Gehalte an Eisenoxyd in einigen von Simand untersuchten Thranen und Degrassorten zeigt die folgende Tabelle:

¹⁾ Der Gerber No. 474.

	Aschen- menge o/o	Darin Eisen- oxyd o/o	Dichte bei 15° C.	Wasser- gehalt o/o
Thran	0·254	0·1740	0·9198	—
„	0·232	0·1580	0·9186	—
„	0·068	0·0270	0·9192	—
Thransatz davon	0·174	0·1032	—	—
Thran	0·017	0·0047	0·9276	—
„	0·015	0·0050	0·9232	—
Echter Degras	0·558	0·0502	—	21·0
„ „	0·417	0·0412	—	20·5
Sogenannter oxydirter Thran	1·192	0·1020	—	13·0
Handels-Degras	0·383	0·0340	—	14·5

Mineralsäuren. Reagirt das Degras stark sauer, so kocht man 25 ccm der Probe mit 200 ccm Wasser, lässt erkalten, trennt die beiden Schichten mittelst des Scheidetrichters, ermittelt in einem Theile der wässrigen Schicht die Natur der Säure (meist Schwefelsäure) und titirt einen anderen aliquoten Theil (50 ccm) mit Natronlauge.

Haut- und Lederfasern. Das Degras wird wiederholt mit Petroleumäther ausgeschüttelt, der Rückstand, welcher nur Wasser, Sand, Seife und die Lederfasern enthält, erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, getrocknet, gewogen, eingäschert, und das Gewicht der Asche vom Gesamtgewicht abgezogen.

Unverseifbare Substanz. Die Untersuchung kann nach den S. 193 ff. beschriebenen Verfahren vorgenommen werden.

Harzartige Substanz. Die zur Bestimmung des nicht verseifbaren Antheils mit Aether extrahirte Seifenlösung wird zur Verjagung des in Lösung gebliebenen Aethers eingedampft und in der Hitze mit reinem, überschüssigem Kochsalz gefällt. Nach dem Erkalten filtrirt man die gefärbte Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Seife in einen Kolben ab und versetzt mit Salzsäure, wodurch sich die harzartige Substanz in Flocken ausscheidet, welche sich beim Kochen vereinigen und an die Wände des Gefäßes anlegen. Man lässt erkalten und bringt die Masse durch Ausschütteln mit Aether, Verdunsten des letzteren und Trocknen in wägbaren Zustand (Jean).

Simand verfährt zur Bestimmung der harzartigen Substanz, des „Degrasbildners“, wie folgt:

20—25 g Degras, je nach dem Wassergehalte, werden in einem Erlenmeyerkolben mit aufgesetztem Trichter mit 5—6 g festem Aetznatron, welches in 10 ccm Wasser gelöst wurde, und 50—60 ccm Alkohol verseift. Sodann entfernt man den Trichter, treibt den Alkohol ab, löst die Seife in destillirtem Wasser und scheidet die Fettsäuren mit Salzsäure aus. Man erwärmt bis die Fettsäuren klar obenauf schwimmen, und sich der Degrasbildner in Klumpen geballt hat, lässt abkühlen und trennt das säurehaltige Wasser von den Fettsäuren. Da dasselbe etwas Degrasbildner gelöst enthält, neutralisirt man es mit Ammoniak und dampft ab. Man wäscht noch mehrmals durch Auskochen mit Wasser und vereinigt die mit Ammoniak neutralisirten Waschwässer mit der ersten Unterlage. Der Abdampfrückstand wird in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert, die ausgefällte, geringe Menge Degrasbildner abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und sodann in den Erlenmeyerkolben zurückgebracht, dessen Inhalt man mittlerweile bei 105° C. getrocknet hat. Man extrahirt sodann wiederholt mit 100 bis 120 ccm Petroläther, welcher die Fettsäuren löst und den Degrasbildner und geringe Menge von Eiweissstoffen zurücklässt. Der Rückstand wird in der Wärme in Alkohol gelöst und von den Eiweisskörpern abfiltrirt. Das Filtrat wird abdestillirt, und der Rückstand als Degrasbildner gewogen. Die Petroleumätherauszüge können abdestillirt und zur Bestimmung der Menge der Fettsäuren, ihres Schmelzpunktes etc. benützt werden.

Ein Degras ist nur dann echt und rein, wenn er mindestens 12 Proc. Degrasbildner, bezogen auf einen Wassergehalt des Degras von 20 Proc., enthält. Der Gehalt kann aber auch bis auf 16—17 Proc. steigen. Die Methode ist auf 0·5 Proc. genau.

Freie Fettsäuren. Man titrirt mit Natronlauge und Phenolphthaleïn. Für Walfischthran legt man der Berechnung des Procentgehaltes an freien Fettsäuren die Verseifungszahl 159 zu Grunde. Das Oel aus Degras enthält meist 15—19 Proc. freier Fettsäuren.

Jean führt folgende Beispiele für die Zusammensetzung von Degras an:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Wasser	18·90	14·84	12·93	28·90	19·20	5·39	8·90
Asche	0·25	0·13	0·55	0·70	0·07	0·25	1·21
Hautfragmente . .	0·30	0·30	0·09	0·58	0·27	—	1·59
Oele	69·71	74·65	80·00	66·93	75·66	84·87	72·15
Unverseifbares . .	6·84	6·05	—	—	—	—	—
Harzartige Substanz	4·00	4·05	5·81	3·52	4·80	9·46	16·15

Simand erhielt folgende Resultate:

Bezeichnung	Menge des „Degrasbildner“ in Proc.	Schmelzpunkt der abgeschiedenen Fettsäuren	Seife in Proc.	Lederfasern in Proc. auf wasserhaltig Degras	Wassergehalt in Proc	
Degras nach franz. Methode, wasserfrei	1	19·14	18·0—28·5 C	0·73	0·07	16·5
	2	18·43	28·5—29·0 -	0·49	0·12	20·5
	3	18·10	31·0—31·5 -	0·68	0·18	12·0
Weissgerber-Degras, wasserfrei	4	20·57	33·5—34·0 -	3·95	5·7	35·0
	5	18·63	27·5—27·0 -	3·45	5·9	28·0
	6	17·84	28·0—28·5 -	3·00	4·5	30·5

Ein gutes, österreichisches Degras zeigte die folgende Zusammensetzung:

Degrasbildner	20·05 Proc.
Unlösliche Fettsäuren (Schmelzpunkt v. 33 ⁰ C.)	53·39 „
Wasser	16·38 „
Asche	0·22 „
Flüchtige Fettsäuren, Glycerin, Lederfasern	9·96 „

Ein von Fahrion¹⁾ hergestelltes Moëllon, und der Thran, welcher zur Herstellung benützt wurde, zeigte die folgende Zusammensetzung:

	Thran	Moëllon
Säurezahl	20·6	29·6
Jodzahl	193·2	75·4
Unverseifbarer Antheil.	0·6 ⁰ / ₀	1·0 ⁰ / ₀
Fettsäuren	94·5 „	65·8 „
Oxyfettsäuren	0·7 „	23·0 „
Feste Oxyfettsäuren	0·2 „	7·3 „

Eine Anzahl von Thranen und den daraus hergestellten Degrasproben, welche von Eitner²⁾ untersucht wurden, zeigten die folgende Zusammensetzung:

¹⁾ Chem.-Ztg. 1893. 524.

²⁾ Der Gerber 1893. 257.

	Dichte		Brechungs- exponent		In Petro- leumäther unlösliche Fettsäuren		Säurezahl		Verseifungs- zahl		Acetylzahl		Jodzahl	
	ursprüngl. Fett	Degras	ursprüngl. Fett	Degras	ursprüngl. Fett	Degras	ursprüngl. Fett	Degras	ursprüngl. Fett	Degras	ursprüngl. Fett	Degras	ursprüngl. Fett	Degras
Haithran	0·9158	0·9212	1·4735	1·4752	0·91	1·70	7·04	8·42	157·18	143·16	45·07	45·18	90·0	82·4
Robbenthran	0·9258	0·9465	1·4760	1·4790	2·70	14·41	6·12	26·11	193·82	190·49	25·61	47·87	96·5	68·4
Robben- thran-Fett- säuren	0·9354	0·9473	—	—	3·00	15·51	—	—	—	—	—	—	—	—
Dorschthran	0·9274	0·9836	1·4755	1·4780	0·87	19·40	13·58	28·31	187·93	183·41	19·38	28·34	148·0	100·5
Dorschthran- Fettsäuren	0·9375	0·9612	—	—	1·21	18·44	—	—	—	—	—	—	—	—
Waltheran	0·9270	0·9423	1·4755	1·4758	3·44	6·19	10·61	10·61	190·44	181·52	140·65	22·05	85·0	71·0

Weiss¹⁾ hat die Acetylzahlen der Fettsäuren einiger Sorten von Degras bestimmt und folgende Resultate gefunden:

Fettsäuren aus:

	Acetylzahl
Oesterreichischem Weissgerber-Degras (von der Schaflederfabrication herrührend)	44·3
Oesterreichischem Weissgerber-Degras (von der Wildlederfabrication herrührend)	34·9
Belgischem Moëllon (Schaflederfabrication)	33·7
Moëllon pure	32·7
Moëllon No. I	36·9

Künstliche Degras. Die Gegenwart fremder Fette, wie Wollschweiss, Oelsäure, Talg lässt sich nach Jean vermuthen, wenn das specifische Gewicht des aus dem Degras extrahirten Oeles kleiner als 0·920 ist, weil die Degras aus Fisch- und Walfischthran eine Dichte von 0·945 bis 0·955 zeigen. Für die Anwesenheit von Talg ist der Schmelzpunkt der Fettsäuren charakteristisch. Die Talgfettsäuren schmelzen erst über 40° C. und erhöhen somit den Schmelzpunkt der Degrasfettsäuren, indem die Säuren aus Walfischthran bei 24·9° C., die aus Leberthran bei 18·5° C. und die aus japanesischem Thran bei 30·8° C. schmelzen.

¹⁾ Der Gerber No. 359 und No. 360.

Beigemengtes Harz findet man nach Abscheidung des Gemisches von Fettsäuren und Harzsäuren nach S. 221.

Simand nimmt bei der Untersuchung künstlicher Degras ausser auf Asche und Wasser Rücksicht 1. auf den Degrasbildner, welcher aus möglicherweise zugegebenen, geringen Mengen echten Degras oder aus den Thranen stammen kann, 2. Wollschweissfett, 3. Vaselineöl, 4. Harz, Colophonium.

Zur Bestimmung des Degrasbildners verfährt Simand wie beim echten Degras, nur extrahirt er die Fettsäuren statt mit Petroleumäther mit Aether, weil die Wollschweissfettsäuren in diesem auch in der Kälte gelöst bleiben.

Zur Bestimmung des Wollfettes wird die Aetherlösung der Fettsäuren aus 5—6 g Degras im gewogenen Kolben abgetrieben, der Rückstand mit der anderthalbfachen Menge Essigsäureanhydrid gekocht, das gewaschene Fett getrocknet und in der 15fachen Menge kochenden Alkohols gelöst. Beim Erkalten scheidet sich Essigsäure-Cholesterinester in Krystallen aus. Derselbe wird noch zweimal aus der 15fachen Menge Alkohol umkrystallisirt, in Aether gelöst, der Aether abdestillirt, und der Rückstand gewogen. Wollfett liefert im Mittel aus unter sich allerdings sehr stark differirenden Zahlen (9·59 bis 18·71 Proc.) 14·05 Proc. Cholesterinester. Multiplicirt man das Gewicht des rohen Cholesterinesters mit 14·05, so erhält man in ganz roher Annäherung den Wollfettgehalt.

Ein Gehalt an Wollfett ist überdies nach Simand an der glänzenden Oberfläche des erstarrten Fettes, oder wenn dieses nicht erstarrt, an der glänzenden, nicht krystallinischen Oberfläche der nach dem Verseifen abgeschiedenen Fettsäuren kenntlich. Auch tritt, namentlich beim Reiben auf der Handfläche, der charakteristische Geruch des Wollfettes hervor.

Vaselineöl und Harz. Die alkoholischen Filtrate vom Cholesterinestergester werden bis auf einen kleinen Rest abdestillirt, der Rückstand mit Aetznatron verseift, die Lösung mit Glycerin oder Alkohol versetzt und mit Petroleumäther extrahirt (vergl. S. 193), wobei das Vaselineöl in Lösung geht. Die Seifenlösung wird mit Säure zersetzt, und die abgeschiedenen Fettsäuren werden in Alkohol gelöst. Man bringt die Lösung in einen gewogenen Kolben, treibt den Alkohol ab, wägt den Rückstand und bestimmt den Harzgehalt in einem aliquoten Theile nach Twitchell oder Gladding (vergl. S. 221).

Was die Verwendung von Vaselineöl als Zusatz für geringere wertige Degrassorten anbelangt, so sei erwähnt, dass dasselbe nach Simand nur dann in der Lederfabrication gut verwendbar

ist, wenn es beim Abkühlen auf -10° C. (durch 1—2 Stunden) nur dickflüssig wird, ohne beträchtlichere Ausscheidungen von Paraffin zu zeigen.

Harzöl. Dasselbe findet sich im unverseifbaren Antheile und wird nach Weiss an dem höheren Brechungsexponenten erkannt. Derselbe ist bei Vaselineölen durchschnittlich 1·5025, bei Harzölen ca. 1·5430. Ausserdem wird die Gegenwart von Harzöl durch die gewöhnlichen Reactionen (siehe S. 203) erkannt werden.

F. Wollspickmittel.

Schafwolle wird vor dem Verspinnen mit „Wollspickmitteln“, „Wollschmälzölen“ eingefettet. Als solche werden fette Oele, Oelsäure und namentlich auch Emulsionen von Oel und Oelsäure mit geringen Mengen Ammoniak oder Soda und Wasser verwendet. Die fetten Oele sind zum Theil auch durch Mineralöle ersetzt worden.

Gute Wollspickmittel müssen sich beim Waschen wieder leicht entfernen lassen und dürfen daher in erster Linie keine trocknenden Oele oder verharzende Substanzen enthalten. Die trocknenden Oele können bei längerem Lagern der Waare vor dem Waschen überdies Selbstentzündung hervorrufen. Für österreichische Verhältnisse wird ferner verlangt, dass der Flammpunkt von Schmälzölen über 150° C. liegt. Was die Selbsterwärmung von Oelen, hervorgerufen durch Oxydation, anbelangt, so sei erwähnt, dass nach Kiessling¹⁾ und nach Mackey²⁾ diejenigen Oele sich am leichtesten erwärmen, welche am leichtesten oxydirbar sind. Besonders zu Temperaturerhöhungen geneigt sind Firnisse. Neutrale Oele zeigen im Allgemeinen eine geringere Selbsterhitzung als saure Oele. Bei Gegenwart von Mineralölen soll die Selbsterhitzung eine geringere sein. Ausserdem ist auch noch die Natur der Faser von Einfluss auf die Selbsterwärmung.

Vielfach wird Olivenöl, welches häufig mit Rüböl und anderen Oelen verfälscht ist, und auch Oelsäure als Wollspickmittel verwendet, obwohl die letztere die Kratzenbeschläge angreift.

Nach Morawski³⁾ haben sich auch die aus den Walkwässern gewonnenen Walkfette als brauchbare Spickmittel erwiesen. Ein

¹⁾ Zeitschr. f. ang. Ch. 1895. 44; nach Chem.-Ztg. Rep. 1895. 19. 34.

²⁾ Chem. Centr. Bl. 1896. 1. 341.

³⁾ Mitth. des Technolog. Gewerbe-Museums in Wien 1888. 2. 14.

Mineralölgehalt und Harzölgehalt der Spicköle ist häufig die Ursache von Flecken in den Tuchen. Der Zusatz von Mineralölen ist durch den Umstand begünstigt, dass sich noch 80 Theile Mineralöl mit nur 10 Theilen Oelsäure und 10 Theilen einer halbprocentigen Sodalösung sehr gut emulsioniren (Morawski).

Die Analyse der Schmalzmittel wird nach den für die Fette und Seifen verwendeten, allgemeinen Methoden durchgeführt. Man bestimmt den Gehalt an Natron, beziehungsweise an Soda und Ammoniak (das letztere wie im Türkischrothöl) und prüft das mit Säure abgeschiedene Gesamtfett auf freie Fettsäuren, Neutralfett und Mineralöl. Gummi- oder leimartige Substanzen, welche zur Beförderung der Emulsionirung zuweilen zugesetzt werden, lassen sich mit Alkohol ausfällen.

Ueber die Natur des Fettes geben die quantitativen Reactionen . Aufschluss.

Horwitz¹⁾ fand ein Präparat zusammengesetzt aus:

Fett	14·16	Theile
Soda	0·91	„
Ammoniak	0·32	„
Wasser	84·45	„

Die Untersuchung eines anderen Oeles ergab nach Morawski:

Wasser	76·67	Proc.
Oel	20·86	„
Gummiartige Substanz	0·72	„
Natronseife, wasserfrei	0·91	„
Unlösliches und Verlust	0·84	„

Die gummiartige Substanz dürfte aus einer Abkochung von Carrageen gewonnen sein.

Fuchs und Schiff fanden die Zusammensetzung eines Spicköles, welches eine bräunlich gelbe, zähflüssige Masse darstellte, wie folgt:

Asche	0·05	Proc.
Ammoniak	1·6	„
Fettsäuren (an Ammoniak gebunden)	69·6	„
Neutralfett (Rüböl)	10·8	„
Unverseifbarer Antheil	1·5	„
Wasser	16·5	„

Die an Ammoniak gebundenen Fettsäuren besaßen eine Säure-

¹⁾ Dingl. polyt. Journ. 271. 29.

zahl 201 und eine Jodzahl 87 und bestanden daher aus Elaïn, und das Neutralfett wurde durch die Verseifungszahl 179 und die Jodzahl 104 als Rüböl erkannt.

G. Speisefette.

Die Zahl der zur Ernährung verwendeten Fette und Oele ist eine sehr grosse. Von Fetten thierischen Ursprunges kommen namentlich Butterfett, Rindertalg und Schweinefett in Betracht, doch finden auch Gänsefett und andere Fette Verwendung.

Ein grosser Theil der vegetabilischen Oele, und zwar vornehmlich Oele der ersten Pressung, wird zu Speiseölen verwendet. So Olivenöl, Sesamöl, Baumwollsamensöl, Erdnussöl, Bucheckernöl, Sonnenblumenöl, Rüböl, Nussöl und Leindotteröl. Es ist namentlich in letzterer Zeit gelungen, saure oder scharf schmeckende Oele durch geeignete Raffination brauchbar zu machen.

Einen grossen Aufschwung verspricht ferner die Fabrication von Pflanzenbutter aus Cocosöl und Palmkernöl zu nehmen.

Vom sanitären Standpunkte kann der Ersatz der billigeren Sorten der thierischen Fette durch Pflanzenfette nur gewünscht werden, da die Gefahr besteht, dass zur Bereitung der ersteren Fett von kranken Thieren verwendet wird, welches nachgewiesenermassen thierische Parasiten, somit Krankheitserreger enthalten kann.¹⁾ Andererseits hat A. Mayer dargethan, dass Fette animalischen Ursprunges, namentlich die Kuhbutter, leichter verdaulich sind als die vegetabilischen Fette. Die Cocosbutter scheint aber in Folge ihres Gehaltes an Glyceriden der niedrigen Fettsäuren der Kuhbutter nahe zu stehen. Margarine soll nach A. Mayer und nach A. Jolles ebenso leicht verdaulich sein und den gleichen Nährwerth besitzen wie Kuhbutter.

Eine Eintheilung der Speisefette könnte erfolgen in Speiseöle, ferner in Buttersurrogate und Schmalzsurrogate.²⁾

Zur Beurtheilung der Speisefette ist ausser dem Nachweis von Verfälschungen die Bestimmung des Säuregehaltes wichtig, da Fette mit zu hohem Säuregehalt unangenehm schmecken und schwer verdaulich sind. Vollständig säurefreie Fette schmecken fade, weshalb vielen Speisefetten etwas Buttersäure zugesetzt wird.

¹⁾ Vergl. Sell, Arbeiten aus dem Kais. Reichsgesundheitsamt I. 494.

²⁾ Möllinger, Chem.-Ztg. 1892. 726. Die Eigenschaften der auch als Speiseöle verwendeten, fetten Oele sind in Cap. XII, diejenigen der Buttersurrogate unter „Butterfett“ und „Margarin“, und die der Schmalzsurrogate unter „Schweinefett“ besprochen.

Nach Nördlinger¹⁾ enthalten die Speiseöle, mit Ausnahme des säurefreien Cottonöles, nicht unter 0·47 und nicht über 5·75 Proc. freie, auf Oelsäure berechnete Fettsäuren. Er fand:

Speise-Rüböl	im Durchschnitt	1·19	Proc.
„ Mohnöl	„ „	1·92	„
„ Erdnuss	„ „	1·94	„
„ Sesam	„ „	1·97	„
„ Olivenöl	„ „	1·69	„

Der Gesamtdurchschnitt ergab 1·74 Proc. Oelsäure.

Stockmeier²⁾ findet, dass Butter mit einem auf Oelsäure berechneten Säuregehalt von 2·256 Procent schon Aufstossen und Sod brennen bewirkt, Butter mit 1·4 bis 1·7 Procent Säure schwach ranzig ist.

Der Säuregehalt der Fette kann nach Stockmeier auch in „Ranciditätsgraden“ angegeben werden, welche je 1 ccm Normalalkali für 100 g Fett oder der Säurezahl 0·561 entsprechen. 1 Proc. Oelsäure entspricht dann 3·54 Ranciditätsgraden oder der Säurezahl 1·98. Butter mit mehr als 8 Ranciditätsgraden ist nach Stockmeier zu beanstanden. Mansfeld³⁾ bezeichnet eine Butter mit 8 Ranciditätsgraden als „stark ranzig“, eine solche mit 10 als „ungeniessbar“. Nach den Beschlüssen der Jahresversammlung des Vereines der schweizer, analytischen Chemiker in Zürich⁴⁾ ist eine Butter als „ranzig“ zu bezeichnen, wenn sie ranzig riecht und schmeckt und mehr als 10 Ranciditätsgrade besitzt. Halenke, sowie auch Schweissing⁵⁾ haben jedoch gefunden, dass Butter mit weit höherem Säuregehalte noch wohlschmeckend sein kann, wogegen Besana⁶⁾ und andere den Gehalt an freier Säure überhaupt nicht für proportional mit dem Ranciditätsgrade ansehen, weil Butter mit niedriger Säurezahl schon stark ranzig schmecken kann (s. auch Butter und „Eigenschaften der Fette und Oele“). Nach den Entwürfen für den Codex alimentarius Austriacus wird beispielsweise die Bestimmung des Säuregehaltes⁷⁾ in Speisefetten nur als ein „Nothbehelf“ bei der Beurtheilung der Ranzigkeit bezeichnet und erwähnt, dass diesbezüglich immer der Geschmack das letzte Urtheil geben muss.

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie.

2) Vierteljahrsschrift Nahr.- und Genussmittel 1889. 428.

3) Chem.-Ztg. 1894. 764.

4) Chem.-Ztg. 1894. 1480.

5) Zeitschrift f. angew. Chemie 1890. 696.

6) Chem.-Ztg. 1891. 15. 410.

7) Als zulässige Grenze sind daselbst 8 Ranciditätsgrade festgesetzt.

H. Oelsamen und Oelkuchen.

Zur Bestimmung des Fettgehaltes von Oelsamen oder Oelkuchen wird eine grössere Probe, im Gewichte von mindestens 100 g, in einer Kaffeemühle fein zerkleinert und dann in einem der S. 61 ff. beschriebenen Extractionsapparate mit Aether oder Petroleumäther extrahirt.

Bei Anwendung von Aether ist es nothwendig, das zu extrahirende Material vorher zu trocknen, den Aether durch Schütteln mit Wasser von Alkohol zu befreien, mit Chlorcalcium zu schütteln, zu destilliren und endlich mit Natrium zu behandeln. Wasserhaltige Oelsamen oder Oelkuchen geben zuweilen auch Nichtfette an Aether ab.

Das Trocknen von Materialien, welche trocknende Oele enthalten, namentlich von Leinsamen und Leinkuchen muss mit besonderer Vorsicht geschehen, indem diese Oele bei Anwendung zu hoher Temperaturen oder zu langem Erwärmen unlöslich werden. So fand Klopsch,¹⁾ dass ein 3 Stunden bei 94°—96° C. im Wassertrockenkasten getrocknetes Leinkuchenfett 8·97 Proc. Fett lieferte, während nach der sechsstündigen Trocknung bei 110° C. nur 8·55 Proc. und nach zwölfstündiger Trocknung bei 94°—96° C. nur 7·89 Proc. Fett extrahirt werden konnten.

Klopsch schlägt desshalb vor, das gepulverte Material nur durch 3 Stunden im Wassertrockenkasten zu erwärmen. Bässler²⁾ trocknet im Vacuum über Schwefelsäure oder im Wasserstoffstrom, rectificirt den Aether über Natrium und verschliesst das Kühlrohr des Aetherextractionsapparates mit einem Chlorcalciumrohr. Wrampelmeyer³⁾ trocknet 3 g des zur Extraction bestimmten Materiales in den zur Extraction bestimmten Hülsen eine Stunde bei der Temperatur des siedenden Wassers im Leuchtgasstrom.

Zu hoch getrocknete Proben geben harzartige, braune Auszüge. Die Analyse ist nur dann richtig, wenn das Extract wie frisches Leinöl aussieht.

Bei Anwendung von Petroleumäther ist nach Nördlinger⁴⁾ das vorhergehende Trocknen überflüssig.

1) Zeitschrift für analyt. Chemie 1888. 27. 452.

2) Landw. Versuchsst. 1888. 25. 341.

3) Landw. Versuchsst. 36. 287.

4) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1889. 183 und 190. 6.

Angaben über den Oelgehalt von Samen und Oelkuchen finden sich in der Literatur reichlich vor. Aus denselben sollen erst die von Nördlinger ermittelten Daten hervorgehoben werden, weil sie interessante Aufschlüsse über das Verhältnis des Gesamtfettes zu den freien Fettsäuren geben. Die freien Fettsäuren sind auf Oelsäure berechnet.

Saatgattung	100 Th. Saat enthalten		100Th Gesamtfett enthalten freie Fettsäuren
	freie Fettsäuren	Gesamtfett	
Rübsen (<i>Brassica rapa</i>)	0·42	37·75	1·10
Kohlreps (<i>Brassica campestris</i>)	0·32	41·22	0·77
Mohn (<i>Papaver somniferum</i>)	3·20	46·90	6·66
Erdnüsse a) Kerne	1·91	46·09	4·15
- b) Hülsen	1·91	4·43	43·10
Sesam	2·21	51·59	4·59
Ricinus	1·21	46·32	2·52
Palmkerne (mit durchschnittlich 6 Hülsen)	4·19	49·16	8·53
Coprah	2·98	67·40	4·42

Oelkuchen	100 Th. enthalten		100Th. Gesamtfett enthalten freie Fettsäuren
	freie Fettsäuren	Gesamtfett	
Rübsen	0·93	8·81	10·55
Mohn	5·66	9·63	58·89
Erdnuss	1·42	7·65	18·62
Sesam	6·15	15·44	40·29
Palmkerne	1·47	10·39	14·28
Cocosnuss	1·31	13·11	10·51
Lein	0·75	8·81	9·75
Ricinus	1·27	6·53	20·07

Diesen sehr hohen Gehalten an freien Fettsäuren gegenüber ergaben nach Dyer¹⁾ 100 Proben von Oelkuchen im Durchschnitt nur 6·3 Proc. freier Fettsäuren, berechnet auf das Fett. Gute Proben zeigten durchschnittlich 3 Procent, alte, verfälschte und zersetzte Proben durchschnittlich 20 Procent. Bei den letzten Berechnungen, welche die Procentgehalte in Leinölsäure ausgedrückt enthalten, ist das Moleculargewicht 280 zu Grunde gelegt.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1893. XVII. 70; nach Journ. Soc. Chem. Ind.

Vollständige Durchschnitts-Analysen von Oelkuchen zeigt die folgende Tabelle:¹⁾

	Wasser Proc.	Rohprotein Proc.	Rohfett Proc.	Stickstofffreie Extractstoffe Proc.	Rohfaser Proc.	Asche Proc.
Baumwollsamenskuchen aus geschälten Samen	11·2	38·8	13·7	19·5	9·2	7·6
Baumwollsamenskuchen aus ungeschälten Samen	11·3	23·6	6·1	30·5	22·1	6·4
Rapskuchen	11·34	23·87	7·38	21·44	7·40	5·85
Rübsenkuchen	12·43	28·31	10·95	24·52	16·79	7·27
Leinkuchen	12·2	29·5	9·9	30·8	9·7	7·9
Leindotterkuchen	11·8	33·1	9·2	27·4	11·6	6·9
Erdnusskuchen aus ungeschälten Samen	9·8	31·0	8·6	21·0	22·7	6·9
Erdnusskuchen aus geschälten Samen	10·2	44·4	8·0	36·4	5·4	5·6
Mohnkuchen	11·5	31·9	11·5	22·5	11·5	11·1
Sesamkuchen	11·1	36·6	11·9	22·4	8·1	9·9
Sonnenblumenkuchen	10·3	37·3	8·4	26·0	9·9	8·1
Palmkernkuchen	10·5	15·9	8·0	39·3	20·4	5·9
Cocosnusskuchen	9·4	20·2	12·5	38·5	14·2	5·2
Hanf Kuchen	15·14	27·56	7·11	23·13	19·20	7·86
Kapokkuchen	13·3	26·3	5·8	19·9	28·20	6·5
Candlenusskuchen	7·7	52·9	10·6	16·3	4·0	8·5
Nigerkuchen	11·5	33·1	4·1	43·3		8·0
Madiakuchen	11·2	31·6	15·0	9·8	25·7	6·7
Buchenkernkuchen aus ungeschälten Kernen	12·5	37·1	7·5	29·7	5·5	7·7

Das Verhältnis von Gesamtfett und Fettsäuren in Extractionsmehlen ist nach Nördlinger dasselbe wie in dem extrahirten Fett. Die Oele erster Pressung enthalten weit weniger Säure als das Gesamtfett in den Samen, somit bleiben mehr freie Säuren

¹⁾ Kornauth, Mitth. d. chem. techn. Vers.-Anst. f. Rübenzucker-Ind. i. d. österr.-ung. Monarchie.

in den Kuchen zurück. Die Oele zweiter und dritter Pressung sind säurereicher, doch bleibt ein grosser Theil der freien Säuren in den Fettkuchen zurück.

Beispiel:

100 kg Mohn gaben extrahirt	46·9 kg Oel	mit 3·2 kg freien Fettsäuren
100 kg Mohn gaben gepresst	$\left\{ \begin{array}{l} 39\cdot0 \text{ kg Speiseöl} \\ 2\cdot5 \text{ „ techn.Oel} \end{array} \right.$	mit 0·75 kg freien Fettsäuren
		0·38 „ „ „
	Summe 41·5 kg Oel	mit 1·13 kg freien Fettsäuren
In den Kuchen verbleiben	5·4 „ „	2·07 „ „ „

Somit enthält das Extractöl 6·82, das Speiseöl 1·92, das technische Oel 15·37 und das Oelkuchenfett 38·32 Proc. freie Fettsäuren.

Die Bestimmung des Säuregehaltes der Fettsamen (durch Titration des extrahirten Oeles mit Kalilauge) ist somit von Bedeutung für die Beurtheilung der Qualität von Fett und Kuchen. Beim Pressverfahren ist die Fabrication in der Weise zu regeln, dass, wenn ein gewisser Säuregehalt des Productes nicht überschritten werden soll, säurereiche Saaten weniger stark gepresst werden, als säureärmere.

Ausser durch die mikroskopische Prüfung kann man durch Bestimmung des Säuregehaltes des extrahirten Fettes entscheiden, ob Presskuchenmehl oder Extractionsmehl vorliegt. Die Säurebestimmung von Oelen wird auch bei der Unterscheidung der Frage, ob Extractionsöl oder gepresstes Oel vorliegt, Anhaltspunkte geben, indem Extractionsöle in ihrer Zusammensetzung dem in der Saat enthaltenen Oel entsprechen und im Allgemeinen mehr Säure enthalten, als die Oele erster Pressung, aber nur $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ des Säuregehaltes der „technischen Oele“ (Oele zweiter und dritter Pressung) aufweisen.

J. Untersuchung des Glycerins.

Man unterscheidet im Handel Rohglycerine und gereinigte Glycerine.

Die drei Hauptsorten der Rohglycerine sind:¹⁾

1. Die Saponifications-Glycerine: Sie bilden ein Nebenproduct der Kalkverseifung bei der Stearinfabrication, zeigen 24, 26, 28 oder 30° Bé, sind hellgelb bis dunkelbraun und haben rein süssen Geschmack. Sie sollen ferner bei einer Concentration von 28° Bé nicht mehr als 0·5 Proc. Asche enthalten, mit Blei-

¹⁾ Filsinger, Chem.-Ztg. 1890. 14. 1729.

essig einen nur unbedeutenden, sich langsam absetzenden Niederschlag liefern und in mäßiger Concentration mit Salzsäure keine Trübung geben. Gutes Saponificat-Glycerin von 28° Bé siedet, in Kölbchen mit Rückflusskühler nach Gerlach geprüft, constant nahe bei 138° C.

2. Die Destillations-Glycerine, von der Schwefelsäure-Verseifung herstammend, haben einen scharfen, adstringirenden Geschmack, riechen, zwischen den Händen zerrieben, unangenehm und geben bis zu 3·5 Proc. Asche. Bleiessig gibt einen sehr voluminösen Niederschlag, Salzsäure eine weissliche Trübung, beim Erhitzen ölarartige, schwärzliche Abscheidungen. Der Siedepunkt des Glycerins von 28° Bé übersteigt selten 125° C., ist aber oft niedriger.

3. Die Laugenglycerine haben sehr verschiedene Zusammensetzung: Sie enthalten Kochsalz, ferner häufig Leim, Harzsäure, Proteinkörper, Kohlenwasserstoffe (aus Benzin-Knochenfett), Aetznatron, kohlenensaures Natron, Schwefelnatrium, Rhodannatrium, Natriumhyposulfit. Gute Seifenglycerine sind schwach gelbbraun bis röthlichbraun, enthalten 80—82 Proc. Glycerin, 10 Proc. Asche, 8—10 Proc. Wasser und organische Verunreinigungen. Es unterscheidet sich vom Saponifications-Glycerin und vom Destillations-Glycerin durch seinen hohen Kochsalz- und auch Aschengehalt und durch das hohe spec. Gewicht.

Die wichtigsten Handelssorten des gereinigten Glycerins sind:

1. Chemisch reines Glycerin. Dasselbe enthält meist noch 6—10 Proc. Wasser, jedoch kommt unter dem Namen „krystallisirtes Glycerin“ auch ein nahezu wasserfreies Präparat in den Handel, welches bei mittlerer Temperatur fest ist. Das chemisch reine Glycerin darf beim Erwärmen mit Schwefelsäure und Alkohol keinen Aethergeruch und mit essigsaurem Kalk keinen Niederschlag geben.

2. Dynamitglycerin. Dasselbe zeigt 30° Bé, soll kalkfrei sein und darf mit Silberlösung nur eine schwache Trübung geben. Seine Farbe ist gelblich.

3. Kalkfreies, weisses, destillirtes Glycerin ist farblos, jedoch nicht ganz so rein wie Dynamitglycerin.

Ausserdem finden sich im Handel:

Kalkfreies, gelbes Glycerin — dasselbe unterscheidet sich vom Dynamitglycerin durch sein geringeres specifisches Gewicht, welches 28° Bé entspricht,

und

die Rückstände von der Glycerindestillation.

Die letzteren dienen zur Fabrication von Stiefelwichse und enthalten neben wechselnden Mengen Glycerin noch Theer, Kalksalze etc.

Ob ein Glycerin destillirt ist oder nicht, erkennt man am Aschengehalt, welcher bei destillirtem Glycerin meist kleiner als 0·1 Proc. ist, höchstens aber 0·2 Proc. erreicht.

1. Qualitative Untersuchung des Glycerins.

Kalk. Kalk ist im Rohglycerin häufig in Form kleiner Mengen fettsauren Kalkes vorhanden, welche bei der Verseifung mit Kalk in Lösung gegangen sind. Er gibt sich durch eine Trübung zu erkennen, die beim Versetzen der verdünnten Probe mit oxalsaurem Ammon eintritt.

Nichtflüchtige, organische Substanzen. Bleiessig fällt einen grossen Theil der nichtflüchtigen, organischen Verbindungen des normalen (nicht absichtlich mit Zucker etc. versetzten) Glycerins, wie Fettsäuren, Eiweiss, Harz, Farbstoffe und Substanzen mit höherem Siedepunkte als dem des Glycerins (Polyglycerine) aus. Dieselben finden sich in grösserer Menge meist in dem bei der Schwefelsäureverseifung der Fette gewonnenen Glycerin, indem sie sich durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Fette oder deren Verunreinigungen bilden. Glycerin, welches mit Bleiessig einen reichlichen Niederschlag gibt, enthält somit beträchtliche Mengen organischer Beimengungen, wodurch es zur Dynamitfabrication untauglich wird.¹⁾

Freie Säuren. Die Gegenwart freier Säuren wird durch Lackmuspapier angezeigt. Freie Oxalsäure findet sich in nicht destillirtem Glycerin, wenn sie zur Ausfällung des Kalkes in geringem Ueberschuss zugesetzt worden ist. Man weist sie mit Chlorcalcium nach. Aus den verseiften Fetten stammende Buttersäure erkennt man nach Perutz²⁾ an dem angenehmen, von Aethylbutyrat herrührenden Ananasgeruch, der beim Erwärmen der Probe mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure auftritt.

Grössere Mengen unlöslicher Fettsäuren scheiden sich beim Verdünnen mit Wasser aus. Geringere Mengen von Oelsäure geben beim Einleiten von salpetriger Säure einen flockigen, gelben Niederschlag (Sulman).

Aldehyd und Acroleïn. Nach Crismer³⁾ gibt aldehyd-

¹⁾ Champion und Pellet, Zeitschrift f. analyt. Chemie 14. 391.

²⁾ ibid. 9. 269.

³⁾ Chem.-Ztg. 1886. Rep. 199.

haltiges Glycerin mit einer stark alkalischen Lösung von Jodkalium und Quecksilberchlorid einen braunen bis schwarzen Niederschlag.

Nach Welmans¹⁾ und Lüttke²⁾ werden Aldehyd und Acrolein mit einer Lösung von fuchsinschwefeliger Säure nachgewiesen. Zur Herstellung der letzteren werden einerseits 1 g Diamantfuchsin in 800 ccm Wasser und andererseits 10 g Natriumbisulfit in 100 ccm Wasser gelöst, die beiden Lösungen gemischt, mit 15 g 25procentiger Salzsäure versetzt und auf einen Liter verdünnt.

5 ccm Glycerin mit 5 ccm der Lösung von fuchsinschwefeliger Säure überschichtet dürfen innerhalb 5 Minuten keine violette Zone erkennen lassen und bei längerem Stehen unter möglichstem Luftabschluss höchstens eine hellrosa Färbung annehmen.

Silberprobe. In der neuen, deutschen Pharmacopöe mit der Wirksamkeit vom 1. Januar 1891 findet sich folgende von Ritsert empfohlene Prüfungsmethode auf Glycerin:

1 ccm Glycerin mit 1 ccm Ammoniakflüssigkeit soll zum Sieden erhitzt und in die siedende Flüssigkeit drei Tropfen einer 5procentigen Silbernitratlösung geträpelt werden, wobei die Flüssigkeit innerhalb fünf Minuten weder gefärbt noch irgendwie verändert werden darf.

Nach Heller,³⁾ Lüttke,⁴⁾ Jaffé⁵⁾ u. A. ist die Probe, welche vornehmlich die Gegenwart von arseniger Säure anzeigen soll, vollständig wertlos. Jaffé hat gezeigt, dass jedes Glycerin die Probe aushält, wenn man einen Ueberschuss von Ammoniak anwendet, und zwar auch dann, wenn es arsenige Säure, Acrolein oder Ameisensäure enthält. Dagegen gibt auch reines Glycerin reichliche Silberausscheidung, wenn man mit nur wenigen Tropfen Ammoniak erhitzt.

Nach den Arbeiten der deutschen Pharmakopöe-Commission⁶⁾ soll die Probe in folgender, geänderter Form angewendet werden:

Eine Mischung von 1 ccm Glycerin und 1 ccm Ammoniak wird bis zum beginnenden Aufwallen, jedoch nicht über 60° C. erhitzt, sodann die Flamme entfernt, und drei Tropfen Silbernitratlösung zugefügt. Innerhalb fünf Minuten darf weder eine Färbung noch eine braunschwarze Ausscheidung erfolgen.

¹⁾ Pharm. Ztg. 1894. 39. 774; durch Chem.-Ztg. Rep. 1894. 304.

²⁾ Apotheker-Ztg. 1891. 6. 263.

³⁾ Seifenfabr. 1890. 587.

⁴⁾ Apoth.-Ztg. 1890. 692; *ibid.* 1891. 6. 263.

⁵⁾ Chemiker-Ztg. 1890. 14. 1493.

⁶⁾ Apoth.-Ztg. 1893. 8. 618; durch Chem.-Ztg. Rep. 1894. 8.

Welmans¹⁾ vermuthet, dass die Silberprobe bedingt wird durch das Vorhandensein einer esterartigen Verbindung, deren eine Componente Buttersäure und die andere ein Aldehydalkohol ist, nachdem E. Fischer durch schwache Oxydation des Glycerins mit Soda und Brom zu einem Producte gelangt ist, das ein Gemisch von einem Aldehydalkohol und einem Ketonalkohol darstellt, und welches er Glycerose nannte.

Nach Welmans sollen 20 ccm Glycerin mit 2 ccm Wasserstoffhyperoxydlösung vermischt weder beim Schütteln in der Kälte, noch beim Erwärmen am Wasserbade einen Geruch nach Buttersäure entwickeln und selbst nach länger dauerndem Erhitzen auf 100° C. keine tief gelbe oder braune Färbung annehmen.

Arsenige Säure. Die gewöhnlichen Handelsglycerine enthalten aus der Schwefelsäure stammende, arsenige Säure (Jahn, Ritsert) und sind deshalb für die pharmaceutische Verwendung unbrauchbar, doch wird speciell für diesen Zweck arsenfreies Glycerin dargestellt. Vulpius²⁾ prüft mittelst der Gutzeit'schen Reaction in folgender Weise:

2 ccm Glycerin werden in einem Reagenrohr mit 3 ccm officineller Salzsäure und einem Stückchen Zink versetzt. In den oberen Theil des Rohres schiebt man einen Baumwollenpropf lose ein und bedeckt die Mündung mit einem Stückchen Filirirpapier, welches man mit einer 50 procentigen Silbernitratlösung befeuchtet hat. Es darf auch nach 15 Minuten kein gelber Fleck entstehen.

Chlor. Einige Cubikcentimeter der Probe werden mit Wasser verdünnt und nach dem Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure mit Silbernitratlösung versetzt.

Sulfate. Auf die Gegenwart derselben wird in der wässrigen Lösung nach Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure mit Chlorbaryumlösung geprüft.

Sulfide, Sulfite, Hyposulfite.³⁾ Ein Gehalt der Seifenglycerine an Sulfiden, Sulfiten und Hyposulfiten entwertet dieselben sehr. Zur Prüfung auf Sulfide wird etwas der Glycerinlösung (1:10), welche vorerst bei 60°—70° C. mit 2—3 Procent Blutkohle behandelt und filtrirt wurde, auf mit Bleinitratlösung getränktes Papier gebracht; $\frac{1}{1000}$ Theil Sulfide wird noch durch das Entstehen eines mehr oder weniger gelben Fleckes erkannt.

1) Pharm. Ztg. 1894. 39. 774.

2) Apoth.-Ztg. 4. 389.

3) Ferrier, Chem.-Ztg. 1892. 16. 1840.

Zur Prüfung auf Sulfite und Hyposulfite wird eine Probe der Lösung mit einigen Cubikcentimetern Chlorbaryumlösung versetzt und filtrirt, wobei Baryumcarbonat, Sulfat und Sulfid am Filter bleiben. Nachdem man durch mehrmaliges Filtriren ein klares Filtrat erhalten hat, versetzt man dasselbe mit 2—3 Tropfen Salzsäure, und ebensoviel einer Kaliumpermanganatlösung, wonach bei Gegenwart von Hyposulfid eine Trübung bemerkbar wird.

Der das Baryumsulfid enthaltende Niederschlag wird nach dem Waschen mit etwas Wasser angerührt und mit einigen Tropfen Jodzinkstärkelösung und 2—3 Tropfen Jodlösung versetzt. Ein Verschwinden der Blaufärbung erweist die Gegenwart von Sulfid.

Reines Glycerin muss sich in Alkohol klar lösen (Abwesenheit von Dextrin).

Zur Vorprüfung des Glycerins für die Zwecke der Dynamitfabrication verwandeln Champion und Pellet einige Gramme der Probe in Nitroglycerin. War das Glycerin unrein, so wird die Flüssigkeit milchig, das Nitroglycerin vereinigt sich schwierig und lässt sich auch durch wiederholtes Waschen nicht von aller Säure befreien. Auch reicht dann die sonst genügende Filtration über Chlornatrium nicht zur Entwässerung hin.

Prüfung des Glycerins auf einen Zuckergehalt.

Glycerin ist besonders in früherer Zeit oft mit Zucker verfälscht worden, zu dessen Nachweis mehrere Vorschriften gegeben worden sind.

Nach Pohl¹⁾ kann das Glycerin mit Rohrzucker mit weissem Syrup, welcher Rohrzucker und unkrystallisirbaren Zucker enthält, und mit Traubenzucker versetzt sein. Die Flüssigkeit wird im Polarisationsapparate untersucht und zwar, wenn sie dunkel ist, nachdem man sie durch Vermischen mit $\frac{1}{10}$ ihres Volumens Bleiessiglösung und Filtriren geklärt hat.

Glycerin dreht die Polarisationssebene nicht, Lösungen von Rohrzucker und Traubenzucker und frisch dargestellte Syrupe drehen nach rechts, sehr lange aufbewahrter Syrup nach links. Findet eine Drehung nach rechts statt, so erwärmt man nach Zusatz von $\frac{1}{10}$ Volumen concentrirter Salzsäure durch 10 Minuten auf 70° bis 75° C. Ist die Flüssigkeit dann noch immer rechtsdrehend, so ist das Glycerin mit Traubenzucker versetzt, ist sie linksdrehend geworden, mit Rohrzucker.

¹⁾ Journal f. praktische Chemie 84. 169.

Böttger¹⁾ erhitzt 5 Tropfen des zu prüfenden Glycerins mit 100 Tropfen Wasser, 1 Tropfen Salpetersäure ($D = 1.30$) und 0.03 bis 0.04 g molybdänsaurem Ammon zum Kochen. Bei Gegenwart von Zucker färbt sich die Probe intensiv blau.

Glycerin, welches Rohrzucker enthält, schwärzt sich beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure und gibt beim Erwärmen mit einer Mischung von 1 Volumen Schwefelsäure und 4 Volumen Wasser sofort eine rothgelbe Lösung.

Mit Traubenzucker versetztes Glycerin gibt beim Erhitzen mit Fehling'scher Lösung einen rothen Niederschlag, noch ehe der Siedepunkt erreicht ist, reines Glycerin hingegen erst einen geringen, gelben oder rothen Niederschlag, wenn man die Mischung nach dem Erhitzen 24 bis 48 Stunden stehen lässt (Endemann).

Zum Nachweise von Glycerin neben Zucker dampfen Donath und Mayrhofer²⁾ nach Zusatz einer von der vorhandenen Zuckermenge abhängigen Quantität zu Pulver zerfallenen Kalks und ebenso viel feinen Seesandes zur teigigen Consistenz ein, pulverisiren nach dem Erkalten und extrahiren in einem verschlossenen Kölbchen mit 80 bis 100 ccm einer Mischung aus gleichen Volumen Alkohol und Aether. Nach dem Verdunsten erhält man das Glycerin gelblich gefärbt, aber zuckerfrei und kann es dann nach Reichl oder in anderer Weise weiter prüfen (S. 34).

Barfoed nimmt die qualitative Prüfung auf Zucker und Glycerin erst vor, nachdem er beide Substanzen vorher getrennt hat. Dazu wendet er zwei Methoden an, von denen sich die eine auf die Unlöslichkeit des Zuckers in Aether-Alkohol, die andere auf die Fähigkeit der Zuckerarten gründet, in Alkohol unlösliche Verbindungen mit Kali zu geben.

1. Man versetzt die mindestens zur Syrupdicke eingedampfte Lösung mit 3 bis 4 Volumen Alkohol und 4 bis 5 Volumen Aether, wodurch der Zucker klebrig ausgeschieden wird, während das Glycerin gelöst bleibt, und lässt 24 Stunden klären. War Rohrzucker vorhanden, so bilden sich anhaftende Krystalle; in jedem Falle kann man die Flüssigkeit direct vom Zucker abgessen. Das Glycerin enthält noch eine Spur Zucker, welche seinen Nachweis nicht stört und überdies durch eine zweite Behandlung mit Aether-Alkohol entfernt werden kann.

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 16. 508.

2) Zeitschr. f. analyt. Chem. 20. 383.

2. Die zur Syrupdicke eingedampfte Mischung wird mit 6 bis 8 Volumen Alkohol, dann unter gutem Umschütteln nach und nach so lange mit zehnprocentiger, alkoholischer Kalilauge versetzt, bis sich noch ein Niederschlag bildet. Dieser ist anfangs weich, wird aber bald zusammenhängend und hart, so dass man die Flüssigkeit abgiessen und den Rückstand mit Alkohol nachspülen kann. Die Flüssigkeit wird, wenn nöthig, mit der Saugpumpe filtrirt, und das Filter mit Alkohol nachgewaschen.

Der aus Rohrzucker- oder Traubenzuckerkali bestehende Niederschlag wird in etwas Wasser gelöst, die Lösung mit Oxalsäure genau neutralisirt, mit 4 bis 5 Volumen Alkohol versetzt und nach einiger Zeit vom oxalsauren Kali abfiltrirt. Das Filtrat enthält den Zucker, man dampft ein und prüft den Rückstand.

Die Lösung, welche durch Bildung von kohlensaurem Kali in Folge der Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft wieder trübe geworden sein kann, wird mit Schwefelsäure schwach angesäuert, nach einiger Zeit vom schwefelsauren Kali abfiltrirt, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Natron neutralisirt und abgedampft. Der Rückstand gibt an Alkohol reines Glycerin ab, welches nur eine sehr geringe Spur Zucker enthält.

2. Quantitative Bestimmung der Beimengungen des Glycerins.

Asche. Hehner¹⁾ erhitzt 1—2 g Glycerin bei möglichst niedriger Temperatur über einem Argandbrenner, wobei die Schale nicht ins Rothglühen kommen darf. 1—2 g Rohglycerin sind nach 1—2 Stunden vollständig eingeäschert, der Rückstand ist weiss.

H. D. Richmond verkohlt die Probe, setzt Schwefelsäure zu, brennt weiss und multiplicirt das Gewicht des Rückstandes mit 0.8.

Nach Vizern²⁾ geben die beiden, genannten Methoden schlechte Resultate, weil beim ersten schwer verbrennliche Kohle zurückbleibt, und sich bei stärkerem Erhitzen Chlornatrium verflüchtigt, während beim zweiten der Factor 0.8 nicht immer zutrifft. Vizern verkohlt 10 g Glycerin in einer Platinschale, extrahirt den Rückstand mit Wasser, filtrirt und extrahirt noch zweimal mit

¹⁾ Chemiker-Zeitung 1889. 213; aus J. Soc. Chem. J. 1889. 8. 4.

²⁾ Chem.-Ztg. Rep. 1889. 339 aus J. Pharm. Chim. 20. 392.

wenig Wasser. Das Filter wird sammt Inhalt in der Platinschale verascht, was nun leicht gelingt, das Filtrat in die Schale gegossen, abgedampft, der Rückstand mäfsig erhitzt und getrocknet.

Sulman und Berry nehmen zur Aschenbestimmung zwei Einäscherungen vor. Bei der ersten wird der Rückstand nur verkohlt, mit Wasser extrahirt, und die darin enthaltene Chlormenge maßanalytisch oder gewichtsanalytisch bestimmt. Bei der zweiten brennt man den Rückstand weiss, bestimmt den Chlorgehalt, berechnet daraus mit Hilfe der Resultate des ersten Versuches die verflüchtigte Chlornatriummenge und addirt sie hinzu.

Nichtflüchtige, organische Substanzen. Nach Champion und Pellet¹⁾ und nach Sulman und Berry wird die Gesamtmenge dieser Substanzen in der Weise annähernd bestimmt, dass man 50 g der Probe mit Essigsäure neutralisirt, nach dem Erkalten einen geringen Ueberschuss Bleiessig unter gutem Umrühren zusetzt, den Niederschlag auf einem getrockneten, tarirten Filter sammelt, bei 100^o—105^o C. trocknet und wägt. Sodann wird durch Einäschern des Filters, Lösen des Rückstandes in Salpetersäure und Eindampfen mit Schwefelsäure die Menge des Bleioxydes bestimmt und von dem Gewichte des Niederschlages abgezogen. Die Differenz gibt die organische Substanz, sie beträgt bei destillirtem Glycerin selten mehr als 0·5—1·0 Procent.

Den Gesamtgehalt des Glycerins an fremden, nicht flüchtigen Bestandtheilen kann man nach Leopold Mayer in der Weise ermitteln, dass man eine gewogene Menge der Probe in einer Platinschale auf etwa 160^o—170^o C. erhitzt, indem man die Schale z. B. auf eine Asbestplatte stellt und mit einer ganz kleinen Flamme anheizt. Dabei verflüchtigt sich das Glycerin ziemlich rasch und ohne jede Zersetzung. Der Rückstand wird gewogen, er besteht aus organischen und unorganischen Verunreinigungen. Man äschert nach einer der angegebenen Methoden ein, wägt und bringt die Asche als „unorganische Substanzen“ in Rechnung, der Gehalt an organischen Verunreinigungen ergibt sich aus der Differenz. Lewkowitsch²⁾ fand in sieben Proben „chemisch reinen Glycerins“ den Gesamtgehalt an nicht flüchtigen (160^o C.), fremden Bestandtheilen zwischen 0·0276 und 0·0656 Procent, die organischen Bestandtheile zu 0·0243—0·0517 Procent und die Asche zu 0·003—0·0139 Procent.

In ähnlicher Weise wird in den Laboratorien der Dynamit-

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chem. 14. 391.

²⁾ Yearbook of Pharmacy 1890. 382.

Actiengesellschaft in Hamburg¹⁾ annähernd auch der Glycerin- und Wassergehalt bestimmt. In einem tarirten, mit eingeschliffenem Stöpsel versehenen Kölbchen werden 20 g Glycerin 8—10 Stunden auf 100° C. erhitzt, gewogen und noch einige Stunden weiter erhitzt. Die Differenz zwischen den beiden Wägungen beträgt meist nur einige Centigramm, der Gesamtverlust wird als Wasser bezeichnet.

5 g Glycerin werden in einer flachen Platinschale auf 180° C. erhitzt, bis sich keine Dämpfe mehr zeigen. Man wägt und erhitzt nochmals, wobei man meist schon ein constantes Gewicht erzielt. Die Differenz zwischen dem Rohglycerin und dem gefundenen Wassergehalte und Rückstände wird als „Reinglyceringehalt“ bezeichnet. Endlich bestimmt man den Glührückstand.

Die anorganischen Bestandtheile werden wie gewöhnlich bestimmt, indem man die beim Abdampfen oder Verbrennen des Glycerins verbleibenden Rückstände analysirt. Der Kalkgehalt kann auch durch Fällen der mit Wasser verdünnten Probe mit oxalsaurem Ammon, Glühen des Niederschlages etc. direct bestimmt werden.

Hat man Chlor in der Asche nachgewiesen, so kann man dasselbe nach Allen nicht durch directe Titrirung oder Fällung des verdünnten Glycerins mit Silberlösung bestimmen, indem Chlorsilber in Glycerin löslich ist, und Silbernitrat durch verschiedene Verunreinigungen reducirt wird. Man lässt eine gewogene Probe, nachdem man sie entzündet hat, ruhig abbrennen, extrahirt den kohligen Rückstand mit Wasser, filtrirt und titirt unter Anwendung von Kaliumbichromat als Indicator und $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung.

Der Gehalt an freier Oxalsäure kann, wenn keine anderen Säuren vorhanden sind, durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Normallauge ermittelt werden; sonst fällt man sie als oxalsauren Kalk, indem man mit Ammoniak neutralisirt, mit Essigsäure schwach ansäuert und Chlorcalcium hinzufügt.

Zur quantitativen Ermittlung etwaiger Gehalte an Sulfiden, Sulfiten und Hyposulfiten sollen nach Ferrier²⁾ bei Abwesenheit von anderen reducirenden Verbindungen 50 g Glycerin mit 500 ccm ausgekochtem Wasser verdünnt, und wenn nöthig mit verdünnter Salzsäure neutralisirt werden. Alsdann wird die Lösung bei 60° bis 70° C. mit 2—3 Procent Blutlaugensatz behandelt, welcher

¹⁾ Filsinger. Chem.-Ztg. 1890. 14. 1730.

²⁾ Chem.-Ztg. 1892. 16. 1840.

vorher mit verdünnter Salpetersäure und Wasser gewaschen, getrocknet und im geschlossenen Tiegel bei dunkler Rothgluth calcinirt wurde, und filtrirt. In 25 ccm der Glycerinlösung werden alsdann die Sulfide durch Titration mit Bleinitratlösung (hergestellt durch Auflösen von 13·3 g Bleicarbonat in verdünnter Salpetersäure, Neutralisiren der Lösung mit Sodalösung und Verdünnen derselben auf einen Liter) bestimmt, das Bleisulfid abfiltrirt und nach Zusatz von etwas Natriumbicarbonat zum Filtrat die Sulfit- und Hyposulfite durch Titration mit $\frac{1}{10}$ *n*-Jodlösung bei Gegenwart von etwas Jodzinkstärkelösung ermittelt.

In einer anderen Probe von 25 ccm der Glycerinlösung soll nach dem Entfernen der Sulfide durch Bleinitrat, etwas Strontiumchloridlösung zugefügt, nach 10stündigem Stehen von dem gefällten Carbonat, Sulfat und Sulfit abfiltrirt, das Filtrat abermals mit $\frac{1}{10}$ *n*-Jodlösung titirt und der Gehalt an Sulfiten aus der Differenz zwischen dieser und der vorhergehenden Bestimmung berechnet werden.

Zur näherungsweise, quantitativen Bestimmung von Zucker kann man die bei der qualitativen Prüfung beschriebenen Methoden von Barfoed benützen. Oder man bestimmt die Quantität des Zuckers durch Polarisation.

Rohrzucker. Man verdünnt 25 ccm Glycerin mit 25 ccm Wasser und 5 ccm concentrirter Salzsäure, erwärmt in einem Glaskölbehen, in welches man mittelst Kork ein Thermometer eingesetzt hat, genau 15 Minuten lang auf 70°—75° C., kühlt durch Eintauchen in kaltes Wasser rasch ab, bringt in ein Rohr von 200 mm Länge und polarisirt in einem Halbschattenapparat. Bedeutet *D* die wegen des Salzsäurezusatzes um $\frac{1}{10}$ vergrößerte Drehung, *S* die Dichte des Gemisches von gleichen Raumtheilen der Glycerinprobe und Wasser, *p* den Zuckergehalt in Procenten, *t* die Temperatur, so ist

$$p = \frac{12\cdot719 (D + 0\cdot025 D[15 - t])}{S}$$

Gefärbtes Glycerin wird vor der Erwärmung mit Salzsäure mit etwas gepulvertem Spodium versetzt und nach dem Invertiren filtrirt.

Traubenzucker. 25 ccm der Probe werden mit 25 ccm Wasser in einem bedeckten Gefässe eine Minute gekocht und polarisirt.

$$p^1 = \frac{11\cdot254}{S} D.$$

War das Glycerin dunkel, so wird es mit Bleiessig geklärt.

3. Gehaltsbestimmung wässriger Glycerinlösungen.

a) Aus dem specifischen Gewichte.

Tabellen über die specifischen Gewichte wässriger Glycerinlösungen sind von Fabian, Metz, Schweickert und anderen gegeben worden, am genauesten sind wohl die von Lenz,¹⁾ Strohmeyer,²⁾ Gerlach,³⁾ Nicol⁴⁾ und Skalweit.⁵⁾ Die Angaben der vier ersteren sind in der untenstehenden Tabelle zusammengestellt. Morawski⁶⁾ hat einige Stellen dieser Tabellen durch die Elementaranalyse controlirt und gefunden, dass die von Lenz aufgestellten Werte im Allgemeinen etwas zu niedrig sind, die Tabellen von Gerlach und Skalweit untereinander und mit den Verbrennungen am besten stimmen, und die aus Strohmeyer's Tabelle berechneten Glyceringehalte etwas zu hoch sind. Die Messung des specifischen Gewichtes geschieht nach den gewöhnlichen Methoden mittelst Aräometers, Piknometers etc.; zu beachten ist nur, dass man das Glycerin beim Ueberleeren stets an der Wand des Gefäßes herablaufen lassen soll, damit keine Luftblasen in dasselbe kommen, indem dieselben nur sehr langsam aufsteigen. Bei der piknometrischen Bestimmung entfernt man sie am besten durch Auspumpen.

Hegner empfiehlt die Wägung im Sprengel'schen Rohr, welches mittelst der Luftpumpe mit erwärmtem Glycerin gefüllt und dann in Wasser von der Normaltemperatur getaucht wird. Eventuell bringt man die Correctur von 0.00058 für je 1° C. an.

Lenz ging von nicht ganz wasserfreiem Glycerin aus, dessen Wassergehalt durch die Elementaranalyse bestimmt wurde, Strohmeyer verwendete zur Aufstellung seiner Tabelle krystallisirtes, durch wiederholtes Abpressen von Wasser vollständig befreites Glycerin, während Gerlach wasserfreies Glycerin dadurch erhielt, dass er reines Glycerin von 1.23 specifischem Gewicht so lange einkochte, bis sein Siedepunkt constant war, was bei einer Temperatur von 290° C. (corr.) stattfand.

Nur die Tabelle von Lenz enthält auch die specifischen Gewichte von Glycerinlösungen mit weniger als 50 Procenten Gly-

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 19. 302.

²⁾ Monatshefte für Chemie 5. 61.

³⁾ Die chemische Industrie 7. 281.

⁴⁾ Pharm. J. and Transact. 1887. 8. 297.

⁵⁾ S. S. 259.

⁶⁾ Chem.-Zeitung 1889. 13. No. 27.

cerin für Differenzen von nur je 1 Procent Glycerin. Die diesbezüglichen Zahlen finden sich in der Tabelle auf S. 336.

Specifische Gewichte der Glycerinlösungen.

Gewichts- Procente Glycerin	Lenz	Strohmer	Gerlach		Nicol
	Spec. Gew. bei 12° bis 14° C. Wasser von 12° C. = 1	Spec. Gew. bei 17·5° C Wasser von 17·5° C. = 1	Spec. Gew. bei 15° C. Wasser von 15° C. = 1	Spec. Gew. bei 20° C. Wasser von 20° C. = 1	Spec. Gew. bei 20° C. Wasser von 20° C. = 1
100	1·2691	1·262	1·2653	1·2620	1·26348
99	1·2664	1·259	1·2628	1·2594	1·26091
98	1·2637	1·257	1·2602	1·2568	1·25832
97	1·2610	1·254	1·2577	1·2542	1·25572
96	1·2584	1·252	1·2552	1·2516	1·25312
95	1·2557	1·249	1·2526	1·2490	1·25052
94	1·2531	1·246	1·2501	1·2464	1·24790
93	1·2504	1·244	1·2476	1·2438	1·24526
92	1·2478	1·241	1·2451	1·2412	1·24259
91	1·2451	1·239	1·2425	1·2386	1·23990
90	1·2425	1·236	1·2400	1·2360	1·23720
89	1·2398	1·233	1·2373	1·2333	1·23449
88	1·2372	1·231	1·2346	1·2306	1·23178
87	1·2345	1·228	1·2319	1·2279	1·22907
86	1·2318	1·226	1·2292	1·2252	1·22636
85	1·2292	1·223	1·2265	1·2225	1·22365
84	1·2265	1·220	1·2238	1·2198	1·22094
83	1·2238	1·218	1·2211	1·2171	1·21823
82	1·2212	1·215	1·2184	1·2144	1·21552
81	1·2185	1·213	1·2157	1·2117	1·21281
80	1·2159	1·210	1·2130	1·2090	1·21010
79	1·2122	1·207	1·2102	1·2063	1·20739
78	1·2106	1·204	1·2074	1·2036	1·20468
77	1·2079	1·202	1·2046	1·2009	1·20197
76	1·2042	1·199	1·2018	1·1982	1·19925
75	1·2016	1·196	1·1990	1·1955	1·19653
74	1·1999	1·193	1·1962	1·1928	1·19381
73	1·1973	1·190	1·1934	1·1901	1·19109
72	1·1945	1·188	1·1906	1·1874	1·18837
71	1·1918	1·185	1·1878	1·1847	1·18565
70	1·1889	1·182	1·1850	1·1820	1·18293
69	1·1858	1·179	—	—	1·18020
68	1·1826	1·176	—	—	1·17747
67	1·1795	1·173	—	—	1·17474
66	1·1764	1·170	—	—	1·17201

Specifische Gewichte der Glycerinlösungen.

(Fortsetzung.)

Gewichts- Procente Glycerin	Lenz	Strohmer	Gerlach		Nicol
	Spec. Gew. bei 12° bis 14° C. Wasser von 12° C. = 1	Spec. Gew. bei 17·5° C. Wasser von 17·5° C. = 1	Spec. Gew. bei 15° C. Wasser von 15° C. = 1	Spec. Gew. bei 20° C. Wasser von 20° C. = 1	Spec. Gew. bei 20° C. Wasser von 20° C. = 1
65	1·1733	1·167	1·1711	1·1685	1·16928
64	1·1702	1·163	—	—	1·16654
63	1·1671	1·160	—	—	1·16380
62	1·1640	1·157	—	—	1·16107
61	1·1610	1·154	—	—	1·15834
60	1·1582	1·151	1·1570	1·1550	1·15561
59	1·1556	1·149	—	—	1·15288
58	1·1530	1·146	—	—	1·15015
57	1·1505	1·144	—	—	1·14742
56	1·1480	1·142	—	—	1·14469
55	1·1455	1·140	1·1430	1·1415	1·14196
54	1·1430	1·137	—	—	1·13923
53	1·1403	1·135	—	—	1·13650
52	1·1375	1·133	—	—	1·13377
51	1·1348	1·130	—	—	1·13104
50	1·1320	1·128	1·1290	1·1280	1·12831
45	1·1183	—	1·1155	1·1145	1·11469
40	1·1045	—	1·1020	1·1010	1·10118
35	1·0907	—	1·0885	1·0875	1·08786
30	1·0771	—	1·0750	1·0740	1·07469
25	1·0635	—	1·0620	1·0610	1·06166
20	1·0498	—	1·0490	1·0480	1·04884
15	1·0374	—	—	—	1·03622
10	1·0245	—	1·0245	1·0235	1·02391
5	1·0123	—	—	—	1·01184
0	1·0000	—	1·0000	1·0000	1·00000

Gerlach schliesst seiner Tabelle der specifischen Gewichte Angaben über die Volumveränderungen des Glycerins und seiner wässrigen Lösung durch die Wärme an, welche es ermöglichen, bei sehr genauen Gehaltsbestimmungen wässriger Glycerinlösungen die bei einer anderen als der Normaltemperatur vorgenommenen Messungen zu corrigiren. Die Tabelle gibt die Volumveränderungen von 10° zu 10° C. und zwar von 0° bis 100° C., andere Werte können durch Interpolation gefunden werden. Der folgende Auszug enthält nur die Werte von 0° bis 30° C.

Volumveränderungen wässriger Glycerinlösungen durch die Wärme. Das Volumen bei 0° C. = 10000.

Procente Glycerin	Volumen bei 0° C.	Volumen bei 10° C.	Volumen bei 20° C.	Volumen bei 30° C.
0	10 000	10 001·3	10 016·0	10 041·5
10	10 000	10 010	10 030	10 059
20	10 000	10 020	10 045	10 078
30	10 000	10 025	10 058	10 097
40	10 000	10 030	10 067	10 111
50	10 000	10 034	10 076	10 124
60	10 000	10 038	10 084	10 133
70	10 000	10 042	10 091	10 143
80	10 000	10 043	10 092	10 144
90	10 000	10 045	10 095	10·148
100	10 000	10 045	10 090	10 140

Für Temperaturen, welche den beiden Normaltemperaturen von Gerlach, nämlich 15° bis 20° C., naheliegen, kann man das specifische Gewicht mit hinreichender Näherung überdies auch aus der Tabelle auf S. 333 u. 334 berechnen. Es sei:

s_1 das specifische Gewicht der Glycerinlösung bei 15° C., bezogen auf Wasser von 15° C.

s_2 das specifische Gewicht bei 20° C., bezogen auf Wasser von 20° C.

s_t das specifische Gewicht bei t^0 , bezogen auf Wasser von t^0 , so ist

$$s_t = s_1 + \frac{t - 15}{5} (s_2 - s_1).$$

b) Aus dem Brechungsexponenten.

Lenz,¹⁾ Strohmer²⁾ und zuletzt Skalweit³⁾ haben Tabellen der Brechungsexponenten wässriger Glycerinlösungen entworfen. Die Bestimmung des Brechungsexponenten mit Hilfe des Abbe'schen Refractometers lässt sich weit rascher ausführen als die Bestimmung des specifischen Gewichtes und hat ausserdem den Vortheil, dass nur ein Tropfen der Flüssigkeit benöthigt wird. Nach Lenz stimmen die Beobachtungen an dem grossen Refrac-

¹⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie 19. 302.

²⁾ Monatshefte für Chemie 5. 61.

³⁾ Repertor. d. analyt. Chemie 5. 18.

tometer bis auf wenige Einheiten der vierten Decimalstelle unter einander überein, während die mittlere Differenz der Brechungsindices für 1 Procent Glycerin 13·5 Einheiten derselben Decimalstelle beträgt. Man wird daher mit Hilfe der Tabellen den Procentgehalt einer wässrigen Glycerinlösung aus der Refraction bis auf ca. 0·5 Procente genau bestimmen können.

Tabelle über das specifische Gewicht und den Brechungsindex wässriger Glycerinlösungen.

Nach Lenz.

Wasserfreies Glycerin	Specifisches Gewicht bei 12°—14° C.	Brechungsindex bei 12·5°—12·8° C.	Wasserfreies Glycerin	Specifisches Gewicht bei 12°—14° C.	Brechungsindex bei 12·5°—12·8° C.	Wasserfreies Glycerin	Specifisches Gewicht bei 12°—14° C.	Brechungsindex bei 12·5°—12·8° C.
100	1·2691	1·4758	73	1·1973	1·4366	46	1·1210	1·3950
99	1·2664	1·4744	72	1·1945	1·4352	45	1·1183	1·3935
98	1·2637	1·4729	71	1·1918	1·4337	44	1·1155	1·3921
97	1·2610	1·4715	70	1·1889	1·4321	43	1·1127	1·3906
96	1·2584	1·4700	69	1·1858	1·4304	42	1·1100	1·3890
95	1·2557	1·4686	68	1·1826	1·4286	41	1·1072	1·3875
94	1·2531	1·4671	67	1·1795	1·4267	40	1·1045	1·3860
93	1·2504	1·4657	66	1·1764	1·4249	39	1·1017	1·3844
92	1·2478	1·4642	65	1·1733	1·4231	38	1·0989	1·3829
91	1·2451	1·4628	64	1·1702	1·4213	37	1·0962	1·3813
90	1·2425	1·4613	63	1·1671	1·4195	36	1·0934	1·3798
89	1·2398	1·4598	62	1·1640	1·4176	35	1·0907	1·3785
88	1·2372	1·4584	61	1·1610	1·4158	34	1·0880	1·3772
87	1·2345	1·4569	60	1·1582	1·4140	33	1·0852	1·3758
86	1·2318	1·4555	59	1·1556	1·4126	32	1·0825	1·3745
85	1·2292	1·4540	58	1·1530	1·4114	31	1·0798	1·3732
84	1·2265	1·4525	57	1·1505	1·4102	30	1·0771	1·3719
83	1·2238	1·4511	56	1·1480	1·4091	29	1·0744	1·3706
82	1·2212	1·4496	55	1·1455	1·4079	28	1·0716	1·3692
81	1·2185	1·4482	54	1·1430	1·4065	27	1·0689	1·3679
80	1·2159	1·4467	53	1·1403	1·4051	26	1·0663	1·3666
79	1·2122	1·4453	52	1·1375	1·4036	25	1·0635	1·3652
78	1·2106	1·4438	51	1·1348	1·4022	24	1·0608	1·3639
77	1·2079	1·4424	50	1·1320	1·4007	23	1·0580	1·3626
76	1·2042	1·4409	49	1·1293	1·3993	22	1·0553	1·3612
75	1·2016	1·4395	48	1·1265	1·3979	21	1·0525	1·3599
74	1·1999	1·4380	47	1·1238	1·3964	20	1·0498	1·3585

Tabelle über das spezifische Gewicht und den Brechungsindex wässriger Glycerinlösungen. Nach Lenz.

(Fortsetzung.)

Wasserrfreies Glycerin	Specificsches Gewicht bei 12 ^o —14 ^o C.	Brechungsindex bei 12 5 ^o —12 8 ^o C.	Wasserrfreies Glycerin	Specificsches Gewicht bei 12 ^o —14 ^o C.	Brechungsindex bei 12 5 ^o —12 8 ^o C	Wasserrfreies Glycerin	Specificsches Gewicht bei 12 ^o —14 ^o C.	Brechungsindex bei 12 5 ^o —12 8 ^o C.
19	1·0471	1·3572	12	1·0297	1·3480	6	1·0147	1·3405
18	1·0446	1·3559	11	1·0271	1·3467	5	1·0123	1·3392
17	1·0422	1·3546	10	1·0245	1·3454	4	1·0098	1·3380
16	1·0398	1·3533	9	1·0221	1·3442	3	1·0074	1·3367
15	1·0374	1·3520	8	1·0196	1·3430	2	1·0049	1·3355
14	1·0349	1·3507	7	1·0172	1·3417	1	1·0025	1·3342
13	1·0332	1·3494						

Tabelle über das spezifische Gewicht und den Brechungsindex wässriger Glycerinlösungen.

Nach Strohmcr.

Gewichtsproc. Glycerin	Specificsches Gewicht bei 17 5 ^o C.	Brechungsindex bei 17 5 ^o C.	Gewichtsproc. Glycerin	Specificsches Gewicht bei 17 5 ^o C.	Brechungsindex bei 17 5 ^o C.	Gewichtsproc. Glycerin	Specificsches Gewicht bei 17 5 ^o C.	Brechungsindex bei 17 5 ^o C.
100	1·262	1·4727	83	1·218	1·4478	66	1·170	1·4206
99	1·259	1·4710	82	1·215	1·4461	65	1·167	1·4189
98	1·257	1·4698	81	1·213	1·4449	64	1·163	1·4167
97	1·254	1·4681	80	1·210	1·4432	63	1·160	1·4150
96	1·252	1·4670	79	1·207	1·4415	62	1·157	1·4133
95	1·249	1·4653	78	1·204	1·4398	61	1·154	1·4116
94	1·246	1·4636	77	1·202	1·4387	60	1·151	1·4099
93	1·244	1·4625	76	1·199	1·4370	59	1·149	1·4087
92	1·241	1·4608	75	1·196	1·4353	58	1·146	1·4070
91	1·239	1·4596	74	1·193	1·4336	57	1·144	1·4059
90	1·236	1·4579	73	1·190	1·4319	56	1·142	1·4048
89	1·233	1·4563	72	1·188	1·4308	55	1·140	1·4036
88	1·231	1·4551	71	1·185	1·4291	54	1·137	1·4019
87	1·228	1·4534	70	1·182	1·4274	53	1·135	1·4008
86	1·226	1·4523	69	1·179	1·4257	52	1·133	1·3997
85	1·223	1·4506	68	1·176	1·4240	51	1·130	1·3980
84	1·220	1·4489	67	1·173	1·4223.	50	1·128	1·3969

Tabelle über die specifischen Gewichte und die Brechungsexponenten wässriger Glycerinlösungen.
Nach Skalweit.

Proc. Glycerin	Spec. Gewicht bei 15° C.	n (D) bei 15° C.	Proc. Glycerin	Spec. Gewicht bei 15° C.	n (D) bei 15° C.	Proc. Glycerin	Spec. Gewicht bei 15° C.	n (D) bei 15° C.
0	1·0000	1·3330	34	1·0858	1·3771	68	1·1799	1·4265
1	1·0024	1·3342	35	1·0885	1·3785	69	1·1827	1·4280
2	1·0048	1·3354	36	1·0912	1·3799	70	1·1855	1·4295
3	1·0072	1·3366	37	1·0939	1·3813	71	1·1882	1·4309
4	1·0096	1·3378	38	1·0966	1·3827	72	1·1909	1·4324
5	1·0120	1·3390	39	1·0993	1·3840	73	1·1936	1·4339
6	1·0144	1·3402	40	1·1020	1·3854	74	1·1963	1·4354
7	1·0168	1·3414	41	1·1047	1·3868	75	1·1990	1·4369
8	1·0192	1·3426	42	1·1074	1·3882	76	1·2017	1·4384
9	1·0216	1·3439	43	1·1101	1·3896	77	1·2044	1·4399
10	1·0240	1·3452	44	1·1128	1·3910	78	1·2071	1·4414
11	1·0265	1·3464	45	1·1155	1·3924	79	1·2098	1·4429
12	1·0290	1·3477	46	1·1182	1·3938	80	1·2125	1·4444
13	1·0315	1·3490	47	1·1209	1·3952	81	1·2152	1·4460
14	1·0340	1·3503	48	1·1236	1·3966	82	1·2179	1·4475
15	1·0365	1·3516	49	1·1263	1·3981	83	1·2206	1·4490
16	1·0390	1·3529	50	1·1290	1·3996	84	1·2233	1·4505
17	1·0415	1·3542	51	1·1318	1·4010	85	1·2260	1·4520
18	1·0440	1·3555	52	1·1346	1·4024	86	1·2287	1·4535
19	1·0465	1·3568	53	1·1374	1·4039	87	1·2314	1·4550
20	1·0490	1·3581	54	1·1402	1·4054	88	1·2341	1·4565
21	1·0516	1·3594	55	1·1430	1·4069	89	1·2368	1·4580
22	1·0542	1·3607	56	1·1458	1·4084	90	1·2395	1·4595
23	1·0568	1·3620	57	1·1486	1·4099	91	1·2421	1·4610
24	1·0594	1·3633	58	1·1514	1·4104	92	1·2447	1·4625
25	1·0620	1·3647	59	1·1542	1·4129	93	1·2473	1·4640
26	1·0646	1·3660	60	1·1570	1·4144	94	1·2499	1·4655
27	1·0672	1·3674	61	1·1599	1·4160	95	1·2525	1·4670
28	1·0698	1·3687	62	1·1628	1·4175	96	1·2550	1·4684
29	1·0724	1·3701	63	1·1657	1·4190	97	1·2575	1·4698
30	1·0750	1·3715	64	1·1686	1·4205	98	1·2600	1·4712
31	1·0777	1·3729	65	1·1715	1·4220	99	1·2625	1·4728
32	1·0804	1·3743	66	1·1743	1·4235	100	1·2650	1·4742
33	1·0831	1·3757	67	1·1771	1·4250			

Diese Tabellen geben selbstverständlich nur bei den bezeichneten Temperaturen genaue Resultate, indem sich der Bre-

chungsindex mit der Temperatur ändert. Van der Willigen fand z. B. folgende Aenderungen der Brechungsindices für je 1° C. Temperaturerhöhung.

Spec. Gewicht des Glycerins	Aenderung des Brechungsindex
1·24049	0·00025
1·19286	0 00023
1·16270	0·00022
1·11463	0·00021
1·2535	0·00032 1)

Für reines Wasser ist die Aenderung 0·00008 für 1° C.

Lenz hat folgendes Verfahren vorgeschlagen, welches die Refractometerbestimmungen unabhängig von kleinen Schwankungen in der Justirung des Index macht und den Einfluss der Temperatur bedeutend herabmindert. Man beobachtet nämlich 1) die Refraction der betreffenden Lösung und 2) direct hinterher, somit bei derselben Temperatur, die Refraction reinen Wassers. Die Differenzen finden sich mit den ihnen zugehörigen Procentgehalten der Lösungen an reinem Glycerin in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle über die Differenzen zwischen den Brechungsindices wässriger Glycerinlösungen und reinen Wassers.
Nach Lenz.

D_n 2) Glycerin — D_n Wasser	Gewichtsproc. Glycerin	D_n Glycerin — D_n Wasser	Gewichtsproc. Glycerin	D_n Glycerin — D_n Wasser	Gewichtsproc. Glycerin	D_n Glycerin — D_n Wasser	Gewichtsproc. Glycerin
0·1424	100	0·1250	88	0·1075	76	0·0879	64
0·1410	99	0·1235	87	0·1061	75	0·0861	63
0·1395	98	0·1221	86	0·1046	74	0·0842	62
0·1381	97	0·1206	85	0·1032	73	0·0824	61
0·1366	96	0·1191	84	0·1018	72	0·0806	60
0·1352	95	0·1177	83	0·1003	71	0·0792	59
0·1337	94	0·1162	82	0·0987	70	0·0780	58
0·1323	93	0·1148	81	0·0970	69	0·0768	57
0·1308	92	0·1133	80	0·0952	68	0·0757	56
0·1294	91	0·1119	79	0·0933	67	0·0745	55
0·1279	90	0·1104	78	0 0915	66	0·0731	54
0·1264	89	0·1090	77	0·0897	65	0·0717	53

1) Die letzte Angabe rührt von Listing her.

2) D_n ist der Brechungsindex (n) für die Natriumlinie D, welchen die Refractometer direct angeben.

Tabelle über die Differenzen zwischen den Brechungsindices wässriger Glycerinlösungen und reinen Wassers.
Nach Lenz. (Fortsetzung.)

D_n Glycerin — D_n Wasser	Gewichtsproc Glycerin	D_n Glycerin — D_n Wasser	Gewichtsproc Glycerin	D_n Glycerin — D_n Wasser	Gewichtsproc. Glycerin	D_n Glycerin — D_n Wasser	Gewichtsproc. Glycerin
0·0702	52	0·0510	39	0·0332	26	0·0160	13
0·0688	51	0·0495	38	0·0318	25	0·0146	12
0·0673	50	0·0479	37	0·0305	24	0·0133	11
0·0659	49	0·0464	36	0·0292	23	0·0120	10
0·0645	48	0·0451	35	0·0278	22	0·0108	9
0·0630	47	0·0438	34	0·0265	21	0·0096	8
0·0616	46	0·0424	33	0·0251	20	0·0083	7
0·0601	45	0·0411	32	0·0238	19	0·0071	6
0·0587	44	0·0398	31	0·0225	18	0·0058	5
0·0572	43	0·0385	30	0·0212	17	0·0046	4
0·0556	42	0·0372	29	0·0199	16	0·0033	3
0·0541	41	0·0358	28	0·0186	15	0·0021	2
0·0526	40	0·0345	27	0·0173	14	0·0008	1
						0·0000	0

c) Aus der Dampfspannung.

Gerlach¹⁾ hat ein Vaporimeter construiert, mit welchem man die Dampfspannung wässriger Glycerinlösungen leicht bestimmen kann, und eine Tabelle entworfen, welche die den Dampfspannungen entsprechenden Glyceringehalte angibt.

Der Apparat²⁾ (Fig. 44) besitzt folgende Einrichtung:

Das Vaporimetergestell besteht aus einer Hülse *A* von Rothkupfer oder Neusilber, welche auf den Teller *B* aus gleichem Metall aufgenietet ist. In die Oeffnung *C* wird das Glasrohr *D' D''* mit einem Gummistopfen eingesetzt. Der Glaszylinder *G* lässt sich durch ein Stück dicken Gummischlauchs mit *A* verbinden. Zur Sicherung des Verschlusses ist dasselbe einerseits mit Draht an *A* angebunden und kann andererseits durch den conischen Metallring *H* fest an den Glaszylinder angedrückt werden.

Zur Ausführung des Versuches verfährt man in folgender Weise:

Man nimmt den Glaszylinder *G* und das Fläschchen *F* ab, entfernt auch den Conus aus dem in das Rohr *D₁* eingesetzten Glashahn und hängt das Instrument an der am unteren Ende des

¹⁾ Chemische Industrie 7. 277.

²⁾ Zu beziehen von F. Müller, Dr. Geissler's Nachfolger in Bonn.

Scalenlineales angebrachten Drahtschlinge, also umgekehrt auf. Sodann schwenkt man F mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gut aus und füllt so viel Quecksilber ein, dass es genau bis zu

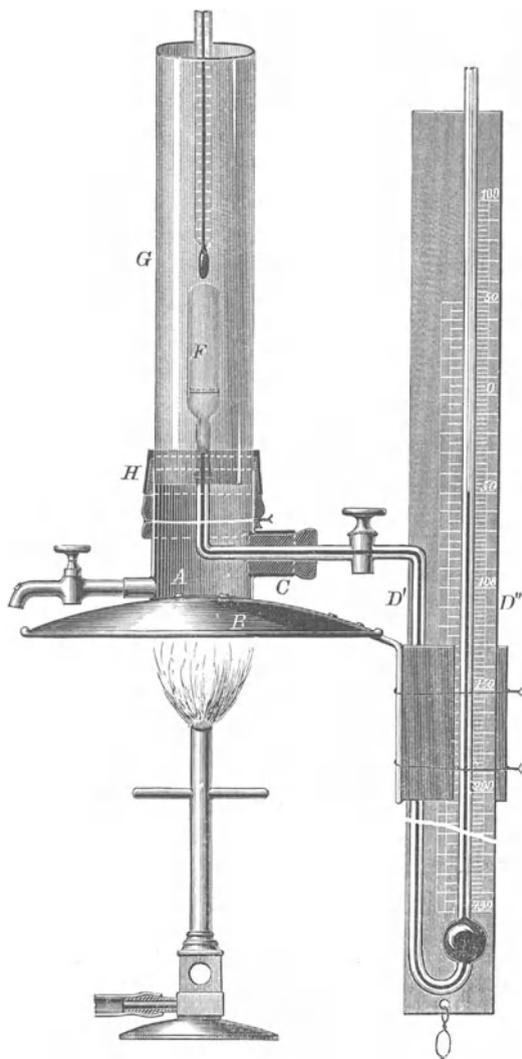


Fig. 44.

einer an der engsten Stelle des Halses angebrachten Marke reicht. Man giesst etwas von der Glycerinprobe auf, schüttelt um und saugt die Flüssigkeit einige Male mit einem fein ausgezogenen Glasrohr vom Quecksilber ab. Dann füllt man ganz voll, lässt stehen, bis alle Luftblasen entwichen sind, und setzt nun das

Fläschchen an das in seinen Hals eingeschlifene Ende des Rohres *D'* an. Wenn keine Flüssigkeit mehr durch den Glashahn abtropft, setzt man den Conus wieder in denselben ein, kehrt das Vaporimeter um, setzt *G* auf, füllt den durch *A* und *G* gebildeten Raum mit Wasser und erhitzt das Bad zum Sieden, wobei sich aus der Probe Dampf entwickelt, durch welchen das Quecksilber erst in das Rohr *D'*, dann in die am Fusse von *D''* angebrachte Kugel und endlich in das Steigrohr *D''* selbst gedrückt wird. Dabei treibt das Quecksilber einen Faden von Glycerinlösung vor sich her, welcher stets gleich lang ist, was durch das Herausnehmen des Glashahnes vor dem Ansetzen des Fläschchens bewirkt wurde, so dass sein Einfluss vernachlässigt werden kann.

Enthält das Fläschchen reines Wasser, so wird das Quecksilber in *D''* bei diesem Versuche gerade so weit steigen, dass die Quecksilberkuppen im Fläschchen und im Steigrohr das gleiche Niveau haben, weil der Dampfdruck des Wassers bei der Siedetemperatur genau gleich dem Atmosphärendruck ist. Dieser Punkt wurde in der Scala mit Null bezeichnet, und die Millimetertheilung nach unten hin aufgetragen. Seine Lage ist bei allen Barometerständen dieselbe, da eine Aenderung des Luftdruckes die Siedetemperatur des Wassers im Mantel und die Spannkraft der in *F* entwickelten Dämpfe in gleicher Weise beeinflusst.

Bei der Prüfung der Glycerinlösung verfährt man genau in derselben Weise. Der Nullpunkt der Scala wird aber jetzt durch den Quecksilberfaden nicht erreicht sein. Die an der Scala direct abgelesene Abnahme des Druckes bedarf noch einer Correctur, indem der Stand des Quecksilbers im Vaporimeterfläschchen ein höherer ist als früher, und diese Erhöhung noch zu der Angabe der Scala addirt werden muss. Bei jedem Instrumente ist nun angegeben, welche Erhöhung der Quecksilberfaden von 0 bis 500 mm in dem cylindrischen Vaporimeterfläschchen bedingt, und daraus lässt sich die Erhöhung für jeden Stand des Quecksilbers berechnen.

Es sei z. B.

Die Erhöhung des Niveaus im Fläschchen für den	
Quecksilberfaden von 0—500 mm	21 mm
Der beobachtete Quecksilberstand an der Scala des	
Vaporimeters	492 „
Somit berechnet sich die Erhöhung des Queck-	
silberstandes im Fläschchen für 492 mm aus	
der Proportion $500 : 21 = 492 : x$, sie beträgt .	20·6 „
Die wirkliche Verminderung der Spannkraft der	
Glycerinlösung ist demnach	512·6 „

Somit enthält die Probe nach der untenstehenden Tabelle 90 Procente Glycerin.

Um die Dampfbildung bei concentrirteren Glycerinlösungen (von 70 Procent an) hervorzurufen, setzt man an das Steigrohr ein Glasrohr mit Gummischlauch an und saugt. Dann geht die Dampfbildung genügend vor sich. Nur bei reinem Glycerin versagt auch dieses Mittel.

Specifische Gewichte und Siedepunkte der Glycerinlösungen, sowie die Spannkraft der Dämpfe dieser Lösungen bei 100^o C. Nach Gerlach.

Gewichtstheile Glycerin in 100 Theilen der Lösung	Gewichtstheile Glycerin bei 100 Theilen Wasser	Specifisches Gewicht der Glycerinlösungen		Siedetemperatur bei 760 mm Barometer- stand	Spannkraft der Dämpfe von Glycerinlösungen bei 100 ^o C	
		bei 15 ^o C. Wasser von 15 ^o C. = 1	bei 20 ^o C. Wasser von 20 ^o C. = 1		Verminderte Spannkraft gegen Wasserdampf	Spannkraft bei 760 mm Barometer- stand
				Celsius	mm	mm
100	Glycerin	1.2653	1.2620	290 ^o	696	64
99	9900	1.2628	1.2594	239	673	87
98	4900	1.2602	1.2568	208	653	107
97	3233.333	1.2577	1.2542	188	634	126
96	2400	1.2552	1.2516	175	616	144
95	1900	1.2526	1.2490	164	598	162
94	1566.666	1.2501	1.2464	156	580	180
93	1328.571	1.2476	1.2438	150	562	198
92	1150	1.2451	1.2412	145	545	215
91	1011.111	1.2425	1.2386	141	529	231
90	900	1.2400	1.2360	138	513	247
89	809.090	1.2373	1.2333	135	497	263
88	733.333	1.2346	1.2306	132.5	481	279
87	669.231	1.2319	1.2279	130.5	465	295
86	614.286	1.2292	1.2252	129	449	311
85	566.666	1.2265	1.2225	127.5	434	326
84	525	1.2238	1.2198	126	420	340
83	488.235	1.2211	1.2171	124.5	405	355
82	455.555	1.2184	1.2144	123	390	370
81	426.316	1.2157	1.2117	122	376	384
80	400	1.2130	1.2090	121	364	396
79	376.190	1.2102	1.2063	120	352	408
78	354.500	1.2074	1.2036	119	341	419
77	334.782	1.2046	1.2009	118.2	330	430
76	316.666	1.2018	1.1982	117.4	320	440
75	300	1.1990	1.1955	116.7	310	450

Specifische Gewichte und Siedepunkte der Glycerinlösungen, sowie die Spannkraft der Dämpfe dieser Lösungen bei 100° C. Nach Gerlach. (Fortsetzung.)

Gewichtstheile Glycerin in 100 Theilen der Lösung	Gewichtstheile Glycerin bei 100 Theilen Wasser	Specifisches Gewicht der Glycerinlösungen		Siedetemperatur bei 760 mm Barometerstand	Spannkraft der Dämpfe von Glycerinlösungen bei 100° C.	
		bei 15° C. Wasser von 15° C. = 1	bei 20° C Wasser von 20° C. = 1		Verminderte Spannkraft gegen Wasserdampf	Spannkraft bei 760 mm Barometerstand
				Celsius	mm	mm
74	234·615	1·1962	1·1928	116	300	460
73	270·370	1·1934	1·1901	115·4	290	470
72	257·143	1·1906	1·1874	114·8	280	480
71	244·828	1·1878	1·1847	114·2	271	489
70	233·333	1·1850	1·1820	113·6	264	496
65	185·714	1·1710	1·1685	111·3	227	553
60	150	1·1570	1·1550	109	195	565
55	122·222	1·1430	1·1415	107·5	167	593
50	100	1·1290	1·1280	106	142	618
45	81·818	1·1155	1·1145	105	121	639
40	66·666	1·1020	1·1010	104	103	657
35	53·846	1·0885	1·0875	103·4	85	675
30	42·857	1·0750	1·0740	102·8	70	690
25	33·333	1·0620	1·0610	102·3	56	704
20	25	1·0490	1·0480	101·8	43	717
10	11·111	1·0245	1·0235	100·9	20	740
0	0	1·0000	1·0000	100	0	760

d) Durch Eindampfen.

Morawski¹⁾ bestimmt den Glycingehalt reiner, wässriger Lösungen durch Eindampfen über Bleioxyd, wodurch eine Verflüchtigung des Glycerins verhindert wird, indem sich Glycerinmonoplumbat (s. S. 32) bildet.

In einen geräumigen Porzellantiegel wird ein kurzes Glasstäbchen eingesetzt, und 50—60 g Bleioxyd eingefüllt, dann wägt man etwa 2 g Glycerin ein und setzt so viel Alkohol zu, dass sich das Gemenge unter Bildung einer feuchten, lockeren Masse mit dem Glasstabe verreiben und gleichmäÙig mischen lässt. Die Tiegel werden in einen Vacuum-Wasserbadtrochsenkasten eingesetzt und dann erst im Lufttrochsenkasten bei 120°—130° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, mit einem gut passenden Uhrglase,

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie 22. 416 und Chemiker-Zeitg. 1889. 13. No. 27.

welches mit einem Ausschnitt für den Glasstab versehen ist, bedeckt und gewogen. Die Gewichtszunahme mit

$$1.2432 \left(= \frac{C_3H_8O_3}{C_3H_6O_2} = \frac{92}{74} \right)$$

multipliziert gibt die Menge des im untersuchten Glycerin enthaltenen, reinen Glycerins. Eine solche Bestimmung dauert 3 bis 4 Stunden. Die Resultate sind ziemlich befriedigend, die Differenzen betragen im Durchschnitt 0.6, im Maximum 1.5 Procent.

Diese Abweichungen schreibt Morawski folgenden Umständen zu: 1. Das Bleioxyd enthält etwas Mennige. 2. Das Trocknen wurde nicht in kohlenstofffreier Luft vorgenommen.

Auch die Dynamit-Actien-Gesellschaft in Hamburg bestimmt das Glycerin durch Eindampfen (s. S. 329).

e) Durch Oxydation.

Diese Methoden sind S. 182 ff. genau beschrieben. Von concentrirten Glycerinlösungen werden 0.2—0.4 g, von verdünnten entsprechend mehr, in ca. 500 ccm Wasser unter Zusatz von 10 g Kalihydrat mit Permanganat oxydirt. Diese Verfahren eignen sich am besten für sehr verdünnte Glycerinlösungen, indem bei denselben die physikalischen Methoden nicht mehr anwendbar sind. Man kann z. B. nach Benedikt und Zsigmondy den Glyceringehalt einer Lösung, welche nur 0.03 Procente Glycerin enthält, noch auf ca. 0.0003 Procent genau bestimmen. Unter der Voraussetzung, dass nur wenig organische Verunreinigungen vorhanden sind, geben diese Methoden weit bessere Resultate als die unter f) und g) beschriebenen.

f) Durch Ueberführung in Benzoate.

Diez¹⁾ löst 0.1 g Glycerin in 10, beziehungsweise 20 ccm Wasser, versetzt in einem Kolben mit 5 ccm Benzoylchlorid und 35 ccm 10procentiger Natronlauge und schüttelt 10—15 Minuten lang unter öfterem Abkühlen und ohne Unterbrechung. Die sich abscheidende Benzoylverbindung wird nach dem Zerreiben mit der alkalischen Flüssigkeit und kurzem Stehen auf einem bei 100° C. getrockneten Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, im Filter bei 100° C. 2—3 Stunden lang getrocknet, gewogen und aus dem Gewicht der Benzoate durch Multiplication mit 0.385 der Glyceringehalt berechnet. Die Methode gibt für die Zwecke der Fett- und Glycerinanalyse ganz unbefriedigende Resultate, indem sich wechselnde Gemenge von Di- und Triben-

¹⁾ Zeitschr. f. physiolog. Chemie 11. 472.

zoaten bilden. Berechnet man aber auch aus der Verseifungszahl¹⁾ die im Niederschlag enthaltene Glycerinmenge, so bleibt die Methode doch noch fehlerhaft, weil beträchtliche Mengen Glycerin in Lösung bleiben.

g) Aus dem Lösungsvermögen für Kupferoxyd.²⁾

In einem graduirten Cylinder von 100 ccm Inhalt, welcher etwas über dem Theilstriche 50 ein seitliches Ablassrohr mit Glashahn angesetzt hat, wird 1 g Glycerin mit 50 ccm starker Kalilauge (1 Theil Kalihydrat, 2 Theile Wasser) übergossen und unter Umschütteln so lange mit schwacher Kupfervitriollösung versetzt, bis sich ein ziemlich beträchtlicher, bleibender, blauer Niederschlag gebildet hat. Dann füllt man bis zu 100 ccm an, schüttelt, lässt nach dem Absitzen des Niederschlages einen aliquoten Theil der Flüssigkeit durch den Hahn ab und bestimmt die Menge des darin enthaltenen Kupferoxyds, z. B. durch Titration mit Cyankalium. Man säuert zuerst mit Salpetersäure an, versetzt dann mit Ammoniak im Ueberschuss und lässt auf Kupferoxyd gestellte Cyankaliumlösung hinzufliessen. Von der aus der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter berechneten Kupferoxydmenge hat man noch jene kleine Quantität dieses Oxydes abzuziehen, welche schon von concentrirter Kalilauge allein in Lösung gebracht wird. Man ermittelt dieselbe ein für allemal durch einen blinden Versuch ohne Glycerin.

Den Wirkungswert des Glycerins stellt man mit reinem Glycerin fest. Die Resultate sind nach den Angaben Muter's sehr befriedigend, die Belege meist bis auf 1 Procent genau.

h) Durch Ueberführung in Nitroglycerin.

In der Sprengstoffbranche werden nur reine, destillirte Glycerine angewendet. Die besten Marken nähern sich in der Zusammensetzung den chemisch reinen Glycerinsorten.

Champion und Pellet³⁾ prüfen das für die Dynamitfabrication bestimmte Glycerin in folgender Weise:

30 g Glycerin werden mit 250 g einer Mischung von 1 Theil farbloser, rauchender Salpetersäure und 2 Theilen Schwefelsäure von 60⁰ Bé. nach den für die Nitroglycerindarstellung geltenden Vorschriften behandelt, das erhaltene Nitroglycerin gewaschen, über Chlornatrium filtrirt und gewogen. Die Temperatur beim Nitriren soll nicht über 30⁰ C. steigen. Bei diesem Verfahren geben

¹⁾ Benedikt und Cantor, Zeitschrift f. angew. Chemie 1888. 460.

²⁾ Muter, Zeitschrift f. analyt. Chemie 21. 130.

³⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 14. 391.

100 Theile reines Glycerin 194 Theile Nitroglycerin, während die theoretische Ausbeute 246·74 Theile beträgt.

Lewkowitsch¹⁾ stellt an Dynamitglycerin die folgenden Anforderungen.

Das Glycerin darf nur einen unbedeutenden Aschengehalt besitzen, durch welchen es sich hauptsächlich von Rohglycerin unterscheidet.

Das spec. Gewicht darf bei 15·5° C. nicht geringer als 1·261 sein. Kalk, Magnesia und Thonerde sollen abwesend sein, und Chloride und Arsenverbindungen dürfen sich nur in Spuren vorfinden.

Bleiacetat darf in der Probe keinen Niederschlag geben.

Zur Prüfung auf organische Verunreinigungen soll 1 ccm der Probe mit 2 ccm Wasser verdünnt, und mit einigen Tropfen einer 10procentigen Silbernitratlösung versetzt, nach 10 Minuten keine Schwärzung oder Braunfärbung geben.

Zur Ermittlung des Gesamtrückstandes wird eine gewogene Probe in einer Platinschale langsam auf 160° C. erhitzt. Ein schnelles Erhitzen ist zu vermeiden, da es die Bildung von Polyglycerinen bewirkt, und der Trockenrückstand zu hoch ausfällt. ZweckmäÙig werden während des Abdampfens des Glycerins von Zeit zu Zeit einige Tropfen Wasser zugefügt, damit sich das Glycerin mit den Wasserdämpfen verflüchtige. Der Gesamtrückstand, welcher bis zur Gewichtskonstanz erhitzt wird, soll nicht mehr als 0·15% betragen. Nach dem Veraschen des Rückstandes wird abermals gewogen, und die organischen Verunreinigungen aus der Differenz berechnet. Lackmuspapier darf durch die Probe nicht geröthet werden. Flüchtige Fettsäuren wie Buttersäure werden durch Erwärmen einer Probe mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure an dem auftretenden, fruchtätherähnlichen Geruche erkannt.

Die Abwesenheit von Oelsäure soll in der Weise constatirt werden, dass Salpetrigsäuregas durch das Glycerin geleitet wird, welches keine flockenartigen Abscheidungen bewirken darf.

Die Nitrirungs- und Scheidungsprobe wird nach der folgenden Vorschrift ausgeführt.

375 g Salpeterschwefelsäuregemisch (hergestellt durch Mischen eines Gewichtstheiles rauchender Salpetersäure ($d = 1·5$) mit zwei Gewichtstheilen reiner, concentrirter Schwefelsäure ($d = 1·845$)) werden nach vollständigem Erkalten in ein ca. 500 ccm fassendes Becherglas gebracht, welches in ein geräumiges, mit kaltem Wasser gefülltes Gefäß eingestellt wird. Das Kühlwasser fließt während

¹⁾ Chem.-Ztg. 1895. XIX. 1423.

der Nitrirung continuirlich ab und zu. Hierbei ist zu achten, dass der Kautschukschlauch, welcher das Kühlwasser zuführt, sicher am Wasserleitungsrohre sitzt, da sonst bei einer Druckänderung in der Wasserleitung der Kautschukschlauch weggeschleudert werden könnte. Würde in einem solchen Falle Wasser in das Nitrirgefäß spritzen, so könnte leicht die Temperatur sich bis zum Explosionspunkte steigern. Aus diesem Grunde benützt man auch zweckmäfsig ein dünnwandiges Becherglas, damit man im Momente der Gefahr eventuell mit dem als Rührer dienenden Thermometer den Boden des Becherglases durchstossen kann.

Ist die Temperatur des Säuregemisches auf ca. 12° — 15° C. gesunken, so lässt man 50 g des zu untersuchenden Dynamitglycerins, das man in einem mit Ausguss versehenen Becherglase abgewogen hat, unter ständigem Rühren mit dem Thermometer tropfenweise in die Säure fließen. Die Temperatur soll unter 25° C. gehalten werden und darf auf keinen Fall 30° C. übersteigen. Auch ist stets zu achten, dass locale Erwärmungen möglichst vermieden werden.

Nachdem alles Glycerin eingetragen ist, wird weiter gerührt, bis die Temperatur auf 15° C. gefallen ist, und dann das Gemisch von Nitroglycerin und Säure in einen absolut trockenen Scheidetrichter gebracht, welcher zweckmäfsig vorher mit concentrirter Schwefelsäure ausgespült wird.

Das Nitroglycerin scheidet sich rasch über dem Säuregemische ab. Je schneller die Scheidung erfolgt, desto besser eignet sich das Glycerin zum Nitriren. Wenn Schleier oder Flocken im Nitroglycerin schweben, oder wenn die Scheidung nicht in 5—10 Minuten vollendet ist, oder wenn die Scheidungslinie in Folge einer wolkigen Zwischenschicht undeutlich ist, ist das Glycerin als Dynamitglycerin unbrauchbar.

Bei sehr schlechtem Glycerin ist überhaupt keine Scheidungsgrenze kenntlich, und das Nitroglycerin erscheint wie von einem Zellengewebe durchsetzt, das erst nach vielen Stunden niederfällt.

Soll auch eine quantitative Glycerinbestimmung mit der Nitrirungsprobe verbunden werden, so wird vorerst das Becherglas, in welchem das Glycerin abgewogen wurde, zurückgewogen. Es ist nämlich gefährlich, die letzten Reste des Glycerins mit dem Gemische von Nitroglycerin und Säure auszuspülen. Wenn die Scheidung völlig stattgefunden hat, wird das Säuregemisch möglichst vollständig abgezogen, und das Nitroglycerin vorsichtig, ohne zu schütteln, umgeschwenkt, und dann auch noch die letzten Säurereste entfernt. Hierauf wird erst mit Wasser von 35° — 40° C., dann 1—2 mal mit 20procentiger Natriumcarbonatlösung und zu-

letzt abermals mit Wasser gewaschen, und das Nitroglycerin in eine 100 ccm-Bürette gebracht, in welcher sich mitgeführtes Wasser oben abscheidet. Die Anzahl der ccm wird abgelesen und mit dem spec. Gewichte des Nitroglycerins (1·6) multiplicirt, und so das absolute Gewicht berechnet.

Die Ausbeute an Nitroglycerin nach diesem Verfahren soll mindestens 207—210⁰/₀ betragen.

Die theoretische Ausbeute beträgt 246·7⁰/₀.

Die in den Waschwässern gelöst enthaltenen Mengen von Nitroglycerin werden vernachlässigt.

Zur Zerstörung des erhaltenen Nitroglycerins lässt man dasselbe im Freien in eine nicht zu dicke Schichte trockener Sägespähne fließen und entzündet es mit einem Streichholz, wobei es langsam und ohne Gefahr abbrennt.

Zur Glycerinbestimmung in Destillatglycerinen können natürlich auch die Oxydationsmethoden und das Acetinverfahren benützt werden. Die ersteren werden um so genauere Resultate liefern, je weniger organische Verunreinigungen das Glycerin besitzt.

4. Rohglycerin.

Zur Bestimmung des Glyceringehaltes von Rohglycerinen ist namentlich das von Benedikt und Cantor¹⁾ empfohlene Acetinverfahren geeignet. Zu dessen Controle empfiehlt Hehner²⁾ die Oxydation mit Bichromat. Die Permanganatmethode von Benedikt und Zsigmondy kann allerdings auch zur Prüfung von Rohglycerinen verwendet werden, doch muss die mit Wasser verdünnte Probe zur Entfernung gewisser Verunreinigungen erst mit Bleiessig gefällt, vom Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure gefällt und neuerdings filtrirt werden, bevor dasselbe mit Permanganat oxydirt werden darf.

Ueber die Bestimmung der anorganischen und organischen Beimischungen des Rohglycerins s. Glycerin.

a) Acetinverfahren.

Glycerin geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid quantitativ in Triacetin über. Löst man sodann in Wasser und neutralisirt die freie Essigsäure genau mit Natronlauge, so lässt sich hierauf die Menge des in Lösung befindlichen Triacetins leicht durch Verseifen mit Natronlauge und Zurücktitriren des Ueberschusses bestimmen. Zur Ausführung des Versuches bereitet man:

¹⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1888. 460.

²⁾ Monit. scientif. 1889. 429.

1. $\frac{1}{2}$ - bis $\frac{1}{1}$ -Normalsalzsäure, deren Titer auf das Genaueste gestellt sein muss.

2. Verdünnte, nicht titrirte Natronlauge mit nicht mehr als 20 g Natronhydrat im Liter. Des bequemeren Arbeitens halber verbindet man das Gefäss, in welchem sie aufbewahrt wird, mit einer Nachflussbürette.

3. Concentrirte, etwa zehnpcentige Natronlauge. In die 1 bis 1,5 Liter fassende Flasche setzt man mittelst Kautschukpfropfens eine 25 ccm-Pipette ein, deren oberes Ende mit einem Stückchen Kautschukschlauch und Quetschhahn verschlossen ist.

Man wägt 1 bis 1,5 g der Probe in einem weithalsigen Kölbchen mit kugelförmigem Boden von etwa 100 ccm Inhalt ab, fügt 7 bis 8 g Essigsäureanhydrid und etwa 3 g vollständig entwässertes Natriumacetat hinzu und kocht 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler. Man lässt etwas abkühlen, verdünnt mit 50 ccm Wasser und erwärmt bis zur vollständigen Lösung. Die Flüssigkeit soll dabei nach Hehner nicht ins Sieden kommen, weil sich sonst ein Theil des Triacetins zersetzt. Dies muss ebenfalls am Rückflusskühler geschehen, da das Triacetin mit Wasserdämpfen ziemlich leicht und unzersetzt flüchtig ist.

Hat sich das am Boden befindliche Oel gelöst, so filtrirt man in einen weithalsigen Kolben von 400 bis 600 ccm Inhalt ab, wodurch die Flüssigkeit von einem meist weissen und flockigen Niederschlag getrennt wird, welcher bei Rohglycerinen ziemlich reichlich sein kann und den grössten Theil der organischen Verunreinigungen enthält. Man wäscht das Filter gut nach, lässt das Filtrat vollständig erkalten, fügt Phenolphtalein hinzu und neutralisirt genau mit der verdünnten Natronlauge. Der Uebergang ist bei einiger Aufmerksamkeit leicht zu erkennen; die Neutralität ist erreicht, wenn sich die schwach gelbliche Farbe der Flüssigkeit in Röthlichgelb verwandelt. Eine eigentliche Rothfärbung tritt erst bei einem zu vermeidenden Ueberschuss der Lauge ein. Die Neutralisation muss in der Kälte und mit verdünnter Lauge (nicht stärker als halbnormal) erfolgen, da das Triacetin sonst schon zum Theil verseift wird.

Man füllt nun die in die zehnpcentige Lauge eingesetzte Pipette und lässt sie in die Flüssigkeit ablaufen. Die Pipette muss bei jedem Versuch in genau gleicher Weise entleert werden, was am leichtesten erreicht wird, wenn man nach dem Ausfliessen des Flüssigkeitsstrahles immer dieselbe Anzahl von Tropfen (z. B. drei) nachlaufen lässt. Man kocht eine Viertelstunde und titirt den Ueberschuss der Lauge mit Salzsäure zurück. Hierauf ermittelt man den Natrongehalt von 25 ccm Lauge, welche man in der

angegebenen Weise abmisst, durch Titration mit Salzsäure. Die Operationen des Neutralisirens und Titrirens soll so rasch als möglich durchgeführt werden.

Beispiel: 1·324 g Glycerin

25 cem Lauge neutralisiren	60·5 cem Norm.-Salzs.
Zum Zurücktitriren verbraucht	21·5 „ „ „
Zur Zerlegung des Triacetins verbraucht	39·0 cem Norm.-Salzs.
1 cem Normalsalzsäure entspricht 0·092 : 3 = 0·03067 g Glycerin.	

Somit enthielt die Probe:

$$0\cdot03067 \times 39 = 1\cdot1960 \text{ g Glycerin oder } 90\cdot3 \text{ Proc.}$$

Nach Filsinger kann das Verfahren der Dynamit-Actien-gesellschaft in Hamburg (S. 329) als Controle des Acetin-Verfahrens dienen, indem es annähernd gleiche Resultate liefert.

b) Bichromatverfahren.

Ungefähr 1·5 g Rohglycerin werden in einem 100 cem-Kolben zur Fällung von Chlor und Oxydation von Aldehyden mit wenig Silberoxyd versetzt und nach Zusatz von etwas Wasser durch 10 Minuten stehen gelassen. Man fügt nun zur Fällung von Verunreinigungen Bleiessig im geringen Ueberschuss hinzu, füllt das Kölbchen bis zur Marke auf und filtrirt einen Theil durch ein trockenes Filter ab. 25 cem des Filtrates werden in einem vorher mit Schwefelsäure und Bichromat gewaschenen Becherglas mit 50 cem titrirter Bichromatlösung und sodann mit 15 cem concentrirter Schwefelsäure versetzt und zwei Stunden im siedenden Wasserbad erwärmt, wobei man das Gefäß mit einem Uhrglas bedeckt hält (vergl. S. 186).

Die Bichromatlösung muss sehr genau abgemessen sein, ausserdem ist die Lufttemperatur während der Titration in Rechnung zu ziehen, da sich die Lösung für jeden Grad um 0·05 Proc. ausdehnt.

Neben diesen Verfahren zur Glycerinbestimmung in Rohglycerin wurde noch von Gantter¹⁾ die gasvolumetrische Bestimmung und von Boulez²⁾ ein auf der Löslichkeit des glycerinphosphorsäuren Kalkes beruhendes Verfahren vorgeschlagen.

¹⁾ Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chemie 34. 1895. 421.

²⁾ Chem.-Ztg. Rep. 1892. XVI. 263; nach Bull. Soc. Chim. du Nord de la France 1892. 4. 115.

Nach Gantter werden 5.184 g Rohglycerin abgewogen, in ein 100 ccm-Kölbchen gespült, etwas Silberoxyd und Bleiessig bis zur schwach alkalischen Reaction zugefügt, auf die Marke aufgefüllt, und 5 ccm vom Filtrate oxydirt.

Boulez verfährt folgendermassen:

1 g Glycerin wird in einer Porzellanschale mit flachem Boden von circa $6\frac{1}{2}$ cm Durchmesser mit annähernd 2 g Phosphorsäureanhydrid verrieben und 7 Stunden auf 130° — 135° C. erhitzt. Nach dem Erkalten werden 20 ccm Wasser vorsichtig zugefügt, und in kleinen Portionen 10 g gefälltes Calciumcarbonat eingetragen und mit demselben verrieben. Hierauf lässt man unter zeitweiligem Rühren 12 Stunden stehen, filtrirt und wäscht mit 300 ccm kaltem Wasser nach. Im Filtrate bestimmt man die Phosphorsäure in gewöhnlicher Weise und berechnet entsprechend der Verbindung $C_3H_5(OH)_2PO_4H_2$ die Glycerinmenge.

Das specifische Gewicht der Rohglycerine wird in der S. 86 angeführten Weise ermittelt.

Zur Aschenbestimmung werden etwa 5 g Glycerin in einer Platinschale über kleiner Flamme abgeraucht, und der Rückstand eingeäschert, wobei ein zu starkes Erhitzen wegen der Verflüchtigung der Alkalisalze zu vermeiden ist. Bei sehr aschenreichen Glycerinen wird nach dem Abrauchen des Glycerins der Rückstand verkohlt und mit Wasser ausgelaugt und filtrirt. Die am Filter verbliebene Kohle wird hierauf eingeäschert, das Filtrat zugefügt, abgedampft und vorsichtig gegläht.

Richmond bestimmt nach dem Verkohlen des Rückstandes, Zusetzen von etwas Schwefelsäure, Abrauchen derselben und Einäschern, die „Sulfatasche“ ähnlich wie bei Rohzuckern. Die Bestimmung fällt in diesem Falle zu hoch aus.

Organische Verunreinigungen und Arsen werden nach den S. 323 ff. beschriebenen Methoden, und ein etwaiger Gehalt an Sulfiden, Sulfaten und Hyposulfiten nach S. 330 bestimmt.

c) Destillation des Rohglycerins.

Eine Destillationsprobe des Rohglycerins, welche neuerer Zeit häufig quantitativ ausgeführt wird, gibt bei richtiger Leitung der Destillation gute Anhaltspunkte über die Ausbeuten an destillirtem Glycerin, welche aus dem Rohproducte erhalten werden. Durch eine derartige Bestimmung wird der Process der technischen Glycerindarstellung im kleinen Mafsstabe ausgeführt, und man erhält ein Resultat, das dem im Grossbetriebe zu erwartenden ziemlich genau entspricht.

O. Heller¹⁾ und B. Jaffé²⁾ haben Apparate zur Vornahme derartiger Destillationen beschrieben.

Der Apparat von Jaffé, welcher auch für andere Destillationen Verwendung finden kann, ist in Fig. 45 abgebildet.

A ist eine tubulirte Retorte, welche mit mehreren Condensationsvorlagen, *B*, *B*₁, *B*₂, verbunden ist. Die erste oder die ersten beiden Vorlagen sind leer, die folgenden sind mit ganz wenig Wasser gefüllt, und die letzte steht mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung. In den Tubulus der Retorte ist ausser dem Thermometer ein offenes, 3—4 mm weites Kupferrohr *C* vermittelst eines durchbohrten, runden Stückes einer Asbestplatte eingesetzt. Der ganze Tubulus wird mit Lehm verschmiert. Das Rohr *C* reicht entweder bis in die Flüssigkeit und wird zweckmässig durch ein übergestülptes Glasrohr vor der directen

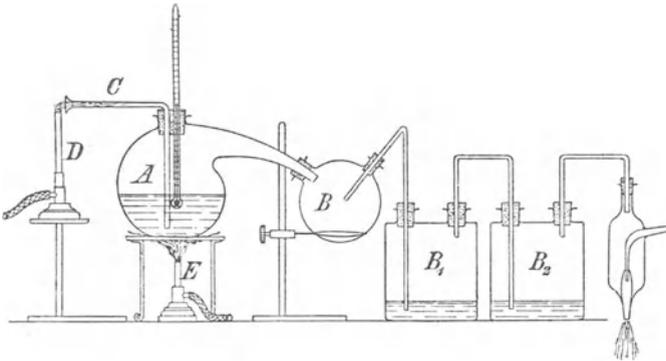


Fig. 45.

Berührung mit derselben geschützt oder man lässt dasselbe nur bis zum Flüssigkeitsspiegel reichen. Vor das offene Ende des Rohres *C* stellt man einen Bunsenbrenner *D*. Wird nun der Brenner angezündet, und die Luftpumpe in Gang gesetzt, so werden die Verbrennungsproducte des Gases, gemischt mit atmosphärischer Luft, eingesaugt und bewirken die Destillation der in der Retorte befindlichen Flüssigkeit. Des zweiten Brenners *E* bedient man sich wesentlich nur zu Beginn der Operation, um die Flüssigkeit schneller auf die Destillationstemperatur zu bringen, obgleich dies auch ohne Erwärmung von aussen gelingt.

Die Destillation erfolgt, so ausgeführt, zwar nicht mit reinem Wasserdampf, da auch die übrigen Verbrennungsproducte des Leuchtgases, insbesondere Kohlensäure und Kohlenoxyd, und

¹⁾ Chem.-Ztg. Rep. 1894. XVIII. 28.

²⁾ Ber. d. deutsch.-chem. Ges. 23. 1893. 123.

ausserdem atmosphärische Luft gleichzeitig durch die zu destillierende Flüssigkeit gesaugt werden, was jedoch in diesem Falle ohne Belang ist. Sollen die übrigen Verbrennungsproducte ausgeschlossen werden, so kann statt der Leuchtgasflamme eine Wasserstoffflamme verwendet werden.

Die Regulirung der Temperatur kann man durch die Stärke des Wasserstromes der Luftpumpe, durch die Grösse der Leuchtgasflamme und durch die Länge des Metallrohres leicht bewerkstelligen. Das in den während der Destillation zu kühlenden Vorlagen angesammelte Destillat kann einerseits gewogen werden, und überdies kann in demselben, nachdem die Inhalte der Vorlagen gemischt wurden, eine Glycerinbestimmung nach dem Permanganatverfahren oder nach dem Acetinverfahren etc. ausgeführt, und der Gehalt an dem zu gewinnenden Glycerin ermittelt werden.

5. Acetin.

Dasselbe stellt ein Gemisch von Diacetin und Triacetin dar, welches neuerer Zeit im Zeugdruck als Lösungsmittel für Farbstoffe häufiger Verwendung findet.

Die Gehalte an Diacetin und Triacetin lassen sich auf Grund von zwei Bestimmungen leicht ermitteln.

In einer Probe wird nach dem Neutralisiren der freien Säure bei Gegenwart von Phenolphthaleïn die Aetherzahl bestimmt, und aus derselben die an Glycerin gebundene Essigsäuremenge ermittelt.

In einer zweiten Probe wird nach S. 349 eine Glycerinbestimmung nach Benedikt und Cantor ausgeführt.

6. Faktis.

Unter diesem Namen kommen eine Reihe von Kautschuksurrogaten in den Handel, welche entweder durch Erhitzen von fetten Oelen mit Schwefel, oder durch Einwirkung von Chlorschwefel (S_2Cl_2) auf fette Oele erhalten werden. Von den fetten Oelen finden zur Herstellung von Faktis in erster Linie Leinöl, häufig auch Walnussöl, Leindotteröl, Cottonöl, Rüböl etc. Verwendung. Auch „lösliches Ricinusöl“, d. i. oxydirtes Cottonöl kann zur Erzeugung von Faktis verwendet werden.

Man unterscheidet braune Faktis (durch Erhitzen von Oelen mit Schwefel erzeugt) und weisse Faktis (Producte der Einwirkung von Chlorschwefel auf fette Oele).

Die braunen Faktis stellen dunkelbraune, ziemlich klebrige Massen dar, welche vollkommen verseifbar sind. Die weissen

Faktis sind schwach gelbliche, krümelige, elastische, feste Massen, welche neutrale Reaction zeigen und einen etwas ölartigen Geruch besitzen; auch sie sind vollkommen verseifbar.

Ulzer und Horn¹⁾ haben erst constatirt, dass die weissen Faktis Triglyceride sind, bei welchen sich der Chlorschwefel an die doppelten Bindungen angelagert hat, und dass beim Verseifen das Chlor in Form von Chlorwasserstoff abgespalten wird.

Die Analyse zweier Handelsproben von weissen Faktis ergab die folgenden Resultate:

	Weisse Faktis englischer Provenienz	Weisse Faktis deutscher Provenienz
Asche	2·68 Proc.	0·07 Proc.
Chlor	7·69 „	7·50 „
Schwefel	7·40 „	9·16 „
Verseifungszahl	259·50 „	— „
Schwefelgehalt der Fettsäuren	7·36 „	— „
Glycerin (nach Benedict und Zsigmondy)	6·97 „	7·57 „

Henriques²⁾ gibt folgende Tabelle über die Zusammensetzung einer Anzahl Faktis:

	Handelsmuster					Leinol- surrogate aus		Rüböl- surrogate aus		Mohlsurrogat aus oxydirtem Oel	Leinol-, Rübölsurrogat aus oxydirtem Oel	Ricinisol- surrogate		Surrogat aus lösl. Ricinisol (oxydirtem Cottonöl)
	Weisse Faktis			Braune Faktis		frischem Oel	oxydirtem Oel	frischem Oel	oxydirtem Oel			mit dem Minimum	mit dem Maximum	
	A	B	C	A	B									
Schwefel- gehalt	6·4	6·17	8·25	15·48	17·71	9·34	4·78	8·28	6·59	7·68	—	4·82	10·6	6·23
Chlorgehalt	5·0	5·86	8·88	0·7	0·36	8·84	4·85	7·62	5·95	7·44	—	6·70	8·95	5·36
Wasser	0·85	1·0	—	—	—	3·02	0·85	—	—	—	—	—	—	—
Asche	0·8	5·51	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fettsäuren	90·45	73·58	—	—	—	79·6	81·67	86·89	87·95	74·90	—	85·35	—	—
Schwefel d. Fettsäuren	6·12	6·45	8·15	14·14	15·20	9·88	4·06	8·34	6·54	8·32	—	5·32	—	6·44
Chlor in den Fettsäuren	0·83	0·43	—	—	—	wenig	0·60	wenig	wenig	—	—	0·26	wenig	wenig
Jodzahl	30·9	31·0	32·6	42·0	42·0	56·3	52·6	32·5	26·9	33·6	42·8	35·2	21·9	30·3
Jodzahl der Fettsäuren	91·3	91·2	102·3	129·0	125·6	160·3	141·21	101·5	102·8	133·3	129·2	136·2	143·5	91·5
Acetylzahl	—	—	—	—	—	21	19·6	31	—	—	—	—	105·6	51·3

¹⁾ Mittheil. d. k. k. Techn. Gew.-Mus. i. Wien 1890.

²⁾ Chem.-Ztg. 1894. 635.

Die zur Erzeugung eines festen Surrogates nothwendige Menge Chlorschwefel steht ausser Zusammenhang mit der Trockenfähigkeit der Oele, und die Angabe Bruce Warren's, dass nur trocknende Oele feste Surrogate geben, wurde von Henriques widerlegt.

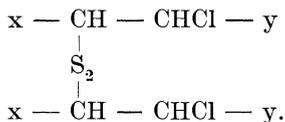
Ricinusöl bedarf am wenigsten, nämlich 20 Proc., Cottonöl am meisten (45 Proc.) Chlorschwefel, während Leinöl mit 30 Proc., Mohnöl mit 35 Proc., Rüböl mit 25 Proc. und Olivenöl ebenfalls mit 25 Proc. schon Faktis liefern.¹⁾

Oxydirte Oele bedürfen zur Bildung von Faktis weitaus weniger Chlorschwefel. Auf 250⁰—300⁰ C. erhitztes Leinöl benöthigte nach Henriques 10 Proc. Chlorschwefel.²⁾ Auf solche Weise hergestellte Faktis enthalten nur circa 4¹/₂—6¹/₂ Proc. Schwefel und ebensoviel Chlor, was ihre Haltbarkeit günstig beeinflusst.

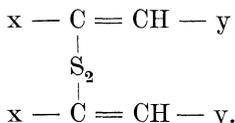
Die chemischen Vorgänge bei der Bildung von Faktis sind noch nicht vollkommen aufgeklärt.

Nach Henriques³⁾ enthalten die braunen Faktis den Schwefel zum grossen Theil angelagert, und nicht substituirt, nach Altschul⁴⁾ entstehen hingegen Substitutionsproducte, die der von Benedikt und Ulzer⁵⁾ beschriebenen Sulfoölsäure ähnlich zusammengesetzt sein sollen.

Henriques⁶⁾ nimmt an, dass bei den weissen Faktis sich der Chlorschwefel an die doppelte Bindung der ungesättigten Fettsäuren anlagert:



Beim Verseifen spaltet sich nach Ulzer und Horn und nach Henriques Chlorwasserstoff ab, und es entstehen ungesättigte Schwefelverbindungen:



¹⁾ Henriques, Chem.-Ztg. 1893. 636.

²⁾ Henriques, D.R.P. 73045 v. 17. Febr. 1893.

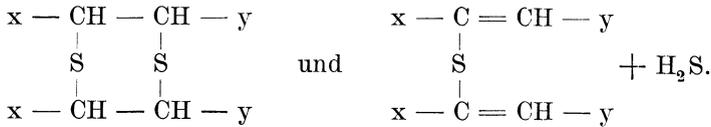
³⁾ Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 691.

⁴⁾ Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 535.

⁵⁾ Monatshefte f. Chemie 1887. 208.

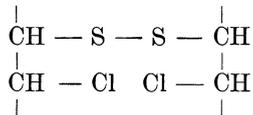
⁶⁾ Zeitschr. f. ang. Ch. 1895. 691.

Die Bildung und Verseifung der Producte der Einwirkung von Schwefel auf fette Oele (braune Faktis) geht nach Henriques zum kleinen Theile in der gleichen Weise vor sich:



Die Ansichten Henriques über die Art und Weise der Bindung von Chlor und Schwefel in den weissen Faktis erhalten eine Stütze durch die Beobachtungen, welche Weber¹⁾ bei der Vulkanisation von Kautschuk mit Chlorschwefel machte. Er fand, dass sich ebenso wie bei den Derivaten der ungesättigten Triglyceride Chlor und Schwefel im vulkanisirten Kautschuk in molecularem Verhältnis vorfindet.

Weber nimmt die Anlagerung an die ungesättigten Kohlenwasserstoffe des Kautschuks ebenso an, wie die bekannte Anlagerung von Chlorschwefel an die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, nämlich:



wobei multiple Verbindungen entstehen.

Bei der Verseifung der Faktis mit alkoholischer Kalilauge wird, wie dies Ulzer und Horn²⁾ und dann Henriques (siehe die Tabelle) gezeigt haben, das Chlor bis auf äusserst geringe Mengen eliminirt, und es bilden sich Schwefelderivate der ungesättigten Fettsäuren. Das Chlor wird nicht durch Hydroxylgruppen ersetzt, sondern tritt mit einem an ein benachbartes Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatom als Chlorwasserstoff aus, ein Umstand, durch welchen die höheren Jodzahlen der aus den Faktis hergestellten schwefelhaltigen Fettsäuren erklärt werden. Aus den Acetylzahlen der Faktis geht hervor, dass der Schwefel nicht in Form einer Hydrosulfurylgruppe gebunden sein kann, da sich diese letztere bei der Acetylierung ebenso verhalten müsste, wie eine Hydroxylgruppe, und die Acetylzahlen der Faktis aus Leinöl etc. verhältnismässig niedrig gefunden wurden; ausserdem versagen sämtliche Reactionen auf Mercaptane. Die Faktis sind unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, und werden von

¹⁾ Zeitschr. f. ang. Ch. 1893. 112 u. 130.

²⁾ Ulzer und Horn, Mittheil. d. k. k. Technol. Gew.-Mus. 1890.

wässrigen Alkalilösungen nur sehr schwer verseift. Sie verhalten sich auch gegen organische Lösungsmittel sehr widerstandsfähig.

Bei der Schwefelbestimmung in Surrogaten geht dem Schmelzprocess mit Aetzkali und Salpeter nach Henriques¹⁾ zweckmässig eine Zersetzung mit concentrirter Salpetersäure voran.

Eine gleiche Zersetzung bei Gegenwart von Silbernitrat, welches in fester Form zugefügt wird, empfiehlt sich auch als vorbereitende Procedur bei der Chlorbestimmung, welch' letztere auch noch zweckmässig nach Carius ausgeführt werden kann (Ulzer).

Zur Bestimmung der Jodzahl ist zu bemerken, dass man, da sich die Faktis in Chloroform nur sehr wenig lösen, unter oftmaligem Umschütteln 12 Stunden stehen lässt. Beim Rücktitriren des Jodüberschusses macht sich der Umstand, dass die Faktis hartnäckig Jod zurückhalten, unangenehm bemerkbar, und es bedarf eines andauernden Schüttelns zur Vollendung der Titration.

Zur Bestimmung der Acetylzahl wird mit nicht gestellter Lauge verseift, und die Essigsäure nach Zusatz von Schwefelsäure abdestillirt, und im Destillate titirt, da die verseifte Probe so dunkel gefärbt ist, dass eine directe Titration nicht gelingt.

Für die Analyse von Gemengen von Kautschuk und Faktis hat Henriques²⁾ folgende Einzelbestimmungen vorgeschlagen:

- a) Gesamtschwefelgehalt,
- b) Gesamtasche,
- c) Bestimmung des Gewichtes des beim Extrahiren mit alkoholischer Kalilauge nicht verseiften Antheiles,
- d) Schwefelgehalt dieses Antheiles,
- e) Asche desselben,
- f) Schwefelgehalt der in Lösung gegangenen Fettsäuren.

Zur Ermittlung des mit alkoholischer Kalilauge nicht verseifbaren Antheiles werden 1·5—2 g Substanz 2—3 Stunden zweimal mit alkoholischer Kalilauge gekocht, und für den mit in Lösung gegangenen Kautschuk 2·5 Procent von den Fettsäuren in Abzug gebracht.

Ausserdem ist bei den meisten Faktis eine Chlorbestimmung unerlässlich.

7. Geblasene Oele

Blown oils (s. auch S. 51).

Unter diesem Namen, ferner unter der Bezeichnung „Oxydised oil“, „Base oil“, „Soluble Castor oil“, „Thickened oil“

¹⁾ Chem.-Ztg. 1893. 634.

²⁾ Chem.-Ztg. 1892. 411.

kommen eine Anzahl von fetten Oelen in den Handel, welche durch Erhitzen auf eine Temperatur bis zu 120° C., und Einblasen von Luft oxydirt worden waren und wegen ihrer Dickflüssigkeit (sie nähern sich in dieser Beziehung dem Ricinusöl) für sich oder gemischt mit Mineralölen etc. als Schmieröle Verwendung finden. Sie sind in Alkohol leichter löslich als die nicht oxydirten Oele, aber weitaus schwieriger als Ricinusöl. Nach Benedikt und Ulzer¹⁾ löst sich ein Theil Baumwollsamensöl bei 18° C. in 35·7 Theilen absolutem Alkohol, ein Theil geblasenes Baumwollsamensöl

	Rapsöl	Rapsöl, theilweise geblasen	Rapsöl, geblasen	Rapsöl, geblasen (Handelsorte)	Cottonöl, geblasen (Handelsorte)	Walratöl	Walratöl, geblasen
Spec. G. b. 15·5° C. (Wasser bei 50° C. = 1000)	914·1	927·5	961·5	967·2	974·0	879·9	898·9
Freie Fettsäuren (auf Oelsäure ber.)	5·10	5·01	7·09	4·93	3·33	1·97	3·27
Unverseifbare Bestandtheile (Proc.)	0·65	—	0·76	2·80	1·00	36·32	34·65
Verseifungszahl	173·9	183·0	194·9	197·7	213·2	130·4	142·3
Jodzahl	100·5	88·4	63·2	63·6	56·4	82·1	67·1
Erhitzung m. conc. Schwefelsäure	135° C.	—	—	253° C.	227° C.	—	—
Lösliche, nicht flücht. Fettsäuren (Proc.)	0·52	—	9·20	11·16	9·00	—	—
Lösliche, flücht. Fettsäuren (Proc.)		—	0·82	1·90	1·94	—	—
Jodzahl der unlösl. Fetts.	—	—	66·5	70·2	62·7	—	—
Mittleres Moleculargewicht der unlösl. Fettsäuren	—	—	327	317	296	—	—
Mittleres Moleculargewicht der löslichen, nicht flüchtigen Fettsäuren	—	—	241	—	—	—	—
Mittleres Moleculargewicht der löslichen, flüchtigen Fettsäuren	—	—	42	76	104	—	—

¹⁾ Zeitschr. f. ang. Ch. 1887. 245.

(Laboratoriumsversuch) in 22·9 Theilen absolutem Alkohol, und ein Theil geblasenes Baumwollsamensöl (des Handels) in 14·9 Theilen absolutem Alkohol.

Die geblasenen Oele besitzen verhältnismäßig hohe Acetylzahlen und erniedrigte Jodzahlen, und sind als Glyceride zu bezeichnen.

Eine Anzahl von Analysen von geblasenen Oelen wurde von Thomson und Ballantyne ausgeführt¹⁾ (siehe vorhergehende Tabelle).

Ausser als Schmiermittel und als Zusatz zu Schmiermitteln finden die geblasenen Oele nach Gans²⁾ noch in der Seifenfabrication und zur Herstellung von Kautschuksurrogaten Verwendung.

¹⁾ Chem.-Ztg. Rep. 1892. 253. XVI; aus Journ. Soc. Chem. Ind. 1892. 11. 506.

²⁾ Chem.-Rev. f. Fett- und Harz-Industrie 1894. 2, 3 u. 4.

X.

Untersuchung der flüssigen Fette.

Wenn sich auch die flüssigen Fette (Oele und Thrane) ihrem chemischen Verhalten nach in einige grössere, überdies nicht streng begrenzte Gruppen theilen lassen, so stehen sich doch innerhalb dieser Gruppen viele Glieder in ihrer Zusammensetzung so nahe, dass die Erkennung jedes einzelnen in Gemengen von mehreren, ja auch nur von zwei Oelen oft ausserordentlich schwierig ist. An eine quantitative Scheidung ist der Natur der Sache nach nicht zu denken, da fast sämtliche Oele der Hauptmasse nach aus denselben chemischen Verbindungen bestehen.

Trotzdem ist man in den meisten Fällen dazu gelangt, mit Sicherheit entscheiden zu können:

1. Aus welchem Oele eine Probe bestehe, und
2. ob es rein oder verfälscht sei.

Liegt ein Gemenge von nur zwei Oelen vor, so wird man

3. in der Regel beide Bestandtheile qualitativ nachweisen und häufig auch quantitativ bestimmen können.

Mischungen von drei oder mehreren Oelen liegen selten vor. Bei solchen führt die Analyse nur in speciellen Fällen zum Ziel, doch wird es fast immer gelingen, einen oder zwei Bestandtheile mit Sicherheit nachzuweisen.

Bei der Prüfung auf Verfälschungen muss man in erster Linie auf die stets wechselnden Preisverhältnisse der einzelnen Oele Rücksicht nehmen, da selbstverständlich nur die tiefer im Preise stehenden Oele als Zusätze verwendbar sind. In zweifelhaften Fällen wird man daher vor Beginn der Untersuchung in die Preislisten einsehen.

Erhält man ein Oelgemisch von ganz unbekannter Zusammensetzung zur Analyse, so wird man ebenfalls seinen Preis zu erfahren suchen, indem sich auf Grund desselben nicht selten eine ganze Reihe kostspieligerer Gemengtheile ausschliessen lässt.

Die sogenannten organoleptischen Methoden, d. i. die

Prüfung durch Geruch und Geschmack, setzen grosse Uebung voraus. Der Geruch kann in manchen Fällen den Verdacht auf eine bestimmte Verfälschung lenken. Er tritt meist deutlicher beim Erwärmen oder nach Clarke beim Vermischen mit Schwefelsäure hervor. Einen charakteristischen Geruch zeigen namentlich Specköl, Rüböl, Leindotteröl und Olivenöl. Noch schwieriger als durch den Geruch ist die Unterscheidung durch den Geschmack.

In den Abschnitten IV und VII sind die physikalischen und die allgemein verwendbaren, chemischen Methoden beschrieben worden, deren man sich zur Untersuchung der Fette bedient. Im Folgenden soll ihre Anwendung zur Untersuchung der Oele besprochen werden. Man hat meist von vornherein Anhaltspunkte, nach welchen man unter den angeführten Methoden jene auswählt, von welcher man nach der Natur des Falles am meisten Aufschluss erwartet (vergl. die Prüfung der einzelnen Fette im speciellen Theil). Sodann vergleicht man die gefundenen Resultate mit den in den Tabellen enthaltenen Angaben für die einzelnen Oele.

Von den mit Hilfe der physikalischen Methoden ermittelten Eigenschaften eines Oeles sind zu seiner Beurtheilung das specifische Gewicht und der Erstarrungspunkt des Oeles, ferner der Schmelz- und Erstarrungspunkt des daraus durch Verseifung abgetrennten Fettsäuregemisches und die optischen Methoden am brauchbarsten. In letzterer Zeit legt man auch der viscosimetrischen Prüfung einen grösseren Wert bei.

Von den chemischen Methoden sind jene am wichtigsten, die sich mit der Fettsubstanz selbst befassen, so z. B. die Elaïdinprobe und die quantitativen Reactionen. Weniger maassgebend sind jene Reactionen, in welchen die Fettsubstanzen begleitende Nebenbestandtheile der Oele, nämlich geringe Mengen von Harzen, Farbstoffen etc. eine Rolle spielen, weil die Menge und z. Th. auch die Natur dieser Verunreinigungen bei ein und demselben Oele je nach der Art seiner Gewinnung, Reinigung, der Beschaffenheit des Rohmaterials etc. sehr variiren. Hierher gehören z. B. alle Farbenreactionen. In vielen Fällen geben aber auch diese Methoden wertvolle Anhaltspunkte.

A. Anwendung der physikalischen Methoden zur Erkennung der einzelnen Oele und Prüfung auf ihre Reinheit.

1. Die Viscositäten der Oele.

Die Viscosität der Fette, deren Bestimmung nach den früher beschriebenen Methoden (s. Viscosität) erfolgt, wird in neuerer

Zeit vielfach neben den anderen Methoden benützt, um einen Aufschluss über die Natur der Fette zu erhalten.

Eine Anzahl von Oelen auf ihre Viscosität bei verschiedenen Temperaturen geprüft, ergaben nach Künkler folgende Resultate:

Art des Oeles	Spec. Gewicht 17·5° C.	Viscosität (nach Engler, Wasser von 20° C. = 1)			
		20° C.	50° C.	100° C.	150° C.
Rüböl roh	0·920	9·03	4·0	1·78	1·34
Rüböl raff.	0·911	11·88	4·9	2·05	1·40
Olivenöl	0·914	10·3	3·78	1·80	—
Ricinusöl	0·963	—	16·46	3·01	—
Leinöl	0·930	6·36	3·2	1·76	—
Talg	0·951	—	5·19	2·50	1·73
Ochsenklauenöl	0·916	11·63	4·44	1·92	—

2. Die specifischen Gewichte der Oele.

Handelt es sich nur darum, die specifischen Gewichte zweier Oele, z. B. behufs Identificirung zu vergleichen, so kann man nach Donny¹⁾ die eine Probe färben, z. B. mit Alkana, und einen Tropfen derselben langsam in die andere fallen lassen. Je nachdem der Tropfen in einem anderen Oele schwebt, untersinkt oder an der Oberfläche bleibt, ist sein spec. Gewicht gleich, grösser oder kleiner als das des anderen Oeles.

Von den Tabellen der specifischen Gewichte der Oele sei hier die von Allen²⁾ und die im Pariser städtischen Laboratorium entworfene mitgetheilt, die Angaben der anderen sind bei den einzelnen Oelen angeführt.

Tabelle der specifischen Gewichte der Oele und Thrane bei 15° C. Nach Allen.

A. Spec. Gew. unter 0·884.	1. Flüssige Wachse (von Seethieren).
	Spermacetiöl 0·875—0·884
	Oel des grossnasigen Wales . . 0·876—0·880
	2. Unbekannter Constitution.
	Haifischthran 0·865—0·867
	Afrikanischer Fischthran . . . 0·867

¹⁾ Dingler's Journal 174. 78.

²⁾ Mon. scient. 14. 725.

B. 0·883—0·912.

Oel aus der Gehirnhöhle des grossnasigen Wales, Gemenge eines flüssigen Wachses mit Glyceriden 0·908

C. 0·912—0·920.

1. Nichttrocknende und schwach trocknende Oele.

Mandelöl 0·917—0·920
 Erdnussöl 0·916—0·920
 Olivenöl 0·914—0·917
 Rüböl 0·914—0·917
 Senföl 0·914—0·920
 Haselnussöl 0·915—0·917

2. Oele von Seethieren: Keines.

3. Oele von Landthieren.

Specköl 0·915
 Talgöl 0·916
 Ochsenfussöl 0·914—0·916
 Knochenöl 0·914—0·916

D. 0·920—0·937.

1. Pflanzenöle.

a) Schwach trocknende, Spec. Gew. kleiner als 0·930.

Cottonöl 0·922—0·931
 Sesamöl 0·923—0·924
 Sonnenblumenöl 0·924—0·926
 Nigeröl 0·926—0·928

b) Stark trocknende.

Hanföl 0·925—0·931
 Leinöl 0·932—0·937
 Mohnöl 0·924—0·937
 Nussöl 0·925—0·926

2. Oele von Seethieren.

Dorschleberthran 0·923—0·930
 Menhadenthran 0·929—0·932
 Robbenthran 0·924—0·929
 Meerschweinethran 0·920—0·923
 Walfischthran 0·920—0·930

3. Oele von Landthieren: Keines.

E. Spec. Gew. grösser als 0·937.

1. Pflanzenöle (Purgirmittel).

Crotonöl 0·942—0·943
 Ricinusöl 0·960—0·966
 Gekochtes Leinöl,
 Geblasene Oele.

2. Oele von Landthieren: Keines.

Tabelle der specifischen Gewichte der Oele bei 15⁰ C.¹⁾

Mandelöl	0·9177	Olivenöl (Jungferföl)	0·9163
Erdnussöl	0·917	Olivenöl ordinär	0·916
Colzaöl	0·9154	Sesamöl	0·9226
Cottonöl (weiss)	0·9254	Norwegischer Walfischthran .	0·9257
„ (braun)	0·930	Südseethran	0·927
Bucheckernöl	0·922	Amerikanischer Walfisch-	
Leinöl	0·9325	thran	0·925
Leindotteröl	0·9252	Leberthran, blond	0·928
Winterrapsöl	0·9152	„ braun	0·9254
Sommerrapsöl	0·9164	Ochsenfussöl	0·9142
Nussöl	0·926	Hammelfussöl	0·9187
Mohnöl	0·925	Talgöl	0·9029

Thörner²⁾ gibt folgende Tabelle für die specifischen Gewichte einer Anzahl von Fetten:

Fett	Spec. Gewicht der Fette bei 100 ⁰ C. mit der König'schen ³⁾ Butterspindel gemessen.
Butter	0·865—0·867
Baumwollsamöl	0·8735
Cacaoöl	0·8580
Cocosöl	0·8700
Erdnussöl	0·8640
Hammeltalg	0·8590
Leberthran	0·8715
Leinöl	—
Mandelöl	0·8675
Margarin	0·8590
Mohnöl	0·8725
Olivenöl	0·8640
Palmöl	0·8600
Palmkernöl	0·8670
Ricinusöl	—
Rindertalg	0·8600
Rüböl (roh)	0·8635
Schweineschmalz	0·8610
Sesamöl	0·8705
Sonnenblumenöl	—

¹⁾ Bericht des Pariser städtischen Laboratoriums 1884.

²⁾ Chem.-Ztg. 1894. 18. 1154.

³⁾ Siehe auch Butterfett.

Allen¹⁾ hat ferner die specifischen Gewichte einiger Oele bei 98°—99° C. bestimmt, mit den specifischen Gewichten bei 15·5° C. verglichen und daraus die Ausdehnungscoëfficienten der Oele berechnet.

Tabelle der specifischen Gewichte der Oele
bei 15·5° und 98°—99° C. Nach Allen.
Wasser von 15·5° C. = 1.

Oel	Bei 15·5° C. = 60° F.	Bei 98°—99° C.
Erdnussöl	0·9220	0·8673
Rüböl	0·9150	0·8632
Ochsenklauenöl	0·9140	0·819
Baumwollsamöl	0·9250	0·8725
Flüssiger Theil des Sesamöls . .	0·9210	0·8679
„ „ „ Cocosnussöls	0·9262	0·8710
Nigeröl	0·9270	0·8738
Leinöl	0·9350	0·8809
Ricinusöl	0·9655	0·9096
Walfischthran	0·9307	0·8725
Meerschweinethran	0·9260	0·8714
Robbenthran	0·9240	0·8733
Leberthran	0·9275	0·8742
Menhadenthran	0·9320	0·8774
Spermacetiöl	0·8837	0·8303
Döglingthran	0·8808	0·8274

Nimmt man die Dichtenbestimmung bei einer anderen als bei der Normaltemperatur vor, so reducirt man nach S. 88 auf dieselbe.

Ranzige Oele haben ein etwas anderes, specifisches Gewicht als frische. So gibt Allen an, dass je 5 Procent freie Fettsäuren das specifische Gewicht des Olivenöles um 0·0007 erniedrigen, und aus den Untersuchungen einer grösseren Anzahl von Olivenöl von Thomson und Ballantyne²⁾ geht gleichfalls hervor, dass zumeist Oelen mit höherem Säuregehalte ein geringeres, specifisches Gewicht zukommt. Deshalb schlägt Archbutt vor, zur Untersuchung der Oele die specifischen Gewichte der aus ihnen gewonnenen Fettsäuren zu bestimmen, da man dann weit constantere Zahlen erhält. Die Fettsäuren sind bei gewöhnlicher Temperatur

¹⁾ Commercial, organic Analysis by Alfred H. Allen, London 1886.

²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1890. 589.

zum Theil fest, deshalb wird die Bestimmung bei 100° C. vorgenommen.

Die folgende Tabelle enthält einige Ergebnisse von Bestimmungen der specifischen Gewichte von Fettsäuren bei 100° C.

Fettsäuren aus	Spec. Gewicht bei 100° C., bezogen auf Wasser von 100° C
Olivenöl	0·8758 und 0·8739
Rapsöl	0·8758
Baumwollsamensöl	0·8816
Nigeröl	0·8886
Leinöl	0·8925
Thran	0·8922
Palmöl	0·8701
Talg	0·8698

Doch hängt die Aenderung des specifischen Gewichtes nicht allein von dem zunehmenden Säuregehalt, sondern in vielleicht noch höherem Grade von der Oxydation der Glyceride der ungesättigten Fettsäuren zu Glyceriden von Oxyfettsäuren ab. Allen fand z. B., dass ein Meerschweinethran von 0·920 specifischem Gewicht nach drei Jahren 0·926 specifisches Gewicht hatte, ohne dass sich der Säuregehalt erhöht hätte.

Thomson und Ballantyne¹⁾ fanden für einige Oele, welche in offenen Gefäßen unter manchmaligem Schütteln der Einwirkung von Luft und Licht ausgesetzt waren, nach 6 Monaten die folgenden Erhöhungen der specifischen Gewichte:

	Ursprüngliches Spec. Gew bei 15·5° C. bezogen auf Wasser von 15·5° C.	Spec. Gew. nach 6 Monaten bei 15·5° C. bezogen auf Wasser von 15·5° C.
Olivenöl	0·9168	0·9246
Ricinusöl	0·9679	0·9683
Colzaöl	0·9168	0·9207
Baumwollsamensöl	0·9225	0·9320
Arachisol	0·9209	0·9267
Leinöl	0·9325	0·9335

3. Die Erstarrungspunkte der Oele und die Schmelz- und Erstarrungspunkte der daraus dargestellten Fettsäuren.

Im Berichte des Pariser städtischen Laboratoriums sind folgende Erstarrungspunkte der Oele angegeben:²⁾

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1891. 30.

²⁾ Vergl. auch Chateau-Hartmann: Die Fette. S. 194.

	Erstarrt bei		Erstarrt bei
Olivenöl	+ 2 ° C.	Bucheckernöl	- 17·5° C.
Leberthran	0 "	Leindotteröl	- 18 "
Rüböl	- 3·75 "	Mohnöl	- 18 "
Colzaöl	- 6·25 "	Leinöl	- 27·5 "
Erdnussöl	- 7 "	Hanföl	- 27·5 "
Mandelöl	- 10 "		

Die erstarrten Oele schmelzen nach Glässner:¹⁾

Hanföl	bei - 27° C.	Colzaöl	- 4 ° C.
Ricinusöl	- 18 "	Sesamöl	- 5 "
Leinöl	- 16° bis - 20 "	Olivenöl	+ 2·5 "
Sonnenblumenöl	- 16 "	Schmalzöl	+ 6° bis + 8 "
Rapsöl	- 6 "	Mandelöl	- 20° „ - 25 "

Zur Unterscheidung der Oele von einander eignen sich besser die Schmelz- und Erstarrungspunkte der freien Fettsäuren.

Einschlägige Bestimmungen sind von Bach,²⁾ Bensemman,³⁾ Herz,⁴⁾ Allen und Dieterich⁵⁾ gemacht worden.

Bach fand folgende Werte:

Fettsäuren aus:	Schmelzen bei:	Erstarren bei:
Olivenöl	26·5°—28·5° C.	Nicht unter 22 ° C.
Cottonöl	38·0 "	" " 35 "
Sesamöl	35·0 "	" " 32·5 "
Erdnussöl	33·0 "	" " 31·0 "
Sonnenblumenöl	23·0 "	" " 17·0 "
Rüböl	20·7 "	" " 15·0 "
Ricinusöl	13·0 "	" " 2·0 "

Bach füllt die Fettsäuren in ein enges, dünnwandiges Probirröhrchen, lässt sie erstarren und erwärmt das Röhrchen in einem mit Wasser gefüllten Becherglas mit einem kleinen Flämmchen.

Man rührt die Fettmasse mit einem Thermometer gelinde um und notirt den Punkt, bei dem die ganze Masse vollkommen klar wird, als Schmelzpunkt und denjenigen, bei welchem sich um das Quecksilbergefäss Wolken zu bilden anfangen, als Erstarrungspunkt.

Bensemman findet unter Anwendung seines S. 97 beschriebenen Verfahrens zur Schmelzpunktbestimmung folgende Werte:

¹⁾ Arch. d. Pharm. 249. 201.

²⁾ Chemiker-Ztg. 7. 356.

³⁾ Repertor. f. analyt. Chemie 3. 165.

⁴⁾ ibid. 1886. 605.

⁵⁾ Helfenberger Annalen.

	Anfang des Schmelzens des Fettes	Anfang des Schmelzens der Fettsäuren.	Ende
Butterfett	34 ⁰ —35 ⁰ C.	42 ⁰ —43 ⁰ C.	45 ⁰ —46 ⁰ C.
Sesamöl	—	25 ⁰ —26 „	29 ⁰ —30 „
Cottonöl	—	39 ⁰ —40 „	42 ⁰ —43 „
Baumöl	—	23 ⁰ —24 „	26 ⁰ —27 „
Rüböl	—	18 ⁰ —19 „	21 ⁰ —22 „
Erdnussöl	—	31 ⁰ —32 „	34 ⁰ —35 „
Cacaofett	25 ⁰ —26 ⁰ C.	48 ⁰ —49 „	51 ⁰ —52 „
„	28 ⁰ —29 „	49 ⁰ —50 „	52 ⁰ —53 „

Thörner¹⁾ hat eine grosse Anzahl von Fetten und deren Fettsäuren auf ihren Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt geprüft und die folgenden Resultate erhalten:

Fett	Schmelzpunkt in ° C.		Erstarrungspunkt in ° C.	
	des Fettes	der Fettsäuren	des Fettes	der Fettsäuren
Butter	28—33	38—40	20—23	33—35
Baumwollsamöl	—	35—40	—	32—33
Cacaoöl	32—33	49—50	23	46—47
Cocosöl	23—24	24—25	22—23	20
Erdnussöl	—	30—32	—	29—30
Hammeltalg	44—45	46—47	40—41	39
Leberthran	—	50—52	—	—
Leinöl	—	17·0	—	13·5
Mandelöl	—	14·0	—	5
Margarin	32—35	42·0	20—22	39
Mohnöl	—	20·5	—	16·5
Olivenöl	—	26—28	—	21—22
Palmöl	36—37	47—48	—	42—43
Palmkernöl	25—26	20·7	—	—
Ricinusöl	—	13·0	—	3
Rindertalg	43—49	45·0	37·0	43—45
Rüböl (roh)	—	20·0	—	16
Schweineschmalz	26—32	37—38	26·0	35
Sesamöl	—	25—32	—	23·5
Sonnenblumenöl	—	23·0	—	17

Weitere Angaben über die Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fettsäuren s. Abschnitt XII.

Der Schmelzpunkt der Säuren aus Cottonöl liegt bemerkenswert hoch.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1894. 1154.

Die Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes der Fettsäuren hat jedoch wenig Wert für die Oelanalyse, da Dieterich nachgewiesen hat, dass damit selbst 25 Proc. fremder Zusätze meist nur mit geringer Sicherheit zu erkennen sind.

4. Optisches Verhalten.

a) Absorptionsspectren.

Das verschiedene Verhalten der Oele im Spectralapparate ist von Nickels, Mylius und zuletzt von Doumer und Thibaut und von Chautard¹⁾ zu ihrer Unterscheidung benützt worden. Die beobachteten Absorptionsspectren sind natürlich nur von der Natur der in den Oelen enthaltenen Farbstoffe abhängig, somit besitzt diese Methode keinen viel grösseren Grad von Zuverlässigkeit als die Farbenreactionen, welche beim Vermischen mit Säuren, Alkalien etc. eintreten.

Doumer²⁾ theilt die Oele nach ihren Spectren in vier Gruppen:

1. Oele, welche das Spectrum des Chlorophylls geben: Olivenöl, Hanföl, Nussöl.

2. Oele, die keinen Theil des Spectrums absorbiren: Ricinusöl, Mandelöl (aus süssen, sowie aus bitteren Mandeln).

3. Oele, die alle chemisch wirksamen Strahlen absorbiren. Roth, Orange, Gelb und die Hälfte des Grün bleiben unverändert, alles andere wird absorbirt: Rapsöl, Rübsenöl, Leinöl, Senföl.

4. Diese Classe scheint eine Modification der vorigen zu sein. Die Absorption tritt bandenweise im chemisch wirksamen Theil des Spectrums auf: Sesamöl, Erdnussöl, Mohnöl, Cottonöl.

Chautard unterscheidet zwei Classen von Oelen, active und inactive, je nachdem sie einen gewissen Theil des Spectrums absorbiren oder nicht.

b) Lichtbrechung.

Leone und Longi³⁾ haben zuerst Verfälschungen von Olivenöl mit Sesamöl und Baumwollsamensöl an dem geänderten Lichtbrechungsvermögen erkennen wollen. Strohmeyer⁴⁾ hat die Brechungsexponenten einer grösseren Anzahl von Oelen mit dem Apparat von Abbe bestimmt. Aus der von ihm entworfenen Tabelle ist ersichtlich, dass Olivenöl das kleinste, und die trocknenden Oele und Ricinusöl ein erheblich grösseres Brechungs-

¹⁾ Analyse des Beurres II. 48.

²⁾ Chemiker-Zeitung 9. 534.

³⁾ Gazz. chim. 16. 393.

⁴⁾ Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1889. 189.

vermögen haben als die nichttrocknenden. Das Brechungsvermögen ist abhängig vom Alter des Oeles und seiner Gewinnung.

Zur Erläuterung der Tabelle sei noch bemerkt, dass die Columne \bar{d} die Differenzen zwischen den Brechungsexponenten der Oele und des Wassers gibt, somit von kleinen Justirungsfehlern des Apparates unabhängig macht. Dagegen müssen die Ablesungen bei den Temperaturen vorgenommen werden, für welche die Tabelle entworfen ist, weil die Brechungsexponenten der Oele durch Temperaturschwankungen weit stärker beeinflusst werden als der des Wassers.

Tabelle der Brechungsexponenten der Oele.
Nach Strohmeyer.

Oel oder Fettsorte	Bemerkung	Brechungsexponent			Differenz zwischen den Brechungs- exponenten des Fettes bei 15° C. und des Wassers bei 15° C
		bei 16° C n _D 16° C.	bei 14° C n _D 14° C.	bei 15° C. Mittel aus a und b n _D 15° C.	
		a	b	c	d
Olivenöl	Jungfernöl aus Triest	1·4700	1·4696	1·4698	0·1368
Olivenöl	Dalmatiner Baumöl	1·4702	1·4704	1·4703	0·1373
Sesamöl	frisch	1·4748	1·4748	1·4748	0·1418
Sesamöl	französisches, 9 Jahre alt	1·4755	1·4768	1·4762	0·1432
Cottonöl	amerikanisches, beste Marke	1·4743	1·4761	1·4752	0·1422
Cottonöl	Marke Marginis	1·4729	1·4734	1·4732	0·1402
Cottonöl	Triestiner, 7 Jahre alt	1·4735	1·4751	1·4743	0·1413
Rüböl	3 Jahre alt	1·4733	1·4731	1·4732	0·1402
Rüböl	entsäuert	1·4718	1·4721	1·4720	0·1390
Repsöl	raffiniert, 7 Jahre alt	1·4727	1·4725	1·4726	0·1396
Rapsöl	aus Winterraps gepresst	1·4747	1·4767	1·4757	0·1427
Ricinusöl	kalt gepresst	1·4786	1·4803	1·4795	0·1465
Ricinusöl	warm gepresst	1·4809	1·4796	1·4803	0·1473
Leinol	kalt gepresst	1·4834	1·4836	1·4835	0·1505
Mohnöl	—	1·4779	1·4787	1·4783	0·1453
Leberthran	Möller's Original-Leberthran	1·4841	1·4862	1·4852	0·1522
Leberthran	blond	1·4791	1·4809	1·4800	0·1470
Dorschthran	—	1·4785	1·4792	1·4789	0·1459
Fischthran	—	—	1·4790	1·4790	0·1460
Wasser	—	1·3330	1·3330	1·3330	—
Petroleum	Kaiseröl, spec. G. 0·7897 bei 15°	—	—	1·4376	0·1046
Mineral- schmieröl	russisch, spec. G. 0·9058 bei 15°	—	—	1·4942	0·1612
Mineral- schmieröl	spec. Gew. 0·9066 bei 15°	—	—	1·4943	0·1613

Eine Reihe von Bestimmungen der Brechungsindices verschiedener Fette und deren Fettsäuren bei 60° C. von Thörner¹⁾ ist in der folgenden Tabelle gegeben:

Fett	Brechungsindex bei 60° C.	
	des Fettes	der Fettsäuren
Butter	1·445—1·448	1·437—1·439
Baumwollsamöl	1·457	1·446
Cacaoöl	1·4496	1·4420
Cocosöl	1·4410	1·4295
Erdnussöl	1·4545	1·4461
Hammeltalg	1·4501	1·4374
Leberthran	1·4621	1·4521
Leinöl	1·4660	1·4546
Mandelöl	1·4555	1·4461
Margarin	1·443—1·453	1·443—1·444
Mohnöl	1·4586	1·4506
Olivenöl	1·4548	1·4410
Palmöl	1·4510	1·4441
Palmkernöl	1·4431	1·4310
Ricinusöl	1·4646	1·4546
Rindertalg	1·4510	1·4375
Rüböl (roh)	1·4667	1·4491
Schweineschmalz	1·4539	1·4395
Sesamöl	1·4561	1·4461
Sonnenblumenöl	1·4611	1·4531

Nach Amagat und Jean²⁾ bietet das Brechungsvermögen einen vorzüglichen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Reinheit der Oele. 10 Olivenölproben gaben nur Abweichungen von 1 bis 2 Graden am Oleofractometer (s. S. 106).

Jean³⁾ gibt folgende Zahlen, wobei die Ablenkung nach rechts als positiv, die Ablenkung nach links als negativ verzeichnet ist:

Schaffpötenöl	0°	Cottonöl	+ 20°
Pferdefussöl	— 12°	Maisöl	+ 27°
Walratöl	— 12°	Mohnöl	+ 30°
Ochsenklauenöl	— 3°	Walfischthran	+ 30·5°
Olivenöl	+ 1·5° bis 2°	Hanföl	+ 33°
Mandelöl	+ 6°	Ricinusöl	+ 40°
Rüböl	+ 16·5° bis 17·5°	Leinöl	+ 53°
Sesamöl	+ 17°		

¹⁾ Chem.-Zeitg. 1894. 18. 1154.

²⁾ Compt. rend. 109. 616.

³⁾ Journ. Pharm. Chim. 20. 337.

Vor der Prüfung im Refractometer sind die Oele durch Schütteln mit Alkohol entsäuert worden.

Demnach geben die vegetabilischen Oele Ablenkungen nach rechts, die animalischen nach links.

Vegetabilischen Oelen zugesetztes Harzöl kann an der Verminderung der Ablenkung erkannt werden.

Lobry de Bruijn und van Leent¹⁾ erhalten bei verschiedenen Fetten Ablenkungen, welche mit den von Jean beobachteten mit Ausnahme des Sesamöles befriedigend übereinstimmen:

Leinöl	+ 49° bis 51°	statt + 53° bis 54°
Rapsöl	+ 15° " 16°	" + 17° " 18°
Olivenöl	+ 0° " 1·5°	" + 0° " 2°
Erdnussöl	+ 4°	" + 3·5°
Ricinussöl (Java)	+ 37°	" + 43° " 46°
" (aus der Apotheke)	+ 40°	" + 43·5°
Sesamol	+ 45°	" + 17° " 18°
Mandelöl	+ 7°	" + 6°

Beckurts und Seiler²⁾ haben eine Anzahl von Oelen mit Zeiss' Refractometer bei verschiedenen Temperaturen auf ihre Ablenkung geprüft und die folgenden Resultate erhalten.

Temperatur in ° C.	Olivenöl		Sesamöl		Baumwoll-samenöl		Erdnussöl		Mandelöl		Aprikosen-kernöl		Pfersich-kernöl		Sonnen-blumen-samenöl	
	Ablenkung	Differenz f. 1° Scalenthelle	Ablenkung	Differenz f. 1° Scalenthelle	Ablenkung	Differenz f. 1° Scalenthelle	Ablenkung	Differenz f. 1° Scalenthelle	Ablenkung	Differenz f. 1° Scalenthelle	Ablenkung	Differenz f. 1° Scalenthelle	Ablenkung	Differenz f. 1° Scalenthelle	Ablenkung	Differenz f. 1° Scalenthelle
30	59·0	—	65·6	—	65·0	—	63·3	—	62·2	—	62·6	—	63·1	—	69·5	—
29	59·6	0·6	66·3	0·7	65·5	0·5	63·9	0·6	62·7	0·5	63·2	0·4	63·7	0·6	70·0	0·5
28	60·2	0·6	67·0	0·7	66·1	0·6	64·5	0·6	63·2	0·5	63·8	0·6	64·3	0·6	70·5	0·5
27	60·8	0·6	67·7	0·7	66·6	0·5	65·2	0·7	63·8	0·6	64·4	0·6	64·9	0·6	71·1	0·6
26	61·4	0·6	68·3	0·7	67·2	0·6	65·9	0·7	64·3	0·5	65·0	0·6	65·5	0·6	71·6	0·5
25	62·0	0·6	69·0	0·7	67·8	0·6	66·5	0·6	64·8	0·5	65·6	0·6	66·1	0·6	72·2	0·6

Nach Mansfeld ergaben mit dem Zeiss'schen Refractometer die wichtigsten fetten Oele bei 25° C. folgende Refractometeranzeigen:

Olivenöl	62·0—62·8
Arachisöl	65·8—67·5
Sesamöl	67·0—68·2

¹⁾ Rev. internat. des fals. 1891. 4. 81; durch Chem.-Ztg. 1891. 15. Rep. 72.

²⁾ Arch. Pharm. 233. 423; nach Ztschr. f. ang. Ch. 1895. 612.

Rüböl	68·0
Cottonöl	67·6—69·4
Mohnöl	72—77.

Vergleicht man die Jodzahlen der fetten Oele mit ihrem refractometrischen Verhalten, so zeigt sich mit wenigen Ausnahmen insofern ein gewisser Paralellismus, als gewöhnlich Oelen mit höherer Jodzahl eine höhere Refraction zukommt.

	Refraction bei 25° C.	Jodzahl
Olivenöl	62·2	83
Sesamöl	69	106
Baumwollsamensöl	67·8	103
Erdnüssöl	66·5	101
Mandelöl	64·8	98
Aprikosenkernöl	65·6	100·1
Pfirsichkernöl	66·1	99·5
Mohnöl	72·0	133
Sonnenblumenöl	72·2	134

c) Wirkung auf polarisirtes Licht.

Bishop¹⁾ und Peter²⁾ prüfen flüssige Fette im Polarimeter von Laurent im 20 cm langen Rohre bei 13°—15° C. Trübe Oele werden vorher filtrirt, dunkle mit Thierkohle entfärbt. Bishop hat die folgenden Oele untersucht:

	Sacharimetergrade		Sacharimetergrade
Süssmandelöl	— 0·7°	Olivenöl	+ 0·6°
Erdnüssöl	— 0·4°	Sesamöl (kalt gepresst)	+ 3·1°
Rüböl, franz.	— 2·1°	„ (warm gepresst)	+ 7·2°
„ japan.	— 1·6°	„ 1878	+ 4·6°
Leinöl	— 0·3°	„ 1882	+ 3·9°
Nussöl	— 0·3°	„ 1882	+ 9·0°
Mohnöl	0·0°	„ indisches	+ 7·7°

Eine Ablenkung nach rechts rührt von Sesamöl oder Harzöl (vergl. S. 206) her. Man prüft mit Zucker auf Sesamöl, ist dieses abwesend, so ist Harzöl vorhanden.

Nach den Untersuchungen von Peter sind die meisten Pflanzenöle schwach linksdrehend, so namentlich Mandelöl, Rüböl, Hanföl, Leinöl und Mohnöl. Nussöl ist inactiv, Arachisöl meist linksdrehend, zuweilen schwach rechtsdrehend. Mehr als 100 Proben Olivenöl erwiesen sich als schwach rechtsdrehend, so dass Verfälschungen mit den genannten Oelen an dem veränderten Drehungsvermögen kenntlich sein sollen. Auffallend ist das hohe

¹⁾ Journ. Pharm. Chim. 16. 300.

²⁾ Chem.-Zeitung 1887. 267. Rep.

Drehungsvermögen von Crotonöl ($+43^{\circ}$ am Saccharimeter) und Ricinusöl ($+40.7^{\circ}$).

5. Andere physikalische Eigenschaften der Oele, welche zu ihrer Erkennung benützt werden.

Es sind noch einige, andere physikalische Methoden vorgeschlagen worden, um die flüssigen Fette auf ihre Abstammung oder Reinheit zu prüfen.

Tomlinson, sowie auch Hallwachs¹⁾ geben z. B. an, dass man für jedes Oel charakteristische, zum Theil mit irisirenden Rändern umgebene Figuren bekomme, wenn man davon einen Tropfen auf Wasser fallen lasse (Cohäsionsfiguren). Nach Girard hat dies Verfahren nur zur Entdeckung von Ricinusöl und Crotonöl einigen Wert, indem dieselben die Flüssigkeitsoberfläche stark irisirend machen.

Auf das verschiedene Leitungsvermögen für Elektrizität hat zuerst Rousseau, dann Palmieri ein Verfahren zur Unterscheidung des Olivenöles von allen anderen Oelen gegründet.

Crismer²⁾ hat ferner hervorgehoben, dass die Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur in Alkohol bei der Untersuchung der Oele von grossem Werte sei (s. auch S. 111). Eine Zusammenstellung der kritischen Lösungstemperaturen einer Reihe von Oelen gibt die folgende Tabelle:

Arachisöl. . .	123 ⁰ C.
Cottonöl . . .	115.5 ⁰ —116 ⁰ C.
Sesamöl . . .	120.0 ⁰ —121 ⁰ „
Olivenöl . . .	122.5 ⁰ —123 ⁰ „
Süssmandelöl	119.5 ⁰ —120 ⁰ „
Colzaöl roh .	135.5 ⁰ —136 ⁰ „
„ raff.	132.5 ⁰ „
Hanföl . . .	97 ⁰ „
Mohnöl . . .	113 ⁰ —113.2 ⁰ „
Nussöl . . .	100.5 ⁰ „
Ricinusöl . . .	0 ⁰ „

Zu diesen Bestimmungen wurde Alkohol vom specifischen Gewichte 0.8195 bei 15.5⁰ C. verwendet.

Die kritische Lösungstemperatur steigt nach Maßgabe der Verdünnung des Alkohols. Nach Crismer ist die kritische Lösungstemperatur von Mischungen von Oelen näherungsweise das

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 4. 252.

²⁾ Bull. assoc. 1895. 145.

arithmetische Mittel der kritischen Lösungstemperaturen der Componenten.

B. Die verschiedene Löslichkeit der Oele als Mittel zu ihrer Unterscheidung.

Die verschiedene Löslichkeit der Oele in Alkohol und in Eisessig kann in manchen Fällen zu ihrer Unterscheidung dienen.

Ricinus-, Crotonöl und Olivenkernöl sind die einzigen Oele, welche sich in kaltem Alkohol leicht lösen, alle übrigen sind darin nahezu unlöslich oder schwer löslich.

Oele, welche einen grösseren Gehalt an Glyceriden der niederen Fettsäuren enthalten, sind in Alkohol verhältnismässig leicht löslich (Cocosnussöl, Palmkernöl, Butterfett, Delphinthran), ebenso Oele, welche aus den Glyceriden der Linolsäure und Linolensäuren bestehen.

Nach Girard lösen sich z. B. in 1000 g absolutem Alkohol bei 15° C.:

Rapsöl . . .	15 g	Nussöl . . .	44 g
Colzaöl . . .	20 „	Buchenkernöl	44 „
Senföl . . .	27 „	Mohnöl . . .	47 „
Haselnussöl . .	33 „	Hanföl . . .	53 „
Olivenöl . . .	36 „	Cottonöl . .	64 „
Mandelöl . . .	39 „	Erdnussöl . .	66 „
Sesamöl . . .	41 „	Leinöl . . .	70 „
Aprikosenkernöl	43 „	Leindotteröl .	78 „

Ricinusöl ist unlöslich in Petroleum und Petroleumäther.

Valenta¹⁾ unterscheidet die Fette an ihrer verschiedenen Löslichkeit in Eisessig.

Wir führen an dieser Stelle auch das auf die festen Fette Bezügliche an.

Gleiche Volumina Oel und Eisessig von der Dichte 1.0562 werden in einem Proberöhrchen innig mit einander gemengt und, wenn keine Lösung eintritt, erwärmt. Hierbei lösen sich:

1. Vollkommen bei gewöhnlicher Temperatur (14°—20° C.): Olivenkernöl und Ricinusöl.

2. Vollkommen oder fast vollkommen bei Temperaturen von 23° C. bis zum Siedepunkte des Eisessigs: Palmöl, Lorbeeröl, Muscatbutter, Cocosnussöl, Palmkernöl, Illipeöl, Olivenöl, Cacaobutter, Sesamöl, Kürbiskernöl, Mandelöl, Cottonöl, Rüllöl, Arachisöl, Apri-

¹⁾ Dingler's Journal 252. 297.

kosenkernöl, Rindstalg, amerikanisches Knochenfett, Leberthran und Presstalg.

3. Unvollkommen bei der Siedetemperatur des Eisessigs: Rüböl, Rapsöl, Hederichöl (Cruciferenöle).

Behufs Unterscheidung der einzelnen Fette der zweiten Gruppe werden gleiche Volumina Fett und Eisessig in einem Proberöhrchen langsam unter Umschütteln bis zur völlig klaren Lösung erwärmt; dann bringt man ein Thermometer in die Flüssigkeit, lässt abkühlen und notirt den Punkt, bei welchem sich die Lösung zu trüben beginnt.

Dadurch kann man nach Valenta die Fette der zweiten Gruppe noch in zwei Untergruppen scheiden, deren eine Palmöl, Lorbeeröl, Muscatbutter, Cocosnussöl, Palmkernöl und Illipeöl umfasst, während die andere von den übrigen, angeführten Pflanzenölen, der Cacaobutter und den thierischen Fetten gebildet wird.

Die Temperaturen, bei welchen die Trübung der Eisessiglösung beginnt, sind beträchtlichen Schwankungen unterworfen, die hauptsächlich von dem verschiedenen Gehalt der Fette an freien Fettsäuren bedingt sind. Deshalb findet Hurst¹⁾ die Methode unzuverlässig. Die in der dritten Columne der folgenden Tabelle von Allen ermittelten Zahlen stimmen in der That mit denen Valenta's schlecht. Trotzdem wird die Methode in Verbindung mit anderen zur Erkennung einzelner Oele wertvolle Dienste leisten können.

Nach den Resultaten, welche Thomson und Ballantyne²⁾ mit Essigsäure von verschiedener Stärke bei einer Reihe von Oelen erhalten hat, übt der Gehalt an freien Fettsäuren insofern einen bedeutenden Einfluss auf die Löslichkeit des Fettes aus, als diese steigt, wenn der Fettsäuregehalt ein höherer ist, und umgekehrt. Dementsprechend tritt bei höherem Fettsäuregehalt bei niedrigerer Temperatur, und bei niedrigem Fettsäuregehalt bei höherer Temperatur Trübung ein.

Ein Olivenöl mit 23·88 Procent freien Fettsäuren (auf Oelsäure berechnet) zeigte bei Anwendung von Eisessig (1·0542) erst bei 42° C., und zwei andere mit 5·19 und 3·86 Procent freien Fettsäuren schon bei 78° C. resp. 85° C. das Eintreten einer Trübung.

Man vermeidet die genannte Fehlerquelle, wenn man nach Bach³⁾ nicht die Löslichkeit der Oele, sondern die ihrer Fettsäuren untersucht.

1) Journal chem. Ind. 1887. 22.

2) Journ. Soc. Chem. Ind.

3) Chemiker-Zeitung 7. 356.

Tabelle über die Löslichkeit der Fette in Eisessig.

Name des Fettes	Die Lösung in gleichen Theilen Eisessig (spec. Gew. = 1'0562) trübt sich bei:	
	Nach Valenta	Nach Allen
	Celsius-Graden	Celsius-Graden
Olivenöl, gelb	111	—
Olivenöl, grün, von der zweiten Pressung . .	85	—
Mandelöl, aus süßen Mandeln	110	—
Erdnussöl	112	87
Aprikosenkernöl	114	—
Sesamöl	167	87
Baumwollsamensöl	110	90
Nigeröl	—	49
Leinöl	—	57—74
Kürbiskernöl	108	—
Röllöl	110	—
Ochsenklauenöl	—	102
Leberthran	101	79
Menhadenthran	—	64
Haifischthran	—	105
Meerschweinethran	—	40
Walfischthran	—	38 und 86
Spermacetiöl	—	98—103
Robbenthran	—	72
Palmöl	23	83
Lorbeeröl	26—27	40
Muscatbutter	270	39
Cocosnussöl	40	7·5
Palmkernöl	48	32
Bassiafett (Illipeol)	64·5	—
Cacaobutter	105	Unlöslich
Rindstalg	95	—
Amerikan. Knochenfett	90—95	—
Presstalg (Schmelzpunkt 55·8°)	114	—
Schweinefett	—	96·5
Butterfett	—	61·5
Oleomargarin	—	96·5

Als Lösungsmittel wird die genau nach der Vorschrift von David (S. 173) bereitete Alkohol-Essigsäure benützt. Man versetzt dieselbe mit 1 bis 2 g Stearinsäure und verwendet die überstehende, klare Lösung. Man gibt zunächst 1 ccm Fettsäure in eine kleine, in $\frac{1}{10}$ ccm getheilte Röhre, fügt 15 ccm Alkohol-Essigsäure hinzu, schüttelt tüchtig um und lässt bei 15° C. ruhig stehen.

Die Säuren aus reinem Olivenöl lösen sich klar auf, die aus Cottonöl bleiben ungelöst, die durch gelindes Erwärmen erhaltene Lösung erstarrt bei 15° C. zu einer weissen Gallerte. Aehnlich verhalten sich Sesamöl und Arachisöl. Die Fettsäuren aus Sonnenblumenöl lösen sich, scheiden aber beim Stehen bei 15° C. einen körnigen Niederschlag aus, bei Rüböl findet gar keine Lösung statt, die ganze Oelschicht schwimmt auf der Oberfläche. Ricinusölfettsäuren verhalten sich wie die Olivenölfettsäuren.

Jean¹⁾ hat die Valenta'sche Prüfung der Oele auf ihre Löslichkeit in Eisessig folgendermassen abgeändert.

3 cem des Oeles werden in ein graduirtes Röhrchen von 1 cm Durchmesser gebracht, im Wasserbade auf 50° C. erwärmt, und ein etwaiger Ueberschuss des Oeles entfernt. Hierauf werden 3 cem Eisessig ($d = 1.0565$ bei 15° C.) bei 22° C. abgemessen, zugefügt, einige Minuten im Wasserbade weiter erwärmt, bis der Inhalt des Röhrchens die Temperatur von 50° C. angenommen hat und dann tüchtig durchgeschüttelt. Man lässt bei 50° C. die beiden Schichten absetzen und liest das Volumen des nicht von dem Oele aufgelösten Eisessigs ab.

Die von verschiedenen Fetten aufgenommenen Eisessigmengen in Volumsprocenten sind für

Arachisöl	41.65—43.66	Procent
Colzaöl	30.00	„
Mandelöl	33.00	„
Olivenöl	35.00	„
Nussöl	36.60	„
Leindotteröl	36.60	„
Ricinusöl	100.00	„
Maisöl	100.00	„
Buchenkernöl	53.30	„
Mohnöl	63.30, 43.30	„
Rinderklauenöl	43.30	„
Pferdefett	30.00	„
Schweineschmalz	26.66	„
Butterfett	63.33	„
Baumwollsamens-tearin	40.00	„
Margarin	26.66	„
Palmöl	100.00	„
Cocosnussöl	100.00	„

1) Corps gras industriels 1892. 19. 4.

Salzer¹⁾ hat die Löslichkeit verschiedener Fette in Carbonsäure ermittelt.

C. Anwendung chemischer Methoden zur Prüfung der Oele.

Die flüssigen Fette können ihrem chemischen Verhalten nach in vier, grosse Gruppen eingetheilt werden:

1. Flüssige Wachse. Aus Seethieren stammende Oele, welche nur geringe Mengen von Glyceriden enthalten und der Hauptmasse nach aus Aethern der einatomigen Fettalkohole bestehen. Sie sind wie alle Wachse nur zum Theile verseifbar, nehmen wenig Sauerstoff aus der Luft auf, trocknen nicht ein und geben kein Elaïdin.

2. Thrane. Flüssige, aus Seethieren stammende Fette, deren Säuren noch wenig gekannt sind. Sie absorbiren viel Sauerstoff, trocknen jedoch nicht zu firnissartigen Massen ein und geben kein oder wenig Elaïdin.

3. Trocknende Oele. Sie bestehen ihrer Hauptmasse nach aus Glyceriden der Leinölsäure oder ähnlicher Säuren. Sie absorbiren viel Sauerstoff, trocknen in dünnen Schichten an der Luft leicht zu firnissartigen Massen ein und geben kein Elaïdin.

4. Nicht trocknende Oele. Sie enthalten viel Oleïn, trocknen an der Luft uur äusserst schwierig oder gar nicht ein, absorbiren nur wenig Sauerstoff und geben Elaïdin.

1. Flüssige Wachse.

Die flüssigen Wachse werden von allen anderen Oelen leicht dadurch unterschieden, dass sie nicht vollständig verseifbar sind. Sie liefern nur ca. 60 bis 65 Procent Fettsäuren, während die anderen Oele 95 Procent geben. Ihre Verseifungszahlen sind in Folge dessen sehr niedrig. Der unverseifbare Theil ist fest und besteht aus einatomigen Fettalkoholen. Ihr, nach S. 182 zu ermittelnder Glyceringehalt ist sehr gering. Das specifische Gewicht ist auffallend niedrig (vgl. z. B. Spermacetiöl).

2. Thrane.

Die Thrane können oft an den intensiven Färbungen, welche sie mit Natronlauge, Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure geben, von den Oelen unterschieden werden.

¹⁾ Arch. d. Pharm. 227. 433.

Am charakteristischsten ist die Reaction mit Phosphorsäure, welche in der Weise ausgeführt wird, dass man 5 Volumen Oel mit 1 Volumen syrupöser Phosphorsäure erwärmt. Dabei geben sämtliche Thrane, ob sie nun rein oder mit anderen Oelen vermischt sind, intensiv rothe, braunrothe oder braunschwarze Färbungen.

Nach Holde geben jedoch Harzöle ähnliche Färbungen, und Lewkowitsch¹⁾ erhielt desgleichen eine solche bei einem Pferdefussöl und bei alten Proben von Leinöl und Cottonöl. Nach Ulzer zeigen ähnliche Reactionen meist noch mehr wie alte Leinöle, Leinölfirnisse, welche schon zum Theile verharzt sind.

Die meisten Thrane werden durch einen Chlorstrom geschwärzt, doch geben nicht alle Thrane diese Reaction (z. B. Robenthran). Die meisten Pflanzenöle werden durch Chlor leicht entfärbt (Fauré).

Die eigentlichen Thrane, mit Ausschluss der flüssigen Wachse, haben durchwegs Jodzahlen über 120, welche durch die Gegenwart von grossen Mengen ungesättigter Fettsäuren erklärt werden. Fahrion²⁾ will im Sardinethran die Gegenwart von Jecorinsäure ($C_{18}H_{30}O_2$) und Asellinsäure ($C_{17}H_{32}O_2$) nachgewiesen haben.

Der hohe Gehalt der Thrane an ungesättigten Fettsäuren gibt sich auch durch die Proben von Livache (S. 387), Wiederhold (S. 389) und Maumené (S. 389) zu erkennen.

Vermuthlich wird die Prüfung nach Hazura (S. 126) Aufschluss über die Natur der in ihnen enthaltenen, bisher noch nicht bekannten, flüssigen, ungesättigten Fettsäuren liefern.

Manche Thrane besitzen ferner noch einen verhältnismässig hohen Gehalt an flüchtigen Fettsäuren, und die meisten enthalten auch nicht unbedeutende Mengen an Oxyfettsäuren.

3. Trocknende und nicht trocknende Oele.

Die Unterscheidung der trocknenden und nichttrocknenden Oele kann nicht leicht in der Weise vorgenommen werden, dass man die Oele in dünnen Schichten ausbreitet und ihr Verhalten beobachtet, da die vollständige Trocknung erst nach einigen Monaten erfolgt. Casselmann hat zwar diese Zeit dadurch abgekürzt, dass er 3—4 g der Oele während der Versuchsdauer täglich durch drei Stunden auf 150° C. erhitzte und dabei ge-

¹⁾ Benedikt und Lewkowitsch, Chem. Analysis of oils, fats and waxes. 224.

²⁾ Chem.-Ztg. 1893. XVII. 521.

funden, dass Leinöl nach 36 bis 48 Stunden, Mohnöl nach 4 bis 5 Tagen, Hanföl nach etwas längerer Zeit eintrocknet, während Sonnenblumenöl erst nach drei Monaten eine gallertig, klebrige Masse gibt, doch erhält man auch auf diese Weise keine so verlässlichen Resultate, wie bei Befolgung einer der unten beschriebenen Methoden.

Es sei noch bemerkt, dass die Grenze zwischen den trocknenden und nichttrocknenden Oelen keine scharfe ist, und dass die „schwach trocknenden“ Oele einen Uebergang von den einen zu den andern bilden.

Nach Livache¹⁾ werden auch die sogenannten nicht trocknenden Oele trocknend, wenn man entweder längere Zeit an der Luft oder mit Bleioxyd erhitzt, oder wenn man sie bei einer Temperatur von 120⁰—160⁰ C. der Luft aussetzt.

a) Elaïdinprobe.

Das flüssige Oleïn verwandelt sich bei Gegenwart von salpetriger Säure in festes Elaïdin, während die Glyceride der Leinölsäure etc. flüssig bleiben. Die trocknenden Oele bleiben somit mehr oder weniger flüssig, die nicht trocknenden liefern harte Massen.

Es sind seit Poutet, welcher diese Probe zuerst und zwar zur Prüfung des Olivenöles anwandte, wobei er die salpetrige Säure aus Quecksilber und Salpetersäure bereitete, zahlreiche Vorschriften zur Ausführung der Elaïdinreaction gegeben worden, von welchen hier einige angeführt sein sollen.

Das jetzt noch sehr allgemein geübte Poutet'sche Verfahren ist das folgende:

10 g Oel, 5 g Salpetersäure von 40⁰ bis 42⁰ Bé und 1 g Quecksilber werden in ein Reagenrohr gebracht, und das Quecksilber durch 3 Minuten andauerndes, starkes Schütteln gelöst, dann wird stehen gelassen und nach 20 Minuten wieder eine Minute lang geschüttelt. Von diesem Zeitpunkte an zeigen die Oele nach den im Pariser städtischen Laboratorium ausgeführten Versuchen folgendes Verhalten:

Olivenöl	war nach 1 Stunde	—	Minuten fest.
Erdnussöl	„ „ 1 „	20	„ „
Sesamöl	„ „ 3 Stunden	5	„ „
Colzaöl	„ „ 3 „	5	„ „
Saponificat-Oleïn	war nach 3 Stunden		teigig.

¹⁾ Compt. rend. 120. 842—845.

Hammelfussöl war nach 2 Stunden fest.

Leinöl bildete einen rothen, teigigen Schaum.

Leberthran wurde teigig, roth und schäumend.

Walfischthran ebenso.

Hanföl blieb unverändert.

Wellemann¹⁾ hat gefunden, dass die Elaïdinreaction von der Temperatur stark abhängig ist. Das Verhalten eines Arachisöles und eines Olivenöles bei der vergleichend ausgeführten Elaïdinprobe bei zwei verschiedenen Temperaturen war das folgende:

Arachisöl	benöthigte bei 14 ⁰ C.	13 Min.	Zeit b. z. Erstarren
„	„ „ 18 ⁰ —19 ⁰ C.	152	„ „ „ „ „
Olivenöl	„ „ 14 ⁰ C.	15	„ „ „ „ „
„	„ „ 18 ⁰ —19 ⁰ C.	67	„ „ „ „ „

Nach Archbutt soll die Temperatur während der Ausführung der Elaïdinprobe nicht tiefer wie 25⁰ C. sein und während des ganzen Versuches constant erhalten werden.

Statt des Quecksilbers kann auch Kupfer verwendet werden. 10 ccm Oel werden z. B. mit 10 ccm 25 procentiger Salpetersäure und 1 g Kupferdraht in ein Reagensrohr gebracht, welches in einem Becherglas mit kaltem Wasser gekühlt wird, und stehen gelassen.

Andere leiten in die auf einer geringen Menge Wasser schwimmende Oelprobe die rothen Dämpfe, welche sich bei der Behandlung von Eisen mit Salpetersäure entwickeln.

Donath schüttelt in einer Eprouvette 1 Theil gewöhnliche, concentrirte Schwefelsäure und 3 bis 5 Theile des Oeles, setzt eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Kali tropfenweise unter weiterem Schütteln hinzu und stellt die Probe, um Erwärmung zu verhindern, in kaltes Wasser ein.

Archbutt verwendete versuchsweise statt der salpetrigen Säure eine durch Einleiten von schwefliger Säure in abgekühlte Salpetersäure von 1.420 erhaltene Flüssigkeit, mit welcher auch Rüböl und Baumwollensamenöl feste Massen liefern, welche roth sind. Das Elaïdin aus Olivenöl ist in diesem Falle schön grün.

Lidoff²⁾ versetzt die Lösung oder Emulsion des zu prüfenden Oeles in Eisessig nach und nach mit Natriumnitritpulver.

Die Veränderung, welche mit den Oelen bei Ausführung der Elaïdinprobe vor sich geht, zeigt der Vergleich eines Ricinusöles und der Elaïdinprobe desselben nach Lidoff:

¹⁾ Landw. Vers. 38. 447.

²⁾ Chem.-Ztg. 1893. XVII. Rep. 7

	Ricinusöl	Ricinusöl nach der Behandlung mit salpetriger Säure
Spec. Gewicht . . .	0·965 bei 16° C.	0·995 bei 18° C.
Verseifungszahl . .	181	242
Hegner'sche Zahl . .	95·1	86·2
Jodzahl	84	30·1
Stickstoff (Procente)	—	1·65
Erstarrungspunkt . .	3° C.	25° C.

Ulzer und Defris haben bei Elaïdinproben von Olivenöl, Arachisöl, Baumwollsamensöl und Ricinusöl übereinstimmend mit Lidoff erhöhte Verseifungszahlen und erniedrigte Jodzahlen constatirt. Die Säurezahlen wurden durch den Elaïdinprocess kaum alterirt, und der Stickstoffgehalt betrug bei einer Elaïdinprobe von Olivenöl 0·63 Proc. und bei einer solchen von Ricinusöl 0·62 Proc.

Nach der Behandlung mit salpetriger Säure zeigen die Fettsäuren ferner auffallende Neigung zum Krystallisiren.

Olivenöl, Erdnussöl und Schmalzöl geben die härtesten Elaïdine. Zur Schätzung der verschiedenen Festigkeit der Elaïdinmassen hat Legler einen Apparat construiert (s. S. 70).

Bei Prüfungen von Oelen auf ihre Reinheit ist es zweckmässig, die Elaïdinprobe immer parallel mit einer garantirt reinen Probe des betreffenden Oeles unter genau den gleichen Versuchsbedingungen auszuführen.

b) Verhalten gegen Chlorschwefel.

Nach E. Bruce Warren sollen trocknende Oele mit Chlorschwefel in Schwefelkohlenstoff unlösliche Massen geben, während nicht trocknende löslich bleiben.

T. T. P. Bruce Warren¹⁾ führt diese Probe in folgender Weise aus und bestimmt damit den Gehalt von Oelgemischen an trocknenden Oelen:

Als Reagens wird mit dem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff verdünnter Chlorschwefel benützt.

Der Chlorschwefel wird durch Destillation des käuflichen, gelben Chlorschwefels bereitet, wobei der über 137° C. siedende Antheil benützt wird. Die niedriger siedenden Antheile, ebenso wie dunkler, käuflicher Chlorschwefel werden erst einige Zeit in mässiger Wärme mit überschüssigem Schwefel digerirt und dann destillirt. Die Flaschen, in welchen man den Chlorschwefel aufbewahrt, werden mit in Paraffin getränkten Korkstopfen ver-

¹⁾ Chem. News 1888. 57. 113.

schlossen. Zum Gebrauch mischt man gleiche Volumen Chlorschwefel und Schwefelkohlenstoff und hebt das nöthige Volumen mit einer genauen Pipette heraus.

5 g des Oeles werden in einem aussen und innen glasirten, unbedeckten Porzellantiegel von 120 ccm Inhalt mit 2 ccm Schwefelkohlenstoff und 2 ccm der Chlorschwefellösung gemischt, auf ein heisses Wasserbad gestellt und bis zum Beginn der Reaction durchgerührt. Wenn die Mischung fest geworden ist, trocknet man im Trockenkasten bis zur Gewichtsconstanz. Die Masse muss mit dem Glasstab zertheilt werden, um eingeschlossenes Dämpfen das Entweichen zu ermöglichen.

Man beobachte die Farbe und Consistenz der Mischung vor und nach dem Trocknen.

Die getrocknete Probe wird möglichst fein zertheilt und in einem Filterrohr mit Schwefelkohlenstoff gewaschen. Das Filtrat wird in einem tarirten Kolben aufgefangen, der Schwefelkohlenstoff abdestillirt, der Rückstand bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und gewogen. Die Menge des unlöslichen Antheils wird aus der Gewichts-differenz gefunden.

Warren fand z. B., dass 5 g Mohnöl 6.46 g festes, unlösliches und 1.96 g flüssiges, 5 g Leinöl 6.36 g festes und 0.78 g flüssiges Product liefern.

Nachdem Henriques¹⁾ den Beweis erbracht hatte, dass die Aufnahmefähigkeit der trocknenden und nicht trocknenden Oele für Chlorschwefel in keinem Verhältnis zum Gehalte der Oele an ungesättigten Fettsäuren steht, und dass im Gegensatze zu Bruce Warren nicht allein trocknende, sondern auch nicht trocknende Oele mit Chlorschwefel unlösliche Massen geben (siehe Faktis), sei erwähnt, dass nach Lewkowitsch, übereinstimmend mit den Erfahrungen des Verfassers, die Einwirkung von Chlorschwefel auf fette Oele insofern nicht so erfolgt wie auf freie, ungesättigte Fettsäuren, als oft im ersteren Falle diese Einwirkung zur Bildung fester Producte führt, während im letzteren äusserst dickflüssige, zähe Massen erhalten werden. — So erhielt Ulzer beispielsweise durch Einwirkung von einem Gewichtstheile Chlorschwefel auf zwei Gewichtstheile reiner Oelsäure in Benzollösung, welche Einwirkung, ebenso wie diejenige auf die fetten Oele, unter ziemlich bedeutender Erwärmung vor sich geht, nach dem Abdestilliren des Benzols ein dickes, braunes, zähflüssiges Oel, welches erst bei sehr langem Stehen nur äusserst spärlich Krystalle abschied. Aehnlich verhielt sich auch die Elaïdinsäure. Die Jodzahl der

¹⁾ Chem.-Ztg. 1893. 636.

Producte der Einwirkung von Chlorschwefel auf fette Oele ist nach Henriques bedeutend herabgedrückt, und die Reactionsproducte sind, wie dies erst von Ulzer und Horn¹⁾ gezeigt wurde, völlig verseifbar mit alkoholischer Kalilauge und als wirkliche Glyceride aufzufassen. Sie enthalten näherungsweise gleichviel Schwefel und Chlor, und nach dem Verseifen und Abscheiden der Fettsäuren mit einer verdünnten Säure findet sich die Hauptmasse des Schwefels noch in den ein dickes, braunes Oel darstellenden Fettsäuren, während das Chlor in Form von Chlorwasserstoff abgespalten wurde, und in der sauren, wässrigen Lösung nachgewiesen werden kann.

Nach Henriques geben

	noch kein festes Reactionsproduct mit	ein festes Product mit
100 Th. Leinöl	25 Th. Chlorschwefel	30 Th. Chlorschwefel
„ „ Mohnöl	30 „ „	35 „ „
„ „ Rübol	20 „ „	25 „ „
„ „ Baumwollsamönl	40 „ „	45 „ „
„ „ Olivenöl	20 „ „	25 „ „
„ „ Ricinusöl	18 „ „	20 „ „

Die festen Producte der Einwirkung von Chlorschwefel auf fette Oele sind in Schwefelkohlenstoff nur sehr wenig löslich.

Ueber die Art der Anlagerung des Chlorschwefels siehe Capitel „Faktis“.

c) Aufnahmevermögen für Sauerstoff.

Je stärker trocknend ein Oel ist, desto rascher nimmt es Sauerstoff aus der Luft auf, desto grösser ist die Gewichtszunahme nach einer bestimmten Zeit. Dieser Process gestaltet sich mitunter, wenn das betreffende Oel in fasrigen, porösen Stoffen fein vertheilt ist, so energisch, dass er zur Selbstentzündung führt. Nach Kiessling²⁾ ist diese Selbsterwärmung beispielsweise bei Rübol und Cottonöl verhältnismässig gering, bei Leinöl stärker und bei gekochtem Leinöl sehr bedeutend. Namentlich directes Sonnenlicht begünstigt die Sauerstoffaufnahme bedeutend und steigert demgemäss die Erwärmung. Eine Sauerstoffaufnahme findet jedoch auch im Dunklen statt.

Die von Kissling bestimmten Gewichtszunahmen mehrerer Oele, in der Weise ermittelt, dass 10 g des Oeles auf eine Fläche von 35 qcm ausgebreitet und durch 10 Tage hindurch bei gewöhnlicher Temperatur der atmosphärischen Luft ausgesetzt wurden, sind die folgenden:

¹⁾ Ulzer u. Horn, Mitth. d. k. k. Techn. Gew.-Mus. 1890.

²⁾ Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 44.

	Gewichtszunahme von 100 Theilen nach 10 Tagen	
Olivenöl	0·0	g
Rüböl (roh)	0·05	„
Rüböl (gereinigt)	0·0	„
Cottonöl	0·545	„
Leinöl	1·130	„
Leinöl, gekocht	3·400	„

Der Process der Sauerstoffaufnahme wird sehr beschleunigt, wenn man die Oele bei einer Temperatur von 120⁰—160⁰ C. an der Luft oxydiren lässt. Unter diesen Umständen trocknen selbst Olivenöl und Rüböl zu einer dem Linoxyn ähnlichen Masse ein.¹⁾

Die Sauerstoffaufnahme geht ferner sehr rasch vor sich, wenn man die Oele nach Livache²⁾ mit feinvertheiltem Blei mischt. Während Leinöl für sich allein erst nach Monaten das Maximum seiner Gewichtsvermehrung erreicht, tritt dasselbe nach Zusatz von Blei schon nach einigen Tagen ein.

Livache gibt folgende Vorschrift zur Ausführung seines Verfahrens:

Man fällt ein Bleisalz mit Zink, wäscht den Niederschlag rasch mit Wasser, Alkohol und zuletzt mit Aether aus und trocknet ihn im Vacuum.

Von dem so dargestellten Bleipulver breitet man etwa 1 g auf einem grösseren Uhrglase aus, wägt und lässt nun höchstens 0·6 bis 0·7 g Oel aus einer Pipette so auftropfen, dass jeder Tropfen für sich steht, und ein Zwischenraum mit den andern bleibt. Man lässt bei mittlerer Temperatur in einem sehr hellen Raume stehen. Die Gewichtszunahme beginnt bei den trocknenden Oelen meist nach 18 Stunden und ist spätestens in 3 Tagen beendet, bei nicht trocknenden Oelen beginnt sie meist erst nach 4 bis 5 Tagen.

In ähnlicher Weise verhalten sich die freien Fettsäuren. Ihre Gewichtszunahme ist nahezu proportional der Gewichtszunahme der Oele, aus welchen sie abgeschieden sind. Nur das Cottonöl macht eine sehr bemerkenswerte Ausnahme.

Zur Beurtheilung der Trockenfähigkeit eines Oeles ist abgesehen von der Gewichtszunahme auch die zur Oxydation nothwendige Zeit wichtig.

¹⁾ Livache, Compt. rend. 1895. 120. 842.

²⁾ Moniteur Scient. 13. 263. 299 und 1885. 1185.

Name des Oeles	Gewichtszunahme		
	des Oeles nach		der Fettsäuren nach
	2 Tagen	7 Tagen	8 Tagen
Leinöl	14·3 ⁰ / ₁₀	—	11 ⁰ / ₁₀
Nussöl	7·9 "	—	6 "
Mohnöl	6·8 "	—	3·7 ⁰ / ₁₀
Cottonöl	5·9 "	—	0·8 "
Bucheckernöl	4·3 "	—	2·6 "
Colzaöl	0·0 "	2·9 ⁰ / ₁₀	2·6 "
Sesamöl	0·0 "	2·4 "	2·0 "
Arachisöl	0·0 "	1·8 "	1·3 "
Rüböl	0·0 "	2·9 "	0·9 "
Olivenöl	0·0 "	1·7 "	0·7 "

Zwei zu vergleichende Oele gaben z. B.:

	Oel No. I.	Oel No. II.
Blei	3·246 g	3·154 g
Oel	1·012 "	0·653 "
Gewichtszunahme nach 1 Tag .	14·4 ⁰ / ₁₀	2·45 ⁰ / ₁₀
" " 3 Tagen .	15·7 "	12·0 "
" " 6 " .	unverändert	15·9 "
" " 9 " .	"	unverändert

Folglich trocknet No. I weit besser. Die Endabsorption zeigt, dass beide Proben aus Leinöl bestehen.

Eine genaue Uebereinstimmung zwischen den Sauerstoff- und Jodmengen, welche die trocknenden Oele aufzunehmen vermögen, besteht nicht, indem dann für je 1 Atom Sauerstoff 2 Atome Jod absorbirt werden müssten, was nicht der Fall ist. Doch lässt sich ein gewisser Zusammenhang leicht erkennen, wenn man die von Hübl ermittelten Jodzahlen in der angedeuteten

Weise auf Sauerstoff umrechnet, also mit $\frac{16}{254} = 0·063$ multiplicirt.

Name des Oeles	Sauerstoffaufnahme direct bestimmt	Sauerstoff aus der Jod- zahl berechnet
Leinöl	14·3 ⁰ / ₁₀	11·0 ⁰ / ₁₀
Nussöl	7·9 "	9·0 "
Mohnöl	6·8 "	8·6 "
Cottonöl	5·9 "	6·7 "

Nach v. Hübl erhält man mit den Jodzahlen besser stimmende Resultate, wenn man an Stelle des Bleis Kupferpulver verwendet.

Jean¹⁾ hat nach der Methode von Livache einige Thrane verglichen. Nach dreitägigem Stehen in trockener Luft (unter einer Glasglocke neben Schwefelsäure) betragen die Gewichtszunahmen für

Walfischthran	8·266	Proc.
Japanischen Thran	8·194	„
Leberthran	6·383	„
Menhadenthran	5·454	„
Spermacetiöl	1·629	„

Fox²⁾ hat diese Probe in der Weise modificirt, dass er circa 1 g Oel in einem verschlossenen Glasrohr mit 0·5 g präcipitirtem Blei auf 220° F. (104·4° C.) erhitzt und die Menge des absorbirten Sauerstoffs in geeigneter Weise misst. Dabei wurden für je 1 g der Oele folgende Resultate gefunden:

Baltisches Leinöl	191	ccm Sauerstoff,
Andere Leinöle	126—186	„ „
Cottonöl	24·6	„ „
Rüböl	20·0	„ „
Olivenöl	8·2—8·7	„ „

O. Bach hat dieses Verfahren in modificirter Form zur Prüfung von Schmierölen verwendet.

E. Wiederhold³⁾ hat zur Ermittlung der Sauerstoffaufnahmefähigkeit von verschiedenen Oelen ein „Absorptiometer“ construirt.

Dasselbe besteht aus einer Glaskugel von 7 cm Durchmesser, welche in eine U-förmig gebogene Barometerröhre ausgeht, deren zweites Ende mit einer trichterförmigen Erweiterung zum Eingiessen von Quecksilber versehen ist. Das in die Kugel auslaufende Ende der Röhre besitzt eine Länge von 39 cm, das andere eine solche von 17 cm. Die Röhre ist der ganzen Länge nach in Centimeter getheilt.

Die Glaskugel ist mit einem eingeriebenen Glasstöpsel verschliessbar, der aufgesetzt wird, nachdem das zu untersuchende Oel in entsprechender Weise eingebracht ist. Der luftdichte Verschluss wird dadurch hergestellt, dass über den Glasstöpsel eine Gummidichtung in Form eines Saughütchens gezogen wird, welches mit einer alkoholischen Schellacklösung bestrichen wird.

¹⁾ Monit. Scient. 15. 891.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 23. 434.

³⁾ Organ f. den Oel- und Fetthandel, 17. Juni 1896.

Zur Bestimmung der Sauerstoffaufnahmefähigkeit eines Oeles verfährt man wie folgt:

Man wägt von dem Oele ca. 1 g in einer Glasschale von etwa 10 cm Durchmesser ab, bringt 1 g mit Benzol entfetteter Baumwolle hinzu und arbeitet das Ganze mit einem Glasstäbchen innig durcheinander. Die mit dem Oel getränkte Baumwolle wird mit Hilfe einer Pincette in die Glaskugel gebracht und in derselben möglichst ausgebreitet, der Glasstöpsel eingesetzt und mit der Gummikappe überzogen. Die Glasschale wird mit dem Reste des Oeles zurückgewogen.

Nun wird Quecksilber bis zu einer bestimmten Marke eingefüllt, und der Stand desselben, die Zeit des Beginnes des Versuches, die Temperatur und der Barometerstand notirt.

Nach Beendigung des Versuches wird abermals die Zeit, der Quecksilberstand, die Temperatur und der Barometerstand fixirt, und das absorbirte Sauerstoffvolumen auf 0° C. und 760 mm Barometerstand reducirt.

Der Apparat wird von Max Stuhl in Berlin angefertigt.

van Kerkhoff¹⁾ hat das verschiedene Sauerstoffabsorptionsvermögen der Oele, allerdings in ganz anderer Weise, schon lange vor Livache zur Prüfung des Rüböles verwendet. Er liess das Oel zu einer bestimmten Menge Chamäleonlösung bis zur Entfärbung aus einer Bürette zufließen und fand dabei, dass dieselbe Menge Chamäleon (15 ccm) folgende Volumina der Oele in $\frac{1}{100}$ Cubikcentimetern zu ihrer Entfärbung verbrauchte: Colzaöl und Rüböl 321, Leindotteröl 101, Leinöl 100.

d) Jodzahl und Maumené's Probe.

Den nicht trocknenden Oelen kommen, wie die Tabelle auf S. 398 zeigt, niedrigere Jodzahlen als den trocknenden Oelen zu. Der Grund hierfür ist, dass die Glyceride der Linolensäuren 18 Atome Jod, der Linolsäure und ihrer Homologen 12 Atome, die Glyceride von Säuren der Oelsäurereihe jedoch nur 6 Atome aufzunehmen vermögen. Die Jodzahl bildet somit ein sehr bequem zu ermittelndes und sicheres Merkmal zur Unterscheidung der trocknenden und nicht trocknenden Oele, vorausgesetzt, dass die Abwesenheit der Thrane durch eine Vorprüfung erwiesen ist, da diese eine hohe Jodzahl geben und doch keine trocknenden Eigenschaften besitzen.

Auch durch den Grad der Temperaturerhöhung beim Ver-

¹⁾ Chateau, Fette.

mischen mit Schwefelsäure nach Maumené unterscheiden sich die trocknenden von den nicht trocknenden Oelen (vergl. S. 403).

4. Thier- und Pflanzenöle.

Zur Entscheidung der Frage, ob einem Oel oder Fett animalischen Ursprunges vegetabilische Fette zugemischt sind, hat man bisher folgende Anhaltspunkte:

Die vegetabilischen Oele, mit Ausnahme des Olivenöls, enthalten beträchtliche Mengen Phytosterin. Von animalischen Fetten enthält nur Butterfett Phytosterin.

Die vegetabilischen, flüssigen und die bisher untersuchten, festen Fette enthalten Linolsäure, die animalischen, mit Ausnahme der Thrane, neben festen Fettsäuren nur Oelsäure.

Man kann demnach Pflanzenöle in Thierölen in folgender Weise nachweisen:

1. Nach Salkowski:¹⁾ 10 g der Probe werden mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Lösung auf 600—700 ccm verdünnt und mit 500 ccm Aether ausgeschüttelt. Nach einigem Stehen, eventuell nach Zusatz von etwas Alkohol, wird der Aetherauszug filtrirt und bis auf einen kleinen Rest abdestillirt. Da derselbe noch unverseiftes Fett enthalten kann, verseift man nochmals mit alkoholischer Lauge, schüttelt mit wenig Aether aus, wäscht die Aetherschicht mit Wasser und verdunstet sie in einer tiefen Glasschale. Der Rückstand wird in derselben Glasschale, welche man mit einem Uhrglas bedeckt, in heissem Alkohol gelöst, auf 1 bis 2 ccm verdunstet und erkalten gelassen. Bei Gegenwart von Phytosterin oder Cholesterin scheiden sich Krystallnadeln aus. Die Krystallmasse wird auf eine poröse Thonplatte ausgebreitet, und ihr Schmelzpunkt bestimmt.

Bestand die Mischung aus Fetten von Landthieren und Pflanzenölen,²⁾ so erhält man nahezu reines, bei 132°—134° C. schmelzendes Phytosterin. Aus reinem Thran erhält man bei 146° C. schmelzendes Cholesterin, bei mit Pflanzenöl verfälschtem ein bei 139°—140° C. schmelzende Gemenge, welche noch mikroskopisch und mit der Schwefelsäureprobe weiter untersucht werden können (vergl. S. 39).

2. Nach Muter und de Koningh:³⁾ Falls ein Oelgemisch keine Thrane enthält, was durch die Farbenreactionen leicht con-

¹⁾ Zeitschrift für analyt. Chem. 26. 565.

²⁾ Man verwendet in diesem Fall meist 50 g der Fettmischung zum Anstellen der Reaction.

³⁾ Anal. 1889. 61.

statirt werden kann, gibt die Jodzahl allein bei flüssigen Fetten häufig schon Aufschluss darüber, ob ein animalisches Fett mit Pflanzenfett vermischt ist, da kein animalisches Fett eine über 80 liegende Jodzahl hat. Liegt dagegen die Jodzahl unter dieser Grenze, so bestimmt man nach einer der S. 167 ff. beschriebenen Methoden die Jodzahl des flüssigen Antheiles der Fettsäuren. Dieselbe wird gewöhnlich bei reinen Thierfetten nicht höher als bei 96, bei Pflanzenölen stets weit höher gefunden werden (vergl. Schweinefett, Nachweis von Cottonöl).

Wallenstein und Fink¹⁾ fanden für amerikanische Schweinefette, deren Jodzahl der flüssigen Fettsäuren abnorm hoch ist, 103—105.

3. Nach Benedikt und Hazura:²⁾ Man oxydirt die Fettsäuren nach S. 126 und beobachtet, ob sich Sativinsäure bildet. Ist dies der Fall, so ist vegetabilisches Fett vorhanden, da animalische Fette meist keine Linolsäure enthalten, während alle bisherigen Untersuchungen vegetabilischer Fette dieselben als stark linolsäurehaltig erwiesen. Fahrion will durch Oxydation der flüssigen Fettsäuren von Schweineschmalz ebenfalls etwas Sativinsäure gefunden haben.

Dieser Umstand sowohl, als auch die Jodzahlen der flüssigen Fettsäuren von Schweineschmalz, welche nach Wallenstein und Fink bei europäischen Sorten meist zwischen 92 und 96, bei amerikanischen zwischen 103 und 105 liegen, machen jedoch das Vorhandensein von etwas Linolsäure im Schweineschmalz wahrscheinlich.

Nach P. Welmans³⁾ werden Pflanzenöle in thierischen Fetten mit Hilfe der folgenden Reaction erkannt:

1 g des Fettes wird in 5 ccm Chloroform gelöst und mit 2 ccm Phosphormolybdänsäurelösung und einigen Tropfen Salpetersäure geschüttelt. Es tritt bei Gegenwart von Pflanzenölen eine smaragdgrüne Färbung auf, welche auf Zusatz eines Alkalis in blau umschlägt.

Eine Ausnahme machen unter den thierischen Fetten Leberthrane, welche gleichfalls Färbungen geben.

Die Reaction findet hauptsächlich zum Nachweise von Cottonöl in Schweinefett Verwendung (vergl. Schweinefett).

Das Reagens wird durch Fällung von molybdänsaurem Ammon mit Natriumphosphat, Abfiltriren, Waschen des Niederschlages und

¹⁾ Chem.-Ztg. 1894. 1190.

²⁾ Monatshefte für Chemie 1889.

³⁾ Pharm. Ztg. 1891. 36. 798; durch Chem.-Ztg. 1892. 16. 1.

Auflösen in Natriumcarbonatlösung hergestellt. Diese Lösung wird zur Trockene verdampft, und der Rückstand erhitzt. Wenn er blau geworden ist, werden einige Tropfen Salpetersäure zugefügt und abermals erhitzt. Er wird in siedendem Wasser aufgenommen, die Lösung mit Salpetersäure angesäuert, auf eine Concentration von 10 Proc. verdünnt und, wenn nöthig, filtrirt.

Nach Lewkowitsch und anderen ist jedoch die Welmans'sche Reaction auf Pflanzenöle nicht stichhaltig.

5. Unterscheidung der einzelnen Oele von einander.

I. Quantitative Reactionen.

Quantitative, chemische Reaction nennt v. Hübl jene Reactionen der Fettkörper, bei welchen das quantitative Verhalten gegen ein Reagens ermittelt wird. Aus ihnen werden die sichersten Schlüsse auf die Natur und Reinheit eines Fettes gezogen.

Solche quantitative Reactionen sind die im VII. Abschnitte beschriebenen Methoden, von denen zur Unterscheidung der Oele die Bestimmungen der Verseifungszahl, der Reichert-Meissl'schen Zahl, der Jodzahl und der Acetylzahl am wertvollsten sind.

a) Verseifungszahlen der Oele.

In der nachstehenden Tabelle finden sich die von Valenta,¹⁾ Allen,²⁾ Moore,³⁾ De Negri und Fabris⁴⁾ u. A. nach der Köttstorfer'schen Methode ermittelten Verseifungszahlen der Oele. Es ist neben dem bisher beobachteten Minimum und Maximum nicht immer das arithmetische Mittel, sondern bei den besser studirten Oelen die am häufigsten vorkommende Zahl als „Mittel“ angegeben.

Wie sich aus der Tabelle ergibt, zeigen die von verschiedenen Autoren angegebenen Verseifungszahlen der einzelnen Oele noch keine sehr scharfe Uebereinstimmung, und es würde bei manchen Oelen noch grösserer Versuchsreihen bedürfen, um zu ermitteln, in welchen Grenzen diese Zahlen für jedes einzelne Fett schwanken.

Allen und auch Valenta haben es versucht, die Oele nach ihren Verseifungszahlen in verschiedene Gruppen einzutheilen. Nachdem jedoch bei Eintheilungen, welche einzig und allein auf

1) Dingler's Journal 249. 271.

2) Moniteur scient. 14. 714.

3) Chem. News 50. 268.

4) Annali del Laboratorio delle Gabelle 1893.

Verseifungszahl der flüssigen Fette.

Name des Oeles	1 Gramm Oel bedarf zur Verseifung Kalihydrat in Milligrammen:		
	Minimum	Maximum	Mittel
Aprikosenkernöl	192·2	193·1	192·9
Arachisöl	189·4	197	194·0
Bilsenkrautöl	—	—	170
Bittermandelöl	194·5	196·6	195·5
Bucheckernöl	191	196·2	193·5
Cottonöl	191·0	198	195·5
Crotonöl	210·3	215	212·8
Curcasöl	210·2	230·5	220·5
Delphinthran	—	—	197·3
„ flüssiger Theil	—	—	290·0
Dorschleberthran	171	213·2	185
Döglingthran	123	134	129
Haifischleberthran	—	—	157·7
Hammeklaueöl	—	—	194·8
Hanföl	190·0	193·1	191·5
Hartriegelöl	—	—	192·0
Haselnussöl	191·4	197·1	194
Hederichöl	—	—	174·0
Kapoköl	—	—	181
Kirschkerneöl	193·4	195	194·1
Kürbiskerneöl	—	—	189·5
Lallemantiaöl	—	—	185·0
Leberthran	171	213·2	183
Leinöl	187·4	195·2	192
Leindotteröl	—	—	188
Madiaöl	—	—	192·8
Maisöl	188·1	193·4	190·7
Mandelöl	187·9	196·1	192
Meerschweinethran vom Kiefer	—	—	143·9
„ flüssiger Theil	253·7	272·3	263
Menhadenthran	189·3	192	190·8
Mohnöl	192·8	194·6	193·7
Nigeröl	189	191	190
Nussöl	188·7	197·3	195
Ochsenklauenöl	—	—	194·3
Oelfirnisbaumöl	—	—	211
Oelkuchenöl	—	—	188·6
Olivenkerneöl	—	—	188·5
Olivenöl	185·2	196	193
Paranussöl	—	—	193·4
Pferdefussöl	195	196·8	195·9

Name des Oeles	1 Gramm Oel bedarf zur Verseifung Kalihydrat in Milligrammen:		
	Minimum	Maximum	Mittel
Pfirsichkernöl ¹⁾	189·1	192·5	191·2
Pflaumenkernöl	191·5	191·6	191·5
Pilchardthran	186	187·5	186·7
Pistazienöl	191	191·6	191·3
Rapsöl	—	—	177·0
Ricinusöl	176	183	180
Robbenthran	178	196	192
Rüböl	171	179	177
Rüllöl	—	—	186·0
Sardinenthran	189·8	192·1	191
Schwarzsensöl	174	174·6	174·3
Sesamöl	187·6	192·2	190
Sojabohnenöl	192·5	192·9	192·7
Sonnenblumenöl	188	194	192·5
Specköl	191	196	193·5
Spermacetöl	117	147	135
Stockfischleberthran	—	—	188·8
Traubenkernöl	178·4	179	178·7
Ungnadiaöl	191	192	191·5
Waldfischthran	188·5	224·2	192
Weissensöl	170·3	171·4	170·8

die Verseifungszahl basirt sind, in ihren anderen Eigenschaften oft sehr verschiedene Oele in ein und dieselbe Gruppe eingereiht werden müssten, wurde von der Anführung dieser Eintheilungen hier abgesehen.

Die Verseifungszahlen der meisten Oele liegen, wie aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich ist, zwischen 190 und 193.

Eine auffallend niedrige Verseifungszahl (ca. 178) zeigen von den wichtigen Oelen die Cruciferenöle (Rüböl, Rapsöl, Hederichöl), ferner das Ricinusöl (ca. 180), welches letzteres sich von den ersteren durch seine Löslichkeit in Alkohol unterscheidet.

Ferner kann man das Verfahren zur Erkennung der flüssigen Wachsarten benützen, welche auffallend niedrige Verseifungszahlen haben. Durch sehr hohe Verseifungszahlen zeichnen sich die als

¹⁾ Dieterich gibt für ein frisch gepresstes Pfirsichkernöl die auffallend niedrige Verseifungszahl von 163·1—169·6 an. (Pharm. Centr. H. 37. 761—631 12./11. 1896 durch Chem. Centr.-Bl. 1897. 269.

feinste Schmieröle benützten, flüssigen Antheile des Meerschwein- und Delphinthrans, ferner das Croton- und Curcasöl aus.

Die niedrigen Verseifungszahlen haben zum Theil ihren Grund in dem grossen Gehalte der Oele an Säuren von verhältnismässig hohem Moleculargewichte (so z. B. im Rüböl die Erucasäure, im Ricinusöl die Ricinolsäure etc.), und die hohen Verseifungszahlen sind die Folge des Vorhandenseins von Fettsäuren von niedrigem Moleculargewichte, von welchen die flüchtigen Fettsäuren in erster Linie zu erwähnen sind.

Valenta schlägt vor, nicht die Verseifungszahlen der Oele, sondern diejenige der daraus abgeschiedenen Fettsäuren zu ermitteln, indem dann die Schwankungen wegfallen, welche durch den verschiedenen Gehalt der Oele an freien Fettsäuren bedingt sind. Diese Zahlen beziehen sich aber dann offenbar nur auf die in dem Fett enthaltenen, unlöslichen Fettsäuren, wodurch jene charakteristischen Differenzen in den Verseifungszahlen verschwinden werden, welche durch den verschiedenen Gehalt der Fette an flüchtigen Fettsäuren bedingt sind. So wird die Differenz zwischen den Verseifungszahlen der Fettsäuren aus Kuhbutter und Margarin eine weit geringere sein, als zwischen den Köttstorfer'schen Zahlen der beiden Fette. Liegt dagegen die Ursache der Verschiedenheit der Köttstorfer'schen Zahlen zweier Oele in dem verschiedenen Gehalt an Fettsäuren von höherem Moleculargewichte, so empfiehlt sich die Titirung der Fettsäuren nach dem Vorschlage Valenta's.

Derselbe fand folgenden Verbrauch von Kalihydrat für je 1 g Fettsäuren.

	Kalihydrat mg	Daraus berechnetes Moleculargewicht
Cottonöl	203·9	275·1
Olivenöl	203·0	276·3
Sesamöl	199·3	281·5

Mit den so ermittelten Moleculargewichten der unlöslichen Fettsäuren sind die in der Tabelle Allen's enthaltenen nicht zu verwechseln, welche aus der Verseifungszahl k unter Vernachlässigung des Glyceringehaltes nach der Formel

$$M = \frac{5610}{k}$$

berechnet sind und keine weiteren Anhaltspunkte zur Vergleichung der Oele geben, als die Verseifungszahl selbst.

b) Reichert-Meissl'sche Zahlen der Oele.

Die Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl wird dann von Wert sein, wenn das zu untersuchende Oel einen höheren Gehalt an flüchtigen Fettsäuren besitzt.

So haben z. B. einige Fischthrane in Folge ihres Gehaltes an Isovaleriansäure auffallend hohe Reichert'sche Zahlen.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Reichert-Meissl'schen Zahlen einiger Thrane nach den Untersuchungen von Moore,¹⁾ Steenbuch,²⁾ Allen und anderen:

	Reichert-Meissl'sche Zahl
Spermacetiöl	2·6
Döglingthran	2·8
Walfischthran	7·4—25·0
Delphinthran	11·2
„ (Kinnbackenöl)	110—184
Meerschweinthran	22—46·9
„ (Kinnbackenöl)	95·5—131·6

c) Jodzahlen der Oele.

Die folgende Tabelle enthält die von Hübl³⁾ und von Moore⁴⁾ für die flüssigen Fette ermittelten Jodzahlen (S. 148).

Charakter des Oeles	Name des Oeles	Jodzahl nach	
		v. Hübl (Mittel)	Moore
I. Trocknend	Leinol	158	155·2
II. Trocknend	Hanföl	143	—
	Nussöl	143	—
	Mohnöl	136	134·0
	Rüllöl	131	—
	Kürbiskernöl	121	—
III. Unbestimmt	Sesamöl	106	102·7
	Cottonöl	106	108·7
	Arachisöl	103	87·4
	Rüböl	100	103·6

¹⁾ J. Amer. Chem. Soc. 1889. 11. 155.

²⁾ Zeitschrift f. ang. Chemie 1889. 64.

³⁾ Dingler's Journal 253. 281.

⁴⁾ Amer. Journal 6. No. 6.

Charakter des Oeles	Name des Oeles	Jodzahl nach	
		v. Hübl (Mittel)	Moore
IV. Nicht trocknend	Aprikosenkernöl	100	—
	Mandelöl (süss)	98·4	98·1
	Senfol	—	96·0
	Ricinusöl	84·4	—
	Oliveneröl	82·8	83·0
	Olivenerkernöl	81·8	—
V.	Knochenöl	68·0	—

Seit der Publication der v. Hübl'schen Methode wird bei allen Oelprüfungen zunächst die Jodzahl bestimmt, so dass die Literatur schon zahlreiche, einschlägige Angaben enthält, welche sämtlich die Constanz der Jodzahl jeder Oelsorte innerhalb enger Grenzen beweisen. So hat Dieterich allein an 200 Olivenöle untersucht und ihre Jodzahl stets zwischen 81·0 und 85·5 gefunden. Hauptsächlich bei den trocknenden Oelen, namentlich bei Leinöl, ergeben sich grössere Differenzen, weil einerseits oft die Bestimmungen mit ungenügendem Jodüberschuss¹⁾ vorgenommen wurden (s. Jodzahl) und andererseits die Jodzahlen älterer Oele geringer sind (s. Leinöl).

In Folgendem ist auf Grund der von v. Hübl, Moore, Dieterich, Wilson, Erban, Herz, Spüller, Horn, Richter, Kremel, Beringer, Benedikt, De Negri und Fabris, Holde, Thörner, Wolfbauer, Reitmair, Weiss, Lewkowitsch, Ulzer u. a. gefundenen Daten eine ausführliche Tabelle der Jodzahlen aufgestellt, wobei die Mittel aus sämtlichen Bestimmungen gezogen, respective die am häufigsten vorkommenden Werte als „Mittel“ angegeben sind.

¹⁾ Benedikt, Zeitschrift f. angew. Chemie 1887. 213.

Jodzahlen der flüssigen Fette.

Name des Fettes	Minimum	Maximum	Mittel
Leinöl, frisches	170	183·4	178
Leinöl des Handels	148	181	170
Lallemantiaöl	—	—	162
Hanfol	140·5	158	150
Nussol	143	152	146
Mohnöl	134	143·3	138
Bilsenkrautöl	—	—	138
Leindotterol	132·6	135·2	133·8
Nigeröl	—	—	132·9
Sonnenblumenöl	122	134	128
Rullöl	—	—	131
Sojabohnenöl	121·2	122·2	121·7
Kürbiskernöl	—	—	121
Maisöl	—	—	120
Madiaol	117·5	119·5	118·5
Kapoköl	—	—	116
Curcasöl	101	127	114
Menhadenthran	148	160	154
Stockfischleberthran	—	—	154·2
Sardinenthran	96·1	193·2	150
Dorschleberthran	123	166·6	148
Sejthran	123	137	130
Robbenthran	96·5	152·4	128
Japan. Leberthran	—	—	120
Wal Fischthran	80·9	130	110
Haifischleberthran	—	—	90
Spermacetiöl	81·3	84	82·5
Döglingthran	80·4	82·1	81·1
Delphinthran	32·8	99·5	75
Maisöl	111·2	122	117·8
Kirsch kernöl	110	114·3	112·1
Baumwoll samenöl	102	112	108
Sesamöl	103	112	108
Buhceckernöl	104	111·2	107·8
Hederichöl	—	—	105
Crotonöl	101·7	104·7	103·2
Schwarzenfö l	96	106·6	101·3
Rüböl	98	105	101
Harriegelöl	—	—	100·8
Aprikosen kernöl	100	101	100·5
Pflaumen kernöl	—	—	100·4
Trauben kernöl	94	99	96·5

Jodzahlen der flüssigen Fette.
(Fortsetzung.)

Name des Fettes	Minimum	Maximum	Mittel
Pfirsichkernöl ¹⁾	92·5	102	97·8
Mandelöl	93	102	97
Jamboöl	95·2	95·6	95·4
Erdnussöl	87·3	103	94
Weissenföl	92	94	93
Pistazienöl	86·8	87·8	87·4
Haselnussöl	83·2	86·9	84·8
Ricinusöl	82	85·9	84·5
Olivenöl	79	88·5	82·8
Olivenkernöl	—	—	81·8
Ungnadiaöl	81·5	82·0	81·7
Hammeklaueöl	74	74·4	74·2
Pferdefussöl	73·7	73·9	73·8
Ochsenklaueöl	69·3	70·4	69·7
Knochenöl	66	70	68

Die Jodzahlen einiger Oele nach dem Ephraim'schen Verfahren mit Jodmonochloridlösung²⁾ bestimmt (s. Jodzahl) gibt die folgende Tabelle:

Jodzahl mit Jodmonochlorid bestimmt:		
Leinöl	Nr. I . .	179·7
„	„ II . .	177·7
Mohnöl	„ I . .	137·1
„	„ II . .	137·1
Sesamöl	„ I . .	110·6
„	„ II . .	109·7
Mandelöl	„ I . .	96·0
„	„ II . .	96·29
Ricinusöl	„ I . .	83·33
„	„ II . .	83·09
Olivenöl	„ I . .	83·9
„	„ II . .	84·0
„	„ III. .	81·13

Die Jodzahlen der Fettsäuren von Oelen (s. S. 155) wurden von Morawski und Demski wie folgt gefunden:

¹⁾ Dieterich gibt neustens die Jodzahl eines frisch gepressten Pfirsichkernöles mit 109·7 an. (Chem. Centr.-Bl. 1897. 269.)

²⁾ Zeitschr. f. ang. Ch. 1895. 269.

Leinöl	155·2—155·9	Rüböl	96·3—99·02
Hanföl	122·2—125·2	Erdnussöl	95·5—96·9
Cottonöl	110·9—111·4	Ricinusöl	86·6—88·3
Sesamöl	108·9—111·4	Olivenöl	86·1

Auch Williams hat die Jodzahlen einiger Oelfettsäuren bestimmt:

Leinöl . . .	178·5
Cottonöl . . .	115·7
Rapsöl . . .	105·6
Ricinusöl . . .	93·9
Olivenöl . . .	90·2

v. Hübl äusserte sich über die Anwendbarkeit seines Verfahrens in folgender Weise:

„Die Jodadditionsmethode ermöglicht es, die Natur eines Fettes zu erkennen; sie gibt ein Kennzeichen für die Reinheit desselben an die Hand und lässt über die qualitative Zusammensetzung einer Mischung einen Schluss zu; ja sie macht zuweilen selbst eine annähernde quantitative Analyse einer Mischung zweier Fette möglich. Handelt es sich nur um das Erkennen eines Fettes, so wird durch die Jodzahl die entsprechende Gruppe angegeben, und es unterliegt meist keinen Schwierigkeiten, zwischen der geringen Zahl von Gruppengliedern passende Unterscheidungsmittel zu wählen. Jedoch ist zu erwähnen, dass es immerhin möglich und auch wahrscheinlich ist, dass Fettsorten vorkommen, deren Jodzahlen nicht innerhalb der für dieselben Fette angegebenen Grenzen fallen; denn es sind ja diese aus einer nur beschränkten Zahl von Proben abgeleitet. In diesem Fall wird besonders der Zusammenhang der Jodzahl mit dem Schmelzpunkte der freien Fettsäuren einen Anhaltspunkt für die Beurteilung bieten.“

„Liegt eine Mischung zweier Fette vor, von welcher ein Bestandtheil unbekannt ist, wie dies bei Verfälschungen vorkommt, oder ist die Natur beider fraglich, dann müssen selbstverständlich alle Mittel herangezogen werden, welche geeignet sind, Anhaltspunkte über die Qualität dieser Körper zu gewinnen. Den ersten Aufschluss gibt auch hier die Jodzahl, weitere Folgerungen erlauben der Schmelzpunkt der Fettsäuren, die Verseifungszahl, die Löslichkeitsverhältnisse und endlich die chemischen Reactionen.“

„Ist die Natur zweier Fette in einer Mischung bekannt, oder ist es gelungen, dieselbe zu erkennen, und gehören beide ver-

schiedenen Gruppen an, so lässt sich aus der Jodzahl ihr gegenseitiges Verhältnis annähernd berechnen. Bezeichnet x den Procentgehalt eines Fettes in der Mischung und y denjenigen eines anderen Fettes, ist also $x+y=100$, und kommt dem reinen Fette x die Jodzahl m , dem Fette y die Jodzahl n zu, ist ferner die für die Mischung gefundene Jodzahl $=J$, so ergibt sich:

$$x = \frac{100(J-n)}{m-n}.$$

„Das Alter des Fettes ist auf die Jodzahl ohne merkbaren Einfluss, so lange nicht tief eingreifende Veränderungen in der Zusammensetzung stattgefunden haben. Selbst 15 Jahre alte Proben von Leinöl und Rüböl gaben noch ganz richtige Werte. Ist jedoch ein Oel durch lange Einwirkung von Licht und Luft dickflüssig und stark ranzig geworden, dann gibt es auch viel zu niedrige Zahlen. Ein derartig verändertes Leinöl gab die Zahl 130, ein Baumöl 75. Solche Oele charakterisiren sich durch ihre Löslichkeit in Essigsäure und ihren abnorm hohen Gehalt an freien Säuren.“

Die durch den Einfluss von Licht und Luft bewirkten Erniedrigungen der Jodzahl bei Oelen sind verhältnismässig bedeutend. Ballantyne hat bei einem Leinöl mit der Jodzahl 173·46 nachdem es durch 6 Monate hindurch in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt und dem Sonnenlichte ausgesetzt worden war, eine Jodzahl 172·88, und nach Aufbewahrung in Luft und Licht durch die gleiche Zeit hindurch eine solche von 166·17 gefunden. Bei einem Olivenöle war in 6 Monaten die Jodzahl durch den Einfluss von Luft und Licht von 83·16 auf 78·24 zurückgegangen.

Aehnlich wie bei der Analyse fester Fette wird vielleicht auch die Jodzahl des flüssigen Antheils der unlöslichen Fettsäuren (s. 166) in Zukunft zur Untersuchung der flüssigen Fette verwendet werden. Es können nämlich zwei Oele dieselbe Jodzahl aufweisen, während die daraus dargestellten flüssigen Fettsäuren ganz verschiedene Mengen Jod absorbiren können. Dies kann z. B. eintreten, wenn das eine Oel vornehmlich aus Triolein, das andere aus Trilinolein, Tripalmitin und Tristearin besteht.

T. Bruce Warren¹⁾ will alle Gemengtheile eines Gemisches von drei oder vier Oelen noch quantitativ mit Hilfe der Jodzahl

¹⁾ Chem. News 1890. 62. 124.

ermitteln, indem er sowohl die Jodzahl der Probe selbst als auch die Jodzahl des nach S. 384 erhaltenen, nach der Behandlung mit Chorschwefel flüssigen Antheils bestimmt. Die auf die ursprüngliche Substanz bezogene Jodabsorption in Procenten nennt er die corrigirte Jodzahl des löslichen Antheils des bei der Einwirkung von Chorschwefel entstehenden Breies.

d) Acetylzahlen der Oele.

Die Acetylzahl gestattet namentlich die Erkennung von Ricinusöl, Traubenkernöl¹⁾ und „oxydirten Oelen“ in Oelgemischen. Ausserdem zeichnen sich die Fettsäuren vieler Thrane durch verhältnismässig hohe Acetylzahlen aus. Benedikt und Ulzer²⁾ haben die Fettsäuren folgender Oele auf ihre Acetylzahl geprüft:

Fettsäuren aus	Nicht acetyllirt		Acetyllirt	
	Saurezahl	Acetyl-Saurezahl	Acetyl-Verseifungszahl	Acetylzahl
Arachisöl	198·8	193·3	196·7	3·4
Cottonöl	199·8	195·7	212·3	16·6
Crotonöl	201·0	195·7	204·2	8·5
Hanföl	199·4	196·8	204·3	7·5
Leinöl	201·3	196·6	205·1	8·5
Mandelöl	201·6	196·5	202·3	5·8
Mohnöl	200·6	194·1	207·2	13·1
Nussöl	204·8	198·0	205·6	7·6
Olivenöl	197·1	197·3	202·0	4·7
Pfirsichkernöl	202·5	196·0	202·4	6·4
Ricinusöl	177·4	142·8	296·2	153·4
Rüböl	182·5	178·5	184·8	6·3
Sesamöl	200·4	192·0	203·5	11·5
„Auflösbares Ricinusöl“	—	184·5	246·7	62·2

Die Acetylzahlen der Fettsäuren einer Anzahl von Thranen wurden von B. Weiss³⁾ bestimmt (s. die folgende Tabelle):

¹⁾ Mitth. d. k. k. Technolog. Gewerbe-Museums in Wien 1891. 185.

²⁾ Monatshefte f. Chemie 1887. 8. 41.

³⁾ Der Gerber, No. 359 und No. 360.

Fettsäuren aus	Acetyl- Säurezahl	Acetyl- Verseifungszahl	Acetylzahl
Hellbl. Robbenthran (Jahrg. 1886)	217·1	183·2	33·9
Braunbl. Robbenthran „ „	214·7	181·7	33·0
Drei Kronenthran „ „	214·9	183·8	31·1
Thunfischthran (alt)	204·2	181·6	22·6
Thunfischthran a. d. Mittelmeer 1886	207·5	178·9	28·6
Sardellenthran	205·4	183·6	21·8
Walfischthran (alt)	205·2	182·1	23·1
Walfischthran (im Laboratorium d. Ausschmelzen des Specks am Wasserbade erhalten)	205·5	191·7	13·8
Walfischthran No. I	211·2	199·7	11·6
„ „ II	212·7	195·5	17·2
„ „ III	208·6	194·7	13·9
„ „ IV	207·2	192·5	14·7
Dorschthran No. I	224·9	182·2	42·7
„ „ II	241·7	190·8	50·9
„ „ III	219·6	178·5	41·1
Haakjarrings-Leberthran (Bergen) .	202·0	135·7	66·3

e) Temperaturerhöhung mit concentrirter Schwefelsäure.

Maumené fand, dass sich die trocknenden Oele beim Mischen mit Schwefelsäure weit stärker erhitzen als die nicht trocknenden. Weitere Versuche über diesen Gegenstand sind von Fehling, Casselmann,¹⁾ Allen²⁾ und anderen angestellt worden. Man erhält vergleichbare Resultate, wenn man stets genau unter denselben Bedingungen operirt, also stets Schwefelsäure von genau derselben Concentration anwendet, welche man vor Luftzutritt geschützt aufbewahrt, bei derselben Temperatur beginnt und in demselben Gefäss arbeitet, welches man am besten mit einem schlechten Wärmeleiter umgibt.

Nach Maumené³⁾ gibt auf 320° C. erhitzte und sofort nach dem vollständigen Erkalten verwendete Schwefelsäure ganz andere Wärmeentwicklungen als die nicht erhitzte Säure (vgl. Leinöl).

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 6. 484.

²⁾ Moniteur scient. 14. 725.

³⁾ Compt. rend. 92. 721.

Da nach Lunge und Naef Schwefelsäure von 96 und 99 Proc. nahezu dieselbe Dichte, und verdünntere Säure weitaus geringere Temperaturerhöhungen gibt, so soll man nach Archbutt die zur Maumené'schen Probe zu verwendende Schwefelsäure nicht nur durch die Dichtebestimmung, sondern auch durch Titration auf ihren Gehalt prüfen.

Man kann die Probe zweckmäfsig nach Archbutt ausführen:

50 g Oel werden in ein Becherglas von 100 ccm Inhalt gebracht, und dieses zusammen mit der Schwefelsäureflasche in ein geräumiges, mit Wasser gefülltes Gefäss gestellt, bis beide Flüssigkeiten auf dieselbe Temperatur gebracht sind, welche nicht weit

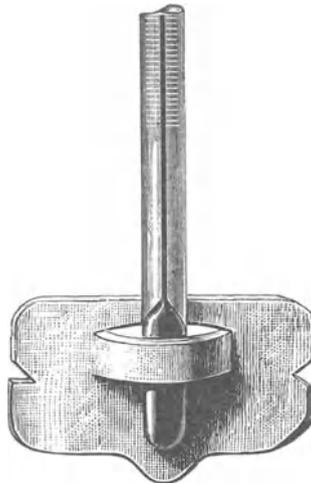


Fig. 46.

von 20° C. liegen soll. Der Becher mit dem Oel wird dann abgewischt und in Baumwolle gestellt, welche sich in einem grösseren Becherglas oder in einer Trommel aus Pappendeckel befindet. Man senkt das Thermometer ein, notirt die Temperatur, misst 10 ccm Schwefelsäure mittelst einer Pipette ab, lässt sie in der Zeit von ca. einer Minute in das Oel unter Umrühren mit dem Thermometer einfließen und rührt, bis die Temperatur nicht mehr steigt. Allen steckt das Thermometer durch eine dünne, geschlitzte Zinnplatte (Fig. 46) und rührt durch Drehen des Thermometers zwischen Daumen und Zeigefinger. Das Maximum der Temperatur, welches sich 1 bis 2 Minuten erhält, wird notirt.

Eine Zusammenstellung der Temperaturerhöhungen verschiedener Oele mit concentrirter Schwefelsäure gibt die folgende Tabelle:

Oel	Temperaturerhöhung mit Schwefelsäure in ° C.					
	Maumené	Baynes	Dobb	Archbutt	Allen	De Negri u. Fabris
Olivenöl . . .	42	40	39—43	41—45	41—43	32—37
Pfirsichkernöl .	—	—	—	—	—	42—43
Mandelöl . . .	52—54	35	—	—	—	52—54
Aprikosenkernöl	—	—	—	—	—	42—46
Rüböle . . .	57—58	60—92	54—60	55—64	51—60	—
Sojabohnenöl .	—	—	—	—	—	59—61
Erdnussöl . . .	67	—	—	47—60	—	—
Buheckernöl .	65	—	—	—	—	63—65
Sesamol . . .	68	—	—	65	—	—
Cottonöl, roh .	—	84	61	70	67—69	50—70
„ raff. . .	—	77	—	75—76	74—75	—
Sonnenblumenöl	—	—	—	—	—	72—75
Mohnöl . . .	74	—	—	86—88	—	71—88·5
Nigeröl . . .	—	82	—	—	81	—
Kapoköl . . .	—	—	—	—	—	95
Hanföl . . .	98	—	—	—	—	95—99
Madiaöl . . .	—	—	—	—	—	96—101
Nussöl . . .	101	—	—	—	—	—
Leinöl . . .	103	104—124	—	—	104—111	104—124
Cocosnuss-Oleïn	—	—	—	—	26—27	—
Ricinusöl . . .	47	—	—	46	—	46—47
Specköl . . .	—	—	—	—	41	—
Talgöl . . .	41—44	—	—	—	—	—
Klauenöl . . .	—	—	—	43	—	—
Pferdeklauenöl .	51	—	—	—	—	—
Walfischthran, a. d. Norden . .	—	—	—	—	91	—
Walfischthran, a. d. Süden . .	—	—	85—86	92	—	—
Meerschweinethran	—	—	—	—	50	—
Robbenthran .	—	—	—	—	92	—
African. Fischöl	—	—	156	—	—	—
Haifischleberthran	—	—	—	—	90	—
Dorschleberthran	102—103	116	—	—	113	—
Menhadenthran .	—	—	—	123—128	126	—
Spermacetiöl .	—	—	—	51	45—47	—
Delphinthran .	—	—	—	42	41—47	—
Oelsäure . . .	—	—	—	37·5	38·5	—

Bei Oelen, welche sich sehr stark erhitzen, vermischt Maumené mit Olivenöl, Bishop und auch Ellis¹⁾ mit Mineralöl. Die

¹⁾ Journ. Pharm. Chem. 20. 302; Journ. Soc. Chem. Ind. 1886. 150. 361.

Temperaturerhöhung wird auf das unvermischte Oel in folgender, allerdings nicht ganz richtiger Weise umgerechnet. Nach Bishop erhitzt sich eine Mischung von 10 g Leberthran und 10 g Mineralöl mit 20 g Schwefelsäure um 67° C. 20 g Mineralöl allein erhitzen sich um 14° C. Somit ist die „wirkliche Erhitzung“ des Leberthranes $2(67-14)=106^{\circ}$ C.

Bishop untersuchte folgende Oele:

	Wirkliche Erhitzung
Leberthran, farblos	100° C.
„ blond	102° „
„ braun	102·5° C.
Erdnussöl	66° C.
Mischung von { 80 Th. blondem Leberthran } { 20 Th. Erdnussöl }	97° „
Mineralöl	14° „

Jean¹⁾ hat zur Ausführung der Maumené'schen Probe einen eigenen Apparat, das Thermelaeometer (Fig. 47) construirt. Der Oelbehälter *A* hat 4 cm Durchmesser, 6 cm Höhe und ist bei 15 cm mit einer Marke versehen. In den Säurebehälter *B* ist der Stopfen *D* eingeschliften, an diesem ist ein Rohr angeschliffen, woran ein Kautschukschlauch angesetzt wird. Eine Metallarmatur trägt gleichzeitig *B* und das Thermometer. Man bringt 15 ccm vorher auf 40° bis 50° C. erwärmtes Oel nach *A* und 5 ccm Schwefelsäure von 65° Bé nach *B*, stellt *B* in *A* ein und rührt gleichzeitig mit dem durch die Armatur verbundenen Säurebehälter und Thermometer, bis die Temperatur genau 30° C. ist. Dann stellt man den Apparat in den mit Filz gefütterten Messingbehälter *E* ein, treibt die Säure von *B* nach *A*, indem man in den Kautschukschlauch bläst und rührt, bis die Temperatur ihr Maximum erreicht hat. Man kann sich ein für allemal eine Tabelle für die echten Oele entwerfen. Bei alten Oelen, welche andere Zahlen liefern, wird der „Erhitzungsgrad“ der Fettsäuren und zwar bei einer Anfangstemperatur von 30° C. bestimmt. Trocknende Oele werden mit 5 ccm Mineralöl gemischt.

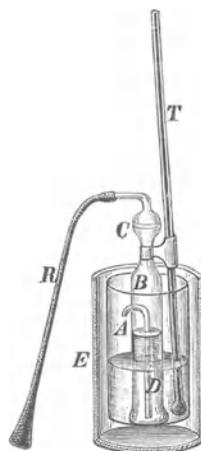


Fig. 47.

¹⁾ Chem.-Zeitung 1889. Rep. 306.

Jean fand folgende Erhitzungsgrade:

		Fettsäuren
Olivenöl . . .	41·5° C.	45° C.
Leinöl . . .	61 „	109 „
Colza, franz.	37 „	44 „
„ indisch.	37 „	44 „

Richmond¹⁾ bedient sich zur Ausführung der Maumenéschen Probe eines Calorimeters, welches er in der Weise herstellt, dass er ein kleines, hohes Becherglas mittelst eines Korkringes in ein grösseres Becherglas einsetzt, welches in einem mit Baumwolle ausgefüllten Zinngefässe steht. Der Wärmewert dieses Apparates wird durch einen besonderen Versuch bestimmt. Schwefelsäure von 92—100%₀ (Schwefelsäuregehalt) ergab nach seinen Angaben bei den Oelen Temperaturerhöhungen, welche innerhalb dieser Grenzen der Stärke der angewandten Schwefelsäure direct proportional sind.

Thomson und Ballantyne²⁾ schlugen vor, die Temperaturerhöhung, welche 50 g des Oeles mit 10 ccm Schwefelsäure liefern, und diejenige, welche 50 g Wasser unter denselben Bedingungen geben, zu ermitteln und das Verhältnis „Temperaturerhöhung des Oeles : Temperaturerhöhung des Wassers“ zu bilden. Wenn man diesen Vorgang einhält, erhält man natürlich beim Arbeiten mit Schwefelsäuren verschiedener Stärke weitaus geringere Unterschiede.

Die Ergebnisse der Untersuchungen Thomson's und Ballantyne's sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in welcher die Quotienten, erhalten durch Division der Temperaturerhöhungen der Oele durch die Temperaturerhöhung des Wassers, mit 100 multiplicirt wurden.

Olivenöl	89—92
Cottonöl (roh)	163
„ (gereinigt)	169—170
Rüböl	125—144
Arachisöl	137
Leinöl	320—349
Ricinusöl	89
Leberthran	272
Menhadenthran	306

¹⁾ Ztschr. f. ang. Ch. 1895. 300; nach Anal. 20. 58.

²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1891. 234.

Thomson und Ballantyne und auch Archbutt haben gezeigt, dass die Temperaturerhöhung der Oele beim Vermischen mit Schwefelsäure nach Maumené beträchtlich zunimmt, wenn man die Oele eine Zeit lang der Einwirkung von Luft und Licht aussetzt.

Die folgende Zusammenstellung gibt ein Bild von der Beeinflussung der Temperaturerhöhung vor und nach der Einwirkung von Luft und Licht

	Temperaturerhöhung des Originals :	Temperaturerhöhung des Oeles, nachdem dasselbe der Einwirkung von Luft und Licht aus- gesetzt war :
Olivenöl	44	67
Ricinusöl	73	78·5
Rüböl	61·5	72·5
Baumwollsamensöl	75·5	100
Arachisöl	73·5	90
Leinöl	113·5	131

Ein gewisser Parallelismus zwischen den Temperaturerhöhungen nach Maumené und der Hübl'schen Jodzahl ist nicht zu verkennen.

Die Maumené'sche Probe wird in vielen Fällen dazu dienen können, die Reinheit eines Oeles zu constatiren oder über den Grad der Trockenfähigkeit Vergleiche anzustellen (s. Leinöl).

f) Erhitzung beim Vermischen mit Chlorschwefel.

Fawsitt¹⁾ vermischt statt mit Schwefelsäure mit Chlorschwefel. Die Probe wird unter Anwendung von 30 g Oel in derselben Weise wie die Maumené'sche ausgeführt. Der Chlorschwefel (S_2Cl_2) soll hell sein, indem dunkler gefärbter Schwefeldichlorid ($S Cl_2$) enthält; er darf keine unter 130^0 C. destillirenden Antheile enthalten und nicht mehr als 20 Procent Rückstand hinterlassen. Der Versuch ist nur für Ricinusöl schwer durchzuführen, weil dieses zu zäh ist.

g) Erhitzung beim Bromiren der Oele.

O. Hehner und C. A. Mitchell²⁾ haben constatirt, dass die Temperaturerhöhungen, welche beim Zusammenbringen von Brom mit fetten Oelen auftreten, in geradem Verhältniß zu den Jodzahlen der Oele stehen.

¹⁾ Mon. scient. 1888. 381; Girard, Mon. scient. 1889. 947.

²⁾ Chem.-Ztg. 1895. XIX. 1186.

Sie verfahren zur Ermittlung dieser Temperaturerhöhung in der folgenden Weise:

In einem doppelwandigen Gläschen, welches Wärmeverluste auf ein Minimum beschränkt, wird 1 cem Oel mit 1 cem Brom zusammengebracht, und die auftretende Temperaturerhöhung sofort an einem in Zehntelgrade getheilten Thermometer abgelesen.

Zweckmäfsig wird das zu untersuchende Oel mit Chloroform verdünnt, da die Temperaturerhöhung bei manchen Fetten sehr bedeutend ist.

h) Die Elaïdinreaction.

Die Elaïdinprobe (S. 382) kann, insofern die Zeiten gemessen werden, in welchen ein bestimmter Grad des Erstarrens eintritt, ebenfalls zu den quantitativen, chemischen Reactionen gerechnet werden. „Will man aber bei dieser Prüfungsmethode Unterschiede bezüglich der Zeit der Elaïdinbildung, Consistenz und Farbe der Masse und dergl. mit in Rechnung ziehen, so ist man den gröbsten Täuschungen ausgesetzt. Die Entwicklungsart der salpetrigen Säure, die Innigkeit der Mischung mit dem Fette, die Form des Gefässes, besonders aber die Temperaturen bedingen oft die seltsamsten Erscheinungen. Auch ist zu berücksichtigen, dass das Alter des Oeles, sowie die Art seiner Aufbewahrung einen ganz bedeutenden Einfluss ausüben.“ (v. Hübl.)

Ferner hat Gintl¹⁾ gezeigt, dass 14 Tage lang dem Sonnenlichte ausgesetztes Olivenöl die Elaïdinprobe nicht gibt.

II. Qualitative Reactionen.

Eine sehr ausführliche Zusammenstellung der älteren Methoden zur qualitativen Analyse der Oele findet sich in: „Die Fette. Nach Theod. Chateau bearbeitet von Dr. Hugo Hartmann. Leipzig. Wolfgang Gerhardt. 1864.“ Es ist schon mehrmals darauf hingewiesen worden, dass die qualitativen Reactionen in der Mehrzahl der Fälle sehr unzuverlässig sind; man wird deshalb gut thun, sie womöglich nur zur Bestätigung der auf anderem Wege gewonnenen Resultate zu verwenden, mit Ausnahme einiger, welche im speciellen Theile für jeden Fall besonders angeführt sind. Die Farbenreactionen dürften übrigens weit zuverlässigere Resultate geben, wenn man die durch Behandlung mit den Reagentien hervorgerufenen Färbungen spectralanalytisch untersuchen würde, da man dann gewiss häufig sehr charakteristische Absorptionsspectren erhalte.

¹⁾ Chem.-Zeitung 1888. 12. 1641.

Heydenreich wendete 1848 zuerst concentrirte Schwefelsäure zur Unterscheidung der Oele an. Penot beobachtete die Farbenunterschiede, welche sich bei der Behandlung der Oele mit einer mit Kaliumbichromat gesättigten Schwefelsäure zeigen, Behrens benützte Salpeterschwefelsäure, Crace-Calvert syrupsöse Phosphorsäure und Königswasser, Fauré (1839) Chlorgas und Ammoniak, Hauchecour-Yvetot empfahl das Wasserstoffhyperoxyd als ein Mittel zur Unterscheidung der Oele.

Flückiger¹⁾ verdünnt die Oele, bevor er sie mit Schwefelsäure auf ihre Farbenreaction prüft, zuerst mit Schwefelkohlenstoff, weil sonst beim Vermischen mit Schwefelsäure Wärmeentwicklung eintritt, wodurch das Eintreten der charakteristischen Reaction verhindert werden kann. Schwefelkohlenstoff eignet sich dazu besonders gut, weil er sich mit Schwefelsäure nicht erwärmt. Als Beispiele werden die Reactionen des Ricinusöles, Sesamöles und Leberthranes angeführt.

Die weiteste Verbreitung hat das Verfahren von Crace-Calvert gefunden (siehe Tabelle auf S. 412—413).

Dabei werden die Farbenveränderungen untersucht, welche die Oele bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Salpetersäure von bestimmten Concentrationen, mit Phosphorsäure und mit Königswasser erleiden. Ferner werden die Veränderungen in Farbe und Consistenz beobachtet, welche beim Kochen des frischen oder des mit Salpetersäure oder Königswasser behandelten Oeles mit Natronlauge eintreten.

Man mischt für alle Reactionen 5 Vol. Oel mit 1 Vol. Säure (oder Natronlauge), rührt um und lässt je nach dem Concentrationsgrade der Säuren 5—15 Minuten stehen. Für die Behandlung der bereits mit Säuren gemischten Oele mit Natronlauge nimmt man 10 Vol. Lauge auf 5 Vol. Oel.

Man verwendet:

1. Natronlauge von 1·340 spec. Gewicht. Die Mischung wird zum Kochen erwärmt. — Charakteristisch für Thran (dunkelrothe Färbung). Zur Unterscheidung von Hanföl (braungelb, fest) und Leinöl (gelb, flüssig).

2. Schwefelsäure von 1·475 spec. Gewicht. Die Mischung wird 15 Minuten stehen gelassen. — Charakteristisch für Hanföl und Leinöl (grüne Färbung) und für Thran (rothe Färbung).

3. Schwefelsäure von 1·530 spec. Gewicht. Man beobachtet die Färbung nach 5 Minuten.

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 10. 235.

Reactionen der Oe

Oele	Aetznatron Sp. G. = 1.340	Schwefel- säure Sp. G. = 1.475	Schwefelsäure Sp. G. = 1.530	Schwefel- säure Sp. G. 1.635	Salpeter- säure Sp. G. 1.180	Salpeter- säure Sp. G. 1.180
Olivenöl . .	schwachgelb	grün	grünlichweiss	blassgrün	grünlich	grünlich
Gallipoliöl .	ebenso	ebenso	grau	braun	ebenso	ebenso
Arachisöl . .	dick und weiss	—	schmutzigweiss	hellbraun	—	—
Rübol	schmutzig-gelb- lichweiss	—	roth	braun	—	—
Mohnöl . . .	ebenso	—	schmutzigweiss	—	—	gelblich roth
Nussöl . . .	ebenso	bräunlich	grau	braun	gelb	roth
Sesamöl . . .	ebenso	grün	schmutzig- grünlichweiss	—	orange- gelb	ebenso
Ricinusöl . .	weiss	—	schmutzigweiss	—	—	—
Hanföl . . .	fest, braungelb	intensiv grün	intensiv grün	intensiv grün	schmutzig- grün	schmutz- grünlich braun
Leinöl	flüssig, gelb	grün	schmutziggrün	grün	gelb	gelb
Specköl . . .	röthlichweiss	schmutzig weiss	schmutzigweiss	hellbraun	—	—
Ochsenfussöl	schmutzig gelb- lichweiss	gelb	bräunlich, schmutzigweiss	braun	hellgelb	hellgelb
Walfishthran	dunkelroth	hellroth	roth	intensiv braun	schwach- gelb	ebenso
Delphinthran	ebenso	ebenso	ebenso	ebenso	roth	hellroth
Leberthran .	ebenso	purpur- roth	purpurroth	ebenso	—	—

ach Crace Calvert.

Salpetersaure p. G. 1'330	Salpetersaure Sp. G. = 1'330 dann Aetznatron Sp. G. = 1'340	Phosphor- säure	Salpeter- schwefelsäure	Königs- wasser	Königswasser dann Aetz- natron Sp. G. = 1'340
grünlich ebenso — —	flüssige, weisse Masse schmierige, weisse Masse ebenso flüssige, weisse Masse	blassgrün ebenso — —	orange gelb dunkelbraun orangeweiss dunkelbraun	— — — —	flüssige, weisse Masse schmierige, gelblich- weisse Masse schmierige, weisse Masse schmierige, gelblich- weisse Masse
roth lunkel- roth ebenso —	flüssige, hellrothe Masse schmierige, rothe Masse flüssige, rothe Masse mit brauner Flüssig- keit darunter schmierige, weisse Masse	— braungelb — —	schwach gelb dunkelbraun grün, intensiv roth werdend bräunlichroth	— gelb ebenso —	flüssige, intensiv rosen- rothe Masse schmierige, orange- farbige Masse flüssige, orangefarbige Masse mit brauner Flüssigkeit darunter schmierige, blassrosen- rothe Masse
hmutzig rünlich- braun un, dann braun elblich- weiss allbraun roth ebenso ebenso	schmierige, hell- braune Masse flüssige, gelbe Masse flüssige Masse schmierige, weisse Masse flüssige Masse ebenso ebenso	grün braun- gelbgrün — — dunkel- roth ebenso ebenso	grün, dann schwarz ebenso braun dunkelbraun dunkelbraun ebenso ebenso	grün grünlich- gelb — gelblich ebenso ebenso gelb	schmierige, hellbraune Masse flüssige, orangefarbige Masse flüssige, rothe Masse schmierige, bräunlich- gelbe Masse flüssige, orange gelbe Masse ebenso ebenso

4. Schwefelsäure von 1·635 spec. Gewicht. Beobachtung nach 5 Minuten.
5. Salpetersäure von 1·180 spec. Gewicht. Nach 5 Minuten. Zur Unterscheidung von Hanföl und Leinöl.
6. Salpetersäure von 1·220 spec. Gewicht. Charakteristisch für Nussöl, Sesamöl, Hanföl und Mohnöl.
7. Salpetersäure von 1·330 spec. Gewicht. Sehr charakteristisch für Nussöl und Sesamöl.
8. Die nach 7. erhaltene Masse wird mit Natronlauge von 1·340 spec. Gewicht bis zum Kochen erwärmt.
9. Syrupöse Phosphorsäure (mit 3 Aeq. Wasser). Sehr charakteristisch für Thran.
10. 1 Vol. Salpetersäure von 1·330 und 1 Vol. Schwefelsäure von 1·345 spec. Gewicht. Charakteristisch für Sesamöl.
11. Königswasser. 25 Vol. Salzsäure, 1 Vol. Salpetersäure von 1·330 spec. Gewicht.
12. Die nach 11. erhaltene Masse wird mit Natronlauge behandelt.

Verfahren von Glaessner.¹⁾

Glaessner hat ein Schema zur Unterscheidung der fetten Oele gegeben, in welchem neben Farbenreactionen auch physikalische Eigenschaften der Oele berücksichtigt werden. Als Reagentien werden Kalilauge, rothe, rauchende Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure angewendet. Mit den beiden Säuren wurden folgende Erscheinungen beobachtet.

Salpetersäure: In einem Reagensglase werden vorsichtig gleiche Volumina Oel und rothe, rauchende Salpetersäure zusammengeworfen. An der Berührungsstelle bildet sich eine Zone, diese ist:

Hellgrün und schmal, das Oel flockig und undurchsichtig: Mandelöl.

Dunkelgrün, nach oben zu rosa: Mohnöl.

Hellblaugrün und breit: Olivenöl.

Braunroth: Leberthran.

Grün, nach oben roth, das ganze Oel färbt sich nach einiger Zeit roth: Leinöl.

Braunroth, nach unten grünlich: Rüböl.

Schwefelsäure: die Berührungsstelle zwischen 10 Tropfen Oel und 2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure ist:

¹⁾ Arch. d. Pharm. 149. 201.

Grün, mit braunen Streifen: Rüböl.

Gelb, beim Schütteln bräunlicholivengrün: Mohnöl, Madiöl.

Rothe, bald in Schwarz übergehende Streifen ziehen sich durch die Flüssigkeit: Thran.

Gleiche Volumina Oel und Schwefelsäure geben:

Dunkelgrün (beim Schütteln): Rüböl.

Grün (Berührungsstelle): Leinöl, Hanföl.

Roth: Thran.

Mit dem 20fachen Volumen Schwefelkohlenstoff verdünnt, gibt Thran beim Schichten mit Schwefelsäure eine prachtvoll violette, rasch in Braun übergehende Färbung.

Wie früher erwähnt, müssen die Ergebnisse der Farbenreactionen mit Vorsicht aufgenommen werden. Der Grund hierfür liegt einerseits darin, dass die kleinsten Mengen von fremden Körpern, wie Eiweisskörper, Cholesterin, Phytosterin etc. den Verlauf dieser Reactionen beeinflussen, andererseits auch darin, dass diese Reactionen, da sie grösstentheils an die Gegenwart äusserst geringer Mengen bestimmter Verunreinigungen geknüpft sind, bei raffinierten Oelen und Fetten ganz anders ausfallen, wie bei nicht gereinigten Producten.

Lewkowitsch¹⁾ hat die Farbenreactionen, welche concentrirte Schwefelsäure, Chlorgas, syrupöse Phosphorsäure und Phosphormolybdänsäure (Welmans' Reaction, s. daselbst) mit Oelen geben, genau studirt und gefunden, dass concentrirte Schwefelsäure bestenfalls zur Erkennung von trocknenden Oelen dienen kann, nicht trocknende und schwach trocknende Oele dadurch jedoch kaum unterscheidbar sein werden. Je trocknender ein Oel ist, eine desto dunklere Färbung tritt beim Zusatze von Schwefelsäure, von welcher etwa zwei Tropfen auf circa 20 Tropfen Oel benutzt werden, ein. Die mit Schwefelkohlenstoff verdünnten Oele geben keine besseren Resultate.

Für Leberthrane sind die blauen und rothen Färbungen charakteristisch; es zeigen jedoch oftmals auch andere Thrane ähnliche Färbungen.

Chlorgas kann nicht als ein Gruppenreagens für Oele von Seethieren angesehen werden, da die auftretende Färbung sehr von der grösseren oder geringeren Reinheit des Fettes abhängig ist.

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1894. 617.

Phosphorsäure scheint nur Verunreinigungen, die durch Raffination entfernbare sind, oder Producte der Oxydation anzuzeigen.

Die Welmans'sche Reaction ¹⁾ mit Phosphormolybdänsäure, unter welcher das Auftreten einer smaragdgrünen Färbung beim Auflösen von 1 g Oel in 5 ccm Chloroform und Durchschütteln mit 2 ccm einer Lösung von Phosphormolybdänsäure verstanden ist, ist nach Lewkowitsch ebenfalls nicht nur für Pflanzenöle charakteristisch.

Nach ihm und anderen kann ranziges Schweineschmalz bei der Welmans'schen Probe ähnliche Farbenreactionen wie Pflanzenöle geben, und Harzöl und Mineralöle geben bei derselben dunkle Färbungen.

Nach Welmans sollen mit Hilfe der Phosphormolybdänsäure-reaction Pflanzenöle von thierischen Fetten mit Ausnahme von Leberthran unterschieden werden.

¹⁾ Pharm. Ztg. 1891. 36. 798.

XI.

Untersuchung der festen Fette und Wachsarten.

Zur Unterscheidung der einzelnen, festen Fette und Wachsarten von einander und zur Unterscheidung von Gemischen bieten ausser den äusseren Eigenschaften, wie Farbe, Consistenz, Grad der Durchsichtigkeit u. s. w. die meisten Anhaltspunkte:

1. Das specifische Gewicht.
2. Der Schmelz- und Erstarrungspunkt des Fettes.
3. Der Schmelz- und Erstarrungspunkt der daraus abgeschiedenen Fettsäuren.
4. Die Lösungsverhältnisse.
5. Die Hehner'sche-, Reichert'sche-, Verseifungs- und Jodzahl.

Auch die Untersuchung des unverseifbaren Antheiles, das qualitative Verhalten bei der Verseifung etc. geben oft wertvolle Aufschlüsse.

Viele butterartige oder feste Fette lassen sich durch Abpressen bei gewöhnlicher Temperatur oder mäfsiger Wärme in ein Oel und ein festes Fett von höherem Schmelzpunkte als das ursprüngliche trennen, die Untersuchung der beiden Antheile lässt dann häufig ein weit sichereres Urtheil über Verfälschungen zu (siehe z. B. Rindertalg).

Die Auffindung von Thierfetten zugemischten Pflanzenfetten gelingt nach den S. 392 beschriebenen Methoden.

Benedikt und Hazura¹⁾ konnten aus den Oxydationsproducten der flüssigen Palmölfettsäuren 0·6 Proc., aus Cacao-

¹⁾ Monatshefte für Chemie 1889. 10. 353.

butter 0·5 Proc. Sativinsäure erhalten. Man verwendet bei der Prüfung fester Fette 50 g der flüssigen Fettsäuren, oxydirt dieselben mit Permanganat nach S. 126, fällt die Oxydationsproducte durch Ansäuern, wäscht, trocknet, extrahirt mit Aether und kocht den Rückstand wiederholt mit Wasser aus. Eine Trübung der Filtrate ist noch kein Beweis für die Anwesenheit von Sativinsäure, indem eine solche von einer kleinen Menge in den klumpigen Niederschlägen zurückgehaltener Seife herrühren kann. Setzt man zu deren Zersetzung dem zur Auskochung verwendeten Wasser einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzu, so geht auch etwas Dioxystearinsäure in Lösung, welche man jedoch durch Schmelzpunkt und Krystallform leicht von der Sativinsäure unterscheiden kann.

1. Specifiche Gewichte der festen Fette.

Die Angaben über die specifischen Gewichte der Fette schwanken beträchtlich, wie der Vergleich der bei jedem einzelnen Fette angeführten Zahlen lehrt. Zur Gewinnung einer Uebersicht seien hier einige der diesbezüglichen Tabellen angeführt:

Specifiche Gewichte der festen Fette bei 15° C.

Nach Hager¹⁾

Butterfett (geklärt)	0·938—0·940
„ (mehrere Monate altes)	0·936—0·937
Kunstbutter	0·925—0·930
„ Wiener	0·924—0·925
Schweinefett (frisches)	0·931—0·932
Rindstalg	0·925—0·929
Hammeltalg	0·937—0·940
Cacaoöl (frisches)	0·950—0·952
„ (sehr altes)	0·945—0·946
Stearinsäure (geschmolzen)	0·964
„ (krystallisirt)	0·967—0·969
Wachs (gelbes)	0·959—0·962
„ (afrikanisches)	0·960
„ (weisses)	0·919—0·925
Ceresin (gelbes)	0·925—0·928
Japanwachs	0·977—0·978
„ (sehr alt)	0·963—0·964

¹⁾ Wagner's Jahresbericht 1879. 1160.

Wachs (weisses)	0·919—0·925
Ceresin (sehr rein weiss)	0·905—0·908
„ (weiss)	0·923—0·924
Colophonium	1·100

Specifiche Gewichte der festen Fette bei 15⁰ C.

Nach Dieterich.¹⁾

Rindertalg	0·952—0·953
Hammeltalg	0·961
Cacaobutter	0·980—0·981
Wachs, weiss	0·973
„ gelb	0·963—0·964
Japanwachs	0·975
Ceresin, weiss	0·918
„ halbweiss	0·920
„ gelb	0·922
Ozokerit, roh	0·952
Walrat	0·960
Colophonium, amerik.	1·108
„ franz.	1·104—1·105
Paraffin, mittelhart	0·913—0·914
Fichtenharz, gereinigt	1·045
Stearin	0·971—0·972

Aus den S. 92 angeführten Gründen ist es oft zweckmäßiger, die specifischen Gewichte der festen Fette bei höherer Temperatur, also im geschmolzenen Zustande zu vergleichen.

Allen fand bei 98⁰—100⁰ C. (Wasser von 15·5⁰ C. = 1) das specifische Gewicht von:

Palmkernöl, Cocosfett, Japanwachs, Cottonstearin und Butterfett zu 0·863—0·867,

dasjenige von Palmöl, Cacaobutter, Rindertalg, Schweineschmalz, Knochenfett und Margarin zu 0·855—0·863,

und das von Bienenwachs, chinesischem Wachs, Carnaubawachs und Spermacet zu 0·800—0·855.

Thörner²⁾ ermittelte die spec. Gewichte einiger Fette bei 100⁰ C. mit der König'schen Butterspindel und fand für:

¹⁾ Wagner's Jahresbericht 1882. 1028.

²⁾ Chem.-Ztg. 1894. 18. 1154.

Butter	0·865—0·867
Cacaoöl	0·8580
Cocosöl	0·8700
Hammeltalg	0·8715
Margarin	0·8590
Palmöl	0·8600
Palmkernöl	0·8670
Rindertalg	0·8600
Schweineschmalz	0·8610

Einschlägige Bestimmungen haben ferner z. B. Allen und Königs gemacht.

Spec. Gewichte der festen Fette bei 100° C. bezogen auf Wasser von 15° C.

Nach Allen¹⁾ und Königs.

A. Fette, die keine Glyceride niederer Fettsäuren enthalten:

1. Vegetabilische Fette.	Cacaobutter	0·857
	Palmöl	0·857
2. Thierische Fette.	Japanwachs	0·873
	Schweinefett	0·861
	Talg (Rinder- und Hammel-)	0·860
	Pferdefett	0·861
	Oleomargarin	0·859

B. Fette, welche Glyceride der niederen Fettsäuren enthalten:

1. Vegetabilische Fette.	Cocosöl	0·863
	Palmkernöl	0·866
2. Thierische Fette.	Butterfett	0·865—0·868

Das spezifische Gewicht der Glieder der Gruppe B ist grösser als das der Gruppe A.

Allen hat ferner die spezifischen Gewichte geschmolzener Fette bei zwei weit auseinander liegenden Temperaturen bestimmt und daraus die Differenz für 1° C. berechnet, mit Hilfe welcher man jede bei einer anderen als der Normaltemperatur gemachte Ablesung auf diese beziehen kann. Aus der Correctur für 1° C. kann man ferner nach S. 88 den Ausdehnungscoefficienten berechnen.

¹⁾ Moniteur scient. 14. 722. — Die auf die thierischen Fette bezüglichen Zahlen rühren von Königs her.

Specifiche Gewichte geschmolzener Fette bei 40°—90° C.
und bei 98°—99° C. Nach Allen.

Name des Fettes	Temperatur in ° C.	Spec. Gew. Wasser von 15·5° C. = 1	Temperatur in ° C.	Spec. Gew. Wasser von 15·5° C. = 1	Differenz für 1° C.
Palmöl	50	0·8930	98	0·8586	0·000717
Cacaobutter	50	0·8921	98	0·8577	0·000717
Japanwachs	60	0·9018	98	0·8755	0·000692
Talg	50	0·8950	98	0·8626	0·000675
Schweineschmalz	40	0·8985	98	0·8608	0·000650
Oleomargarin	40	0·8982	98	0·8592	0·000672
Butterfett	40	0·9041	99	0·8677	0·000617
Cocosnussöl	40	0·9115	99	0·8736	0·000642
Palmkernöl	40	0·9119	99	0·8731	0·000657
Spermacet	60	0·8358	98	0·8086	0·000716
Bienenwachs	80	0·8356	98	0·8221	0·000750
Carnaubawachs	90	0·8500	98	0·8422	0·000975
Stearin des Handels	60	0·8590	98	0·8305	0·000750
Ceresin	60	0·7805	98	0·7530	0·000724

2. Die Schmelz- und Erstarrungspunkte der festen Fette.

Die Schmelz- und Erstarrungspunkte der einzelnen Fette werden sehr verschieden angegeben, was in der wechselnden Beschaffenheit der Fette, in den Unregelmäßigkeiten beim Schmelzen und Erstarren und in der Anwendung verschiedener Methoden seinen Grund hat. (Vergl. S. 96.)

Hier seien die von Wimmel¹⁾, Rüdorff²⁾ und Thörner³⁾ gefundenen Werte angeführt:

Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fette nach Wimmel.

	Schmilzt bei:	Trübt sich bei:	Erwärmt sich dabei auf:
Rindertalg, frischer	43° C.	33° C.	36°—37° C.
„ älterer	42·5° C.	34° „	38° C.
Hammeltalg, frischer	47° C.	36° „	40°—41° C.
„ älterer	50·5° C.	39·5° C.	44°—45° „
Schweineschmalz	41·5°—42° C.	30° C.	32° C.
Butter, frische	31°—31·5° „	19°—20° C.	19·5°—20·5° C.
Fassbutter	32·5° C.	24° C.	25·5° C.
Japanwachs	52·5°—54·5° C.	40·5°—41° C.	45·5°—46° C.
Cacaobutter	35·5°—34° C.	20·5° C.	27°—29·5° C.

1) Wagner's Jahresbericht 1868. 718 u. 1871. 854.

2) Poggendorf's Annalen 145. 286.

3) Chem.-Ztg. 1894. 18. 1154.

	Schmilzt bei:	Trübt sich bei:	Erwärmt sich dabei auf:
Cocosöl	24·5° C.	20°—20·5° C.	22°—23° C.
Palmöl, frisches, weiches . .	30° C.	21° C.	21·5° C.
„ frisches, härteres	36° „	24° „	35° C.
„ altes	42° „	38° „	39·5° C.
Muscatbutter	43·5°—44° C.	33° „	41·5°—42° C.
Bienenwachs	62°—62·5° C.	} erstarren gleich unter dem Schmelzpunkte ohne Erwärmung.	
Walrat	44°—44·5° „		

Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fette nach Rüdorff.¹⁾

	Schmilzt bei: ° C.	Erstarrt bei: ° C.	Die Temperatur steigt beim Erstarren auf: ° C.
Gelbes Wachs	63·4	61·5	—
		62·6	—
		62·3	—
Weisses Wachs	61·8	61·6	—
		49·6	—
Paraffin	52·5—54·0	53·0	—
		52·9	—
		52·7	—
Walrat	43·5	43·4	—
		44·1—44·3	—
Stearinsäure, technische . .	56·2—56·6	55·3	—
		55·2	—
		55·7	—
Japanwachs	50·4—51·0	—	50·8
Cacaobutter	33·5	—	27·3
Muscatbutter	47—48	—	41·7—41·8
Hamelalg	46·5—47·4	32—36	} um einige Grade.
Rindertalg	43·5—45·0	27—35	

Schmelz- und Erstarrungspunkte nach Thörner:

	Schmelzpunkt ° C.	Erstarrungspunkt ° C.
Butter	28—33	20—23
Cacaobutter	32—33	23
Cocosöl	23—24	22—23
Hammelalg	44—55	40—41
Margarin	32—35	20—22
Palmöl	36—37	—
Palmkernöl	25—26	—
Rindertalg	43—49	37·0
Schweineschmalz	26—32	26·0

¹⁾ Als Schmelzpunkt bezeichnet Rüdorff jene Temperatur, bei welcher das Fett sich von einer damit überzogenen Thermometerkugel in erwärmtem Wasser auflöst.

Weitere Angaben über die Schmelz- und Erstarrungstemperaturen s. die einzelnen Fette.

3. Schmelz- und Erstarrungspunkte der aus den festen Fetten gewonnenen Fettsäuren.

Zur Beurtheilung der Fette sind, wie wiederholt erwähnt, die Schmelz- und Erstarrungspunkte der freien Fettsäuren weit geeigneter, als die der Fette selbst.

v. Hübl untersuchte die folgenden Fette:

Die Fettsäuren aus:	Schmelzen bei:	Erstarren bei:
Oleomargarin	42·0° C.	39·8° C.
Palmöl	47·8 „	42·7 „
Lorbeeröl	27·0 „	22·0 „
Talg	45·0 „	43·0 „
Wollschweissfett	41·8 „	40·0 „
Cacaobutter	52·0 „	51·0 „
Muscatbutter	42·5 „	40·0 „
Butterfett	38·0 „	35·8 „
Cocosnussöl	24·6 „	20·4 „

Bensemman gibt folgende Zahlen:

Fettsäuren aus:	Anfangspunkt des Schmelzens:	Endpunkt des Schmelzens:
Holländ. Kunstbutterfett	39°—40° C.	42°—43° C.
Rindertalg	43°—44 „	46°—47 „
Hammeltalg	49°—50 „	53°—54 „
Schweinefett	43°—44 „	46°—47 „
Kuhbutterfett I	41°—42 „	43°—44 „
„ II	41°—42 „	44°—45 „
„ III	42°—43 „	44°—45 „
Gänsefett	37°—38 „	40°—41 „
Rinderfett	42°—43 „	45°—46 „

Thörner fand folgende Schmelz- und Erstarrungspunkte von Fettsäuren:

Fettsäuren aus:	Schmelzpunkt ° C.	Erstarrungspunkt ° C.
Butterfett	38—40	33—35
Cacaobutter	49—50	46—47
Cocosöl	24—25	20
Hammeltalg	46—47	39
Margarin	42	39
Palmöl	47—48	42—43
Palmkernöl	20·7	—
Rindertalg	45	43—45
Schweineschmalz	37—38	35

Eine Uebersicht der Erstarrungspunkte der Fettsäuren aus talgartigen Fetten findet sich ferner in Cap. XII, Rindertalg.

4. Verhalten gegen Lösungsmittel.

Das Verhalten der festen Fette gegen Lösungsmittel ist zur Analyse der Fette noch wenig benützt worden.

Nach Dubois und Padé¹⁾ kann man einige Fette an der verschiedenen Löslichkeit ihrer Fettsäuren in absolutem Alkohol unterscheiden:

Fettsäuren aus :	100 g absol. Alkohol lösen Gramm Fettsäuren bei :		100 g Benzol lösen
	0° C.	10° C.	Gramm Fett bei: 12° C.
Hammeltalg	2·48	5·02	14·70
Ochsentalg	2·51	6·05	15·89
Kalbsefett	5·00	13·78	26·08
Schweinefett	5·63	11·23	27·30
Butterfett	10·61	24·81	69·61
Margarin	2·37	4·94	12·83

Crismer²⁾ hat ferner die kritischen Lösungstemperaturen einer Anzahl von Fetten bestimmt, welche für ein und dasselbe Fett nur zwischen verhältnismässig engen Grenzen schwanken und daher neben den quantitativen Reactionen als ein gutes Unterscheidungsmittel für viele Fette verwendet werden können (siehe S. 111).

Die folgende Tabelle enthält die kritischen Lösungstemperaturen einiger Fette und Wachsorten in Alkohol vom spec. Gewichte 0·8195 (15·5° C.).

	Kritische Lösungstemperatur ° C.
Butterfett	99—101
Cacaobutter	71·5—74·5
Schweinefett	124—124·5
Hammeltalg	116
Walrat	117
Bienenwachs (weiss)	125—126
„ (gelb)	129—129·2
Carnaubawachs	154—154·5
Japanwachs	100
Paraffin (42°—44° C.)	143·5—144·2

¹⁾ Bull. soc. chim. 44. 189.

²⁾ Bull. assoc. 1895. 145.

5. Verhalten der Fette bei der refractometrischen Untersuchung.

Mansfeld fand für eine Reihe von Fetten folgende Refractometeranzeigen in Zeiss' Refractometer:

	Refractometeranzeige bei 40° C
Schweinefett	50·4—51·2
Rindertalg	49
Margarin	48·6
Pferdefett	53·7
Cocosfett	35·5
Cacaobutter	46—46·5

Beckurts und Seiler¹⁾ geben die folgenden Refractometeranzeigen bei 40° C.:

Schweinefett	50
Rindertalg	45
Butterfett	40·5
Margarin	50·4
Cocosfett	33·5
Palmkernöl	36·5

Einige von Thörner²⁾ bei 60° C. ermittelte Brechungsindices sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Brechungsindex bei 60° C.	
	der Fette:	der Fettsäuren:
Butterfett	1·445—1·448	1·437—1·439
Cacaobutter	1·4496	1·4420
Cocosöl	1·4410	1·4295
Hammeltalg	1·4501	1·4374
Margarin	1·443—1·453	1·443—1·444
Palmöl	1·4510	1·4441
Palmkernöl	1·4431	1·4310
Rindertalg	1·4510	1·4375
Schweineschmalz	1·4539	1·4395

6. Hehner'sche, Reichert-Meissl'sche, Verseifungs- und Jodzahl.

Die Hehner'schen Zahlen liegen bei den meisten festen Fetten bei 95—96, die Reichert'schen unter 0·5, die Köttstorfer'schen bei ca. 196. Abweichungen, welche zur Erkennung und Beurtheilung einzelner Fette dienen können, kommen vornehmlich vor:

¹⁾ Ztschr. f. angew. Ch. 1895. 612; nach Arch. Pharm. 233. 423.

²⁾ Chem.-Ztg. 1894. 18. 1154.

1. Bei der Hehner'schen Zahl: Butter (im Mittel 87·5), Cocosfett (im Mittel 89·6), Palmkernöl (91·1).

2. Bei der Reichert'schen Zahl: Butter (28), Cocosfett (7), Palmkernöl (5).

3. Bei der Verseifungszahl: Butterfett (Mittel 227), Cocosöl (Mittel 255), Palmkernöl (248), sämtliche Wacharten, z. B. Bienenwachs (97—107), Carnaubawachs (79—95), Walrat (108·1).

4. Die Jodzahlen der festen Fette sind in der folgenden Uebersicht nach den zuverlässigsten Angaben zusammengestellt:

Jodzahlen der festen Fette.

Name des Fettes	J o d z a h l		
	Minimum	Maximum	Mittel
Baumwollenstearin	88·7	93·6	91·0
Butterfett	19·5	38·0	30
Cacaobutter	33	41·7	34·5
Cocosnussöl	7·9	9·4	8·8
Dikafett	30·9	31·3	31·1
Gänsefett	—	—	71·5
Hammeltalg	32·7	46·2	42
Japanwachs	4·2	6·6	6·0
Knochenfett des Handels	46·3	55·5	52
Lorbeeröl	49	80	64
Macassaröl	48·3	53	51
Muscatbutter	31	52	41·5
Oleomargarin	47·5	60	53
Palmöl	50·3	53·9	51
Palmkernöl	10·3	17·5	14
Pferdefett	71·4	86·1	78·7
Rindertalg	36	44	41
Sawarrifett	—	—	49·5
Schweinefett	56	63	59
Sheabutter	56·2	56·9	56·5
Ucuhubafett	—	—	9·5
Wollschweissfett	25·8	28·9	28

Eine Zusammenstellung der Mittelwerte der Constanten einer grösseren Anzahl von thierischen Fetten nach den Angaben von C. Amthor u. J. Zink¹⁾ gibt die folgende Tabelle:

¹⁾ Chem. Rev. über d. Fett- u. Harz-Ind. 1897. 41.

Mittelwerte der Konstanten einer Anzahl von Thier-Fetten.

Fett	Specificsches Gewicht bei + 15° C.		Schmelzpunkt		Erstarrungspunkt		Jodzahl		Verseifungszahl		Hehnersche Zahl	Reichertsche Zahl	Acetylzahl	Säurezahl	
	des Fetts	der Fettsäuren	des Fettsäuren ° C.	der Fettsäuren ° C.	des Fettsäuren ° C.	der Fettsäuren ° C.	des Fettsäuren	der Fettsäuren	des Fettsäuren	der Fettsäuren				frisch	alt
Elch	0,9625	0,9584	49—52	53—55	37—38	48—50	35,0	27,8	195,1	201,4	—	0,78	16,2	0,87	3,3 (2 Jahre alt)
Edelhirsch	0,9670	0,9685	51—52	50—52	39—40	46—48	25,7	23,6	199,9	201,3	—	1,66	16,4	3,50	5,9 (1 Jahr alt)
Damhirsch	0,9615	0,9524	52—53	50—53	40	47—48	26,4	28,2	195,6	201,4	—	1,70	18,4	2,90	5,3 (1 Jahr alt)
Gemse	0,9697	0,9546	54—56	57—58	42—43	51—52	25,0	24,4	203,3	206,5	—	1,80	7,5	3,20	—
Reh	0,9659	0,9622	52—54	62—64	39—41	49—50	32,1	27,9	199,0	200,5	95,8	0,99	12,0	1,74	3,3 (einige Monate alt)
Wildschwein	0,9424	0,9333	40—44	39—40	22—23	32,5—33,5	76,6	81,2	195,1	203,6	—	0,68	29,3	2,60	4,5 (1 1/2 Jahre alt)
Hund	0,9229	0,9278	37,5—40	39—40,5	21—23	34,5—35,5	58,5	50,15	195,4	199,15	95,65	0,57	10,9	1,79	3 (2 Jahre alt)
Fuchs	0,9412	0,9492	35—40	41—43	24—26	36—37	79,7	65,4	191,7	205,7	—	1,30	43,1	5,90	15,9 (2 Jahre alt)
Dachs	0,9226	0,9230	30—35	34—36	17—19	28—30	71,3	73,0	193,1	193,7	—	0,36	13,1	5,30	7,2 (1 1/2 Jahre alt)
Hauskatze	0,9304	0,9251	39—40	40—41	24—26	35—36	54,5	54,8	190,7	—	96,0	0,90	10,0	2,30	25,6 (1 Jahr alt)
Wildkatze	0,9304	0,9366	37—38	40—41	26—27	36—37	57,8	58,8	199,9	203,8	—	2,5	19,5	9,30	—
Edelmarder	0,9345	—	33—40	39—43	24—27	35—37	70,2	53,0	204,0	—	93,6	1,10	—	12,65	—
Ilitis	—	—	—	34—40	—	26—27	62,8	60,6	—	—	—	—	—	—	—
Hase	0,9349	0,9361	35—40	44—47	17—23	36—40	102,2	93,3	200,9	209,0	—	1,59	34,8	2,73	8 (6 Monate alt)
Zahmes Kaninchen	0,9342	0,9264	40—42	44—46	22—24	37—39	69,6	64,4	202,6	218,1	—	2,80	31,0	6,20	—
Wildes Kaninchen	0,9393	0,9426	35—38	39—41	17—22	35—36	99,8	101,1	199,3	209,5	—	0,70	41,7	7,20	—
Hausgans	0,9274	0,9257	32—34	38—40	18—20	31—32	67,6	65,3	193,1	202,4	—	0,98	27,0	0,59	—
Wildgans	—	—	—	34—40	—	33—34	99,6	—	—	—	—	—	—	—	—
— in 2jähr. Gefangenschaft.	0,9158	0,9251	—	36—38	18—20	32	67,0	65,1	196,0	196,4	—	—	41,6	0,86	—
Hausente	—	—	36—39	—	22—24	—	58,5	—	—	—	—	—	—	—	—
Wildente	—	—	36—40	15—20	30—31	—	84,6	—	198,5	—	—	1,30	—	1,50	—
Haushuhn	0,9241	0,9283	33—40	38—40	21—27	32—34	66,7	64,6	193,5	200,8	—	1,00	45,2	1,20	2,3 (einige Monate alt)
Truthahn	0,9220	0,9385	—	38—39	—	31—32	81,15	70,7	200,5	210,1	—	—	—	4,00	—
Auerhahn	0,9296	0,9374	—	30—33	—	25—28	121,1	120,0	201,6	199,3	—	2,10	45,3	5,90	—
Taube	—	—	—	38—39	—	33—34	82,3	—	—	—	—	—	—	—	—
Staar	—	—	30—35	38—39	15—18	30—31	83,7	79,4	209,2	—	—	—	—	—	—

XII.

Beschreibung der einzelnen Fette und Wachsarten.

A. Flüssige Fette.

I. Trocknende Oele.

Die wichtigsten, trocknenden Oele sind: Leinöl, Mohnöl, Hanföl, Nussöl, Sonnenblumenöl, Lallemantiaöl, Madaöl und Nigeröl. Es sei jedoch bemerkt, dass eine scharfe Trennung zwischen den trocknenden und nicht trocknenden Oelen nicht gezogen werden kann, da die Fähigkeit einzutrocknen sehr von der Temperatur abhängig ist.

1. Leinöl.

Oleum Lini. — *Huile de lin.* — *Linseed oil.*¹⁾ — *Olio di lino.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·9347 (Schübler), 0·9325 (Souchère), 0·932—937 (Allen). — Bei 18° C.: Rohes L. 0·9299, gekochtes 0·9411 (Stilurell). — Bei 12° C.: 0·939, bei 25° C.: 0·930, bei 50° C.: 0·921, bei 94° C.: 0·881 (Saussure). — Bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8809 (Allen). — Bei 20° C.: 0·9275 (Holde).

Specifisches Gewicht der Fettsäuren bei 15·5° C.: 0·9233, bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8612 (Allen), bei 100° C. (Wasser von 100° C. = 1): 0·8925 (Archbutt).

Erstarrungspunkt des Fettes: Wird bei — 16° C. nach einigen Tagen fest (Gusserow), — 27° C. (Chateau), schmilzt bei — 16° bis — 20° C. (Glaessner).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 17·0° C. (Hübl), 24·0° C. (Allen), unter 13° C. (Dieterich), 20°—21° C. (De Negri und Fabris).

¹⁾ Die englischen und französischen Bezeichnungen der Fette sind fast durchweg Dr. Carl Schädler's „Technologie der Fette und Oele“ entnommen.

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 13·3⁰ C. (Hübl), 17·5⁰ C. (Allen), 16⁰—17⁰ C. (De Negri und Fabris).

Verseifungszahl: 189—195 (Allen), 195·2 (Moore), 187·6 (Dieterich), 190·2—192·7 (De Negri und Fabris), 191—193 (Holde), 190—192 (Thörner). — Verseifungszahl der Fettsäuren: 198·8 (Dieterich). — Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 307·2 (Allen), 283 (Williams).

Jodzahl: 158 (Hübl), 155·2 (Moore), 170—181 (Benedikt), 148·8—183·4 (Dieterich), 171—175 (Lewkowitsch), 172—181 (Ulzer), 172—180 (Holde). — Jodzahl der Fettsäuren: 178·5 (Williams), 179—182 (Lewkowitsch), 159·85 (De Negri und Fabris), 155 (Thörner).

Refraction bei 25⁰ C. in Zeiss' Butterrefractometer: 87·5 (Mansfeld).

Brechungsindex bei 60⁰C.: 1·4660 (Thörner). — Brechungsindex der Fettsäuren bei 60⁰ C.: 1·4546 (Thörner).

Leinöl wird aus den Samen des Flachses oder Leines, *Linum usitatissimum*, gewonnen. Russland und Ostindien liefern die grössten Quantitäten davon. Kalt geschlagenes Leinöl ist hellgelb, das warm gepresste bräunlich gelb. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack. An der Luft wird es unter Sauerstoffaufnahme bald ranzig und dickflüssig, in dünner Schichte trocknet es zu einem neutralen, in Aether unlöslichen Körper, dem Linoxyn ein.

Leinöl enthält etwa 10—15 Proc. Glyceride fester Fettsäuren (Stearinsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure) und 85—90 Proc. flüssiger Glyceride. Die flüssigen Fettsäuren bestehen nach Hazura und Grüssner aus ungefähr 5 Proc. Oelsäure, 15 Proc. Linolsäure, 15 Proc. Linolensäure und 65 Proc. Isolinolensäure.

Der Säuregehalt von 10 von Nördlinger¹⁾ untersuchten, technischen Leinölen war, auf Oelsäure berechnet, im Minimum 0·41, im Maximum 4·19, im Mittel 1·57 Proc.

Der unverseifbare Antheil schwankt nach Thomson und Ballantyne²⁾ zwischen 1·09 und 1·28 Proc.

Leinöl wird mit Thran, Rüböl, Hanföl, Leindotteröl, Harzöl und Mineralöl verfälscht.

Zur Untersuchung des Leinöls auf seine Reinheit und Trockenfähigkeit, sowie zur Entdeckung von Verfälschungen bestimmt man meist das specifische Gewicht und die Jodzahl und nimmt

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 1889. 183.

²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1891. 236.

weiter die Proben nach Livache (S. 387) und nach Maumené (S. 404) vor.

Leinöl ist specifisch schwerer als die Oele, welche meist zu seiner Verfälschung benützt werden. Nach Allen soll rohes Leinöl kein geringeres specifisches Gewicht als 0·935 haben, wenn es ein gut trocknendes, raffiniertes Oel geben soll.

Filsinger¹⁾ gibt für einige Leinöle bekannter Herkunft folgende Tabelle:

	Speiseöl Deutsche Saat	Firnissol Ind. Saat	Holländ. Leinöl No. I.	Holländ. Leinol No. II.	Engl. Leinöl No. I.	Engl. Leinöl No. II.
Spec. Gewicht bei 17·5° C.	0·9313	0·9313	0·9370	0·9370	0·9305	0·9310
Jodzahl . .	182·4—182·9	178·1—181·8	159·9	163·4	185·3	178·4
Verseifungszahl	192·1—192·4	188·5—189·2	—	—	—	187·6

Ist die Dichte eines Leinöles niedriger als 0·930, so wird in erster Linie auf die Anwesenheit von Thran und Mineralöl, ist sie höher, auf diejenige von Harzöl zu prüfen sein.

Leinöl hat als das am stärksten trocknende Oel die höchste Jodzahl. Leider herrscht gerade beim Leinöl noch keine gute Uebereinstimmung in den Angaben über die Jodzahl.²⁾ v. Hübl fand bei 5 Leinölen verschiedener Herkunft 156—160, im Mittel 158, Moore 155·2, Dieterich 161·9—180·9, Wilson 148·1—149·1 und Benedikt 170—181. Die grossen Differenzen erklären sich daher, dass bei den niedrigen Jodzahlen ein zu geringer Ueberschuss an Jodlösung genommen wurde (vergl. S. 152).

Für frisches Leinöl soll die Jodzahl über 170 liegen.

Ballantyne³⁾ hat die Abnahme der Jodzahl von Leinöl durch Einwirkung von Luft und Licht geprüft und für ein Leinöl, welches ursprünglich eine Jodzahl von 173·46 besass, nach 6 Monaten eine solche von 166·17 gefunden.

Zu Firniss gekochtes Leinöl besitzt eine geringere Jodzahl.

Der Wert eines Leinöles ist zum grössten Theil durch den Grad seiner Trockenfähigkeit bedingt, welche man am besten nach den Methoden von Maumené (S. 404) und Livache (S. 387) und durch Bestimmung der Jodzahl ermittelt.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1894. 18. 1005 und Ztschr. f. angew. Chem. 1895. 158.

²⁾ Schweissinger, Pharm. Centr. 1887. 146; Dieterich, Helfenberger Annalen 1887; Benedikt, Zeitschrift f. d. chem. Industrie 1887.

³⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1891. 32.

Baynes fand für eine Anzahl von Leinölsorten bei der Maumené'schen Probe Temperaturerhöhungen von 104° — 124° C., Allen solche von 104° — 111° C. und De Negri und Fabris constatirten solche von 122° — 126° C.

Das Sauerstoffaufnahmevermögen von Leinöl, nach Livache bestimmt, betrug nach 2 Tagen in einem Falle 14.3 Proc.

Leinöl liefert bei der Elaïdinprobe kein festes Product, sondern eine braune, zähflüssige Masse.

Beim Versetzen mit concentrirter Schwefelsäure liefert Leinöl eine rothbraune, harzartige Masse. Waren fremde nicht trocknende Oele beigemischt, so wird nur das Leinöl verharzt, und die braunen Harzflocken schwimmen in den anderen Oelen.

Verfälschungen. Grössere Zumischungen fremder Oele lassen sich an der Verminderung des specifischen Gewichtes, der Jodzahl und des Trockenvermögens erkennen. Rüßöl erniedrigt die Verseifungszahl und macht, wenn es nicht gut raffinirt ist, das Gemisch schwefelhaltig (Nachweis nach S. 112), Baumwollsamensöl wird mittelst seiner qualitativen Reactionen nachgewiesen (s. dort) und erniedrigt gleichfalls die Jodzahl.

Zusätze von trocknenden Oelen zu Leinöl werden mit Sicherheit nicht zu erkennen sein. In manchen Fällen mag Hanföl, welches hier am meisten in Betracht kommt, vielleicht nach Crace-Calvert (S. 411) mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.180, mit welcher Hanföl sich meist schmutzig grün färbt, während reines Leinöl gelb bleibt, oder mit concentrirter Salzsäure, welche mit Hanföl eine gelbgrüne Färbung ergibt, nachgewiesen werden. Die Erkennung von Thranen gelingt meist mit Hilfe der Farbenreactionen; auch verleihen Thrane dem Oele den charakteristischen Thrangeruch.

Verfälschungen mit Harzöl und Mineralöl werden, falls nur eines der beiden Oele zugesetzt ist, durch die Dichte und durch die erniedrigte Jodzahl und Verseifungszahl, im anderen Falle durch das Vorhandensein eines grösseren, unverseifbaren Antheiles (derselbe beträgt bei reinen Oelen meist 1—1.25 Proc.) constatirbar sein.

Die qualitative und quantitative Bestimmung des Harzöles neben dem Mineralöle im unverseifbaren Antheile geschieht nach den üblichen Methoden (s. Harzöl).

Harzöl und Harz werden qualitativ durch die Storch-Morawski'sche Reaction erkannt werden. Quantitativ wird sich das letztere in Anbetracht des Umstandes, dass die Säurezahlen der Leinöle meist niedrig sind, aus einer erhöhten Säurezahl vermuthen lassen.

Nach Bishop zeigt Leinöl im Saccharimeter von Laurent bei 13° — 15° C. eine Ablenkung von -0.3° , während Harzöl und Sesamöl stark nach rechts drehen, so dass man daran Harzöl leicht erkennen kann, wenn die Baudouin'sche Probe die Abwesenheit von Sesamöl ergibt. Auch Aignan¹⁾ empfiehlt zur Entdeckung von Harzöl das polarimetrische Verfahren. Filsinger²⁾ bedient sich zur Ausführung dieses Verfahrens mit Vortheil des Schmidt-Haensch'schen Halbschattenapparates.

Nach Hefelmann und Mann³⁾ kann zur Prüfung des Leinöles auch das Butterrefractometer herangezogen werden.

Bei einiger Erfahrung wird ferner die Schnelligkeit des Trocknens eines Leinöles einen Schluss auf dessen Wert zulassen. Nach Amsel⁴⁾ trocknet reines Leinöl in dünner Schichte auf Glas gestrichen in höchstens 3 Tagen völlig ein. Ein Zusatz von 5 Proc. Rüböl erhöht die Trockenzeit auf 8 Tage.

Leinöl findet hauptsächlich in der Firnissfabrication und zur Herstellung von Kautschuksurrogaten Verwendung.

Leinölfirniss.

Unter Leinölfirniss versteht man ein Product, welches durch Erhitzen von Leinöl bei Luftzutritt auf 200° — 260° C. mit oder ohne Zusatz eines „Siccatives“ hergestellt wurde. Als derartige Zusätze sind Mangansuperoxyd, Manganborat, Manganoxalat, Mennige, Bleisuperoxyd, Zinkoxyd und harzsaure Metalloxyde üblich.

Firniss hat die Eigenschaft, an der Luft rascher zu trocknen als gewöhnliches Leinöl.

Die chemischen Processe, welche bei der Herstellung der Firnisse eine Rolle spielen, sind noch nicht völlig aufgeklärt. Höchst wahrscheinlich treten hierbei Oxydationsprocesse auf, bei denen die Zusätze die Rolle eines Sauerstoffüberträgers spielen.

Nach Bauer und Hazura⁵⁾ besteht der chemische Process beim Trocknen des Leinöls und der anderen, trocknenden Oele vornehmlich darin, dass das Glycerid der Linolsäure (und wohl in noch höherem Grade die Glyceride der Linolensäuren) erst in die Glyceride von Oxylinolsäuren (beziehungsweise Oxylinolensäuren) übergehen, worauf dann vielleicht die Bildung von Anhydriden beginnt.

¹⁾ Compt. rend. 110. 1273; durch Chem.-Ztg. Rep. 1890. 14. 226.

²⁾ Chem.-Ztg. 1894. 18. 1005 und Ztschr. f. angew. Chem. 1895. 158.

³⁾ Pharm. Centr. H. N. F. 1895. 16. 685.

⁴⁾ Zeitschr. f. angew. Ch. 1895. 73.

⁵⁾ Monatshefte f. Chemie 1888. 9. 465.

Fahrion¹⁾ meint, dass neben der Bildung von Oxyfettsäuren auch noch eine Polymerisation statt habe.

Mulders Annahme, dass zunächst das gesammte Glycerin oxydirt wird, ist nicht zutreffend, da sowohl im Firniss (8 bis 9 Procent) als auch im getrockneten Oele beträchtliche Mengen von Glycerin nachgewiesen wurden. Das letztere kann im Leinölfirniss nicht mittelst der Methoden von Benedikt und Zsigmondy oder Hehner bestimmt werden, weil der Leinölfirniss bei der Verseifung noch andere lösliche, in Oxalsäure überführbare, durch Chromsäure oxydirbare Verbindungen enthält.

Die Behauptung von Fox,²⁾ man könne Leinöl von Leinölfirniss an dem mittelst des Permanganatverfahrens ermittelten Glyceringehalt unterscheiden, ist falsch, indem einerseits auch der Leinölfirniss Glycerin enthält, und das Glycerin sich andererseits nicht in der genannten Weise nachweisen lässt.

Firniss besitzt je nach der Höhe der Temperatur, bei der er gekocht wurde, eine dunklere Farbe als frisches Leinöl, ferner ein höheres, spezifisches Gewicht, eine niedrigere Jodzahl und eine höhere Acetylzahl.

Filsinger³⁾ fand bei Leinölfirnissen Verseifungszahlen zwischen 180 und 190.

Finkener⁴⁾ findet, dass ein Tropfen Leinöl, auf einer Glasplatte zu einer kreisförmigen Schicht von 4 cm Durchmesser mit dem Finger ausgebreitet, nach 24 Stunden schlüpfrig, Leinölfirniss aber klebrig oder fest ist.

Schüttelt man 12 ccm des Oeles mit 6 ccm einer bleioxydhaltenden Glycerinlösung kräftig durch und stellt das Glas 3 Minuten in kochendes Wasser, so bildet der Firniss eine salbenartige Masse, das Leinöl zwei flüssige Schichten, von denen die untere wasserhell ist. Die Erkennung von 25 Procent Leinölfirniss in Gemischen ist auf diese Weise noch möglich. Zur Bereitung der Bleilösung löst man 100 g Bleizucker in 150 ccm Wasser und 32 g Glycerin. Die etwas trübe Lösung wird in verschlossenen Flaschen aufbewahrt. Zum Versuche mischt man 5 ccm der Lösung mit 1 ccm 20 procentigen Alkohols von 0.925 spezifischem Gewicht und schüttelt mit 12 ccm Oel (Finkener).

Zum Nachweis von Manganoxydul, Zinkoxyd, Borsäure etc. schüttelt man den Firniss mit warmer, verdünnter

1) Chem.-Ztg. 1893. 1848.

2) Chem.-Ztg. 1885. 9. 66.

3) Chem.-Ztg. 1894. XVIII. 1867.

4) Chem.-Ztg. 1887. 11. 905.

Salzsäure aus, und prüft die filtrirten Auszüge nach den gewöhnlichen Methoden qualitativ und quantitativ. Bleioxyd wird durch Ausschütteln mit verdünnter Salpetersäure in Lösung gebracht.

Zur Prüfung eines Leinöls auf seinen Wert für die Firnisfabrication bestimmt man das specifische Gewicht, die Jodzahl und den Erhitzungsgrad nach Maumené oder die Oxydationsfähigkeit nach Livache.

Nach Allen soll rohes Leinöl ein specifisches Gewicht von mindestens 0·935 besitzen, sonst gibt es kein gut trocknendes Oel. 3 Procent fremder Beimischungen machen es schon zur Firnisbereitung unbrauchbar.

Eine Serie von 5 reinen Leinölfirnissen, von welchen zwei mit Hilfe von Mangansuperoxyd und drei mit Hilfe von Bleiglätte hergestellt waren, zeigten nach Ulzer Verseifungszahlen von 188·12—192·01 und Jodzahlen von 145·1—157·2. Der unverseifbare Antheil schwankte zwischen 0·3 und 0·72 Procent, und der Gehalt an Fettsäuren (Gesamt) betrug in zwei Fällen 92 und 92·3 Procent. E. Wild fand bei drei reinen Leinölfirnissen Jodzahlen von 149·7—153·4. Filsinger gibt die Jodzahlen der Leinölfirnisse über 160 an, während Fahrion bei Leinölfirnissen Jodzahlen von 73·7—101·3 gefunden haben will.

Firnis wird in gleicher Weise wie Leinöl verfälscht; es gelten daher zu seiner chemischen Untersuchung die bei letzterem angegebenen Methoden. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass die qualitative Prüfung auf Harz und Harzöl mit Hilfe der Storch-Morawski'schen Reaction bei Firnis unzuverlässig ist, da derselbe mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, insbesondere wenn er schon längere Zeit der Luft ausgesetzt war, eine rothbraune Färbung gibt¹⁾ (Ulzer).

Filsinger²⁾ bedient sich zum Nachweise von Harzöl in Leinölfirnis des Schmidt-Haensch'schen Halbschattenapparates und benützt zur Polarisation eine Mischung von 1 Volumen Firnis, 1 Volumen absolutem Alkohol und 2 Volumen Chloroform. Er fand für Harzöl enthaltende Proben Ablenkungen von $+25^{\circ}$ bis $+30^{\circ}$. Es sei erwähnt, dass Terpentinöl bei der polarimetrischen Prüfung nicht zugegen sein darf. Eine sehr geringe Ablenkung im Halbschattenapparat kann eventuell von dem Siccativ herrühren, wenn als solches eine Harzseife benützt wurde.

Nach Amsel werden schon verhältnismäßig geringe Zusätze von unverseifbaren Bestandtheilen, wie Harzöl und Mineralöl durch

¹⁾ F. Ulzer, Mitth. d. k. k. Technolog. Gewerbe-Mus. in Wien 1896.

²⁾ Chem.-Ztg. 1894. 18. 1867.

Verdünnen der verseiften Probe mit Wasser an dem Entstehen einer Trübung erkannt.

Firniss wird auch sehr häufig mit Leinöl gemischt, da ein solcher Zusatz den Anstrich elastischer und dauerhafter macht.

Hartley¹⁾ zieht Manganfirnisse für lichte Farben vor, da Bleifirnisse an und für sich schon meist dunkler gefärbt sind, und ausserdem noch durch Schwefelwasserstoff geschwärzt werden.

G. Bornemann²⁾ hat auf den Einfluss hingewiesen, welchen Terpentinöl auf das Trocknen des Leinöles und Leinölfirnisses ausübt. „Indem das Terpentinöl verdunstet, scheint es Sauerstoff zu activiren, welch' letzterer das Trocknen begünstigt.“ Hartley führt diesen Einfluss auf die Verdünnung des Oeles zurück.

J. Ossowiecki³⁾ will durch Zusatz von Kupfercarbonat zu gekochtem, und wieder auf 150° C. erkaltetem Leinöl gute Firnisse erhalten.

Lithographenfirniss ist ein durch Erhitzen von Leinöl auf Temperaturen bis zu 300° C. ohne Siccativzusatz erhaltenes, lichtiges Product, welches sich durch eine äusserst niedrige, oftmals unter 100 liegende Jodzahl auszeichnet.

Linoleum.

Unter Linoleum versteht man ein durch Oxydation von Leinöl durch den Sauerstoff der Luft oder mit Hilfe von Salpetersäure⁴⁾ erhaltenes, kautschukähnliches, gelb bis braungelb gefärbtes Product, welches in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform unlöslich ist und ein über 1 liegendes, specifisches Gewicht besitzt.

A. Reh beschreibt die Fabrication von Linoleum wie folgt: Gut abgelagertes, meist aus russischer Saat geschlagenes Leinöl wird mit Salpetersäure bestimmter Concentration gekocht. Hierbei soll Glycerin abgespalten werden, und die Oxydation der Leinölsäuren vor sich gehen.

Das derart veränderte Leinöl wird nun in einen Bassinwagen gepumpt, aus welchem es, während sich der Wagen langsam fortbewegt, auf ein Gewebe ausrieselt. Durch heisse Luft wird die eine grosse Oberfläche darbietende Oelschicht völlig oxydirt, und bildet zuletzt eine Haut auf dem Gewebe. Durch Wiederholung dieses Vorganges kann die Schichte Linoleum in beliebiger Dicke hergestellt werden.

¹⁾ Journal of the society of arts 1892. Feber.

²⁾ Techn. Mittheilgn. f. Malerei 1892. 9. 189.

³⁾ Russ. Privilegium No. 68 vom 26. Juni 1893.

⁴⁾ A. Reh, Chem.-Ztg. 1892. 350.

Meist werden dem Linoleum noch Füllmaterialien zugesetzt, von welchen Korkpulver am häufigsten angewendet wird.

Pinette¹⁾ hat einige Proben Linoleum analysirt und folgende Resultate erhalten:

	No. 1 Procent	No. 2 Procent	No. 3 Procent
Feuchtigkeitsgehalt	3·39	3·01	3·41
In Aether löslicher Antheil . .	11·43	10·60	19·58
In Aether unlösl. Antheil, organisch (Kork, oxyd. Leinöl etc.)	77·24	73·63	54·16
Kieselsäure	2·94	3·99	4·31
Kalk und Alkalien	1·31	2·04	9·07
Eisenoxyd	1·78	1·79	8·86
Aluminiumoxyd	1·91	4·94	0·61

2. Mohnöl.

Oleum Papaveris. — *Huile d'œillette, d'oliëtte, de pavot du pays, Huile blanche.*
— *Poppy oil, Poppy seed oil, Maw oil.* — *Olio di papavero.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·924 (Souchère), 0·924 bis 0·937 (Allen), 0·9262 (Clarke), 0·927 (De Negri und Fabris), bei 18° C. 0·9245 (Stilurell), bei 98°—99° C. (Wasser 15·5° C.) 0·8738.

Erstarrungspunkt: — 18° C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 20·5° C. (Hübl), 20° bis 21° C. (De Negri und Fabris).

Erstarrungspunkt: 16·5° C. (Hübl), 15·4°—16·2° C. (Lewkowitsch).

Hehner'sche Zahl: 95·38 (Dietzell u. Kressner). — Verseifungszahl: 194·6 (Valenta), 192·8 (Moore), 197·7 (Dieterich), 193·6 (De Negri u. Fabris), 190·1 (Lewkowitsch). — Jodzahl: 136 (Hübl), 134·0 (Moore), 137·6—143·3 (Dieterich), 134—135 (Souchère), 136·8—137·6 (De Negri u. Fabris), 132·6—136·6 (Lewkowitsch), 138·6 (Ulzer).

Jodzahl der Fettsäuren: 139 (De Negri u. Fabris).

Refraction in Zeiss' Butterrefractometer: 74·5 (Mansfeld), 72 (Beckurts u. Seiler).

Aus den Samen des Mohnes, *Papaver somniferum*. „Weisses Mohnöl“ ist farblos oder schwach goldgelb, das „rothe Mohnöl“ stammt von der zweiten Pressung her. Es besteht aus den Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure, Linolsäure und Linolensäuren.

Die Temperaturerhöhung bei der Maumené'schen Probe beträgt nach De Negri u. Fabris 76°—88·5° C.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1892. 16. 282.

Rechenberg fand im Mohnöl 2·09, Salkowski 2·29 Proc. freier Fettsäuren (auf Oelsäure berechnet). Nördlinger fand in 26 Proben gepressten Speiseöls 0·70—2·86, im Mittel 1·92 Proc., in 5 Proben gepressten, technischen Oeles 12·87—17·73, im Mittel 15·37 Proc., in 5 Proben extrahirten Oels 2·15—9·43, im Mittel 4·72 Proc. freie Fettsäuren.

Mohnöl wird selten und dann meist mit Sesamöl verfälscht, welches sich durch die erniedrigte Jodzahl und die Baudouin'sche Probe (s. Sesamöl) erkennen lässt.

Es wird vielfach als Speiseöl benützt und auch als Zusatz zu anderen Speiseölen gegeben. Seine Auffindung in anderen Oelen (s. Olivenöl) wird durch sein hohes spezifisches Gewicht und durch seine hohe Jodzahl erleichtert. Gegen Reagentien ist es sehr indifferent.

Mischt man 10 g der Probe mit 10 g Salpeterschwefelsäure (1 : 1), so färbt sich Mohnöl ziegelroth, Sesamöl grasgrün (Behrens).

3. Hanföl.

Oleum Cannabis. — *Huile de chanvre, de chènevis.* — *Hemp seed oil.* — *Olio di canape.*

Specificisches Gewicht bei 15° C.: 0·9255 (Souchère), 0·925 bis 0·931 (Allen), 0·9276 (Fontenelle), 0·9270 (Chateau), 0·9255 (Massie), 0·9280 (De Negri u. Fabris).

Erstarrungspunkt: Wird bei —15° C. dick, bei —27·5° C. fest.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 19·0° C., Erstarrungspunkt 15·0° C. (Hübl), Schmelzpunkt 17°—19° C., Erstarrungspunkt 14°—16° C. (De Negri u. Fabris).

Verseifungszahl: 193·1 (Valenta), 192·8 (De Negri u. Fabris), 190—191·1 (Lewkowitzsch). — Jodzahl: 143 (Hübl), 157·5 (Benedikt), 140·5 (De Negri u. Fabris). — Jodzahl der Fettsäuren: 122·2—125·2 (Morawski u. Demski), 141 (De Negri u. Fabris).

Das Hanföl wird aus den Samen des Hanfes, *Cannabis sativa*, gewonnen. Frisch gepresst ist es hellgrün bis grünlich gelb, wird aber mit der Zeit braungelb. Es hat einen eigenthümlichen Geruch, milden Geschmack und trocknet sehr leicht. Es löst sich in 30 Theilen kalten Alkohols, seine Lösung in 12 Theilen kochenden Alkohols scheidet beim Erkalten Stearin aus.

Das Oel enthält neben den Triglyceriden der Stearinsäure und Palmitinsäure vornehmlich Linolsäure neben wenig Linolen- und Isolinolensäure (Bauer, Hazura, Grüssner).

Die Temperaturerhöhung bei der Maumené'schen Probe beträgt 95°—98° C. (De Negri u. Fabris).

Charakteristische Farbenreactionen des nicht raffinierten Hanföls sind:

Beim Kochen mit Natronlauge (Spec. Gewicht 1·340) gibt es eine braungelbe, feste (Leinöl eine gelbe, flüssige) Seife.

Schwefelsäure färbt Hanföl (ebenso Leinöl) intensiv grün.

Ein Gemisch von gleichen Theilen Wasser, concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure gibt beim Vermischen mit dem 5fachen Volumen Oel eine Grünfärbung, welche sodann in Schwarz übergeht und erst nach 24 Stunden rothbraun wird.

Concentrirte Salzsäure färbt frisches Oel grasgrün, älteres gelbgrün.

Reines Hanföl lässt sich leicht an seiner sehr hohen Jodzahl erkennen. Gemenge, welche dieselbe Jodzahl zeigen, könnten nur mit Hilfe von Leinöl hergestellt werden, dessen Preis aber höher ist, so dass umgekehrt Leinöl mit Hanföl verfälscht wird. Ausserdem gibt verfälschtes Hanföl nicht die Schwarzfärbung mit Salpeterschwefelsäure. Es findet zur Erzeugung von geringewertigen Firnissen und auch in der Seifenfabrication Verwendung. Ueber seinen Nachweis in Leinöl s. dort.

4. Nussöl.

Walnussöl. — *Oleum Juglandis, Oleum Nucum Juglandis.* — *Huile de noix.*
— *Wal nut oil, Nut oil.* — *Olio di nocce.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·926 (Souchère), 0·925 bis 0·926 (Allen), 0·9265 (De Negri u. Fabris), bei 12° C. 0·928, bei 25° C. 0·919, bei 94° C. 0·871 (Saussure).

Erstarrungspunkt: Wird bei — 15° C. dick und gefriert bei — 27·5° C. zu einer weissen Masse.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 20·0° C. (Hübl), 16° bis 18° C. (De Negri u. Fabris).

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 16·0° C. (Hübl).

Verseifungszahl 196·0 (Valenta), 188·8 (Dieterich), 193·8 197·3 (De Negri u. Fabris). — Jodzahl 143·0 (Hübl), 147·9—151·7 (Dieterich), 145·7 (Hazura), 144·5—145·1 (De Negri u. Fabris).

Wird aus den Samen des Walnussbaumes, *Juglans regia*, gewonnen. Das kaltgepresste Oel ist dünnflüssig, farblos oder hellgrünlichgelb, von angenehmem Geruch und Geschmack, das warmgepresste ist grünlich, von scharfem Geschmack und Geruch.

Das Oel bedarf mehr als 100 Theile kalten, ca. 60 Theile heissen Alkohols zu seiner Lösung. Beim Erkalten scheiden sich Fettsäurekrystalle aus.

Es enthält vornehmlich die Glyceride der Leinölsäure, Oelsäure, Myristinsäure und Laurinsäure.

Es findet bei der Herstellung von Firnissen Verwendung.

Eine Verfälschung mit Leinöl erkennt man an der höheren Jodzahl und durch die Maumené'sche Probe. Die Temperaturerhöhung bei der letzteren beträgt 96° — 101° C. (De Negri und Fabris).

Zusätze von schwach oder nicht trocknenden Oele lassen sich durch eine erniedrigte Jodzahl nachweisen.

5. Lallemantiaöl.¹⁾

Specifisches Gewicht bei 20° — 21° C.: 0·9336.

Erstarrt bei -35° C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: $22\cdot2^{\circ}$ C. — Erstarrungspunkt: $11\cdot0^{\circ}$ C.

Hehner'sche Zahl 93·3. — Reichert'sche Zahl 1·55. — Verseifungszahl 185. — Jodzahl 162·1. — Jodzahl der Fettsäuren: 166·7.

Das Oel stammt von der zu den Labiaten gehörigen *Lallemantia iberica*, Fisch et M., welche in der Umgebung von Kiew gebaut wird.

Das Oel ist, wie die Tabelle auf S. 399 zeigt, sehr trockenfähig und übertrifft nach Richter in dieser Beziehung selbst das Leinöl. Eine auf ein Uhrglas gegossene Probe war nach 9 Tagen mit einer dicken, harzartigen Haut bedeckt.

10 g Oel von 18° C. erhitzen sich mit 2 g concentrirter Schwefelsäure auf 120° C.

Bei der Elaïdinprobe (10 g Oel, 5 g Salpetersäure von 1·4 spec. Gewicht und 1 g Quecksilber) scheidet es nach drei Minuten langem Schütteln eine dunkelrothe, teigige Masse aus.

6. Sonnenblumenöl.

Oleum Helianthi annui. — *Huile de tournesol.* — *Sunflower oil.* — *Turnsol oil.* — *Olio di girasole.*

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·9262 (Chateau), 0·924—0·926 (Allen), 0·9258 (Spüller), 0·926 (De Negri u. Fabris), 0·9240 (Holde), bei 90° C.: 0·919 (Dieterich).

Erstarrt bei -16° C.

¹⁾ Hanausek, Zeitschrift des österr. Apotheker-Ver. 1887. 30; Richter, Landwirthsch. Versuchsst. 34. 382.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 22°—24° C. (De Negri u. Fabris), 23° C. (Thörner), Erstarrungspunkt: 17·0° C. (Bach), 18·0° C. (Dieterich), 17° C. (Thörner), 18·0° C. (De Negri u. Fabris).

Verseifungszahl: 193 (Spüller), 188—189 (De Negri und Fabris), 193—194 (Thörner). — Jodzahl 129 (Spüller), 122·5 bis 133·3 (Dieterich), 120 (De Negri u. Fabris), 129 (Thörner). — Hehner'sche Zahl: 95. — Verseifungszahl der Fettsäuren: 201·5. — Jodzahl der Fettsäuren: 133—134 (Spüller), 124·5 (De Negri u. Fabris), 133—134 (Thörner).

Refraction in Zeiss' Butterrefractometer: 72·2 (Beckurts u. Seiler).

Aus den Samen der gemeinen Sonnenblume, *Helianthus annuus*. Klar, hellgelb, angenehm riechend, von mildem Geschmack, langsam trocknend (Chateau).

Es besteht aus Linoleïn, Oleïn, Palmitin und wenig Arachin(?).

Eine Probe enthielt 0·31 Procent Unverseifbares und weder freie, noch flüchtige Fettsäuren. Die Sauerstoffabsorption mit Kupfer nach v. Hübl betrug nach 2 Tagen 1·97, nach 7 Tagen 5·02 Procent, die Sauerstoffabsorption der Fettsäuren nach 2 Tagen 0·85, nach 7 Tagen 3·56, nach 30 Tagen 6·3 Procent. Die Temperaturerhöhung bei der Prüfung nach Maumené betrug 67·5° C. (Spüller).

Dem Flüssigkeitsgrad nach nähert es sich nach Holde¹⁾ sehr dem Mohnöl. Es wird insbesondere in Russland und Ungarn gewonnen und dient zur Seifen- und Firnisfabrication, ferner als Brennöl. In Ostrussland wird es auch als Speiseöl verwendet.

Die Temperaturerhöhung bei der Maumené'schen Probe beträgt 72°—75° C. (De Negri u. Fabris).

Nach Jolles und Wild²⁾ wird es anstatt Cottonöl auch als Verfälschungsmittel dem Margarin zugesetzt.

Salpetersäure vom spec. Gewicht 1·37 gibt beim Schütteln mit Sonnenblumenöl keine Färbung, während bei Gegenwart von Cottonöl eine Braunfärbung auftritt.

7. Madiaöl.³⁾

Oleum Madiae. — Huile de Madia. — Madia oil.

Spec. Gewicht bei 15° C.: Rohes Oel 0·9350, raffiniertes 0·9286, 0·9285 (De Negri u. Fabris).

Erstarrt bei —10° bis —11° C. (warmgepresst), bei —25° C.

¹⁾ Mitth. d. kgl. techn. Versuchsanst. zu Berlin 1894. 12. 36.

²⁾ Chem.-Zig. 1893. 17. No. 49.

³⁾ Publ. delle Gabelle, II. 189. 107.

(kaltgepresst), -10° bis -20° C. (De Negri u. Fabris); Verseifungszahl: 192·8 (De Negri u. Fabris), Jodzahl: 117·5—119·5 (De Negri u. Fabris).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 23° — 26° C., Erstarrungspunkt: 20° — 22° C., Jodzahl d. Fetts.: 120·7 (De Negri u. Fabris).

Wird aus den Samen der Oelmadie (*Madia sativa*), einer Composite, gewonnen. Dunkelgelb, von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruche (Chateau).

Die Temperaturerhöhung beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure nach Maumené beträgt 95° — 99° C., und bei der Elaïdinprobe bleibt es weich. Diesem Verhalten und der Jodzahl nach steht es zwischen den trocknenden und nicht trocknenden Oelen. Das kalt gepresste Oel dient als Speiseöl, das warm gepresste als Brennöl, Schmieröl und in der Seifenfabrication.

8. Nigeröl.

Specificisches Gewicht bei $15\cdot5^{\circ}$ C.: 0·9270, bei 99° C.: 0·8738 (Allen).

Specificisches Gewicht der Fettsäuren bei 100° C., bezogen auf Wasser von 100° C.: 0·8886 (Archbutt).

Erstarrt unter -9° C. (Allen).

Verseifungszahl: 189—191 (Stoddard). — Jodzahl: 132·9 (Archbutt).

Nigeröl wird aus den Samen von *Guizotia oleifera* D. C. gewonnen. Es ist gelb, hat nussartigen Geschmack und gehört zu den schwach trocknenden Oelen. Ein Gemisch von gleichen Theilen Salpetersäure und Schwefelsäure ertheilt dem Oel anfänglich eine schmutzig braungelbe, nach $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde schwarzbraune, erst nach vielen Stunden in Rothbraun übergehende Färbung (Schädler). Das Oel trocknet nach Allen bei 100° C. rasch ein und soll als Ersatz des Leinöls und zur Verfälschung von Rüböl dienen.

9. Candelenußöl.

Bankulnußöl. — Huile de noix de chandelle. — Candle nuts oil.

Das Oel wird aus den Samen von *Aleurites moluccana* Willd. gewonnen. Die Nüsse enthalten 60·5 Procent eines dickflüssigen Oeles, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur Stearin abscheidet. Die in der Literatur enthaltenen Angaben über dasselbe enthalten manche Widersprüche, die nur z. Th. daraus zu erklären sind, dass Oele verschiedener Pressung untersucht wurden. Nach Bornemann ist das kaltgepresste Oel klar, farblos oder

gelblich, von angenehmem Geruch und Geschmack, jedoch wegen seiner purgirenden Eigenschaften als Speiseöl nicht verwendbar. Candelennussöl ist stark trocknend, leicht verseifbar und hat nach Cloëz 0·923 spezifisches Gewicht bei 15° C.

Eine von Nördlinger¹⁾ untersuchte, 3 Jahre alte Probe enthielt 56·4 Procent freier Fettsäuren.

Eine von Lach²⁾ untersuchte Candelennussölprobe, wohl ein Oel letzter Pressung oder vielleicht Candelennussstearin, war salbenartig, schmolz bei 24° C. und erstarrte bei 21° C. Das Fett war hellockergelb, zeigte Wanzengeruch und erstarrte an Licht und Luft hornartig. Vollständig löslich in Benzin, war es wenig löslich in Alkohol, die alkoholische Lösung reagirte sauer. Lach fand: Hehnerzahl 94·56. Schmelzpunkt der Fettsäuren: 65·5° C., Erstarrungspunkt: 56° C., Jodzahl 118° C. Die Fettsäuren zeigten amorphes Gefüge. Demnach war das Fett zur Kerzenfabrication unbrauchbar.

10. Fichtensamenöl.³⁾

Huile de Pignon. — Fir seed oil.

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·9285 (De Fontenelle), 0·9288 (Schaedler), 0·9215 (De Negri u. Fabris).

Erstarrungspunkt: — 27° C. (Schaedler).

Dieses aus den Samen der Fichte, *Pinus abies*, stammende Oel besitzt einen schwachen Terpentingeruch und trocknet verhältnismäßig langsam.

11. Kiefersamenöl.⁴⁾

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·9312 (De Fontenelle).

Erstarrungspunkt: — 27° C.

Es stammt aus den Samen der Weisskiefer, *Pinus sylvestris*, ist leicht trocknend und kann in der Firnißfabrication verwendet werden.

12. Tannensamenöl.⁵⁾

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·9215—0·9312 (De Negri und Fabris).

Erstarrungspunkt: — 27° C. (Schaedler), — 18° bis — 20° C. (De Negri u. Fabris).

¹⁾ Fres. Zeitschr. f. anal. Chem. 1889. 183.

²⁾ Chemiker-Zeitung 1890. 14. 871.

³⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 1894. 364.

⁴⁾ *ibid.*

⁵⁾ *ibid.*

Verseifungszahl: 191 (De Negri u. Fabris).

Jodzahl: 119—120 (De Negri u. Fabris).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 16⁰—19⁰ C. (De Negri u. Fabris).

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 10⁰—15⁰ C. (De Negri u. Fabris).

Jodzahl der Fettsäuren: 121·5⁰ C. (De Negri u. Fabris).

Das Oel wird aus den Samen der Tanne, *Pinus picea* (*Abies pectinata*), gepresst, besitzt schwachen Terpentingeruch und ist in seinen Eigenschaften den beiden vorhergehend besprochenen Oelen sehr ähnlich.

13. Bilsenkrautsamenöl.¹⁾

Spec. Gewicht bei 15⁰ C.: 0·929 (Mjoën, Schwanert).

Verseifungszahl: 170 (Mjoën).

Jodzahl: 138 (Mjoën).

Hehner's Zahl: 94·7 (Mjoën).

Reichert-Meissl'sche Zahl: 0·99 (Mjoën).

Acetylzahl: 0 (Mjoën).

Das fette Oel aus den Samen des Bilsenkrautes, *Hyoscyamus niger*, ist schwach gelblichgrün gefärbt, ziemlich dickflüssig, trocknet leicht (Mjoën) und besitzt einen milden Geschmack. Es enthält Triolein, Tripalmitin und, wie die Jodzahl zeigt, das Triglycerid einer Fettsäure der Linol- oder Linolensäurereihe, deren Natur noch nicht festgestellt ist.

Es löst sich in 17 Theilen absolutem Alkohol (Schwanert) und bleibt bei der Elaïdinprobe flüssig (Mjoën).

14. Holzöl, Oelfirnisbaumöl.²⁾

Huile de bois. — Japanese Wood oil.

Spec. Gewicht bei 15⁰ C.: 0·940 (Davies u. Holmes),³⁾ 0·936—0·941 (De Negri u. Sburlati).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 43·8⁰ C. (De Negri u. Sburlati).

Erstarrungspunkt: 31·2⁰ C. (De Negri u. Sburlati).

Verseifungszahl: 211 (Davies u. Holmes), 155·6—172 (De Negri u. Sburlati).

Jodzahl; 159—161 (De Negri u. Sburlati).

¹⁾ Arch. Pharm. 234. 286—289; Chem.-Ztg. 1894. XVIII. Rep. 96; nach Arch. Pharm. 232. 130.

²⁾ Bull. Soc. Chim. 26. 286.

³⁾ Pharm. Journ. 1885. 634. 636.

Dieses Oel wird aus den Samen des Oelfirnissbaumes, *Aleurites cordata* (*Elaeococca vernicia*), in China und Japan gewonnen.

Cloëz hat in demselben das Vorhandensein der Glyceride der Oelsäure und Elaeomargarinsäure constatirt.

Die Kerne der Früchte enthalten nach G. de Negri und G. Sburlati¹⁾ 53·25 Proc. Oel, von welchem durch Pressen ca. 42 Proc. erhalten werden. Das Oel ist klar, etwas gelb gefärbt, von eigenartigem, dem Ricinusöl ähnlichen Geruch. Es ist geschmacklos und trocknet an der Luft in 24 Stunden ein. Es löst sich in Aether, Petroläther und Chloroform und ist unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol. Durch Auflösen des Oeles in Schwefelkohlenstoff und darauffolgendes Abdampfen des Lösungsmittels wird das Oel in eine krystallinische Masse verwandelt.

Der Säuregehalt einer Probe, auf Oelsäure berechnet, wurde von de Negri und Sburlati zu 1·18 Proc. gefunden.

Es ist ein stark trocknendes Oel und wird in China und Japan als Firnissöl, zum Wasserdichtmachen des Holzes, zum Kalbfatern der Barken und zum Lackiren der Möbel verwendet.

15. Rothrepsöl.²⁾

Huile de julienne. — Garden rocket oil.

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·9335.

Erstarrt bei —22° bis —23° C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 20°—22° C.

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 14°—16° C.

Verseifungszahl: 191·8.

Jodzahl: 154·9—155·3.

Jodzahl der Fettsäuren: 157.

Dieses aus den Samen von *Hesperis matronalis* gewonnene Oel ist grün gefärbt und wird beim Aufbewahren braun. Es findet als Brennöl Verwendung.

16. Schwarznussöl.

Dieses Oel stammt aus den Nüssen des Schwarznussbaumes *Juglans nigra* (Stone).³⁾

¹⁾ L'Orosi 19. 291—298. Sept. 1896.

²⁾ De Negri u. Fabris, *Annali del Laborat. Chim. delle Gabelle* 1891 bis 1892. 151.

³⁾ Chem. Centralbl. 1895. 1. 22.

17. Tabaksamenöl.¹⁾

Dasselbe ist ein leicht trocknendes, grünlichgelbes Oel, welches bei 15° C. ein spezifisches Gewicht von 0·9232 besitzt.

18. Resedasamenöl (Wauöl).²⁾

Es wird aus den Samen von *Reseda luteola* gewonnen und in der Firnissfabrication und als Brennöl verwendet. Das spezifische Gewicht bei 15° C. ist 0·9058.

19. Celosiaöl.³⁾

Erstarrungspunkt des Fettes: — 10° C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 27°—29° C.

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 19°—21° C.

Jodzahl: 126·3.

Verseifungszahl: 190·5.

Dieses aus den Samen von *Celosia cristata* stammende Oel ist grünlich braun gefärbt und in Alkohol nur wenig löslich.

II. Nicht trocknende und schwach trocknende Pflanzenöle.

Die wichtigsten, sogenannten nicht trocknenden Oele des Pflanzenreiches sind: Olivenöl, Mandelöl, Aprikosenkernöl, Rüböl, Colzaöl, Senföl, Hederichöl, Sesamöl, Arachisöl, Bucheckernöl, Behenöl.

Von schwach trocknenden Oelen seien erwähnt: Cottonöl, Leindotteröl, Crotonöl und Ricinusöl.

1. Olivenöl.

Baumöl, Provenceröl, Aixzer Oel. — Oleum Olivarum. — Huile d'olive de Provence. — Olive, Sweet, Salad, Virgin oil. — Olio d'oliva.

Spezifisches Gewicht des Oeles: Bei 15° C.: Bestes 0·9178, Gallipoli 0·9196 (Clarke), 0·914—0·917 (Allen), Jungfernöl 0·9163, ordinäres 0·9160 (Pariser Labor.), 0·916—0·918 (De Negri und Fabris), Jungfernöl 0·915—0·917·5 (Benedikt und Wolfbauer), gewöhnliches 0·9165—0·9182 (Ulzer). — Bei 18° C.: Gelbgrünes 0·9144, blasses 0·9163, dunkles 0·9199 (Stilurell). — Bei 20° C. 0·9127 (Long). — Bei 23° C. 0·912—0·914 (Dieterich), — Bei 12° C. 0·9192, bei 15° C. 0·9177, bei 25° C. 0·9109, bei

¹⁾ und ²⁾ Benedikt und Lewkowitsch, Chemical analysis of oils, fats and waxes 297.

³⁾ De Negri und Fabris, Pharm. Post 1896. 29. 189.

50° C. 0·8932, bei 94° C. 0·8625—0·8632 (Saussure). Bei 100° C. 0·8640 (Thörner).

Specificisches Gewicht der Fettsäuren: Bei 100° C. (Wasser von 100° C. = 1): 0·8749 (Archbutt), bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8430 (Allen).

Erstarrungspunkt: Beginnt bei + 2° C. sich zu trüben, setzt bei — 6° C. 28 Procente Stearin ab (Chateau).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 23·98°—26° C. (Allen), 22° C. (Pariser Labor.), Anfang des Schmelzens: 23°—24° C., Ende 26°—27° C. (Benseman), Schmelzpunkt 26° C., Erstarrungspunkt 21·2° C. (Hübl). Schmelzpunkt 26·5°—28·5° C., Erstarrungspunkt nicht unter 22° C. (Bach), Schmelzpunkt 26°—28·5° C., Erstarrungspunkt 23·5°—24·6° C. (Dieterich), Schmelzpunkt 24°—27° C. (De Negri und Fabris), Erstarrungspunkt 22°—17° C. (De Negri und Fabris), Schmelzpunkt 26°—28° C., Erstarrungspunkt 21°—22° C. (Thörner).

Verseifungszahl: 191·8 (Köttstorfer), 191·7 (Valenta), 191 bis 196 (Allen), 185·2 (Moor), Provenceröl 188·7—203·0, Baumöl 196—206 (Dieterich), 185—196 (De Negri und Fabris), 190·5 bis 195 (Oliveri), 188—196 (Benedikt und Wolfbauer), 191—193 (Thörner), 189·5—195 (Ulzer).

Hehner'sche Zahl: 95·43 (West-Knights). — Reichert'sche Zahl: 0·3 (Medicus und Scheerer). — Jodzahl: 82·8 (Hübl), 83·0 (Moore), 81·6—84·5 (Dieterich), 79—88, zumeist 82 (De Negri und Fabris), 79—83·2 (Oliveri), 79—90, zumeist jedoch 82—85 (Benedikt und Wolfbauer), 79—86, zumeist 83 (Ulzer), 82—83 (Thörner). — Jodzahl der Fettsäuren: 86·1 (Morawski und Demski), 90·2 (Williams).

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 279·4 (Allen), 286 (Williams).

Im Zeiss'schen Butterrefractometer zeigt Olivenöl bei 25° C. nach Benedikt und Wolfbauer die Ablenkungsziffer 62—62·5, nach Mansfeld 62—62·8; der Brechungsindex des Fettes bei 60° C. wird von Thörner zu 1·4548, der der Fettsäuren zu 1·4410 angegeben. Holde gibt den Brechungsexponenten von Baumöl zwischen 1·4670 und 1·4705 an.

Das Olivenöl wird aus dem Fleische der Frucht des Oelbaumes (*Olea europaea*) gewonnen. Es kommen sehr verschiedene Sorten Olivenöl in den Handel, deren Güte von sehr vielen Umständen abhängig ist, so von der Varietät der Oliven, dem Grade der Reife, der Art des Einsammelns, der Stärke des Pressens und so weiter. Die feinsten Sorten, nämlich Jungfernöl, Provencer- und Aix-er-Oel werden als Speiseöle benützt, die weniger feinen dienen zur Beleuchtung und Seifenfabrication. Verschiedene aus

den Pressrückständen gewonnene Producte werden Nachmühlenöle, Höllenöle, Sottochiari etc. genannt.

Tournanteöl ist ein aus vergohrenen Oliven dargestelltes Product, welches viel freie Säure enthält und dadurch die Fähigkeit erhalten hat, beim Schütteln mit Sodalösung eine sehr vollständige Emulsion zu geben, die sich auch bei längerem Stehen nicht trennt.

Die Farbe des reinen Olivenöls schwankt zwischen farblos und goldgelb, zuweilen ist es von Chlorophyll grün gefärbt. Nach Tolomei¹⁾ ist im Fleisch der Oliven ein „Oleace“ genanntes Enzym enthalten, welches bei Gegenwart von Sauerstoff die sogenannte Gährung der Oliven hervorruft. Die Oleace geht auch in das Olivenöl über und bewirkt, dass das Oel unter Abscheidung gefärbter Massen sich fast völlig entfärbt.

Die Wirkung der Oleace wird durch Belichtung sehr gefördert. Wird durch Schütteln mit Wasser dem Oele die Oleace entzogen, so behält dieses auch im Lichte seine Farbe bei. Der Geschmack des reinen Olivenöles ist mild und angenehm.

Olivenöl enthält ca. 28 Proc. fester Glyceride (Palmitin, Stearin und wenig Arachin) und 72 Proc. flüssige Triglyceride, welche früher für reines Olein gehalten wurden. Doch haben Hazura und Grüssner nicht unbedeutliche Mengen Linolsäure (ca. 6⁰/₀) im Olivenöl aufgefunden. Nur dadurch erklärt sich auch die hohe Jodzahl des Olivenöls. Da Triolein 86·2 Proc. Jod addirt, müsste die Jodzahl des Oeles bei einem Oleingehalt von 72 Proc. 62·0 sein, ist aber statt dessen im Mittel 82·8. Auch Cholesterin ist darin gefunden worden.

Salkowski fand in einem Olivenöl 1·17, Rechenberg 1·66 Proc. freier Fettsäuren auf Oelsäure berechnet. Nach Allen enthalten die Olivenöle 2·2 bis 25·1, im Mittel 8·05 Proc. freie Fettsäuren, während Nördlinger drei Sorten mit 3·87 bis 27·16, im Mittel mit 12·97 Proc. zur Untersuchung bekam. Ulzer fand in einer grossen Anzahl von gewöhnlichen Olivenölen den Säuregehalt zwischen 3 und 20 Proc. schwankend, in wenigen Fällen zwischen 20 und 25 Proc. und äusserst selten über 25 Proc. Nach Allen sind Olivenöle mit mehr als 5 Proc. freier Fettsäuren als Maschinenschmieröle unbrauchbar.

Der Oelverband der österreichischen Baumwollspinner verlangt, dass die Säurezahl der zu Schmierzwecken zu benützendem Oele nicht über 16 liege, was einem Maximalgehalt von ca. 8·1⁰/₀ freier Fettsäure auf Oelsäure berechnet entsprechen würde.

¹⁾ Atti. Acc. d. Lincei, Rndct. 1896. I. Sem. 122.

Es wird am häufigsten mit Sesamöl, Rüböl, Mohnöl, Cottonöl und Arachisöl verfälscht. Nach Herz kommt ein aus Olivenöl und Arachisöl gemischtes Tafelöl unter dem Namen Nut-sweet-oil in den Handel.

Die im X. Abschnitte beschriebenen, physikalischen und chemischen Methoden werden in folgender Weise zur Erkennung von Verfälschungen des Olivenöles benützt.

1. Das spezifische Gewicht des reinen Olivenöles ist bei 15° C. 0·914—0·917, steigt aber bei heissgepressten Baumölen, die mehr Palmitin und Stearin enthalten, bis 0·920, ja selbst bis 0·925. Ranzige Oele haben nach Allen ein geringeres spezifisches Gewicht, je 5 Proc. freier Fettsäuren erniedrigen dasselbe um ca. 0·0007. Ist das spezifische Gewicht einer Sorte hellen Olivenöles grösser als 0·917, so ist eine Verfälschung mit Sesamöl, Cottonöl oder Mohnöl wahrscheinlich, dagegen werden Zusätze von Arachisöl oder Rüböl durch die Dichtenbestimmung nicht angezeigt, weil die Unterschiede zu gering sind.

Zur Dichtenbestimmung des Olivenöles sind von Lefèbre, Gobley, Fischer, Langlet und anderen eigene Aräometer (Oleometer) construirt worden, die entweder die spezifischen Gewichte oder nach verschiedenen Principien berechnete Grade angeben. Bei einigen befinden sich Marken an jenen Stellen der Scala, bis zu welchen das Aräometer in den wichtigsten Oelen einsinkt (siehe auch S. 88).

Souchère¹⁾ glaubt mit Hilfe des Lefèbre'schen Oleometers nicht nur Olivenöl von anderen Oelen unterscheiden zu können, sondern auch den Gehalt des Olivenöles an einem fremden Oele, wenn dessen Natur bekannt ist, quantitativ bestimmen zu können. Dies ist für Rüböl (Colzaöl) und Erdnussöl gewiss unrichtig und auch für andere Oele sehr zweifelhaft. Trotzdem sei die von Souchère entworfene Tabelle hier angeführt.

Name des Oeles	Spec. Gew. des reinen Oeles	10/100	20/100	30/100	40/100	50/100
Olivenöl . .	0·9153	—	—	—	—	—
Colzaöl . .	0·9142	0·91519	0·91508	0·91497	0·91486	0·91475
Sesamöl . .	0·9225	0·91602	0·91674	0·91741	0·91818	0·91890
Cottonöl . .	0·923	0·91607	0·91684	0·91761	0·91838	0·91915
Erdnussöl .	0·917	0·91547	0·91564	0·91581	0·91598	0·91615

¹⁾ Moniteur scient. 11. 791..

Auf je 100 Theile Olivenöl sind 10, 20, 30, 40 und 50 Theile eines anderen Oeles zugesetzt, und das specifische Gewicht bei 15° C. ermittelt.

Im Pariser städtischen Laboratorium wird nach einer Mittheilung von Muntz das von Langlet construirte „Aréomètre thermique“ zur Untersuchung von Olivenöl angewendet. Dasselbe ist so construiert, dass die Angaben der Spindel und des im Innern des Instrumentes befindlichen Thermometers in reinem Olivenöl bei jeder Temperatur gleich sind. Die beiden Angaben differiren jedoch voneinander, wenn das Oel verfälscht ist. Dadurch können schon kleine Zusätze von Sesamöl, Cottonöl, Mohnöl oder Hanföl erkannt werden, wogegen auch bedeutende Verfälschungen mit Erdnussöl und Rüböl übersehen werden können. Bei reinem Olivenöl beträgt der Fehler des Instrumentes, d. i. die Differenz zwischen Thermometer und Spindelangabe nach Muntz im Maximum 1 Grad, liegt aber meist unter 0·5 Graden.

Folgendes sind beispielsweise die Angaben in reinen Oelen und Mischungen:

	Thermometer	Spindel
Arachisöl	18·7° C.	15·8 Grade
Erdnussöl	18·9 „	11·0 „
Cottonöl	18·9 „	10·5 „
75 Th. Olivenöl 25 Th. Cottonöl . . .	18·1 „	16·1 „
67 „ „ 33 „ „ . . .	18·6 „	15·8 „
75 „ „ 25 „ Sesamöl . . .	18·3 „	16·5 „
67 „ „ 33 „ „ . . .	18·6 „	16·1 „
75 „ „ 25 „ Colzaöl . . .	18·3 „	18·5 „
75 „ „ 25 „ Erdnussöl . .	18·1 „	17·2 „
67 „ „ 33 „ „ . .	18·7 „	17·5 „
52 „ „ 48 „ „ . .	18·7 „	17·4 „

2. Erstarrungspunkt und Härte des erstarrten Olivenöles. Wie aus der Tabelle S. 368 hervorgeht, erstarrt Olivenöl bei einer höheren Temperatur als alle anderen Oele.

Der Härtegrad des erstarrten Olivenöles kann nach Serra Carpi¹⁾ zur Erkennung seiner Reinheit dienen, indem alle fremden Oele, sowie verfälschte Olivenöle eine weit geringere Härte besitzen. Die Prüfung wird in folgender Weise vorgenommen: Die Probe wird durch 3 Stunden auf — 20° C. gehalten, dann stellt man mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung ein cylindrisches, unten conisches Eisenstäbchen von 1 cm Länge und 2 mm Durchmesser darauf und beschwert es, bis es vollständig einsinkt. Dazu

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 23. 566.

war bei reinstem Olivenöl eine Belastung mit 1700 g, bei weniger guten Sorten mit nicht ganz 1000 g, bei Baumwollsamensöl mit nur 25 g nothwendig. Auch der Apparat von Legler (S. 70) liesse sich hier verwenden.

3. Der Schmelzpunkt und der Erstarrungspunkt der Fettsäuren wird nach den S. 369 gegebenen Daten Anhaltspunkte zur Entdeckung von Cotton- und Arachisöl in Olivenöl bieten, doch dürfte es sich empfehlen, die gefundenen Werte nicht mit den in den Tabellen enthaltenen zu vergleichen, sondern selbst noch Controlversuche mit reinen Oelen durchzuführen. Für Mischungen von Olivenöl mit anderen Oelen gab Bach folgende Schmelz- und Erstarrungspunkte der freien Fettsäuren an:

Fettsauren aus	Schmelzpunkt:	Erstarrungspunkt:
Reinem Olivenöl	26·5°—28·5° C.	Ueber 22 ° C.
Olivenöl mit 20% Sonnenblumenöl . .	24 ° C.	„ 18 „
„ „ 20% Cottonöl	31·5 „	„ 28 „
„ „ 33 1/3% Rüböl	23·5 „	„ 16·5 „

Dieterich findet dagegen, dass Zusätze von selbst 25 Proc. nur mit geringer Sicherheit zu erkennen sind, und die Bestimmung demnach wenig Wert hat, da hochprocentige Zusätze auf andere Weise leicht zu erkennen sind. Dieterich macht folgende Angaben über die Schmelz- und Erstarrungspunkte von Fettsäuregemischen:

	Schmelzpunkt:	Erstarrungspunkt:
Olivenöl (Durchschnitt aus 19 Proben)	26°—28·5° C.	23·5°—24·6° C.
75% Olivenöl 25% Erdnussöl	29 ° C.	26 ° C.
„ „ „ Cottonöl	30 „	27·3 „
„ „ „ Sonnenblumenöl	25 „	20·5 „
„ „ „ Sesamöl	28 „	25 „
„ „ „ Leinöl	24·5 „	19·5 „
„ „ „ Rüböl	23·0 „	19 „

De Negri und Fabris¹⁾ fanden bei der Untersuchung von 213 Proben von Olivenöl den Schmelzpunkt der Fettsäuren bei gepressten Oelen zwischen den Grenzen 24° und 27° C. und bei extrahirten Oelen zwischen den Grenzen 25° und 29° C. Die letzteren enthalten sohin mehr Stearin.

4. Das elektrische Leitungsvermögen des Olivenöles ist weit geringer als das aller anderen Pflanzenöle, nach Rousseau 675 Mal kleiner als das des sonst schlechtest leitenden Oeles, so dass die Prüfung des elektrischen Leitungsvermögens einen sehr

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 1894. 548.

sicheren Schluss auf die Reinheit der Probe ziehen lässt. Palmieri hat zu diesem Zwecke ein leicht zu handhabendes „Diagonometer“ construiert.

5. Olivenöl hat unter den Pflanzenölen den kleinsten Brechungsexponenten (vergl. Tabelle auf S. 371), wesshalb Leone und Longi¹⁾ vorschlagen, das Oel durch Bestimmung desselben auf seine Reinheit, namentlich auf Beimengungen von Baumwollensamenöl und Sesamöl zu prüfen.

Eine Anzahl von 106 Olivenölproben, welche von Oliveri²⁾ mit Amagat und Jean's Oleorefractometer untersucht wurden, ergaben zwischen 0 und 2 schwankende Ablenkungen. Die Ablenkungen der in erster Linie in Betracht kommenden, zu Fälschungszwecken benützten Oele zeigt die folgende Tabelle:

Baumwollensamenöl	18
Sesamöl	15·5
Colzaöl	26·5
Erdnussöl	7·5
Mohnöl	28·5

Nach derselben wird die Gegenwart von Erdnussöl sich nur dann constatiren lassen, wenn der Zusatz 25 Proc. überschreitet.

Mansfeld hat eine Anzahl von Oelen bei 25° C. mit dem Zeiss'schen Refractometer geprüft und die folgenden Resultate gefunden:

	Refractometeranzeige
Olivenöl	62·0—62·8
Arachisöl	65·8—67·5
Sesamöl	67·0—68·2
Rüböl	68·0
Cottonöl	67·6—69·4
Mohnöl	72—77

Beckurt's und Seiler's Angaben über die refractometrische Untersuchung einer Reihe von Oelen s. S. 373.

6. Die Löslichkeitsverhältnisse des Olivenöles. Olivenöl kann von Ricinusöl und Olivenkernöl durch deren leichte Löslichkeit in Alkohol und Eisessig, von Rüböl, Rapsöl, Hederichöl durch deren Verhalten gegen Eisessig (S. 378) unterschieden werden. Wie man das Verhalten der freien Fettsäuren gegen Alkohol-Essigsäure zu seiner Prüfung benützen kann, ist

¹⁾ Gazz. chim. 16. 393.

²⁾ Le Staz. speriment. agric. ital. 1893. 24. 387; durch Chem.-Ztg. Rep. 1893. 180.

schon S. 378 erwähnt worden. Nachzutragen wäre hier nur noch, dass mit mindestens 25 Procent Cottonöl oder Sesamöl versetzte Olivenöle bei dieser Prüfungsmethode körnige Niederschläge geben, geringere Zusätze aber nicht kenntlich sind. Für Rüböl liegt die Grenze der Kenntlichkeit schon bei 50 Procent. (S. auch die Prüfung auf Arachisöl.)

7. Ueber die Anwendung der quantitativen chemischen Reactionen zur Untersuchung des Olivenöles braucht hier nur wenig hinzugefügt zu werden. Die Jodzahl gibt ein ausgezeichnetes Mittel zur Erkennung reinen Olivenöles, indem fast alle zur Verfälschung gebrauchten Oele höhere Jodzahlen zeigen. Hübl fand die Jodzahlen von 20 Proben Olivenöl sehr übereinstimmend, nämlich zwischen 81·6 bis 84·5 liegend.

De Negri und Fabris¹⁾ fanden die Jodzahlen der Olivenöle im Maximum mit 88,²⁾ im Minimum bei ungereinigten Oelen bis 74·4 herab. Im Allgemeinen wird die Jodzahl auch durch den Gehalt an freien Fettsäuren beeinflusst, und besitzen meist Oele mit höheren Säurezahlen, niedrigere Jodzahlen und niedrigere Dichte. O. Bach³⁾ hat bei cholesterinhaltigen Oelen Jodzahlen bis 79, bei Oelen, welche mit Rosmarinöl oder Terpentinöl denaturirt worden waren, Jodzahlen bis zu 89 gefunden.

Vom Reifegrad und dem Orte des Wachstums der Pflanze wird die Jodzahl nur in geringem Mafse beeinflusst, dagegen erheblich von der Varietät der Olive und der Herstellungsweise des Oeles; bei gepressten Oelen ist die Jodzahl entsprechend dem niedrigeren Schmelzpunkt der Fettsäuren, welchen solche Oele zeigen, eine höhere, als bei den mit Lösungsmitteln extrahirten Oelen. Die aus dem Fruchtfleisch gepressten Oele haben nur eine wenig niedrigere Jodzahl, wie die sammt den Kernen gepressten Oele.

Was die Varietät der Olive anbelangt, so gibt es diesbezüglich Sorten, deren Oele stets Jodzahlen 85—88 besitzen. In einem solchen Falle darf nicht direct auf eine Verfälschung geschlossen werden, sondern es sind noch die anderen Reactionen heranzuziehen.

In der weitaus überwiegenden Mehrzahl der Fälle werden jedoch die Jodzahlen der Olivenöle 85 nicht übersteigen, und werden sich demnach zumeist Zusätze von trocknenden Oelen bis

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 1894. 548.

²⁾ Nach einer freundlichen Mittheilung Wolfbauer's wurden ausnahmsweise so hohe Jodzahlen bei Olivenölen gefunden, welche der Winterkälte ausgesetzt waren, und bei denen sich Glyceride fester Fettsäuren abgeschieden hatten.

³⁾ Verhandlungen d. Handelschemiker Sachsens. Chem.-Ztg. 1891. 15. 1023.

zu 5 Procent, und solche von Cotton-Sesam-Arachis- und Rüböl bis zu 15 Procent schon erkennen lassen.

Die Verseifungszahl wird, wenn sie erniedrigt ist, und Zusätze von unverseifbaren Substanzen nicht zugegen sind, mit Sicherheit nur auf die Gegenwart von Rüböl schliessen lassen.

Die Temperaturerhöhungen beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure nach Maumené, nach Jean bestimmt, wurden nach De Negri und Fabris für reine Oele zwischen 32° und 37° C., im Mittel zu 35° C. gefunden.

Die Elaïdinprobe hat Legler¹⁾ so modificirt, dass sie zur Untersuchung von Olivenölproben dienen kann. Die Elaïdinmasse aus reinem Olivenöl ist sehr fest und äusserst leicht, die der anderen nicht trocknenden Oele schmierig und orange bis bräunlich gefärbt, so dass sich bei der Messung des Härtegrades reiner oder verfälschter Oele sehr bedeutende Differenzen ergeben. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, verwendet Legler seinen Apparat (s. S. 70).

Nach Gintl wird 14 Tage lang dem Sonnenlichte ausgesetztes Olivenöl mit salpetriger Säure nicht mehr fest.

Nach Massie und Wolfbauer werden von dem zu prüfenden Olivenöle 10 g in eine mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehene Epruvette gebracht, welche ca. 15 cm Höhe und 3 cm Weite hat, 5·3 ccm Salpetersäure von der Dichte 1·410 zugesetzt, zwei Minuten lang geschüttelt und dann stehen gelassen, bis sich Oel und Säure von einander getrennt haben; alsdann wird 1 g Quecksilber zugesetzt, dieses auflösen gelassen, durch 4 Minuten hindurch geschüttelt, und die eingetretene Färbung nach einer Stunde beobachtet. Reines Olivenöl gibt eine eigelbe Färbung, während bei Zusätzen von minderwertigen Oelen die Färbung ins Braune übergeht.

8. Phytosterinreaction. Nach Salkowski²⁾ wird man Samenöle (Cottonöl etc.) vielleicht an ihrem Phytosteringehalt (vergl. S. 391) in Olivenöl erkennen können, da das letztere nur Spuren von Phytosterin enthält, so dass 50 g Olivenöl noch keine zur Schmelzpunktsbestimmung hinreichende Menge liefern. Hehner empfiehlt die Probe namentlich zum Nachweis von Cottonöl und führt sie mit 50 g Oel aus.

9. Farbenreactionen des reinen Olivenöles: Auf die Unsicherheit der Farbenreactionen ist schon wiederholt hingewiesen worden, sie sollen auch bei der Untersuchung des Olivenöles nur

¹⁾ Chemiker-Zeitung 8. 1657.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 26. 565.

zur Bestätigung des auf anderem Wege gefundenen Resultates benützt werden. Auf mit Rosmarinöl denaturirtes Baumöl sind die Farbenreactionen nach Gintl nicht anwendbar.

Ausser den S. 411 ff. angeführten Reactionen sind noch zahlreiche andere mitgetheilt worden, von welchen nur die folgenden neueren erwähnt werden sollen.

Brullé¹⁾ bringt zum raschen Nachweis von Samenölen in eine Proberöhre 0·1 g gepulvertes Eiweiss, 2 ccm Salpetersäure von 40° B. und 10 ccm Oel und erwärmt vorsichtig über einer Spirituslampe, so dass Oel und Säure merklich gleiche Temperatur haben. Beginnt das Sieden, so neigt man die Röhre ein wenig, so dass sich durch das Sieden Oel und Eiweiss mischen, letzteres geht in Lösung. Die Lösung ist bei reinem Olivenöl gelb mit schwach grünlichem Schein, bei einem Gehalt von nur 5 Procent Samenöl bernsteingelb, bei grösserem Gehalt dunkler, bis dunkelorange (Cottonöl, Erdnussöl, Sesamöl, Mohnöl, Rüböl, Leindotteröl, Leinöl). Haselnussöl bringt eine rothe mit weissen Streifen durchgezogene Färbung hervor.

Brullé scheint dieser Methode selbst nicht sehr zu vertrauen, indem er in späteren Publicationen nach dem Beispiele Becchi's (s. Cottonöl) die Prüfung mit alkoholischer Silbernitratlösung empfiehlt.²⁾ Ungefähr 12 ccm des filtrirten Oeles werden mit 5 ccm einer Lösung von 25 g Silbernitrat in 1000 g Alkohol von 95° in einem Reagensrohr eine halbe Stunde im kochenden Wasserbad erhitzt. Olivenöle erster Pressung geben eine grüne Färbung, Oele von zweiter oder dritter Pressung schwärzen oder röthensich zuerst etwas, werden aber bald intensiv grün. Baumwollsamensöl wird schwarz, Erdnussöl erst braunroth, dann grün und undurchsichtig, Sesamöl dunkelrothbraun, Rüböl und Mohnöl grünlichgelb und (im Gegensatze zu Olivenöl) trübe.

Nach De Negri und Fabris³⁾ geben die Olivenöle meist bei den Reactionen nach Heydenreich,⁴⁾ Hauchecorne,⁵⁾ Brullé

¹⁾ Compt. rend. 106. 1017.

²⁾ Compt. rend. 111. 397. 112. 105.

³⁾ Zeitschrift f. analyt. Chem. 1894. 550.

⁴⁾ Zur Ausführung dieser Reaction lässt man 5—6 Tropfen Oel auf reine conc. Schwefelsäure (66° B.) in einer flachen Porcellanschale fallen, und beobachtet die in den ersten 3 Minuten entstehende Färbung an der Berührungsstelle zwischen Oel und Säure.

⁵⁾ Zur Ausführung dieser Reaction werden 6 g Oel mit 2 g reiner Salpetersäure (aus 3 Thl. Salpetersäure von 40° B. u. 1 Th. dest. Wasser bestehend) stark geschüttelt, und die Färbungen, im Vergleiche mit den bei reinen Oelen auftretenden, nach 2 Minuten und 20 Minuten andauerndem Erhitzen im Wasserbade beobachtet. Die Salpetersäure muss frei von salpetriger Säure sein.

und Becchi nur mehr oder weniger starke Grünfärbungen, während die Sesamöle nach den drei erstgenannten Reactionen orange-gelbe bis rothbraune Färbungen liefern. Manche Olivenöle geben jedoch dunkelgelbe Färbungen, und die mit Lösungsmitteln extrahirten Oele verhalten sich fast wie Sesamöle und geben beispielsweise auch die sonst hauptsächlich für Baumwollsamööl charakteristische Becchi'sche Reaction.

Die Heydenreich'sche Reaction gab auch bei gepressten Oelen unverlässliche Resultate; die Hauchecorne'sche und Brullé'sche Reaction lieferten mit Ausnahme von sehr alten Olivenölen bessere Resultate.

10. Prüfung auf Kupfer: Im Handel kommen unter dem Namen Malagaöl zuweilen mit Grünspan gefärbte Oele vor, in welchen Cailletet¹⁾ den Kupfergehalt in der Weise findet, dass er 0.1 g Pyrogallussäure in 5 ccm Aether löst und mit 10 ccm Oel schüttelt. Die Mischung färbt sich braun und scheidet pyrogallussaures Kupfer aus. Kupferfreie Oele zeigen weder Bräunung noch Trübung.

Sonst lässt sich das Kupfer natürlich auch noch nach S. 120 nachweisen und quantitativ bestimmen.

Im Folgenden sind die Prüfungsmethoden auf jedes einzelne der am häufigsten zur Verfälschung des Olivenöles benützten Oele zusammengestellt.

Rüböl. Ein Zusatz von Rüböl wird erkannt an der Jodzahl, dem Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fettsäuren, der Löslichkeit der Fettsäuren und an der herabgedrückten Verseifungszahl.

Der Schwefelgehalt der Probe kann namentlich bei Schmierölen zur Erkennung eines Rübölzusatzes dienen, doch ist schon darauf hingewiesen worden, dass gut raffinierte Rüböle keinen Schwefel enthalten. Andererseits kommt in neuerer Zeit aber ein aus den Pressrückständen der Olivenölfabrication durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff gewonnenes Oel, Sulfuröl, Pulpaöl in den Handel, welches ebenfalls die Schwefelreaction gibt. Diese Oele charakterisiren sich übrigens durch eine dunkle Farbe und einen unangenehmen Geruch und lösen sich in Alkohol auf, ihre Jodzahl liegt etwas tiefer als die des Olivenöles (bei 79—80), während die des Rüböles bedeutend höher liegt.

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 18. 628.

Schneider¹⁾ weist noch 2 Proc. Rüböl im Olivenöl nach, indem er 1 Vol. Oel in 2 Vol. Aether löst, mit 20—30 Tropfen einer gesättigten, weingeistigen Silbernitratlösung versetzt, stark schüttelt oder umrührt und im Dunkeln stehen lässt. Ist der Rübölzusatz gross, so wird die untere Schicht bräunlich, endlich fast schwarz, bei wenig Rüböl erst nach 12 Stunden deutlich braun. Am entschiedensten tritt die Reaction nach dem Verdunsten des Aethers hervor.

Es hat sich jedoch herausgestellt, dass diese Reaction, welche übrigens nicht allen Cruciferenölen eigen ist (Senföl gibt sie z. B. nicht), unsicher ist, indem Cottonöl ganz ähnliche Erscheinungen hervorruft. (S. Cottonöl.)

Sesamöl. Charakteristisch sind das spec. Gewicht, die Löslichkeitsverhältnisse der Fettsäuren, die Jodzahl und die Probe nach Baudouin. (S. Sesamöl.)

Cottonöl: Man beachte das specifische Gewicht, den Schmelzpunkt der freien Fettsäuren, die Löslichkeitsverhältnisse der freien Fettsäuren, das Verhalten bei der Probe nach Livache und die Jodzahl. Ferner stellt man die Specialreactionen auf Cottonöl (s. dort), namentlich die Salpetersäureprobe an. In zweifelhaften Fällen empfiehlt Hehner die Reaction auf Phytosterin (S. 391). Reines Olivenöl liefert kein Phytosterin, wogegen man aus mit anderen Pflanzenölen verfälschtem Olivenöl Phytosterin erhält.

Arachisöl. Mit Arachisöl verfälschtes Olivenöl besitzt in der Regel eine höhere Jodzahl. Jach²⁾ benützt auch die Elaïdinprobe als ein Erkennungsmittel, indem Olivenöl bei derselben bereits nach 2 Stunden erstarrt, während Arachisöl erst nach 24 Stunden zu erstarren beginnt.

Holde³⁾ bedient sich zur Erkennung des Arachisöles im Olivenöl zweckmäfsigerweise des Renard'schen Verfahrens (siehe Arachisöl) verwendet jedoch für diese Probe bei nur 5—10 Proc. Zusatz 40 g Oel, da sonst die abgeschiedene Arachinsäure zur Schmelzpunktsbestimmung nicht ausreicht. Ausserdem sind die aus den Bleisalzen abgeschiedenen Fettsäuren, falls ihr Schmelzpunkt nicht schon über 70⁰ C. liegen sollte, so lange aus 90procentigem Alkohol umzukrystallisiren, bis keine Erhöhung des Schmelzpunktes mehr stattfindet. Weitere Proben s. Arachisöl.

Curcasöl wird nach Hiepe⁴⁾ in Portugal zur Verfälschung

¹⁾ Dingler's Journal 161. 465.

²⁾ Apoth.-Ztg. 1894. 9. 876.

³⁾ Mitth. d. k. techn. Vers. 1891. 9. 105; durch Chem.-Ztg. Rep. 1891. 228.

⁴⁾ Repert. d. analyt. Chemie 5. 326.

des Olivenöls benützt. 10 Proc. dieses Zusatzes lassen sich noch an der intensiv rothbraunen Färbung erkennen, welche das Oel nach einiger Zeit annimmt, wenn man es mit Salpetersäure und metallischem Kupfer behandelt.

Ricinusöl lässt sich durch Bestimmung des specifischen Gewichtes und vor allem an der erhöhten Acetylzahl erkennen. Ausserdem steigt bei Zusatz von Ricinusöl die Löslichkeit des Oeles in Alkohol.

V. D. Vetere¹⁾ verfährt zum Nachweise von Ricinusöl in Olivenöl wie folgt:

In einem in $\frac{1}{10}$ cem getheilten Reagensglase werden 5 cem concentrirter Salzsäure (1·186) und 10 cem des zu untersuchenden Oeles kräftig geschüttelt. Nur bei Mischungen von Olivenöl oder Samenölen mit Ricinusöl bildet die Flüssigkeit nach längerem Stehen 3 Schichten, von denen die untere aus Salzsäure, die obere aus Olivenöl oder dem Samenöle, und die mittlere aus dem zugefügten Ricinusöle, welches etwas Salzsäure aufgenommen hat, besteht. Die Grösse der mittleren Schichte gibt annähernd die Menge des zugesetzten Ricinusöles an.

Auch Amagat und Jean's Oleorefractometer und die Bestimmung der Temperatur, bei welcher eine Mischung des Oeles mit Eisessig nach der Methode von Valenta (siehe S. 376) sich zu trüben beginnt, geben, wie die folgende Tabelle zeigt, gute Anhaltspunkte zur Erkennung von Ricinusöl.

Menge		Volumen der mittleren Schichte in Cubikcentimetern	Grade der Ab- lenkung im Refractometer	Temperatur der Trübung nach Valenta in °C.
des Olivenoles in Procenten	des Ricinusoles in Procenten			
100	0	—	1	95
90	10	0·5	5	85
85	15	1·2	7	80
80	20	1·8	8·5	35
70	30	2·9	12·5	26
60	40	3·9	16	bei gewöhnl. Temp. löslich.

Specköl verändert die Viscosität, erhöht den Schmelzpunkt der Fettsäuren und verursacht Speckgeruch beim Erwärmen.

Trocknende Oele werden sich durch die Jodzahl und die Maumené'sche Probe erkennen lassen.

¹⁾ Selmi 1894. 4. 48; durch Chem.-Ztg. Rep. 1894. 18. 104.

Tournanteöl.

Tournanteöl wird auf seinen Gehalt an freien Fettsäuren (im Mittel 25 Proc., auf Oelsäure berechnet) geprüft. Verfälschungen geben sich durch die erhöhte Jodzahl zu erkennen (vgl. Beisp. in Cap. XIII).

2. Olivenkernöl.

Specificisches Gewicht bei 15° C.: 0·9202 (Valenta).

Verseifungszahl: 188·5 (Valenta). — Jodzahl: 81·8 (Hübl).
— Acetylzahl: 22·5 (Benedikt).

Das aus Olivenkernen gepresste oder mit Schwefelkohlenstoff extrahirte Oel (Panello) unterscheidet sich vom Olivenöl durch seine dunkel-grünlichbraune Farbe und leichte Löslichkeit in Alkohol und Eisessig. Doch ist es nicht wie Ricinusöl in allen Verhältnissen mit Alkohol mischbar. Eine Probe gab z. B. bei einem Zusatz bis zu 3·5 Theilen eine klare Mischung, mit 4 Volumtheilen Alkohol eine schwache, mit 5 Volumtheilen eine starke Trübung, welche bei weiterem Alkoholzusatz wieder verschwand. Die Ursache der Löslichkeit ist in dem grossen Gehalt an freier Säure zu suchen. Eine von Benedikt untersuchte Probe besass eine Säurezahl von 90·1.

Olivenkernöl gibt eine sehr feste Elaäidinmasse und hat dieselbe Jodzahl wie Olivenöl.

3. Mandelöl.

Oleum Amygdalarum. — *Huile d'amandes.* — *Almond oil.* — *Olio di mandorlo.*

Specificisches Gewicht bei 15° C.: 0·917—0·920 (Chateau, Allen), 0·9186 (Valenta), 0·918 (Maben), 0·9183 (Massie), aus bitteren Mandeln 0·9175—0·9195, aus süssen 0·9190—0·9195 (De Negri und Fabris). Bei 12° C.: Aus bitteren Mandeln 0·9168, aus süssen Mandeln 0·9154 (Mills und Akitt).

Erstarrt bei — 10° C. (Girard), — 21·5° C. (Maben), — 10° bis — 20° C. (Schädler).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 14·0° C. — Erstarrungspunkt 5·0° C. (Hübl), 12°—14° C. (De Negri u. Fabris).

Hegner'sche Zahl: 96·6 (West-Knight). — Verseifungszahl: 195·4 (Valenta), 187·9 (Moore), 190·9 (Dieterich), 189·5—191·7 (De Negri und Fabris), 190—192 (Thörner). — Jodzahl: 98·4 (Hübl), 96·6—99·2 (Beringer), 96·2—101·9 (Dieterich), 93·0—96·5 (De Negri und Fabris), 93·8 (Dieterich).

Jodzahl der Fettsäuren: 93·5—96·3 (De Negri und Fabris).

Ablenkung in Zeiss' Refractometer bei 25°C.: 64·8 (Beckurts und Seiler) 64 (Dieterich). — Brechungsindex: bei 60°C.: 1·4555 (Thörner).

Das Mandelöl wird aus den süßen und bitteren Mandeln, den Samen der beiden Varietäten des Mandelbaumes, *Prunus amygdalus* var. *dulcis* und var. *amara* gewonnen. Das Oel ist leichtflüssig, hellgelb, fast geruchlos und von angenehmem Geschmack; es wird leicht ranzig. Nach Gusserow enthält es kein Stearin. Die Temperaturerhöhung bei der Maumené'schen Probe beträgt 52°—54°C.

Eine von Salkowski untersuchte Probe Mandelöl enthielt 0·75 Proc. freie Fettsäuren (auf Oelsäure berechnet).

Es wird hauptsächlich mit Mohnöl, Sesamöl, Nussöl, Baumwollsamensöl, Pfirsich- und Aprikosenkernöl verfälscht. Nach Schädler soll man solche Zusätze am Geschmack erkennen.

Verfälschungen können nach Allen durch die spectroskopische Prüfung erkannt werden, das Absorptionsspectrum des reinen Mandelöls zeigt keine Banden und absorbiert das Roth und Violett nur wenig.

Alle Zusätze erhöhen das specifische Gewicht.

Bei — 20°C. ist Mandelöl opak und zähflüssig, Pfirsich- und Aprikosenkernöl noch ziemlich dünnflüssig. Specköl und Olivenöl geben schon feste Abscheidungen, wenn sie 20 Minuten bei — 5°C. erhalten werden. Specköl verräth sich ferner durch den Geruch beim Erwärmen.

Besonders charakteristisch für Mandelöl ist der niedrige Schmelz- und Erstarrungspunkt seiner Fettsäuren. Nach den Arbeiten der Pharmacopöe-Commission des deutschen Apothekervereins müssen die Fettsäuren bei 15°C. dauernd flüssig bleiben, mit dem gleichen Volumen Weingeist eine noch bei 15°C. klare Lösung geben und sich auch mit dem doppelten Volumen Weingeist nicht trüben. Dann sind Zusätze von Olivenöl, Sesamöl, Erdnussöl und Cottonöl ausgeschlossen. Pfirsichkernöl und Aprikosenkernöl verhalten sich wie Mandelöl, sind aber eventuell durch die Elaïdinprobe kenntlich.

Nussöl und Mohnöl erhöhen die Jodzahl in sehr auffälliger Weise, Sesamöl in geringerem Grade.

Bieber,¹⁾ nach welchem das meiste „Mandelöl“ des Handels Pfirsichkernöl ist, weist die gebräuchlichsten Verfälschungen mit einer Mischung von gleichen Gewichtstheilen concentrirter Schwefel-

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 17. 264.

säure, rother Salpetersäure und Wasser nach. Davon wird 1 Theil mit 5 Theilen Oel gemischt.

Reines Mandelöl gibt ein schwach gelblichweisses Liniment, welches später in's Röthliche übergeht.

Pfirsichkernöl wird sofort pfirsichblüthenroth, dann dunkelorange.

Sesamöl wird blassgelbroth, dann schmutzig orangeroth.

Mohnöl und Nussöl geben ein etwas weisseres Liniment als Mandelöl. Nach Haag ist diese Angabe Bieber's dahin zu corrigiren, dass Nussöl nicht ein weisses, sondern frischgepresst ein orangegelbes Liniment gibt.

Durch diese Reaction lassen sich nach De Negri und Fabris¹⁾ noch Zusätze von 15 Proc. Pfirsichkernöl oder Sesamöl erkennen. Um diese beiden Oele von einander zu unterscheiden, mischt man mit Salpetersäure von 1.40 specifischem Gewichte, dabei gibt Mandelöl ein blassgelbes Liniment, Pfirsichkernöl ein rothes, Sesamöl ein schmutzig grünlichgelbes, später rothes Gemisch, Mohnöl und Nussöl ein ganz weisses Liniment.

Reines Mandelöl soll nach Pharm. germanica II. beim kräftigen Schütteln mit einer Mischung von 2 Theilen Wasser und 3 Theilen rauchender Salpetersäure im Verhältnisse von 5 Theilen Oel zu 1 Theil Säure eine weissliche, keine braune oder rothe Mischung geben und sich nach einigen Stunden in eine weisse, starre Masse und eine farblose Flüssigkeit scheiden (Schlickum). Kremel²⁾ bestätigt, dass sich bei dieser Probe die Gegenwart von Sesam-, Arachis-, Olivenkern- und Aprikosenkernöl sofort durch die eintretende Gelb- oder Orangefärbung verräth. Er fand ausserdem, dass das Oel aus bitteren Mandeln weit längere Zeit zum Erstarren braucht, als das aus süssen. Nach Vulpius³⁾ verhalten sich reine Mandelöle in Bezug auf die Zeitdauer des Festwerdens bei dieser Probe verschieden, doch wird keine sonst unverdächtige Probe später als nach 6 Stunden, keine verdächtige früher als nach 12 Stunden fest.

Nach Maben⁴⁾ ist Zinkchlorid ein gutes Reagens auf Aprikosenkernöl und Pfirsichkernöl. Rührt man nämlich 10 Tropfen Oel mit 5 Tropfen einer durch Auflösen von Zinkoxyd in starker Salzsäure hergestellten, gesättigten Zinkchloridlösung mit dem Glasstabe zusammen, so bleibt Mandelöl ungefärbt, Pfirsichkernöl

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 33. 557.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 23. 568.

³⁾ Arch. Pharm. 25. 29.

⁴⁾ Pharm. Journ. [3]. 16. 199.

wird purpurbraun, Aprikosenkernöl schmutzigbraun mit Purpurstich.

Nach Maben¹⁾ sollen ferner Pfirsichkernöl und Aprikosenkernöl Blausäure enthalten, und Mandelöl nicht. Dagegen haben De Negri und Fabris²⁾ nachgewiesen, dass gepresste Oele keine Blausäure enthalten, mit Aether extrahirte Oele jedoch einen Gehalt an Blausäure aufweisen. Die Blausäure ist sohin nur als ein zufälliger Begleiter der Rosaceenöle anzusehen.

Der Nachweis der Blausäure kann nach De Negri und Fabris in folgender Weise geführt werden:

5 g Oel werden in einer Porcellanschale mit 5 ccm gelbem Schwefelammonium und etwas Ammoniak unter beständigem Umrühren und zeitweiligem Zusatz von ganz verdünntem Ammoniak gekocht, bis der Geruch nach Schwefelammonium verschwunden ist, dann durch ein nasses Filter in eine Epruvette filtrirt und nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure mit Eisenchloridlösung geprüft.

Bei der Elaïdinprobe gibt reines Mandelöl eine weisse, feste Masse ähnlich wie Olivenöl, während Aprikosenkernöl und Pfirsichkernöl mehr oder wenig gelb gefärbte Massen liefern.

4. Pfirsichkernöl.

Oleum persicorum. — *Huile persique, de pêche.* — *Peach oil.* — *Olio di pesco.*

Specifisches Gewicht bei 15·5° C.: 0·9232 (Maben). Bei 15° C.: 0·918 (De Negri und Fabris), 0·9215 (Micko). — Ist bei — 20° C. noch flüssig (Maben).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 3°—5° C. (De Negri und Fabris).

Verseifungszahl: 189·1 (Maben), 191·1 (Micko), 191·1—192·5 (De Negri und Fabris), 163·1—166·6 (Dieterich).³⁾

Jodzahl: 99·7 (Micko), 99·5 (Beckurts und Seiler), 92·5—93·5 (De Negri und Fabris), frisches 109·7, altes 98·64 (Dieterich). — Jodzahl der Fettsäuren: 94·1 (De Negri und Fabris), 102·0 (Micko).

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 278·8 (Micko).

Refraction im Zeiss'schen Butterrefractometer: 66·5 (Mansfeld), 66·1 (Beckurts und Seiler), frisches 67·2 (Dieterich).

¹⁾ J. B. f. Pharm. XXI. 177.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 1894. 556.

³⁾ Die niedrige Verseifungszahl nach Dieterich ist auffallend.

Aus den Kernen der Früchte des Pfirsichbaumes, *Amygdalus Persica*. Oel von gelblicher Farbe, dem Mandelöl ähnlich, zu dessen Verfälschung es dient (s. dort). Das Bieber'sche Reagens (s. Mandelöl) gibt eine pfirsichrothe Färbung. Nach Micko¹⁾ soll dieses Reagens anfangs keine Veränderung bewirken und nach einer Stunde eine hellbraune Färbung geben.

Die Temperaturerhöhung bei der Maumené'schen Probe beträgt 42°—43° C. (De Negri u. Fabris).

Die Säurezahl fand Dieterich zwischen 5·46 und 6·53 schwankend.²⁾

5. Aprikosenkernöl.

Marmottöl. — *Oleum Armeniacae.* — *Huile d'abricotier de Briançon, de marmotte.* — *Himalayan apricot oil.* — *Olio di albicocco.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·915 (Schädler), 0·9191 (Valenta), 0·9204 (Maben), 0·9200 (De Negri und Fabris), 0·9211 (Micko).

Erstarrt bei — 14° C. (Schädler), — 20° C. (Girard, Maben).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 4·5° C. (Hübl), 2°—5° C. (De Negri und Fabris).

Erstarrungspunkt: 0·0° C. (Hübl).

Verseifungszahl: 192·9 (Valenta), 192·2 (De Negri und Fabris), 193·1 (Micko). — Jodzahl: 100 (Hübl), 101 (De Negri und Fabris), 100 (Girard).

Refraction im Zeiss'schen Butterrefractometer: 66·6 (Mansfeld), 65·6 (Beckurts und Seiler).

Dieses aus den Fruchtkernen von *Prunus armeniaca* (Aprikosenbaum) stammende Oel wird wie Mandelöl benützt. Frisch gepresstes Oel ist fast farblos, älteres gelb. Es hat nahezu dieselbe Verseifungszahl als Mandelöl. Der Schmelz- und Erstarrungspunkt seiner Fettsäuren liegen noch bedeutend niedriger als beim Mandelöl. Ueber seine Unterscheidung von Mandelöl und seinen Nachweis in letzterem siehe dort. Seine Verwendung ist die gleiche wie die des Mandelöls, welch' letzteres auch oft mit ihm verfälscht wird.

Nach De Negri und Fabris soll sich die Reaction von Nicklès,³⁾ nach welcher Aprikosenkernöl mit gelöschtem Kalk eine bleibende Emulsion gibt, während Olivenöle und Mandelöle klar bleiben, zur Erkennung dieses Oeles in den letztgenannten

¹⁾ Chem.-Ztg. Rep. 1893. 78; nach Zeitschr. d. österr. Apothekervereines.

²⁾ Pharm. Centr. H. 37. 761. 1896.

³⁾ Jahresber. f. Pharm. 21. 177.

Oelen eignen und noch den Nachweis eines Zusatzes von 10 Proc. Aprikosenkernöl zu Mandelöl ermöglichen. Pfirsichkernöl gibt diese Reaction weniger scharf. Das Bieber'sche Reagens (siehe Mandelöl) gibt nach Micko eine schön pfirsichrothe Färbung. Salpetersäure (1:4) gibt eine orange Färbung.

Die Temperaturerhöhung bei der Maumené'schen Probe beträgt 42° — 46° C. (De Negri und Fabris).

6. Pflaumenkernöl.¹⁾

Specificsches Gewicht bei 15° C.: 0·9127 (Schädler), 0·9160 (De Negri und Fabris), 0·9195 (Micko).

Es erstarrt bei $-8\cdot7^{\circ}$ C. (Schädler), -5° bis -6° C. (De Negri und Fabris).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 20° — 22° C. (De Negri und Fabris).

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 13° — 15° C. (De Negri und Fabris).

Verseifungszahl: 191·48 (De Negri und Fabris), 191·6 (Micko).

Jodzahl: 100·4 (De Negri und Fabris).

Jodzahl der Fettsäuren: 102 (De Negri und Fabris).

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 279·3 (Micko).

Das Oel wird aus den Fruchtkernen der Pflaume *Prunus domestica* und *Prunus damascaena* gewonnen, ist licht gelb und nähert sich in seinen Eigenschaften dem Mandelöl, zu dessen Verfälschung es auch vielfach benützt wird.

Es findet in Württemberg als Speiseöl und zu Beleuchtungszwecken Verwendung.

Die Temperaturerhöhung beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure nach Maumené beträgt 44° — 45° C. (De Negri und Fabris). Salpetersäure (1:4) gibt eine orange, und das Bieber'sche Reagens eine rosa Färbung (Micko).

7. Kirschkernöl.²⁾

Specificsches Gewicht bei 15° C.: 0·9235—0·9238 (De Negri und Fabris), 0·9285 (Micko).

Erstarrt bei -19° bis -20° C. (De Negri und Fabris), -19° bis -28° C. (Bornemann).

Verseifungszahl: 195 (De Negri und Fabris), 193·4 (Micko).

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 1894. 558.

²⁾ ibid. 1894. 558.

Jodzahl: 110 (De Negri und Fabris), 114·3 (Micko).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 19⁰—21⁰ C. (De Negri und Fabris).

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 15⁰—17⁰ C. (De Negri und Fabris).

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 296·2 (Micko).

Dieses den Fruchtkernen von *Prunus cerasus* entstammende Oel besitzt eine gelbe Färbung und gibt mit Bieber's Reagens (s. Mandelöl) eine Braunfärbung. Das extrahirte Oel enthält nach De Negri und Fabris merkliche Mengen von Blausäure. Es findet als Speiseöl und zu Beleuchtungszwecken Verwendung.

Die Temperaturerhöhung bei der Maumené'schen Probe beträgt 45⁰ C. (De Negri und Fabris). Salpetersäure (1:4) gibt eine dunkelrothbraune, Bieber's Reagens eine braune Färbung (Micko).¹⁾

8. Kirschlorbeeröl.²⁾

Specifisches Gewicht bei 15⁰ C.: 0·9230 (De Negri und Fabris).

Erstarrt bei —19⁰ bis —20⁰ C. (De Negri und Fabris).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 20⁰—22⁰ C. (De Negri und Fabris).

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 15⁰—17⁰ C. (De Negri und Fabris).

Verseifungszahl: 194 (De Negri und Fabris).

Jodzahl: 108·9 (De Negri und Fabris).

Jodzahl der Fettsäuren: 112·1 (De Negri und Fabris).

Dieses den Kernen von *Prunus laurocerasus* entstammende Oel ähnelt sehr dem Kirschkernelöl und enthält wie dieses merkliche Mengen von Blausäure.

9. Hartriegelöl.³⁾

Specifisches Gewicht bei 15⁰ C.: 0·921.

Erstarrt bei —15⁰ C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 34⁰—37⁰ C.

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 29⁰—31⁰ C.

Verseifungszahl: 192·05.

Jodzahl: 100·8.

¹⁾ Chem.-Ztg. Rep. 1893. 78; aus Zeitschr. d. österr. Apothekervereines.

²⁾ Annali del Laboratorio Chimico delle Gabelle 1891—1892. 173.

³⁾ De Negri u. Fabris, Anali del Laboratorio Chimico delle Gabelle 1891 bis 1892. 181.

Jodzahl der Fettsäuren: 102·75.

Dieses Oel stammt von den Samen des Hartriegels *Cornus sanguinea*; es besitzt eine gelblichgrüne Färbung.

10. Rüböle.

Die Rüböle werden aus den Samen einiger Varietäten der zur Familie der Cruciferen gehörigen, wilden Feldkohls (*Brassica campestris*) gepresst. Die Producte werden meist sämtlich als Rüböl bezeichnet, man unterscheidet aber häufig in Rüböl und Kohlsaatoil, seltener in Rapsöl, Rübsenöl und Kohlsaatoil.

Schädler unterscheidet:

1. *Kohlsaatoil, Colzaöl — Oleum Brassicae. — Huile de Colza. — Coleseed, Colza oil. — Oleo di Colza.*
Von Brassica campestris, Kohlsaat.
2. *Rapsöl, Rapsöl. — Oleum Napi. — Huile de navette. Rape seed oil. Rape oil. — Oleo di Ravizzone.*
Von Brassica campestris var. Napus, Raps.
3. *Rüböl, Rübsenöl. — Oleum Raparum. — Huile de rabette. — Rubsen seed oil. Rubsen oil. — Oleo di rapa.*
Von Brassica campestris var. Rapa, Rübsen.

Specifisches Gewicht der Rüböle bei 15° C.: 0·9112 bis 0·9175 (Schädler), 0·914—0·917 (Allen), Colzaöl 0·9142, Rapsöl 0·9151 (Souchère), 0·915—0·917 (De Negri und Fabris). — Bei 15·5° C.: 0·9132—0·9159 (Archbutt). — Bei 18° C.: Rapsöl, weiss 0·9144, dunkelgelb 0·9168 (Stilurell). — Bei 23° C.: 0·910 (Dieterich). — Bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8632 (Allen). — Bei 100° C.: 0·8635 (Thörner).

Specifisches Gewicht der Fettsäuren bei 100° C. (Wasser von 100° C. = 1): Rapsöl 0·8758 (Archbutt), bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8438 (Allen).

Erstarrt bei —1° bis —10° C. (Schädler).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 20·1° C. (Hübl), 18·3° bis 19·5° C. (Allen), 17°—19° C. (De Negri und Fabris), 20° C. (Thörner). Beginn des Schmelzens 18°—19° C., Ende 21°—22° C. (Bensemam). — Erstarrungspunkt: 12·2° C. (Hübl), 18·5° C. (Allen), 16° C. (Thörner).

Hehner'sche Zahl: 95·10 (Bensemam), 95·0 (Dietzell und Kressner). — Verseifungszahl: 178·7 (Köttstorfer), 177 (Valenta), 175·3 (Dieterich), 175—179 (Allen), 175—177 (De Negri und Fabris), 173—178 (Ulzer), 177—179 (Thörner), 171—179 (Holde), 172—178 (Benedikt und Wolfbauer). — Reichert'sche Zahl: 0·25 (Reichert), 0·3—0·4 (Medicus und Scheerer). — Jodzahl: 100 (Hübl), 103·6 (Moore), 98·5—105·0 (Dieterich), 100·4—102·8

(Wilson), 97·6—102 (De Negri und Fabris), 98—100 (Thörner), 98—104 (Benedikt und Wolfbauer), 98—103 (Ulzer), 98—104 (Holde). — Jodzahl der Fettsäuren: 96·3—99·02 (Morawski und Demski), 105·6 (Williams), 97—99 (Thörner), 99·8—103·1 (De Negri und Fabris).

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 321·2 (Allen), 307 (Williams), 314 (Valenta).

Refractometeranzeige in Zeiss' Butterrefractometer bei 25° C.: 68·0 (Mansfeld), 68·0 (Benedikt und Wolfbauer).

Das raffinierte Rüböl ist hellgelb und besitzt einen charakteristischen Geruch, welcher zu seiner Erkennung dienen kann. 100 Theile Alkohol lösen nach Jüngst 0·534 Theile Rüböl.

Es enthält 1 Proc. unverseifbarer Stoffe (Allen und Thomson). Seiner chemischen Zusammensetzung nach besteht es hauptsächlich aus den Glyceriden der Oelsäure, Stearinsäure und Erucasäure.

Nach Reimer und Will ist die flüssige Säure des Rüböles nicht Oelsäure, sondern Rapinsäure $C_{18}H_{34}O_3$ (s. S. 26). Der Gehalt an letzterer ist die Ursache der sehr niedrigen Verseifungszahl.

G. Ponzio¹⁾ fand im Rüböl ferner 0·4 Proc. Arachinsäure.

Kugelige Fettmassen, welche sich aus einem Rüböle bei gewöhnlicher Temperatur abgeschieden hatten, zeigten nach Halenke und Möslinger²⁾ bei einem Schmelzpunkte von 38·5° C. die Verseifungszahl 161·76, die daraus abgeschiedenen Fettsäuren bei einem Schmelzpunkte von 34° C. die Verseifungszahl 160·05. Die Ausscheidungen bestanden daher aus dem fast reinen Glyceride der Erucasäure. Reimer und Will³⁾ fanden dagegen, dass das Stearin aus älterem Rüböl wesentlich aus Dierucin, dem Diglyceride der Erucasäure, besteht. Durch Lösen in wenig Aether, Filtriren und Versetzen des Filtrates mit Alkohol erhält man es in Form farbloser, bei 47° C. schmelzender Nadeln.

Thomson und Ballantyne constatirten in mehreren Proben von Rüböl einen Gehalt von 0·58—0·70 Procent Phytosterin, dessen Gegenwart von Schweissinger bestätigt wurde.⁴⁾

Rechenberg fand 6·64 Procent, Salkowski 4·28 Procent freier Fettsäuren auf Oelsäure gerechnet, Nördlinger⁵⁾ in 3 Sorten gepresster Speiseöle 0·53—1·82, im Mittel 1·19 Procent, in 9 Sorten

¹⁾ Gaz. Chimica 1894. 595.

²⁾ Berl. Ber. 19. 3320.

³⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 1889. 183.

⁴⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 1891. 379.

⁵⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 1889. 183.

gepresster, technischer Oele 0·52—6·26, im Mittel 2·88 Procent, in 2 extrahirten Oelen 0·77 und 1·10, im Mittel 0·93 Procent. Thomson und Ballantyne geben den Gehalt an freien Fettsäuren zu 2·43—6·24 Procent an.

Die Temperaturerhöhung bei der Maumene'schen Probe beträgt 51°—60° C. De Negri und Fabris fanden die Temperaturerhöhungen nach Jean zu 49°—51° C. Die Elaïdinprobe liefert bei Rüböl eine weiche, butterartige, wenig charakteristische Masse.

Die Rüböle werden mit Leinöl, Hanföl, Mohnöl, Leindotteröl, Hederichöl, Baumwollsamensöl, Harzöl, Paraffinöl und Thran verfälscht.

Nach Allen erhöhen alle Verfälschungen (mit Ausnahme von Hederichöl und Mineralöl) das specifische Gewicht. Auch hat reines Rüböl eine constante und grössere Viscosität als die zur Verfälschung benützten Oele, so dass die Viscositätsbestimmung eine vorzügliche Prüfungsmethode ist, namentlich, wenn man dabei mit anerkannt reinem Rüböl vergleicht.

Zusätze von Mineralöl und Harzöl werden durch Bestimmung des unverseifbaren Antheiles gefunden.

Sehr charakteristisch für Rüböl ist ferner die Schwerlöslichkeit in Eisessig (vgl. S. 379).

Zur Entscheidung der Frage, ob ein reines Cruciferenöl (Rüböl, Hederichöl) vorliege, wird am besten die Verseifungszahl bestimmt, wobei man sich natürlich vorher von der Abwesenheit von Mineralöl oder Harzöl überzeugen muss. Dieselbe liegt in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle zwischen 172 und 175.

Zusätze von Leinöl, Hanföl und Mohnöl zum Rüböl verathen sich durch die höhere Jodzahl und durch die Maumené'sche Probe. Die Jodzahlen für reine Rüböle schwanken meist zwischen 98·0 und 103, die der raffinirten Oele sind meist 2 bis 3 Einheiten niedriger als die der rohen.

Thran wird durch die Reaction mit Chlor und mit Phosphorsäure und auch durch den Geruch erkannt. Nach Schweissinger¹⁾ wird Rüböl mit raffinirtem Fischöl verfälscht. Dasselbe hat reinen, nicht fischigen Geschmack und 0·931 spec. Gewicht. Die Fettsäuren schmelzen bei 26° C., erstarren bei 19° C., die Verseifungszahl des Fettes ist 218, die Jodzahl 142. 20 Procent Fischöl lassen sich noch mit der Cholesterinreaction nach Salkowski (S. 391) nachweisen.

¹⁾ Pharm. C. H. 1890. 11. 713.

Zum Nachweis von Rüböl oder einem anderen Cruciferenöl in Oelgemischen sind die S. 116 beschriebenen Schwefelproben in der Praxis noch vielfach gebräuchlich. Da die Samen der Cruciferen schwefelhaltige Substanzen enthalten, sind die Oele in der That häufig schwefelhaltig. Doch fanden De Negri und Fabris kalt gepresste Oele schwefelfrei, und ebenso enthalten gut raffinierte Oele des Handels keinen Schwefel, während andererseits mit Schwefelkohlenstoff bereitete Extractöle (Olivenkernöl etc.) schwefelhaltig sein können.

Fox und Riddick¹⁾ fanden in einigen Rübölen folgende Schwefelgehalte:

	mgr. pro Liter
Reines, braunes Rüböl.	203
Mit Schwefelsäure gereinigtes Rüböl .	240
Mit „Walkerde“ gereinigtes Rüböl .	143.

Rüböl zeigt beim Erwärmen einen charakteristischen Geruch und erniedrigt die Verseifungszahl. De Negri und Fabris²⁾ halten auch die Reactionen von Heydenreich und von Hauchecorne für charakteristisch.

Rüböl wird in erster Linie als Brennöl und Schmiermaterial, aber auch zur Herstellung von Seifen, als Speiseöl, als Spicköl etc. verwendet.

11. Rettigöl.³⁾

Huile de raifort. — Radish seed oil.

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·9175.

Erstarrt bei —10° bis —17·5° C. (Schädler).

Verseifungszahl: 178·05.

Jodzahl: 95·6—95·9; Jodzahl der Fettsäuren: 97·1.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 20° C.

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 13°—15° C.

Dasselbe stammt aus den Samen des Gartenrettigs, *Raphanus sativus* L. und besteht aus den Glyceriden der Stearin-, Eruca-, Brassica- und Oelsäure. De Negri und Fabris haben in einer Probe geringe Mengen von Schwefel gefunden. Die Temperaturerhöhung bei der Maumené'schen Probe (nach Jean) beträgt 51° C.

¹⁾ Chem. News 71. 296.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Chem. 1894. 553.

³⁾ De Negri u. Fabris, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 555.

12. Hederichöl.¹⁾*Huile de raphanistre. — Hedge radish oil. — Olio di rafano.*

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·9175.

Erstarrt weit unter —8° C.

Verseifungszahl: 174·0. — Jodzahl: 105 (Hübl).

Aus den Samen des Ackerrettigs, *Raphanus raphanistrum*. Das Oel hat einen milden, hinterher kratzenden Geschmack und rübsenartigen Geruch. Seine Verseifungszahl und Jodzahl stehen denen des Rüböles sehr nahe. Zu seiner Erkennung in reinem Zustande oder in Mischungen mit Rüböl werden 5 g der Probe mit alkoholischer Kalilauge unter Erwärmen theilweise verseift, die Seife durch Filtriren von dem unverseiften, goldgelb gefärbten, fast geruch- und geschmacklosen Oel getrennt, das Filtrat eingedampft und mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt. Waren grössere Mengen Hederichöl vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit deutlich grün.

Das Hederichöl wird wie Rüböl verwendet und auch unter diesem Namen, für sich allein oder mit Rüböl gemischt, in den Handel gebracht.

13. Gartenkressenöl.²⁾*Huile de cresson alénois. — Garden cress oil.*

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·9200.

Erstarrt bei —15° C. (Schaedler).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 16°—18° C.

Verseifungszahl: 178.

Jodzahl 108—108·8.

Jodzahl der Fettsäuren: 111·40.

Dieses aus den Samen der Gartenkresse, *Lepidium sativum*, zu gewinnende Oel gibt bei der Maumené'schen Probe eine verhältnismässig bedeutende Temperaturerhöhung. Dieselbe beträgt 92°—95° C.

Es dient als Ersatz für Rüböl zu Beleuchtungszwecken.

14. Jamboöl.³⁾

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·9150—0·9158.

Erstarrt bei —10° bis —12° C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 19°—21° C.

¹⁾ Valenta, Dingler's Journal 247. 36.

²⁾ De Negri u. Fabris; Annali del Laboratorio chimico delle Gabelle 1893.

³⁾ Annali del Laboratorio delle Gabelle 1891—1892. 137.

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 11° — 16° C.

Verseifungszahl: 172·3.

Jodzahl: 95·2—95·6.

Jodzahl der Fettsäuren: 96·1—96·2.

Dieses einer Brassica-Art entstammende Oel besitzt ähnliche Eigenschaften wie das Rüböl; es ist frei von Schwefel und zeigt bei der Maumené'schen Probe eine Temperaturerhöhung von 51° bis 53° C.

15. Schwarzenföhl.

Oleum Sinapis nigri. — *Huile de moutarde noire.* — *Black mustard oil.* —
Olio di senapa nera.

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·9183 (Clarke), 0·9170 (Chateau),
0·916—0·920 (Allen), 0·9170—0·9175 (De Negri u. Fabris).

Erstarrt bei $-17\cdot5^{\circ}$ C. (Chateau).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 16° C. (Girard), 16° bis
 17° C. (De Negri u. Fabris).

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: $15\cdot5^{\circ}$ C. (Girard).

Verseifungszahl: 174·0—174·6 (De Negri u. Fabris).

Jodzahl: 96 (Moore), 106·25—106·57 (De Negri u. Fabris).

Jodzahl der Fettsäuren: 109·6 (De Negri u. Fabris).

Es wird aus den Samen des schwarzen Senfs, *Sinapis nigra*,
aus der Familie der Cruciferen erhalten. Es ist bräunlich gelb,
schmeckt milde und ist meist geruchlos.

De Negri und Fabris haben stets einen Schwefelgehalt im
Schwarzenföhl nachgewiesen, durch welchen es sich in den meisten
Fällen in Gemischen mit Olivenöl erkennen lässt. Ausserdem
wird die niedrige Verseifungszahl ein Erkennungsmittel für dieses
Oel in Gemischen mit Olivenöl abgeben.

Nach de Negri und Fabris geben auch die Reactionen von
Heydenreich und Hauchecorne wertvolle Anhaltspunkte. Die
Temperaturerhöhung bei der Maumené'schen Probe wurde zu 42°
bis 43° C. gefunden.

Das Oel des schwarzen Senfes enthält nach Goldschmiedt¹⁾
die Glyceride der Behensäure und Erucasäure, ferner Glyceride
flüssiger Fettsäuren.

Nördlinger fand den Säuregehalt zweier Senföle zu 0·68
und 1·02 Procent, auf Oelsäure berechnet.

¹⁾ Wiener Akad. Ber. 70. 2. 451.

16. Weissenfö. ¹⁾

Oleum sinapis albi. — *Huile de moutarde blanche.* — *White mustard oil.* —
Olio di senapa bianca.

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·9142 (Chateau), 0·9145 (Schaedler), 0·9142 (Bornemann), 0·9125—0·9160 (De Negri u. Fabris).
Erstarrt bei —8° bis 16° C. (Schaedler), —16° C. (Bornemann).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 15°—16° C.

Verseifungszahl: 170·3—171·4.

Jodzahl: 92·1—93·8.

Jodzahl der Fettsäuren: 94·7—95·87.

Dieses aus den Samen von *Sinapis alba* stammende Oel nähert sich in seinen Eigenschaften sehr dem Schwarzsenfö und ist von diesem und den anderen Cruciferenölen nur schwierig zu unterscheiden. In dem kalt gepressten Oel ist nach Schneider, Mailho und de Negri und Fabris kein Schwefel nachweisbar.

Das Oel wird hauptsächlich als Brennöl verwendet. Die Temperaturerhöhung bei der Maumené'schen Probe beträgt 42° bis 43° C.

17. Leindotteröl.

Deutsches Sesamöl. — *Oleum Camelinae, Oleum Myagri.* — *Huile de cameline.*
— *Cameline oil.* — *Olio di camelina.*

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·9329 (Clarke), 0·9228 (Schädler), 0·9259 (Massie), 0·9240 (Jean), 0·9260 (De Negri u. Fabris).

Erstarrt bei —18° bis —19° C. (Chateau).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 18°—20° C.

Erstarrungspunkt: 14°—13° C. (De Negri u. Fabris).

Verseifungszahl: 188 (De Negri u. Fabris).

Jodzahl: 132·6 (Girard), 135·2 (De Negri u. Fabris).

Jodzahl der Fettsäuren: 136·8 (De Negri u. Fabris).

Aus den Samen des Leindotters oder Buttersapses, *Myagrum sativum* Linn. = *Camelina sativa* Cez. (Familie der Cruciferen).

Das Oel ist goldgelb, schwach trocknend, von eigenthümlichem Geruch und Geschmack. Da es ein Cruciferenöl ist, gibt es zuweilen die Schwefelprobe.

Die Fettsäuren des Leindotteröls sind bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig. Es enthält die Glyceride der Linolsäure, Oelsäure, Palmitinsäure und Erucasäure und nähert sich, wie auch die Jodzahl zeigt, in seinen Eigenschaften den trocknenden Oelen.

¹⁾ De Negri u. Fabris, *Zeitschrift f. analyt. Chemie* 1894. 554.

Seines billigen Preises halber wird es nicht verfälscht, sondern im Gegentheil als Zusatz zu Rüböl benützt, dessen Jodzahl es erhöht. Die Temperaturerhöhung bei der Maumené'schen Probe beträgt 117° C.¹⁾

Es wird zur Herstellung weicher Seifen und auch als Brennöl verwendet.

18. Nachtviolenöl.²⁾

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·928—0·934.

Verseifungszahl: 192.

Jodzahl: 155.

Temperaturerhöhung bei der Maumené'schen Probe: 125° C.

Dieses Cruciferenöl ähnelt in seinen Eigenschaften sehr den trocknenden Oelen, es besitzt dementsprechend auch eine sehr hohe Jodzahl und ergibt bei der Maumené'schen Probe eine bedeutende Temperaturerhöhung. Bei der Becchi'schen Probe gibt es eine schwache Bräunung und enthält geringe Mengen von Schwefel.

19. Sesamöl.

Oleum Sesami. — *Huile de sésame.* — *Gingelly, Sesamé, Jinjili, Benné, Töl, Teel oil.* — *Olio di sesamo.*

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·9225 (Souchère), 0·923 bis 0·924 (Allen), 0·9230—0·9237 (De Negri u. Fabris), 0·921—0·924 (Benedikt u. Wolfbauer). Bei 23° C.: 0·919 (Dieterich).

Erstarrt bei -4° bis -6° C. (De Negri u. Fabris).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 26° C., Erstarrungspunkt $22\cdot3^{\circ}$ C. (Hübl), Schmelzpunkt $31\cdot5^{\circ}$ C., Erstarrungspunkt $28\cdot5^{\circ}$ C. (Dieterich), Schmelzpunkt $23\cdot0^{\circ}$ C., Erstarrungspunkt $18\cdot5^{\circ}$ C. (Allen). Beginn des Schmelzens 25° — 26° C., Ende 29° — 30° C. (Bensemam). Schmelzpunkt 24° — 26° C. Erstarrungspunkt 20° bis 22° C. (De Negri u. Fabris).

Hehner'sche Zahl: 95·86 (Bensemam), 95·60 (Dietzell und Kressner).

Verseifungszahl: 190·0 (Valenta), 187·6—191·6 (Filsinger), 188·5—190·4 (De Negri u. Fabris), 192—193 (Thörner), 187 bis 192 (Benedikt u. Wolfbauer).

Verseifungszahl der Fettsäuren: 199·3 (Valenta).

Reichert'sche Zahl: 0·35 (Medicus u. Scheerer).

Jodzahl: 106 (Hübl), 102·7 (Moore), 108·0—111·7 (Dieterich),

¹⁾ De Negri u. Fabris, Zeitschrift f. analyt. Chemie 1894. 555.

²⁾ De Negri u. Fabris, Zeitschrift f. analyt. Chemie 1894. 556.

106·4—109 (Filsinger), 107—108 (De Negri u. Fabris), 107—109 (Ulzer), 106—109 (Holde).

Jodzahl der Fettsäuren: 108·9—111·4 (Morawski und Demski), 112 (De Negri u. Fabris), 110—111 (Thörner).

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 286 (Valenta).

Refractometeranzeige bei 25° C. in Zeiss' Butterrefractometer: 67—68·2 (Benedikt u. Wolfbauer), 69 (Beckurts u. Seiler), 67—68·2 (Mansfeld).

Das Sesamöl wird aus den Samen des morgenländischen Sesams, *Sesamum orientale* L. und *S. indicum* L. (Familie der Bignoniaceen-Sesameen), gewonnen. Es ist gelb, geruchlos und angenehm schmeckend, wird schwer ranzig und ist nicht trocknend. Nach Bishop ist es rechtsdrehend.

Die Jodzahl stellt es in eine Gruppe mit dem Arachis- und Cottonöl. Von letzterem unterscheidet es sich durch den niedrigeren Schmelzpunkt seiner Fettsäuren, dem Verhalten in der Probe von Livache, der Farbenreaction mit salpetriger Säure etc.

Es enthält die Glyceride der Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure und Linolsäure.

Nördlinger fand in 14 Sorten gepressten Speiseöls 0·47 bis 5·75, im Mittel 1·97 Procent, in 7 Sorten gepressten, technischen Oels 7·17 bis 33·13, im Mittel 17·94, in 7 Sorten extrahirten Oels 2·62 bis 9·71, im Mittel 4·89 Procent freier Fettsäuren auf Oelsäure berechnet.

Es enthält nach Merckling eine geringe Menge eines harzartigen Körpers, welche ihm durch öfteres Schütteln mit Eisessig entzogen werden kann. Denselben Körper verdankt das Sesamöl auch seine anderen Farbenreactionen.

Nach Villavecchia und Fabris¹⁾ ist ein im Sesamöl enthaltenes, alkohollösliches Oel die Ursache der Rothfärbung bei der Baudouin'schen Reaction. Neben diesem Oele haben Villavecchia und Fabris noch einen bei 137° C. schmelzenden Alkohol (C₂₅H₄₄O) und einen schön krystallisirbaren, bei 123° C. schmelzenden Körper von der Formel C₁₁H₁₂O₃, welchen sie Sesamin nannten, aufgefunden. J. Tocher²⁾ hat durch Extraction des Sesamöles mit einem Gemisch von Essigsäure und Alkohol, Einengen der Lösung, Verseifung der kleinen Menge des in Lösung gegangenen Oeles und Umkrystallisiren des unlöslichen Rückstandes aus Alkohol 0·04—0·06 Procent eines krystallisirbaren,

¹⁾ Zeitschr. f. ang. Chem. 1893. 17.

²⁾ Chem.-Ztg. Rep. 1893. 121.

bei 118⁰ C. schmelzenden Körpers isolirt, dem er die Formel $C_{18}H_{18}O_5$ zulegt, und der wahrscheinlich mit dem Sesamin Villavecchia's und Fabris' identisch sein dürfte. Der Körper löst sich leicht in Aether und schwer in Alkohol und ist in Alkalien unlöslich. Er liefert bei Behandlung mit Salpetersäure Pikrinsäure.

Insbesondere charakteristisch für Sesamöl ist die Reaction mit Zucker und Salzsäure von Baudouin¹⁾:

Man übergiesst ein kleines Stückchen ($\frac{1}{2}$ —1 dg) Zucker mit Salzsäure von 23⁰ Bé (D = 1.18) und schüttelt mit dem doppelten Volumen Oel. Die kleinsten Mengen Sesamöl geben eine rothe Färbung, nach dem Absitzen ist die wässrige Schichte roth gefärbt.

Den Einwurf Schneiders,²⁾ dass Salzsäure und Zucker beim gelinden Erwärmen für sich allein dieselbe Färbung geben und Ricinusöl, Olivenöl, Mandelöl, Crotonöl sich ganz ähnlich wie Sesamöl verhalten, und die Probe demnach gänzlich unbrauchbar sei, hat Benedikt nicht gerechtfertigt gefunden. Bei Versuchen mit notorisch reinem Olivenöl, bei welchen die Probe übrigens nicht erwärmt werden soll, trat keine Färbung ein, beim Erwärmen färbte sich die Flüssigkeit braun, aber nicht intensiv carmoisinroth wie bei Gegenwart von Sesamöl.

Nach Milliau³⁾ gelingt die Probe noch bei einem Zusatz von 1 Procent Sesamöl, wenn man sie nicht mit dem Oel selbst, sondern mit den daraus dargestellten, gut getrockneten Fettsäuren anstellt. Operirt man direct mit dem Oel, so ist die Probe nicht ganz so sicher, weil die beim Pressen der Oliven gleichzeitig auftretende, wässrige Flüssigkeit einen Farbstoff enthält, welcher eine röthliche Färbung liefern soll.

Nach Domergue⁴⁾ und Burker⁵⁾ geben die Olivenöle von Tunis und Algier, und nach Lalande und Tambon⁶⁾ auch manche italienische Oele mit Zucker und Salzsäure eine rosaroth Färbung, die bei 110⁰ C. getrockneten Fettsäuren zeigen jedoch diese Reaction nicht, die Milliau'sche Probe gibt somit Aufschluss über eine Verfälschung mit Sesamöl.

Nach Villavecchia und Fabris,⁷⁾ welche gleichfalls bei manchen Olivenölen bei der Baudouin'schen Probe nach einiger Zeit violette Färbungen, die mit der Reaction des Sesamöles ver-

¹⁾ Zeitschrift f. d. chem. Grossgewerbe 1878. 771.

²⁾ Commentar zur österr. Pharmakopöe.

³⁾ Compt. rend. 106. 550.

⁴⁾ Chem.-Zeitg. 1891. 15. Rep. 15.

⁵⁾ Die Seifen-, Oel- und Fettindustrie. 2. Jahrg. 531.

⁶⁾ Journ. de chim. et. pharm. 1891. 234.

⁷⁾ Zeitschr. f. ang. Chem. 1893. 17.

wechselt werden konnten, constatirten, ist diese Reaction durch das durch die Einwirkung der Salzsäure auf den Zucker gebildete Furfurol bedingt. Villavecchia und Fabris haben die Baudouin'sche Reaction dementsprechend in folgender Weise modificirt:

1. 0·1 ccm einer 2procentigen Lösung von Furfurol wird in eine Eprouvette gebracht, und 10 ccm des zu prüfenden Oeles und 10 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1·19 zugefügt, eine halbe Minute lang tüchtig durchgeschüttelt und absitzen gelassen. Bei Gegenwart von Sesamöl nimmt die wässrige Schichte die charakteristische Färbung an. Die Probe gelingt selbst bei Oelen, welche weniger als 1 Procent Sesamöl enthalten. Bei Abwesenheit von Sesamöl ist die untere Schichte farblos oder schmutzig gelb gefärbt.

2. 0·1 ccm der alkoholischen Furfurolösung wird mit 10 ccm des zu prüfenden Oeles gemischt, 1 ccm Salzsäure zugefügt, tüchtig durchgeschüttelt, 10 ccm Chloroform zugesetzt und gewartet, bis sich die Flüssigkeiten getrennt haben. Die Probe ist ebenso empfindlich, wie die unter 1. angeführte. Nach Morpurgo¹⁾ ist die Furfurolreaction Villavecchia's und Fabris' ganz specifisch für Sesamöl.

Levin²⁾ bringt zur Ausführung der Baudouin'schen Reaction 0·5 g feinst gepulverten Zucker in eine Eprouvette, fügt 2 ccm des Oeles und 1 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1·18 zu und erhält nach 1—5 Minuten die charakteristische Rosafärbung.

Aehnliche Vorschriften zur Ausführung der Baudouin'schen Reaction haben ferner noch Ambühl³⁾ u. A. ausgearbeitet.

Cavalli⁴⁾ hat folgende Probe auf Sesamöl vorgeschlagen:

6 ccm des zu untersuchenden Oeles werden in einem Reagensglase mit einem Gemenge von 3·5 ccm Salpetersäure geschüttelt, so dass die Bildung einer Emulsion dabei vermieden wird. Hierbei giebt reines Sesamöl erst eine Blaufärbung, welche alsbald in Grün und dann in ein beständiges, lebhaftes Roth übergeht. Bei Gemengen von Olivenöl und Sesamöl beobachtet man jene Rothfärbung mehr oder minder lebhaft, je nach dem höheren oder geringeren Gehalt an Sesamöl. Die Färbung verschwindet jedoch ziemlich rasch.

Von anderen Farbenreactionen auf Sesamöl, welche jedoch die Baudouin'sche an Verlässlichkeit und Empfindlichkeit nicht erreichen, seien noch die folgenden angeführt:

1) Chem.-Zeitg. 1893. Rep. 305.

2) ibid. 1895. 19. 1833.

3) ibid. Rep. 1892. 16. 295.

4) Chem. Centr. Bl. 1897. Bd. I. 521; nach Giorn. Farm. Chim. 46. 57.

Tochter¹⁾ schüttelt 15 g Oel mit 15 g einer Lösung von 2 g Pyrogallussäure in 15 g Salzsäure in einem Rohr mit Glashahn, zieht die untere Schichte ab und kocht sie 5 Minuten. Bei Gegenwart von Sesamöl erscheint die Flüssigkeit weinroth mit blauer Fluorescenz.

Schüttelt man mit Sesamöl verfälschtes Olivenöl mit $\frac{1}{5}$ seines Volumens Salpeterschwefelsäure (aus gleichen Raumtheilen Schwefelsäure von 1·845 spec. Gewicht und Salpetersäure von 1·33 spec. Gewicht), so tritt Grünfärbung ein (Crace-Calvert).

Schwefelsäure von 1·72 spec. Gewicht färbt das Oel zuerst bräunlich, beim Umrühren grün.

Eine Mischung aus gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser bringt eine blaugüne Färbung hervor (Behrens).

Diese Reaction wird nach Flückiger²⁾ deutlicher, wenn man 5 Tropfen des Oeles auf 5 Tropfen des Säuregemisches giesst und die Flüssigkeiten durch Neigen des Rohres in nähere Berührung bringt, so dass eine grüne Mittelzone entsteht. Durch unverzügliches Zusetzen von 5 Tropfen Schwefelkohlenstoff und Schütteln lässt sich jetzt eine obere, schön grüne Schicht herstellen, die sich langsamer entfärbt, als dies sonst der Fall ist.

Lalande und Tambon³⁾ schütteln 5 ccm Salpetersäure von 1·4 spec. Gewicht 2 Minuten lang mit 15 ccm Oel. Bei Gegenwart von Sesamöl färbt sich die Säure gelb und gibt nach dem sorgfältigen Decantiren bei Zusatz von Wasser eine weisse Trübung.

Nach Bishop⁴⁾ ist auch Salzsäure von 21°—22° Bé ein Reagens auf Sesamöl. Nur frischgepresstes Oel gibt damit keine Reaction. War dasselbe aber erst einige Tage an Luft und Licht gestanden, so färbt sich die Säure (12 ccm) nach kurzem Schütteln mit dem Oel (8 ccm) grün. Die Färbung ist um so intensiver, je älter das Oel. Bei ganz altem Oel wird die Säure fast blau, gleichzeitig scheiden sich blauviolette Flocken aus. Man kann mit dieser Probe noch 5 bis 10 Procent Sesamöl in Olivenöl nachweisen, wobei man das Oel eventuell vorher einige Tage an einem hellen Orte stehen lässt.

Verfälschungen mit trocknenden Oelen werden durch die Erhöhung der Jodzahl und durch die grössere Temperaturerhöhung bei der Maumené'schen Probe (dieselbe beträgt für Sesamöl nach

1) Chem.-Zeitg. 1891. 15. Rep. 15 und 33.

2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 10. 235.

3) Journ. Pharm. Chim. 1891. 23. 234.

4) Journ. Pharm. Chim. 1889. 20. 244.

de Negri und Fabris 63⁰—64⁰ C.) erkannt. Ein Zusatz von Rüböl wird die Verseifungszahl erniedrigen.

Vom Arachisöl, mit welchem es häufig verfälscht wird, kann es durch die Farbenreactionen und sein bedeutend grösseres, specifisches Gewicht unterschieden werden. Zum Nachweise von Arachisöl in Sesamöl verfäahrt man wie beim Olivenöl, indem man die Arachinsäure isolirt.

Kalt gepresste, ungefärbte Sorten von Sesamöl finden als Speiseöl Verwendung. Geringerwertige Sorten werden in der Seifenfabrication und als Brennöl verwendet.

20. Arachis- oder Erdnussöl.

Oleum Arachidis. — *Huile d'arachide, de pistache de terre.* — *Ground-nut, Earth-nut, Pea-nut oil.* — *Olio di arachide.*

Spec. Gewicht bei 15⁰ C.: 0·9163 (Chateau), 0·917 (Souchère), 0·922 (Allen), 0·9193 (Valenta), 0·9165—0·9200 (De Negri und Fabris), 0·9170—0·9200 (Benedikt und Wolfbauer). — Bei 23⁰ C.: 0·917 bis 0·918 (Dieterich). — Bei 99⁰ C. (Wasser von 15·5⁰ C. = 1): 0·8673 (Allen).

Spec. Gewicht der Fettsäuren bei 100⁰ C.: 0·8475 (Archbutt), 0·8640 (Thörner), bei 99⁰ C. (Wasser von 15·5 = 1): 0·8460 (Allen).

Erstarrt bei — 3⁰ bis — 7⁰ C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 27·7⁰ C. (Hübl), 27·8⁰ bis 29·5⁰ C. (Allen), Anfang des Schmelzens 31⁰—32⁰ C., Ende 34⁰ bis 35⁰ C. (Bensemann). 35·5⁰ C., farbloses Kronenöl 31·5⁰ C., gelbes Kronenöl 32⁰ C. (Dieterich), 27⁰—31⁰ C. (De Negri und Fabris), 30⁰—32⁰ C. (Thörner).

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 23·8⁰ C. (Hübl), 28·0⁰ C. (Allen), 31⁰ C., farbloses Kronenöl 29⁰ C., gelbes 29·5⁰ C. (Dieterich). 22⁰—25⁰ C. (De Negri und Fabris).

Hehner'sche Zahl: 95·86 (Bensemann).

Verseifungszahl: 191·3 (Valenta), 196·6 (Moore), 190·1 bis 197·0 (Dieterich), 189·4—193·1 (De Negri u. Fabris), 190 bis 197 (Benedikt u. Wolfbauer), 192—196 (Holde).

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 281·8 (Allen).

Jodzahl 103 (Hübl), 87·3 (Moore), 95·0 (Erban), 87·3—90·0 (Dieterich), 96·7—98·7 (Filsinger), 98—103 (Peters), 92—101 (De Negri und Fabris), 92—101 (Benedikt und Wolfbauer), 92—102 (Ulzer), 87—101 (Holde), 94—96 (Thörner).

Jodzahl der Fettsäuren: 95·5—96·9 (Morawski u. Demski), 96—97 (Thörner), 96·5—103·4 (De Negri und Fabris).

Refractometeranzeige bei 25° C in Zeiss' Butterrefractometer: 66·5 (Beckurts und Seiler), 65·8—67·5 (Benedikt und Wolfbauer), 65·8—67·5 (Mansfeld).

Das Oel wird aus den Samen der Erdnuss oder Erdpistazie, *Arachis hypogaea* (Familie der Leguminosen), gewonnen. Das erste, kalt gepresste Oel ist fast farblos und von angenehmem, an grüne Fisolen erinnernden Geschmack, es dient als Speiseöl. Eine zweite, kalte Pressung liefert vornehmlich Brennöl, die dritte, warme das zur Seifenfabrication verwendete Nachlauföl.

Der flüssige Theil des Erdnussöles besteht aus Triolein und ziemlich viel Trilinolein. Schön¹⁾ konnte im Gegensatze zu Gössmann und Scheven²⁾ und Schröder³⁾ keine Hypogäasäure im Erdnussöl auffinden, während Hazura⁴⁾ das Vorkommen von Hypogäasäure neben Oelsäure für wahrscheinlich hält.

Der feste Antheil des Oeles besteht nach Kreiling⁵⁾ vornehmlich aus den Triglyceriden der Lignocerinsäure und Arachinsäure, Caldwell⁶⁾ hat darin auch Palmitinsäure gefunden. Das von Kreiling untersuchte Oel enthielt ungefähr viermal so viel Lignocerinsäure (Schmelzpunkt 81° C.) als Arachinsäure (Schmelzpunkt 74·5° C.). Die erstere ist in Alkohol schwerer löslich als die letztere.

Nördlinger fand in 13 Sorten gepressten Speiseöls 0·85 bis 3·91, im Mittel 1·94 Procent, in 12 Sorten gepressten, technischen Oels 3·58 bis 10·61, im Mittel 6·52 Procent, in 16 Sorten extrahirten Oels 0·95 bis 8·85, im Mittel 4·02 Procent freier Fettsäuren, auf Oelsäure berechnet.

Die Temperaturerhöhung bei der Maumené'schen Probe (nach Jean) beträgt beim Arachisöl 45·5°—51·4° C. (De Negri und Fabris). Maumené fand die Temperaturerhöhung zu 67° C.

De Negri und Fabris⁷⁾ haben darauf aufmerksam gemacht, dass die Seifenlösungen bei der Bestimmung der Verseifungszahl bei Arachisöl zum Unterschiede von anderen Oelen verhältnismäßig leicht erstarren. Ein mit nicht weniger als 10 Procent Arachisöl versetztes Olivenöl zeigt, wenn man die Verseifungszahl bestimmt, sofort nach Beendigung der Titration Trübung der

1) Berl. Ber. 21. 878. — Lieb. Ann. 244. 253.

2) Lieb. Ann. 94. 230.

3) *ibid.* 143. 22.

4) Monatshefte f. Chemie 10. 242.

5) Berl. Ber. 21. 880.

6) Lieb. Ann. 101. 97.

7) Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1894. 552.

Flüssigkeit, und nach kurzer Zeit scheidet sich ein weicher, krystallinischer Niederschlag von arachinsäurem Kali aus.

Die Gegenwart von Arachisöl in einer Oelprobe kann an einem Gehalt an der erst bei 75° C. schmelzenden Arachinsäure erkannt werden.

Renard¹⁾ verfährt in folgender Weise: Man verseift 10 g der Probe, scheidet die Fettsäuren mit Salzsäure ab, löst sie in 90-procentigem Weingeist und fällt mit Bleizucker. Der Niederschlag wird zur Entfernung des ölsauren Bleis mit Aether extrahirt und der aus palmitinsäurem und arachinsäurem Blei bestehende Rückstand mit Salzsäure zerlegt. Die Fettsäuren werden nun in 50 ccm Weingeists von 90 Procent in der Wärme gelöst. Nach dem Erkalten scheiden sich bei Anwesenheit von Arachisöl reichlich Krystalle von Arachinsäure aus, die abfiltrirt und zuerst mit 90-procentigem, dann mit 70procentigem Alkohol gewaschen werden, in welchem sie nahezu unlöslich sind. Dann löst man den Filterinhalt in kochendem Alkohol, sammelt das Filtrat in einer Schale, lässt eintrocknen und wägt den aus Arachinsäure bestehenden Rückstand. Dazu addirt man die in 60—70 ccm des 90procentigen Weingeists gelöst gebliebene Arachinsäure. 100 Th. dieses Weingeists lösen bei 20° C. 0·045, bei 15° C. 0·022 Theile Arachinsäure. Man prüft das Product endlich auf seinen Schmelzpunkt, welcher meist bei 70°—71° C. gefunden wird, weil die Säure noch nicht ganz rein ist. Da das Erdnussöl durchschnittlich $\frac{1}{21}$ Arachinsäure enthält, so ergibt sich der Gehalt der Probe an Arachisöl, wenn man das gefundene Gewicht mit 21 multiplicirt.

Renard fand in mehreren Proben 4·51—4·98 Procent, und De Negri und Fabris 4·37—4·80 Procent Arachinsäure.

In der nach diesem und den folgenden Verfahren abgeschiedenen, rohen Arachinsäure ist jedenfalls auch die Lignocerinsäure (Kreiling) enthalten.

Dieses etwas umständliche Verfahren ist zur qualitativen Prüfung bedeutend vereinfacht worden:

Souchère löst die abgeschiedenen Fettsäuren direct in kochendem Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich die Arachinsäure in Krystallen von charakteristischem Perlmutterglanz aus.

Im Pariser städtischen Laboratorium verseift man etwas Oel mit einer alkoholischen Kalilauge, welche aus 200 g Kalihydrat und 500 g 90procentigen Alkohols dargestellt ist. Man erwärmt $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden im Wasserbade und lässt dann bei 0° bis 6° C. stehen. Schon bei Anwesenheit von nur 5 Procenten

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 23. 97.

Arachisöl scheidet sich an den Wänden des Gefässes eine in Alkohol unlösliche, krümeliche Krystallisation von arachinsäurem Kali aus. Ist viel Arachisöl zugesetzt, so wird die ganze Masse fest.

De Negri und Fabris¹⁾ haben das Renard'sche Verfahren in der folgenden Weise abgeändert:

Die aus 10 ccm Oel dargestellten Fettsäuren werden in 50 ccm 90procentigen Alkohols gelöst und in der Kälte mit Bleiacetatlösung gefällt. Nach 12stündigem Stehen wird decantirt, der Rückstand mit Aether digerirt, und die Flüssigkeit nach dem Absetzen des Niederschlages neuerdings decantirt; schliesslich wird filtrirt, und der Niederschlag auf dem Filter so lange gewaschen, bis das Filtrat nach dem Abdunsten des Aethers keinen Rückstand mehr gibt. Die Bleisalze werden im Scheidetrichter durch Schütteln mit Aether und verdünnter Salzsäure (1:5) zerlegt, und nach dem Klarwerden des Aethers wird die wässrige Schichte abgelassen. Der Aether wird alsdann abdestillirt, und der aus den Fettsäuren bestehende Rückstand in 50 ccm 90procentigen Alkohols gelöst. Nach dem Erkalten krystallisirt Lignocerin säure und Arachinsäure aus.

Die nach der Vorschrift von de Negri und Fabris erhaltenen Resultate sind nach Holde²⁾ bei Gemischen von Olivenöl und Arachisöl zufriedenstellend, wenn mehr als 10 Proc. Arachisöl zugegen sind, werden jedoch unsicher bei geringen Zusätzen von Arachisöl. Im letzteren Falle werden zweckmässig 40 g Oel genommen, wobei man eine genügende Menge von Fettsäurekrystallen erhält.

Kreis³⁾ fällt bei der Renard'schen Probe anstatt mit wässriger Bleiacetatlösung mit alkoholischer Bleiacetatlösung, filtrirt mit Hilfe der Saugpumpe, zerkleinert den Rückstand und extrahirt ihn während 6 Stunden im Soxhletapparat mit Aether. Der ätherunlösliche Theil wird in einer Porzellanschale mit 250 ccm 5procentiger Salzsäure gekocht, bis die Fettsäuren klar obenauf schwimmen, mit Wasser gewaschen, in 100 ccm 90procentigem Alkohols gelöst und auf 15⁰ C. abgekühlt.

Bei Anwesenheit von nur 5 Procent Arachisöl entsteht ein krystallinischer Niederschlag, sobald die alkoholische Lösung abgekühlt wird.

Nach einer zweiten, abgekürzten Methode, bei welcher der Aetherverbrauch jedoch grösser ist, verfährt Kreis wie folgt: Die

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 1894. 553.

²⁾ Chem.-Zeitg. 1891. Rep. 228.

³⁾ Chem.-Zeitg. 1895. 451.

aus 20 g Oel dargestellten Fettsäuren werden in 300 ccm Aethers gelöst und bei Zimmertemperatur nach und nach mit 150 ccm der alkoholischen Bleizuckerlösung (erhalten durch Auflösen von 15 g Bleizucker in 150 ccm 90procentigen Alkohols) versetzt; hierbei bleibt das Bleioleat in Lösung, und der nach wenigen Stunden sich absetzende Niederschlag wird abgesaugt, mit Aether gewaschen und wie oben weiter behandelt.

Herz¹⁾ erkennt geringe Mengen Arachinsäure noch mit Sicherheit mit dem Mikroskope, indem er die weingeistige Lösung der Fettsäuren auf dem Objectglase verdunsten lässt. Zuerst schiessen einzelne, kurze Nadelchen an, die sich dann zu ziemlich verästelten Gebilden vereinigen und mit den mehr bogig gerundeten, eisblumenartigen Formen der Stearinsäure nicht verwechselt werden können. Um Irrthümer zu vermeiden, prägt man sich das Bild an Vergleichsobjecten ein.

Nach Jach²⁾ beginnt Arachisöl bei der Elaïdinprobe nach 24 Stunden zu erstarren, welcher Umstand auch beim Nachweise von Arachisöl in Olivenöl vorhanden ist, da letzteres bei dieser Probe bereits nach 2 Stunden erstarrt ist.

Arachisöl wird zuweilen mit Mohnöl, Sesamöl und Cottonöl verfälscht, welche Zusätze durch Bestimmung des specifischen Gewichtes (Mohnöl), der Jodzahl (Mohnöl), des Schmelzpunktes der Fettsäuren (Cottonöl), mit der Furfurolprobe (Sesamöl) und den bei den einzelnen Oelen beschriebenen Specialreactionen erkannt werden können.

21. Bucheckernöl.

Buchenkernöl. — *Oleum Fagi silvaticae.* — *Huile de faines, de fruits du hêtre.*
— *Beech oil.* — *Olio di faggio.*

Specifisches Gewicht bei 15^o C.: 0·9225 (Chateau), 0·920 (Souchère), 0·9225 (Schübler), 0·9205 (Massie), 0·9220—0·9225 (De Negri und Fabris).

Erstarrt bei — 17·5^o C., — 17^o C. (De Negri und Fabris).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 24^o C. (Girard), 23^o C. (De Negri und Fabris). — Erstarrungspunkt: 17^o C.

Hehner'sche Zahl: 95·16. — Verseifungszahl: 196·25, 191—196 (De Negri und Fabris). — Jodzahl: 104·4 (Girard), 111·2 (De Negri und Fabris).

Das Oel wird aus der Frucht der Rothbuche, *Fagus silvatica*, gewonnen. Es ist hellgelb, ohne besonderen Geruch, von fadem Geschmack und dient als Speise- und Brennöl.

¹⁾ Rep. analyt. Chemie 1886. 604.

²⁾ Apoth.-Zeitg. 1894. 9. 876.

Es gibt bei einigen der Reactionen Chateau's, vornehmlich mit Chlorzink, Zinnchlorid und salpetersaurem Quecksilberchlorid auffallende Farbenercheinungen.

Bei den Reactionen nach Heydenreich, Hauchecorne und Brullé ergeben sich orange Färbungen.¹⁾

Die Temperaturerhöhung bei der Maumené'schen Probe beträgt 63°—65° C.

Das Oel wird, da es nicht leicht ranzig wird, vielfach verfälschungsweise dem Mandelöl zugefügt; zur Erkennung eines solchen Zusatzes wird die Jodzahl einen guten Anhaltspunkt ergeben.

22. Behenöl.

Behenöl. — *Oleum Balaninum.* — *Huile de Ben.* — *Ben oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·9120 (Chateau).

Erstarrt bei 0° C. vollständig, scheidet schon bei + 7° C. Krystalle aus.

Die aus der Bromzahl berechnete Jodzahl ist 80·8—84·1 (Mills).

Aus den Samen der Behennuss oder ägyptischen Eichel, *Moringa oleifera* Lam. (Familie der Leguminosen). Das durch sorgfältige Pressung gewonnene Oel ist schwach gelblich, geruchlos und von schwach süßem Geschmacke. Es enthält neben Olein, Palmitin und Stearin auch das Glycerid einer hochschmelzenden Säure, welche Völker Behensäure nennt. Für die Behensäure ist der Schmelzpunkt 76° C. angegeben.

Das Oel wird sehr schwer ranzig und ist dieser Eigenschaft halber als Uhenöl sehr geschätzt.

23. Cottonöl oder Baumwollensamenöl.

Oleum Gossypii. — *Huile de coton.* — *Cotton oil.* — *Olio di cotone.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·922—0·930 (Allen), 0·9228 (Valenta), 0·923—0·925 (De Negri und Fabris), 0·9220 bis 0·9260 (Benedikt und Wolfbauer), bei 17° C.: 0·923 (Scheibe), bei 18° C.: Rohes Oel 0·9224, raff. Oel 0·9230, weisses Oel 0·9288, (Stilurell), bei 99° C. (Wasser von 15·5° = 1): 0·8725 (Allen).

Specifisches Gewicht der Fettsäuren bei 100° C. (Wasser von 100° = 1): 0·8816 (Archbutt), bei 99° C. (Wasser von 15·5° = 1) 0·8467 (Allen).

Verhalten beim Abkühlen: Scheidet schon unter 12° C. Stearin ab, wird bei 0° C. bis —1° C. fest. Das von den Ausscheidungen durch Abpressen befreite Oel erstarrt erst bei —12° C.

¹⁾ De Negri u. Fabris, Zeitschr. f. anal. Chem. 1894. 559.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 35·2⁰ C., erstarren bei 32⁰ C. (Allen), 38·3⁰ C., erstarren bei 35·5⁰ C. (Valenta), 35·0⁰ C., erstarren bei 30·5⁰ C. (Hübl), 38⁰ C., erstarren bei 35⁰ C. (Bach), 38·5⁰ C., erstarren bei 36⁰ C. (Dieterich), Beginn des Schmelzens 39⁰—40⁰ C., Ende 42⁰—43⁰ C. (Bensemänn). Schmelzpunkt: 34⁰ bis 38⁰ C. (De Negri und Fabris).

Hehner'sche Zahl: 95·87 (Bensemänn). — Verseifungszahl: 191—196·5 (Allen), 195·0 (Valenta), 191·2 (Moore), 196·0 (Dieterich), 191·8—194·7 (De Negri und Fabris), 191—197 (Benedikt und Wolfbauer), 193—198 (Holde). — Verseifungszahl der Fettsäuren: 203·9 (Valenta), 208·0 (Dieterich). — Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 275 (Valenta), 289 (Williams). — Acetylzahl: 16·6 (Benedikt und Ulzer).

Jodzahl: 106 (Hübl), 108·7 (Moore), 102—108·5 (Dieterich), 106—110 (Wilson), 106·6—110·8 (De Negri und Fabris), 107·8 bis 108 (Wallenstein), 106—111 (Benedikt und Wolfbauer), 106 bis 110 (Ulzer).

Jodzahl der Fettsäuren: 110·9—111·4 (Morawski und Demski), 115·7 (Williams), 112·8—113 (De Negri und Fabris).

Jodzahl des flüssigen Antheils der Fettsäuren: 136 (Muter und Koningh), 146·8—148·2 (Wallenstein und Finck).

Refractometeranzeige bei 25⁰ C. in Zeiss' Butterrefractometer: 67·8 (Beckurts und Seiler), 67·6—69·4 (Benedikt und Wolfbauer), 67·6 bis 69·4 (Mansfeld).

Das Cottonöl wird aus den Samen der verschiedenen Arten der in Nordamerika, Aegypten und Indien gebauten Baumwollstaude (*Gossypium*) gewonnen. Das rohe Oel ist rubinroth bis schwarz, das gereinigte röthlichgelb, ohne besonderen Geruch und Geschmack. Rührt man das rohe Oel mit Kalilauge um, so werden die oberen Schichten, welche mit der Luft in Berührung kommen, erst blau, dann violett, dann wird das Oel schwach gelb, die Lauge trennt sich mit etwas dunklerer Farbe. Mit concentrirter Schwefelsäure wird rohes Cottonöl lebhaft roth.

Das raffinirte Oel ist strohgelb, hat nussartigen Geschmack und ist meist nahezu säurefrei, weil es eine Behandlung mit Laugen durchgemacht hat. Salkowski fand in einer Probe Cottonöl 0·29 Proc. freier Fettsäuren, auf Oelsäure berechnet, Nördlinger in einem Speiseöl 0·15, in zwei gepressten Oelen 0·42 und 0·50 Procente.

Das Oel setzt schon bei gewöhnlicher Temperatur, reichlicher in der Winterkälte bedeutende Mengen Stearin ab, von welchen es durch Abpressen getrennt werden kann. Der flüssige Antheil bildet das Speiseöl, der feste das Baumwollenstearin (Cotton-

margarin). Es gehört zu den schwach trocknenden Oelen und besteht hauptsächlich aus den Triglyceriden der Palmitinsäure, Oelsäure, Linolsäure und Linolensäure. Es enthält ausserdem noch, wie die Acetylzahl zeigt, eine geringe Menge von Oxyfettsäuren (Benedikt und Ulzer). Fahrion¹⁾ hat in einer 3 Jahre alten Probe einen Gehalt von 3·6 Proc. in Petroläther unlöslicher Oxyfettsäuren gefunden.

Papasogli²⁾ fand im Cottonöl eine von ihm Cottonölsäure genannte Säure, welche der Ricinolsäurereihe angehören soll.

Beim Erhitzen des Oeles bei Luftzutritt steigt der Gehalt an Oxyfettsäuren (s. geblasene Oele).

Das Cottonöl enthält ferner eine geringe Menge eines aldehydartigen, unverseifbaren Körpers, welcher sich in Form eines gelben, nach einiger Zeit zu Nadeln erstarrenden Oeles erhalten lässt. Derselbe ist in Alkohol leicht löslich, reducirt Silbernitratlösung stark und ist die Ursache des Eintretens der Becchi'schen Reaction.

Dupont³⁾ hat aus Baumwollsamöl eine kleine Menge eines mit Wasserdämpfen flüchtigen, öligen, widrig riechenden, schwefelhaltigen, in Aether löslichen Körpers erhalten.

Allen und Thomson haben 1·64 Proc. unverseifbaren Antheil aus einer Probe abgeschieden.

Cottonöl unterscheidet sich von allen anderen Oelen durch den sehr hohen Schmelz- und Erstarrungspunkt seiner Fettsäuren, welche überdies bei der Probe von Livache ein sehr auffallendes Verhalten zeigen, da das Cottonöl in zwei Tagen 5·9 Proc. Sauerstoff aufnimmt, während die Fettsäuren nur 0·8 Proc. absorbiren. Es gehört zwar zu den schwach trocknenden Oelen, seine Fettsäuren verhalten sich aber wie die aus nicht trocknenden Oelen dargestellten.

Die Temperaturerhöhung bei der Maumené'schen Probe beträgt 50°—90° C.

Bei der Elaïdinprobe ergibt es eine gelb bis orange gefärbte Masse von butterartiger Consistenz.

Zur Erkennung des Cottonöles und zu seinem Nachweise in anderen Oelen und Fetten, insbesondere in Olivenöl und Schweinefett (s. auch dort), zu deren Verfälschung es in grösstem Mafsstabe verwendet wird, ist eine ganze Reihe von Vorschlägen gemacht worden, über deren Wert noch immer grosse Meinungs-

1) Zeitschr. f. ang. Chem. 1892. 172

2) Pubblicazione del laboratorio chimico delle Gabelle 1893. 90.

3) Bull. Soc. Chim. 1895. 3. sér. 13. 696.

verschiedenheit herrscht. Nach Benedikt und Lewkowitsch ist die Salpetersäureprobe die sicherste.

Prüfung mit Salpetersäure: Salpetersäure von 1·375 specifischem Gewicht mit dem gleichen Volumen Oel geschüttelt, bringt in cottonöhlhaltigen Gemischen eine kaffeebraune Färbung hervor.

Nach Allen ist die Reaction zuverlässiger, wenn man mit Salpetersäure von 1·4 specifischem Gewicht eine halbe Minute schüttelt und dann fünf Minuten stehen lässt. Ebenso färbt sich die Mischung bei der Elaëdinprobe (Souchère, Zecchini).

Lewkowitsch¹⁾ hat jedoch bei einer umfangreichen Versuchsreihe Salpetersäure von der Dichte 1·375 vorgezogen; er empfiehlt, die Probe nach dem Schütteln mit Salpetersäure 24 Stunden stehen zu lassen, nach dieser Zeit zeigen Cottonöl enthaltende Proben stets eine reine Braunfärbung, während andere Oele wie Olivenöl, Rüböl etc. nur eine gelbliche Färbung aufweisen.

Holde konnte mit Salpetersäure von der Dichte 1·41 Zusätze von 20 Proc. Cottonöl noch mit Sicherheit nachweisen, solche von 10 Proc. jedoch nicht mehr.

Feste, cottonöhlhaltige Fette (Talg, Schweineschmalz) werden nach Muter im flüssigen und erstarrten Zustande roth bis rothbraun, wenn man 5 g der geschmolzenen und filtrirten Probe im flüssigen Zustande mit 15 Tropfen Salpetersäure von 1·380 specifischem Gewicht behandelt (s. auch Talg).

Conroy hat die Probe in der Weise modificirt, dass er 30 Tropfen Salpetersäure vorsichtig mit einer Fluidunze des Oels in einer Porzellanschale von mindestens 10 Unzen Inhalt erhitzt, die Flamme entfernt, sobald die Reaction eintritt, und mit dem Glasstab rührt, bis dieselbe beendet ist. Reines Olivenöl ist nach ein bis zwei Stunden blass strohgelb und hart, cottonöhlhaltiges tief orangeroth und nicht erhärtet. In der heissen Jahreszeit kühlt man, um zur Erhärtung zu bringen, oder beachtet nur die Färbung. Levy²⁾ hält diese Probe für die beste, wenn es sich um den Nachweis von weniger als 25 Procent Cottonöl handelt.

Prüfung mit Silbernitrat. Diese von Becchi aufgedundene und in einer Reihe von Streitschriften vertheidigte Reaction soll in folgender Weise ausgeführt werden. Man löst 1 g krytallisirtes, schwach saures Silbernitrat in möglichst wenig Wasser und fügt 200 cem 96grädigen Alkohol hinzu. Ein weiterer Zu-

1) Benedikt u. Lewkowitsch, Chemical analysis of oils, fats and waxes.

2) Chem.-Zeitg. 1888. Rep. 238.

satz von 20 ccm Aether ist zweckmäfsig, aber nicht nothwendig und kann gemacht werden, damit sich das Reagens leichter mit dem zu prüfenden Oel mische. Andererseits mischt man 85 Theile Amylalkohol ($S = 130^{\circ} - 132^{\circ} \text{ C.}$) mit 15 Theilen Colza- oder Rapsöl.

10 ccm der Oelprobe werden mit 1 ccm der alkoholischen Silberlösung und dann mit 8—10 ccm der Mischung von Colzaöl und Amylalkohol versetzt, stark durchgeschüttelt und 5—10 Minuten in ein siedendes Wasserbad eingesetzt. War die Probe reines Olivenöl, so behält sie die Farbe, welche sie nach dem Zusatz der Reagentien hatte, enthielt sie Cottonöl, so wird sie dunkler und zwar nimmt sie je nach der Quantität, der Abstammung, dem Alter etc. des Cottonöls eine hellgraue bis kastanienbraune Farbe an.

Peruzzi, Ridolfi und Roster haben die Reaction an 200 Oelproben geprüft und vollständig zuverlässig gefunden, kein anderes Oel gab unter den angegebenen Bedingungen Dunkel-färbung.

Nach den neuen Vorschriften der italienischen Commission¹⁾ für die Ausführung der Becchi'schen Reaction sollen folgende zwei Lösungen benützt werden:

- 1) 1 g Silbernitrat gelöst in 200 ccm 98 procentigen Alkohols und versetzt mit 40 ccm Aether und 0.1 g Salpetersäure und
- 2) 15 ccm Colzaöl gelöst in 100 ccm Amylalkohol.

Zur Ausführung der Reaction²⁾ werden 10 ccm des Oeles mit 1 ccm der Silbernitratlösung gemischt und alsdann 10 ccm der Colzaöllumlösung zugefügt. Nach tüchtigem Durchschütteln wird die Mischung in 2 Theile getheilt, und die eine Hälfte $\frac{1}{4}$ Stunde lang in kochendem Wasser erhitzt. Die erhitzte Probe wird bei Gegenwart von Cottonöl braun. Nach Papasogli¹⁾ soll der Alkohol, welcher zur Becchi'schen Probe benützt wird, erst in der Weise gereinigt werden, dass $\frac{1}{4}$ Volumen desselben abdestillirt und entfernt, und die Hauptmenge vor der Verwendung noch einige Male über Pottasche destillirt wird. Das Rüböl soll von der ersten Pressung herrühren, nur wenig gefärbt und durch ein doppeltes Filter im Heisswassertrichter filtrirt sein.

Silbernitratlösung und Rüböllumlösung werden vor jedem Versuche erst ohne Oel geprüft.

De Negri und Fabris und auch Holde erhielten nach

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 1894. 561.

²⁾ Die Vorschrift nähert sich der von Hohner empfohlenen: Analyst 1888. 13. 165.

dieser Methode gute Resultate beim Nachweise von Cottonöl in Olivenöl, wenn der Zusatz des ersteren Oeles mehr als 10 Proc. betrug.

10 Proc. Cottonöl sind mit Sicherheit noch nicht zu erkennen. Auch Olivenöle geben manchmal eine Bräunung, aber dieselbe erscheint erst später als nach $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen, und die Oele verlieren die Eigenschaft sich zu bräunen, wenn sie früher heiss filtrirt oder einige Stunden auf 100° C. erhitzt worden waren.

Auf 100° C. erhitzte und mehrfach heiss filtrirte Cottonöle hingegen zeigen intensivere Färbungen.¹⁾

Die Rolle, welche das Colzaöl bei dieser Reaction spielt, erklärt Becchi in eigenthümlicher Weise. Während frische Cottonöle auf Silbernitratlösungen einwirken, geben ältere, ranzige Oele und die Cottonölfettsäuren keine Reaction; die letztere soll aber bei Zusatz von Colzaöl sofort eintreten.

Diese „Erfahrung“ Becchi's ist von Millian, Hehner, Stock, Pattinson, Ritsert, Wesson, Bishop und Ingé und anderen, welche die Probe vornehmlich zur Prüfung des Schweinefettes benützten, nicht berücksichtigt worden, indem sie sämmtlich den Rübölzusatz fortlassen.

Millian²⁾ erhitzt 5 ccm der Fettsäuren mit 15 ccm 90grädigem Alkohol im Wasserbade zum beginnenden Sieden und setzt 2 ccm Silbernitratlösung (30 g in 100 ccm Wasser) hinzu. Schon 2 Procent Cottonöl geben eine charakteristische, cedernbraune Färbung.

Wesson³⁾ lässt die aus 2 g Silbernitrat, 200 ccm 95procentigem Alkohol und 40 ccm Aether bereitete Silberlösung am Sonnenlichte stehen, bis keine Fällung mehr entsteht, und decantirt sie dann in eine Flasche aus dunklem Glas. 5 ccm der Lösung werden zu 10 g geschmolzenem Fett in ein 60 ccm fassendes, cylindrisches Fläschchen gebracht, gut durchgeschüttelt und 15 Minuten unter gelegentlichem Schütteln im Wasserbade erwärmt. Reines Cottonöl oder Schmalz mit viel Cottonöl gibt einen Silber Spiegel, die Flüssigkeit ist dunkelgrünlich. Bei wenig Cottonöl ist das Oel roth, gleichzeitig findet sich mehr oder weniger Silber ausgeschieden. Schmalz allein wird etwas dunkler und gibt eine purpurne Färbung mit geringer oder gar keiner Silberabscheidung. Cottonöl ist nur nachgewiesen, wenn sich metallisches Silber ausscheidet.

¹⁾ De Negri u. Fabris, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 562.

²⁾ Compt. rend. 106. 550.

³⁾ Journ. Anal. Chem. 1889. 3. 361.

Pattinson¹⁾ löst 40 Tropfen geschmolzenes Fett in 10 ccm Aether, fügt 2 ccm alkoholische Silbernitratlösung (1 : 100) hinzu und lässt 5 bis 6 Stunden bei Lichtabschluss stehen. Bei Gegenwart von Cottonöl ist die Lösung braun und das Silber reducirt.

In wie weit die Silberprobe zuverlässig ist, ist noch fraglich. Verfasser hat wiederholt Cottonöle in Händen gehabt, welche die Becchi'sche Probe mit oder ohne Zusatz von Colzaöl nicht gaben. Becchi selbst sagt, dass älteres Oel die Reaction nur nach Colzaölzusatz gibt und verurtheilt damit von vorneherein die beschriebenen Modificationen.

Nach Wilson²⁾ gibt 13 bis 16 Monate altes Oel die Reaction nicht mehr, ebenso verliert das Oel die Eigenschaft, sich mit Silberlösung zu bräunen, wenn man einige Tage lang Luft hindurchleitet oder wenn man es erhitzt, bis es 1 bis 2 Minuten raucht.

Becchi's Probe oder eine ihrer Modificationen scheint somit nur dann beweisend, wenn sie positiv ausfällt. Im entgegengesetzten Falle kann trotz des Ausbleibens der Reaction Cottonöl vorhanden sein. Aber auch das blosse Eintreten einer Färbung zeigt noch nicht die Gegenwart von Cottonöl mit Sicherheit an, da nach Wesson auch käuflich reines Schmalz sich mehr oder weniger mit Silbernitrat färbt (s. Schweineschmalz). Demnach ist die Salpetersäure oder die Elaïdprobe der Silberprobe vorzuziehen.

Probe mit Goldchlorid. Nach Hirschsohn³⁾ mischt man 5 ccm eines auf Cottonöl zu prüfenden Olivenöls mit 10 Tropfen einer Lösung von 1 g Goldchlorid in 200 ccm Chloroform und stellt 20 Minuten in kochendes Wasser ein, wobei keine rothe Färbung auftreten darf. Dieterich⁴⁾ bestätigt diese Angaben und findet überdies, dass Arachis-, Behen-, Mohn-, Sesam- und Nussöl entgegen den Angaben Mörk's⁵⁾ und Holde's die Reaction nicht geben. Doch verliert auch diese Probe dadurch an Wert, dass sie bei erhitztem Baumwollensamenöl nicht mehr eintritt.

Prüfung mit Bleiacetaten. Schüttelt man Cottonöl mit Bleiessig und lässt 12 bis 24 Stunden stehen, so nimmt es eine röthliche Färbung an, wie frisch bereitete Myrrhentinctur (Bradford).

Labiche mischt 25 ccm des geschmolzenen Fettes (cottonölhaltiges Schweinefett) mit 25 ccm einer auf ca. 35° C. erwärmten

¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 8. 30.

²⁾ Ch. News 59. 33.

³⁾ Pharm. Zeitung Russl. 1888. 27. 721.

⁴⁾ Helfenberger, Annalen 1889. 106.

⁵⁾ Chem.-Zeitung 1889. Repert. 84.

Lösung von 500 g Bleizucker in 1000 g Wasser und 5 ccm Ammoniak von 22° Bé und rührt mehrere Minuten bis zur Bildung einer homogenen Emulsion. Bei Gegenwart von Cottonöl färbt sich die Mischung orangeroth.

Deiss¹⁾ weist mit dieser Probe noch 5 Proc. Cottonöl in Olivenöl nach, indem er 10 ccm Oel in 10 ccm Aether löst, mit 5 ccm concentrirter Bleiessiglösung schüttelt und nach Zusatz von 5 ccm Ammoniak neuerdings schüttelt. Doch genügt nach Deiss die ursprüngliche Probe von Labiche in den meisten Fällen, da der betrügerische Zusatz selten unter 15—20 Proc. beträgt.

Nach Bishop und Ingé²⁾ gibt älteres Oel bei dieser Reaction eine ausgeprägtere Färbung als frisches.

Dieterich³⁾ erhielt nach dem Verfahren von Deiss mit Baumwollsamönl, Mohnöl und Nussöl orangerothe, mit Arachisöl, Sonnenblumenöl, Sesamöl und Olivenöl orange bis gelbe Färbungen. 1 bis 2 Minuten bis zum Rauchen erhitztes Cottonöl bleibt weiss. Demnach hält Dieterich die Probe für den sicheren Nachweis von Baumwollsamönl in Olivenöl für unbrauchbar. Gleicher Ansicht sind auch De Negri und Fabris,⁴⁾ Lewkowitsch⁵⁾ und Girard.⁶⁾

Andere Proben: Perkins⁷⁾ bringt 0·02 bis 0·03 g gepulvertes Kaliumbichromat mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure in eine Porzellanschale, mischt gut durch, setzt ca. 0·5 g Fett hinzu, rührt wieder, versetzt mit Wasser und rührt einige Minuten weiter. Bei Gegenwart von Cottonöl entsteht eine grüne Färbung, bei reinem Schweinefett eine gelbe.

Nach Rödiger lässt sich ein Zusatz von Cottonöl zu Olivenöl daran erkennen, dass dasselbe einen unverseifbaren Bestandtheil (nach Allen und Thomson 1·64 Proc.) enthält. Man verseift die Probe und extrahirt die möglichst trockene Seife mit Benzin, dasselbe hinterlässt beim Abdunsten goldgelbe, unverseifbare Tropfen.

Die Angaben Rödiger's sind jedoch bisher nicht bestätigt worden.

Bei Verfälschungen von Schweineschmalz mit Cottonöl werden

1) Chem.-Zeitung 1888. 12. Rep. 191.

2) Journ. Pharm. Chim. 1888. 18. 348.

3) Helfenberger, Annalen 1890. 79.

4) Zeitschr. f. anal. Chemie 1894. 562.

5) Benedikt u. Lewkowitsch, Chemical analysis of oils, fats and waxes 313.

6) Monit. scient. 1889. II. 965.

7) The Analyst. 1890. 15. 55.

ferner noch die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren (Muter und Koningh) und eventuell die Acetylzahl wertvolle Anhaltspunkte geben.

Wallenstein¹⁾ fand folgende Jodzahlen für die flüssigen Fettsäuren verschiedener Fette:

	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren
Cottonöl	146—148
Nigeröl	147·5
Maisöl	140·7
Arachisöl	128·5
Rüböl	120·7
Europäisches Schweinefett	96
Amerikanisches Schweinefett	105
Talg	92·5

Einige von Spaeth²⁾ bestimmte Acetylzahlen gibt ferner die folgende Zusammenstellung:

	Acetylzahl
Baumwollsamensöl (frisch)	20—20·8
„ (alt)	23
Schweinefett (frisch)	4·55—5·5
„ (alt)	5·4—6
Rindertalg	4·4—5·7

Ueber die Auffindung von Cottonöl in Oelen und Fetten siehe auch Olivenöl, Schweinefett, Talg.

Cottonöl wird als Speiseöl und vielfach zur Verfälschung von Olivenöl und Schweinefett verwendet. Mindere Qualitäten dienen zur Seifenfabrication. Es wird seines niedrigen Preises halber nicht verfälscht.

Cottonölmargarin.³⁾

Margarin de coton. — Cotton seed stearine.

Specifisches Gewicht bei 15⁰ C.: 0·9230 (Schädler). — Bei 37·7⁰ C.: 0·9115—0·9120 (Muter).

Schmelzpunkt: 32·2⁰ C. (Muter), 39⁰ C. (Mayer), 26⁰—29⁰ C. (De Negri und Fabris), 30⁰—31⁰ C. (Hart).

Erstarrungspunkt: 16⁰—22⁰ C. (De Negri und Fabris).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 27⁰—30⁰ C. (De Negri und Fabris).

¹⁾ Chem.-Zeitg. 1894. 1190.

²⁾ Forschungsber. u. Lebensmittel, Hyg., forens. Chem. u. Pharmakogn. 1895. 2. 226.

³⁾ De Negri u. Fabris, Zeitschrift f. anal. Chemie 1894. 563; und Hart, Chem.-Zeitg. 1893. 1520.

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 21⁰—23⁰ C. (De Negri und Fabris).

Hehner'sche Zahl: 95·5 (Muter), 96·3 (Hart).

Verseifungszahl: 194·6 (Hart).

Jodzahl: 88·7 (De Negri und Fabris), 92·7—92·8 (Lewkowsch), 93·6 (Hart).

Jodzahl der Fettsäuren: 94·3 (De Negri und Fabris).

Das Cottonölmargarin oder Baumwollstearin wird durch Abkühlen und Abpressen des festen Antheiles des Baumwollsaamenöles gewonnen.

Es ist ein hellgelb gefärbtes Fett von butterartiger Consistenz und findet hauptsächlich als Speisefett und als Zusatz zu Schweineschmalz Verwendung.

Nach Allen gewinnt man einen grossen Theil des in den Handel kommenden Baumwollstearins in der Weise, dass man den schwarzen Niederschlag, welcher sich bei der Raffination des Cottonöles mit Natronlauge absetzt, mit Säuren zersetzt, die dunkle Fettmasse mit concentrirter Schwefelsäure auf 120⁰ C. erhitzt, die mit Wasser ausgekochte Masse mit überhitztem Dampf destillirt und durch Abpressen in Baumwollstearin und Oelsäure trennt.

Für solches Baumwollstearin fand Allen¹⁾ das specifische Gewicht 0·8684 bei 99⁰ C. (Wasser von 15·5⁰ C. = 1), den Schmelzpunkt 40, den Erstarrungspunkt 31⁰—32·5⁰ C. und die Jodzahl 89·9.

Dasselbe darf jedoch mit dem Neutralfette nicht verwechselt werden.

24. Haselnussöl.²⁾

Huile de noisette.

Specifisches Gewicht bei 15⁰ C.: 0·9243 (Schädler), 0·9170 (Massie), 0·9146 (Filsinger), 0·9170 (De Negri und Fabris), 0·9164 (Soltsien).

Erstarrt bei — 20⁰ C. (Girard), — 17⁰ C. (Schädler).

Verseifungszahl: 197·1 (Filsinger), 192·8 (De Negri und Fabris), 191·4 (Soltsien).

Jodzahl: 88 (Girard), 86·3—86·9 (De Negri und Fabris), 83·2 (Soltsien).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 17⁰ C. (Soltsien), 25⁰ C. (Girard), 22⁰—24⁰ C. (De Negri und Fabris).

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 9⁰ C. (Soltsien).

¹⁾ Anal. 3. 161.

²⁾ Soltsien, Chem.-Zeitg. Rep. 1893. 222; nach Pharm.-Zeitg. 1893. 38. 480 und De Negri u Fabris, Zeitschr. anal. Chemie 1894. 558.

Jodzahl der Fettsäuren: 90·1 (De Negri und Fabris).

Dieses aus den Haselnüssen, den Früchten von *Coryllus avellana* L., gewonnene Oel ist goldgelb, durchsichtig und hat den spezifischen Geruch der Haselnüsse.

Eine Verfälschung mit Olivenöl gibt sich durch den erhöhten Erstarrungspunkt zu erkennen.

Die Temperaturerhöhung bei der Maumené'schen Probe beträgt 35°—38° C.

Eine von Filsinger analysirte Probe zeigte eine Säurezahl von 3·2.

Es wird als Speiseöl und in der Parfümerie verwendet, seines hohen Preises wegen aber meist durch Süßmandelöl ersetzt. Nach Filsinger¹⁾ wird es auch der Chocolate zugesetzt.

25. Maisöl.²⁾

Huile de maïs, de papetons. — Maize oil. — Olio di mais.

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·9215 (Bornemann), 0·9215 (Spüller), 0·9215—0·9220 (De Negri und Fabris), 0·9239 (Hart).

Erstarrt bei — 10° C. (Schädler), — 10° bis — 15° C. (De Negri und Fabris).

Hehner's Zahl: 94·7 (Spüller), 95·7 (Hart).

Verseifungszahl: 188·1—189·2 (Spüller), 190·4 (De Negri und Fabris).

Jodzahl: 119·4—119·9 (Spüller), 111·2—112·6 (De Negri und Fabris), 117 (Hart), 122 (Wallenstein).

Reichert'sche Zahl (2·5 g): 0·33 (Spüller).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 18°—20° C. (De Negri und Fabris), 20° C. (Jean).

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 14°—16° C. (De Negri und Fabris).

Verseifungszahl der Fettsäuren: 198·4 (Spüller).

Jodzahl der Fettsäuren: 125·0 (Spüller), 113—115 (De Negri und Fabris).

Das aus den Keimen von *Zea Mays* gewonnene Oel ist hellgelb bis goldgelb und ziemlich dickflüssig. Es enthält 1·35 bis 1·55 Proc. Unverseifbares. Bei der Probe nach Maumené erhitzt es sich um 56°—86° C.

Nach Schädler zeigt es beim Vermischen mit Schwefelsäure

¹⁾ Chem.-Zeitg. 1892. 792.

²⁾ Hart, Chem.-Zeitg. 1893. 1522; Spüller, Dingler's pol. J. 264. 626; De Negri u. Fabris, Zeitschr. f. anal. Chem. 1894. 565.

eine charakteristische, dunkelgrüne Färbung, welche einige Minuten andauert.

Der Gehalt an freien Fettsäuren, auf Oelsäure berechnet, wurde von Hart in einer Probe zu 0·75 Proc. gefunden.

Das Oel der ersten Pressung ist goldgelb, geruch- und geschmacklos, das durch Extraction der Trester gewonnene Oel rothbraun gefärbt. Es löst sich leicht in Aceton, schwieriger in Alkohol und Eisessig.

Der unverseifbare Antheil des Maisöles besteht der Hauptmasse nach aus Phytosterin.

Es besteht aus den Glyceriden der Oelsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure und Linolsäure (Rokitansky),¹⁾ besitzt trotz seiner hohen Jodzahl nicht sehr trocknende Eigenschaften und liefert bei der Elaïdinprobe eine Masse von schmalzartiger Consistenz.

Es findet in der Seifenfabrication, als Brennöl und Schmieröl Verwendung und wird auch dem Schweineschmalz verfälschungsweise zugemischt.

26. Reisöl.²⁾

Verseifungszahl: 193·2. — Jodzahl: 96·4.

Dieses aus dem Reis durch Pressen gewonnene Oel besitzt eine schmutzig grünliche Färbung und wird bei gewöhnlicher Temperatur theilweise fest.

Einige Sorten enthielten 31·6—77·2 Procent freier Fettsäuren.

27. Haferöl.³⁾

Dasselbe ist nach Moljawko-Wisotzki dem Rüböl sehr ähnlich; zwei Drittheile der Fettsäuren des Oeles sind Erucasäure, neben welcher auch flüchtige Fettsäuren und Oxyfettsäuren aufgefunden wurden.

28. Mutterkornöl.⁴⁾

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·9254.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 39·5°—42° C.

Hehner's Zahl: 96·31.

Verseifungszahl: 178·4.

Reichert-Meissl'sche Zahl: 0·20.

Jodzahl: 71·08.

¹⁾ Chem.-Zeitg. 1894. 804.

²⁾ Smetham, Journ. Soc. Chem. Ind. 1893. 848.

³⁾ Chem.-Zeitg. 1894. 804 und 1895. 650.

⁴⁾ Mjoén, Arch. Pharm. 234. 278--83.

Acetylzahl: 62·9.

Jodzahl der Fettsäuren: 75·09.

Acetylzahl der Fettsäuren: 75·1.

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 306·8.

Dieses aus dem Mutterkorn, *Secale cornutum*, erhaltene Oel zeichnet sich durch einen verhältnismäßig hohen Gehalt an Oxyfettsäuren aus. Eine von Mjoën untersuchte Probe besass eine Säurezahl von 4·95.

29. Theesamenöl.¹⁾

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·917—0·927 (Schaedler), 0·920 (Itallie).

Erstarrt bei —5° C. (Schaedler), bei —12° C. (Itallie).

Verseifungszahl: 195·5 (Davies), 194 (Itallie).

Jodzahl: 88 (Itallie).

Dasselbe stellt ein gelbes, dem Olivenöl ähnliches Oel vor, welches aus den Samen der Theepflanze, *Camellia theifera*, gepresst wird, und in China als Speiseöl, Brennöl und in der Seifenfabrication verwendet wird.

Es gibt auch eine dem Olivenöl ähnliche Elaïdinreaction. Dem Theesamenöl nahestehend ist das Oel aus den Samen von *Camellia oleifera*.

30. Kaffeebohnenöl.²⁾

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·9510—0·9525.

Erstarrt bei 3°—6° C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 37°—41° C.

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 34°—36° C.

Verseifungszahl: 165·1—173·37 (De Negri und Fabris), 176·2—177·3 (Spaeth).

Jodzahl: 79—87·34 (De Negri u. Fabris), 85—89·8 (Spaeth).

Reichert-Meissl'sche Zahl: 1·65—1·70 (Spaeth).

Jodzahl der Fettsäuren: 88·82—90·35.

Die Refractometeranzeige in Zeiss' Butterrefractometer bei 25° C. ist 76·5—79·25 (Spaeth).

Es wird aus den Kaffeebohnen gewonnen, und besitzt eine grünlichbraune Färbung.

Es enthält eine geringe Menge unverseifbarer Bestandtheile cholesterinartiger Natur und gibt bei der Maumené'schen Probe eine Temperaturerhöhung von 53°—55° C. In seinen Eigen-

¹⁾ Davies u. Holmes, Chem. Revue 1895. 15. 5; Journ. Soc. Chem. Ind. 1894. 79.

²⁾ De Negri u. Fabris, Zeitschr. f. anal. Chem. 1894. 569.

schaften ähnelt es dem Olivenöl¹⁾, und besteht aus den Glyceriden der Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure²⁾.

Eine von Hilger untersuchte Probe enthielt 7 Procent freier Fettsäure auf Oelsäure berechnet.

31. Ungnadiaöl.³⁾

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·9120.

Erstarrt bei —12° C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 19° C.

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 10° C.

Verseifungszahl: 191—192.

Jodzahl: 81·5—82.

Jodzahl der Fettsäuren: 86—87.

Es entstammt den Samen von *Ungnadia speciosa* in Texas.

32. Pistazienöl.⁴⁾

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·9185.

Erstarrt bei —8° bis —10° C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 17°—20° C.

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 13°—14° C.

Verseifungszahl: 191·0—191·6.

Jodzahl: 86·8—87·8.

Jodzahl der Fettsäuren: 88·9.

Dieses Oel wird aus den Samen von *Pistacia vera* erhalten; das gepresste Oel ist goldgelb, das extrahirte grün gefärbt. Alkohol entzieht dem letzteren einen Theil der färbenden Substanz.

Es wird bei der Confitürenerzeugung verwendet. Die Temperaturerhöhung bei der Maumené'schen Probe beträgt 44·5° bis 45° C.

33. Sojabohnenöl.⁵⁾

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·9270 (Morawski und Stingl), 0·9242 (De Negri und Fabris).

Erstarrt bei 8°—15° C. (De Negri und Fabris).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 28° C. (Morawski und Stingl), 27°—29° C. (De Negri und Fabris).

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 25° C. (Morawski u. Stingl), 23°—25° C. (De Negri und Fabris).

¹⁾ Herfeldt u. Stutzer, Spaeth, Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 469.

²⁾ Hilger, Centralbl. 1894. 65. 1. 200.

³⁾ Schädler, Pharm. Zeitg. 1889. 340.

⁴⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 565.

⁵⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 568.

Hehner's Zahl: 95·5 (Morawski und Stingl).

Verseifungszahl: 192·9 (Morawski und Stingl), 192·5 (De Negri und Fabris).

Jodzahl: 122·2 (Morawski und Stingl), 121·3 (De Negri und Fabris).

Jodzahl der Fettsäuren: 115·2 (Morawski u. Stingl), 122 (De Negri u. Fabris).

Dieses aus den Samen von Soja hispida gewonnene Oel wird in China und Japan als Speiseöl verwendet. Die Temperaturerhöhung bei der Maumené'schen Probe beträgt 59⁰—61⁰ C.

Eine von Morawski und Stingl untersuchte Probe enthielt 0·22 Procent unverseifbarer Substanz und 2·28 Procent freier Fettsäuren auf Oelsäure berechnet.

34. Kapoköl.¹⁾

Spec. Gewicht bei 18⁰ C.: 0·9199.

Spec. Gewicht der Fettsäuren: 0·9162.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 29⁰ C.

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 23⁰—24⁰ C.

Hehner's Zahl: 94·9.

Verseifungszahl: 181.

Jodzahl: 116.

Jodzahl der unl. Fettsäuren: 108.

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 293.

Es wird durch Pressen aus den Samen der der Baumwolle verwandten Malvacee Eiriodendron anfractuosum Dec. oder Bombax pentandrum (Kapok) gewonnen.

Es besitzt eine grünliche Farbe und schwachen, nicht unangenehmen Geruch und Geschmack, ist ziemlich viscos und scheidet bei längerem Stehen Stearin ab. Die Maumené'sche Probe ergab (nach Archbutt) bei einer Sorte eine Temperaturerhöhung von 95⁰ C.

Mit Salpetersäure gibt das Oel eine mehr grünbraune Färbung. Es ist ziemlich schwer vollständig verseifbar und nähert sich im Allgemeinen in seinen Eigenschaften dem Cottonöl.

Es wird von Ostindien aus in Holland eingeführt und in der Seifenfabrication, seltener als Speiseöl verwendet.

35. Paranussöl.²⁾

Huile de châtaignes du Brésil. — Brazil nut oil.

Spec. Gewicht bei 15⁰ C.: 0·9185 (Schaedler), 0·9170 bis 0·9185 (De Negri und Fabris).

¹⁾ Henriques, Chem.-Zeitg. 1893. 1283.

²⁾ De Negri u. Fabris, Zeitschr. f. anal. Chem. 1894. 563.

Erstarrt bei 1° C. (Schaedler), 0°—4° C. (De Negri und Fabris).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 28°—30° C.

Verseifungszahl: 193·4.

Jodzahl: 95—106·22.

Jodzahl der Fettsäuren: 108.

Dieses in den brasilianischen Kastanien, *Bertholletia excelsa*, enthaltene Oel ist nur wenig gefärbt und geruchlos und scheidet bei längerem Stehen Glyceride fester Fettsäuren ab. Es findet als Speiseöl und in der Seifenfabrication Verwendung. Die Temperaturerhöhung bei der Maumené'schen Probe beträgt 50° bis 52° C.

36. Basswood-Oel.¹⁾

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·938.

Erstarrt bei —10° C.

Verseifungszahl: 315.

Jodzahl: 111.

Mittleres Moleculargewicht der flüchtigen Fettsäuren: 92.

Mittleres Moleculargewicht der nicht flüchtigen Fettsäuren: 342.

Erstarrungspunkt der nicht flüchtigen Fettsäuren: 5·5° C.

Dieses im Holze von *Tilia americana* enthaltene Oel besitzt eine olivenbraune Färbung und ist verhältnismäßig reich an flüchtigen Fettsäuren.

37. Curcasöl.

Oleum infernale. — *Huile de pignon d'Inde.* — *Purgir nut oil.* — *Olio di curcas.*

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·915—0·9192 (Horn), 0·911 (Girard), 0·920 (De Negri u. Fabris).

Erstarrt bei 0° C., bei +9° C. setzen sich weisse Flocken ab (Horn), bei —8° C. (Girard).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 24°—26° C. (De Negri und Fabris).

Hehner'sche Zahl: 87·9 (Horn).

Verseifungszahl: 230·5 (Horn), 210·2 (De Negri u. Fabris).

Reichert'sche Zahl: 0·65 (Horn).

Jodzahl: 127 (Horn), 100·9 (De Negri und Fabris).

Das aus den Samen von *Jatropha Curcas* Linn., einer Euphor-

¹⁾ Wiechmann, Amer. Chem Journ. 17. 305. 308.

²⁾ Dingler's polytechn. J. 264. 626.

biacee, gewonnene Oel ist anfangs fast ungefärbt, wird jedoch an der Luft gelblich; es besitzt einen schwachen, unangenehmen, eigenthümlichen Geruch und purgirende Wirkung und ist schwer verseifbar. Von Ricinusöl unterscheidet es sich durch die geringere Dichte, die geringere Löslichkeit in Alkohol und die höhere Jodzahl (Horn)¹⁾. Es ist löslich in Petroleumäther.

Nach de Negri und Fabris erfordert es 100 Theile 96-procentigen Alkohols zur Lösung. Nach Bouis enthält es das Glycerid der Isocetinsäure.

Ueber seine chemische Zusammensetzung ist noch wenig bekannt, doch scheint es Ricinusölsäure zu enthalten.

38. Crotonöl.

Oleum Crotonis, Tiglii. — Huile de croton, de tilly. — Croton oil.

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·942. Aelteres Oel 0·9550 (Schaedler).

Erstarrt bei —16° C. (Schaedler).

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 18·6°—19° C. (Lewkowitsch).

Verseifungszahl: 210·3—215 (Lewkowitsch).

Reichert-Meissl'sche Zahl: 13·3—13·6 (Lewkowitsch).

Jodzahl: 101·7—104·7 (Lewkowitsch).

Acetylzahl: 8·5 (Benedikt).

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 278·6 (Benedikt).

Das Oel wird aus den Samen von Croton Tiglium L. (Familie der Euphorbiaceen) gewonnen. Es ist bernsteingelb, orange gelb bis braun, sehr dickflüssig, von unangenehmem Geruch, brennt auf der Zunge und ist ein drastisches Purgirmittel. Nach Kobert²⁾ gibt es Sorten von Crotonöl, die in Alkohol in jedem Verhältnis löslich sind. Die Löslichkeit verschiedener Sorten ist jedoch so ungleich, dass ein bestimmtes Verhältnis nicht festgestellt werden kann. Es ist löslich in Petroleumäther, wodurch es sich von Ricinusöl unterscheidet. Nach Peter dreht es die Polarisationssebene stark nach rechts.

Seine Zusammensetzung ist von der anderer Oele so stark abweichend, dass es leicht sein wird, es mit Hilfe der quantitativen, chemischen Reactionen von allen anderen Oelen zu unterscheiden.

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chem. 1888. 164.

²⁾ Chemiker-Zeitung 1887. 416.

Crotonöl¹⁾ enthält theils im freien Zustande, theils in Form von Triglyceriden: Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Valeriansäure, (Isobutylameisensäure), Buttersäure, Essigsäure, Ameisensäure, Oelsäure, Tiglinsäure und als wirksamen Bestandtheil, die noch wenig untersuchte, ungesättigte, nicht flüchtige Crotonölsäure, welche sich von der Oelsäure durch die Alkohollöslichkeit ihres Barytsalzes unterscheidet (Buchheim, Hirschheydt).

Dunstan und Boole²⁾ haben aus dem Crotonöl einen harzartigen Körper von der Formel $C_{13}H_{18}O_4$, das Crotonharz, isolirt. Dasselbe stellt eine spröde, hellgelbe Masse dar, welche in Wasser; Petroläther und Benzol fast unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform hingegen leicht löslich ist und weder saure noch basische Eigenschaften besitzt.

Das Crotonöl gibt kein Elaïdin. Concentrirte Schwefelsäure gibt mit Crotonöl eine anfänglich klare Mischung, welche dunkler als das ursprüngliche Oel ist. Dadurch können fremde Beisätze erkannt werden, indem dieselben das Oel beim Vermischen mit Schwefelsäure sofort bedeutend dunkler, trübe und undurchsichtig machen (Schädler).

Ein Zusatz von Ricinusöl wird nach Maupy³⁾ dadurch erkannt, dass man eine Probe von etwa 10 g in einer Silberschale mit Aetzkali erhitzt.

Ricinusöl gibt bei der trockenen Destillation mit überschüssigem Alkali Sebacinsäure und Caprylalkohol. Beim Durchrühren der Masse lässt sich der letztere am Geruche erkennen.

39. Ricinusöl.

Oleum Ricini, Ol. Palmae Christi, Ol. kervinum. — Huile de ricin, de castor. — Palma christi oil, Castor oil.

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·960—0·966 (Allen), 0·9613 bis 0·9736 (Valenta). — Bei 18° C.: 0·9667 (Stilurell). — Bei 20° C.: 0·963—0·965 (Itallie). — Bei 23° C.: 0·964 (Dieterich). — Bei 12° C.: 0·9699, bei 15° C.: 0·9611, bei 25° C.: 0·9575, bei 94° C.: 0·9081 (Saussure), bei 99° C. (Wasser von 15·5° = 1): 0·9096 (Allen).

Spec. Gewicht der Fettsäuren bei 15·5° C.: 0·9509, bei 98°—99° C.: 0·8960 (Allen).

¹⁾ Schmidt u. Berendes, Lieb. Ann. 191. 94. — Geutter u. Fröhlich, J.-B. d. Chemie 1870. 672.

²⁾ Pharm. Journ. 1895. 55. 5.

³⁾ Journ. Pharm. Chim. 1894. 29. 362.

Verhalten beim Abkühlen: Erstarrt bei -17° bis -18° C., amerikanisches Oel schon bei -10° bis -12° C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: $13\cdot0^{\circ}$ C., Erstarrungspunkt $3\cdot0^{\circ}$ C. (Hübl).

Verseifungszahl: 181·0 bis 181·5 (Valenta), 176—178 (Allen), 181·0 (Dieterich), 180—183 (Itallie), 183 (Holde), 179 bis 183 (Ulzer), 178·6—180·2 (Thomson und Ballantyne), 186 (Henriques).

Acetylzahl: 153·4—156, Acetylsäurezahl: 142·8, Acetylverseifungszahl: 296·2 (Benedikt und Ulzer).

Jodzahl: 84·4 (Hübl), 83·4 (Wilson), 84·0—84·5 (Dieterich), 82·6—83·9 (Thomson und Ballantyne), 82—83 (Holde), 82—84 (Ulzer).

Jodzahl der Fettsäuren: 86·6—88·3 (Morawski u. Demski), 93·9 (Williams).

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 290—295 (Alder-Wright), 306·6 (Allen), 292 (Williams).

Das Oel wird aus dem Samen des gemeinen Wunderbaumes, *Ricinus communis* (Familie der Euphorbiaceen), gewonnen. Es besitzt einen milden, nachträglich kratzenden Geschmack, ist sehr dickflüssig und verdickt sich beim Stehen an der Luft noch mehr, bis es zuletzt in eine zähe Masse übergeht. Es trocknet auch in dünnen Schichten nicht vollständig ein. Nach Peter, Deering und Redwood ist es stark rechtsdrehend (S. 375).

Ricinusöl setzt in sehr kühlen Räumen nach Krafft¹⁾ 3 bis 4 Procent aus Tristearin und Triricinolein bestehendes Stearin ab. Es enthält keine Palmitinsäure, dagegen vielleicht etwas Sebacinsäure. Reines Triricinolein ist nach Krafft fest, der flüssige Zustand soll sich durch Ueberschmelzung erklären. Hazura und Grüssner haben dagegen nachgewiesen, dass die rohe Ricinusölsäure aus zwei isomeren Säuren, der Ricinusölsäure und Ricinisölsäure besteht (S. 26), wahrscheinlich ist die feste Säure Krafft's mit einer dieser beiden identisch.

Nach Juillard²⁾ soll sich im Ricinusöl auch Oxystearinsäure vom Schmelzpunkt 141° — 143° C. finden. Scheurer-Kestner³⁾ hat constatirt, dass beim Verseifen von Ricinusöl mit Wasser bei 150° C. ein Gemisch von nahezu gleichen Theilen Ricinusölsäuren und Diricinusölsäuren entsteht. Bei Anwendung von höheren Temperaturen erhält man Tetra- und Pentaricinusölsäuren. Je

¹⁾ Berl. Ber. 21. 2730.

²⁾ Bull. Soc. Chim. 1895. 3 sér. 13. 238.

³⁾ Scheurer-Kestner, C. rend. 213. (1891) 201.

höher die Säuren sind, desto geringer sind die sauren Eigenschaften, und desto schwieriger gestaltet sich eine völlige Verseifung dieser Producte, die dann nur unter Druck zu erreichen ist. Der Gehalt an unverseifbaren Bestandtheilen wurde von Thomson und Ballantyne in einigen Proben zwischen 0·3 und 0·37 Procenten gefunden.

Nördlinger fand in 9 Sorten gepressten Oels 0·68—14·61, im Mittel 9·28 Procent, in 5 Sorten extrahirten Oels 1·18—5·25, im Mittel 2·78 Procent freier Fettsäuren, auf Oelsäure berechnet.

Von seinen physikalischen Eigenschaften sind namentlich das hohe specifische Gewicht, die grosse Viscosität und das Rotationsvermögen zu seiner Prüfung geeignet.

Reines Ricinusöl ist daran kenntlich, dass es mit absolutem Alkohol und mit Eisessig in jedem Verhältnisse mischbar ist; ferner löst es sich bei 15° C. in 2 Theilen 90procentigen und in 4 Theilen 84procentigen Alkohols. Nach v. Itallie¹⁾ lösen sich 10 ccm Oel bei 20° C. in 24—29·4 ccm 90procentigen Weingeists. Dagegen ist es in Paraffinöl, Petroleum und in Petroleumäther nahezu unlöslich. Bei 16° C. bewirken 0·5 Procente des Oeles in diesen Lösungsmitteln schon Trübungen. Dabei nimmt es sein eigenes Volumen Petroleumäther, respective sein anderthalbfaches Volumen Paraffinöl oder Petroleum auf, der Ueberschuss des Lösungsmittels schwimmt obenauf (Draper).

Das Ricinusöl besitzt ferner ein hohes specifisches Gewicht und eine sehr hohe Viscosität. Die Temperaturerhöhung bei der Maumené'schen Probe beträgt 46°—47° C.

Hager erklärt ein Ricinusöl, welches sich in Petroleumäther nicht, in 5 Volumen 90procentigen Weingeists jedoch klar löst, für rein.

Mopurgo²⁾ prüft das Verhalten gegen Vaselineöl. Das zu prüfende Oel wird bei 10°—15° C. mit dem dreifachen Volumen Vaselineöl geschüttelt. Fremde, fette Oele lösen sich im Vaselineöl, Ricinusöl nicht.

Zur zolltechnischen Prüfung schüttelt Finkener³⁾ 10 ccm Oel mit 50 ccm Weingeist von 0·829 spec. Gewicht bei 17·5° C. in einem graduirten Cylinder. Eine starke Trübung beim Schütteln, welche auch beim Erwärmen auf 20° C. nicht verschwindet, zeigt noch 10 Procent fremder Zusätze (Sesamöl, Leinöl, Rüböl, Cottonöl) an.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1890 14. 367.

²⁾ Chem.-Ztg. 1894. Rep. 227.

³⁾ Mitth. d. königl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin 1886. 141.

Klie¹⁾ verwendet 1 Vol. Oel und 5 Vol. Weingeist von 0·837 specifischem Gewicht, welches genau einzuhalten ist, ebenso wie die Versuchstemperatur von 22°—26° C.

Ricinusöl unterscheidet sich von allen anderen Oelen mit Ausnahme des Traubenkernöls durch seine hohe Acetylzahl, so dass man mit Hilfe derselben sowohl seine Reinheit erkennen, als auch die Quantität der Zusätze ermitteln kann.

Charakteristisch ist ferner seine niedrige Verseifungszahl, welche dem Rüböl nahesteht, und die sehr constante Jodzahl.

Ricinusöl gibt die Elaïdinreaction.

Ein Zusatz von Harzöl kann mit der Löslichkeitsprobe übersehen werden, doch entdeckt man einen solchen leicht mit Hilfe der quantitativen Reactionen und beim Schütteln mit dem gleichen Volumen Salpetersäure von 1·31 specifischem Gewicht, wobei harzöhlhaltiges Ricinusöl fast schwarz wird (Gilbert).

Die aus Rüböl, Leinöl, namentlich aber aus Baumwollsamensöl dargestellten, oxydirten Oele stehen dem Ricinusöl in Bezug auf Dichte und Viscosität nahe, unterscheiden sich aber durch die kleinere Acetylzahl, die grössere Verseifungszahl und die geringere Löslichkeit in Alkohol. Sie sind mit Mineralölen mischbar (siehe Schmieröle).

Nach dem Gesagten ist auch die Entdeckung von Ricinusöl in anderen Oelen mittelst der quantitativen Reactionen und der Prüfung auf die Löslichkeitsverhältnisse eine leichte Aufgabe.

Von Vorproben seien übrigens noch die folgenden erwähnt:

Man versetzt einige Tropfen des Oeles mit 5—6 Tropfen Salpetersäure und neutralisirt nach Beendigung der Reaction mit kohlen-saurem Natron. Sobald der Geruch nach salpetriger Säure verschwunden ist, tritt, wenn Ricinusöl vorhanden war, der Geruch nach Oenanthylsäure hervor, den man sich durch einen Parallelversuch mit reinem Ricinusöl in's Gedächtnis ruft (Draper).²⁾

Nach Girard breitet sich ein Tropfen Ricinusöl auf Wasser langsam bis an die Gefässwand aus und macht die Oberfläche silberglänzend und schön irisirend. 20—25 Procent Ricinusöl in anderen Oelen sind auf diese Weise noch kenntlich. Nur Crotonöl gibt eine ähnliche, noch intensivere Erscheinung.

Das Ricinusöl findet zur Herstellung von Türkischrothöl, in der Seifenfabrication und in der Medicin Verwendung.

¹⁾ Pharm. Rundschau 1888. 6. 159.

²⁾ Zeitschrift f. analytische Chem. 1. 116.

40. Traubenkernöl.¹⁾

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·9561 (Horn), 0·9202 (Schädler), 0·9202—0·9561 (De Negri und Fabris).

Erstarrt bei —15° C. bis —17° C. (Schädler), bei —10° C. bis —13° C. (De Negri und Fabris).

Säurezahl: 16·2.

Verseifungszahl: 178·4 (Horn), 178·5—179 (De Negri und Fabris).

Reichert-Meißl'sche Zahl: 0·46 (Horn).

Jodzahl: 94 (Horn), 95·8—96·2 (De Negri und Fabris).

Verseifungszahl der Fettsäuren: 187·4 (Horn).

Jodzahl der Fettsäuren: 98·65 (Horn), 98·9—99·05 (De Negri und Fabris).

Acetylzahl: 144·5 (Horn).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 23°—25° C. (De Negri und Fabris).

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 18°—20° C. (De Negri und Fabris).

Das aus den Traubenkernen durch Pressen oder Extrahiren gewonnene Oel ist grün. Die oben stehenden Zahlen beziehen sich auf extrahirtes Oel. Das Oel löst sich bei 70° C. leicht in Eisessig (Spec. Gew. 1·0562). Die Lösung trübt sich bei 66·5° C. In Alkohol ist das Oel nur theilweise löslich.

Besonders charakteristisch ist die hohe Acetylzahl, welche die Gegenwart von grossen Mengen von Oxyfettsäuren erweist. Nach Fitz²⁾ soll auch Erucasäure im Traubenkernöl enthalten sein. Das Traubenkernöl wird als Brenn- und Speiseöl verwendet. Horn schlägt es als Ersatz des Ricinusöles bei der Türkischrothölbereitung vor. Die Temperaturerhöhung bei der Maumené'schen Probe beträgt 52°—54° C.³⁾

41. Kürbiskernöl.⁴⁾

Spec. Gewicht bei 20° C.: 0·923.

Erstarrt bei —16° C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 26° C.

Verseifungszahl: 188·7.

Jodzahl: 113·4.

Hehner's Zahl: 96·2.

Acetylzahl: 27·2.

¹⁾ Horn, Mitth. des Technol. Gewerbe-Museums 1891. 185.

²⁾ Ber. d. deutsch.-chem. Ges. 1871. 444.

³⁾ De Negri und Fabris, Zeitschr. f. anal. Chem. 1894. 566.

⁴⁾ Schattenfroh, Zeitschr. f. Nahrungsmittelunters. u. Hyg. 1894. 8. 202.

Dieses öfters als Speiseöl benützte Oel entstammt den Samen des Kürbisses, *Cucurbita pepo*.

Eine von Schattenfroh untersuchte Probe zeigte eine Säurezahl von 1·27.

III. Thieröle.

Die Thieröle lassen sich in folgender Weise eintheilen:

A. Eigentliche Thieröle. Von Landsäugethieren herrührende Oele:

Klauenfette.

B. Thrane. a) Von Seethieren stammende Oele (Thrane), welche ihrer Hauptmasse nach aus Glyceriden bestehen: Robbenthrene, Delphinthrene, Walfischthrene, Leberthrene, Fischthrene.

b) Von Seethieren herrührende, flüssige Wachse: Spermacetiöl, Haifischthran, Afrikanischer Fischthran.

Die eigentlichen Thieröle besitzen im Allgemeinen niedrige Jodzahlen und zeigen dementsprechend auch ein Verhalten, welches bei den Pflanzenölen sich mehr demjenigen der nicht trocknenden Oele nähert, während die Thrane meist durch ihren grossen Gehalt an ungesättigten Fettsäuren und dementsprechend durch hohe Jodzahlen gekennzeichnet sind.

A. Eigentliche Thieröle.

Klauenöle.

Die Klauenöle werden aus Rinder-, Schaf- oder Pferdefüssen gewonnen, darnach unterscheidet man:

Ochsenklauenöl. — *Oleum pedum tauri*. — *Huile de pieds de bœuf*. — *Neats foot oil*.

Hammelklauenöl. — *Oleum ovis pedum*. — *Huile de pieds de mouton*. — *Sheeps foot oil*.

Pferdefussöl. — *Oleum pedum equorum*. — *Huile de pieds de cheval*. — *Horses foot oil*.

Specifisches Gewicht bei 15° C.: Ochsenklauenöl 0·914 bis 0·916 (Allen), Hammelklauenöl 0·9175, Pferdefussöl 0·913 (Schädler). — Ochsenklauenöl bei 18° C. 0·9142 (Stilurell), bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8619 (Allen).

Jodzahl: 70—70·7 (Wilson).

Lewkowitsch¹⁾ gibt für die drei Klauenöle die folgenden Constanten:

¹⁾ Benedikt and Lewkowitsch, Chemical analysis of oils, fats and waxes 410—415.

	Ochsenklauenöl	Hammelklauenöl	Pferdefussöl
Verseifungszahl	194·3	194·75	195—196·8
Jodzahl . . .	69·3—70·4	74—74·4	73·7—73·9

Die Temperaturerhöhung bei der Maumené'schen Probe beträgt nach Jean für

Ochsenklauenöl . . .	47 ⁰ —48·5 ⁰ C.
Hammelklauenöl . . .	49·5 „
Pferdefussöl . . .	38 „

Unter dem Namen Ochsenklauenöl kommen meist Gemische der Klauenöle von Rindern, Schafen, Pferden und Schweinen in den Handel. Angaben zur sicheren Unterscheidung dieser sehr ähnlichen Fette fehlen noch gänzlich.

Die Klauenöle sind strohgelb, geruchlos, von angenehmem Geschmack, erstarren erst unter 0⁰ C. und werden nicht leicht ranzig.

Verfälschungen mit Walfischthran, Mohnöl, Rüböl und Mineralöl sind leicht nachzuweisen. Von Chlor werden sie gebleicht, während Thrane geschwärzt werden.

B. Thrane.

Die Thrane sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, einige geben bei längerem Stehen feste Ausscheidungen.

Ueber die Fettsäuren, welche darin in Form von Triglyceriden vorkommen, ist wenig bekannt. Aus den sehr hohen Jodzahlen der Thrane (s. Leberthran) geht aber hervor, dass auch grössere Mengen eines Glycerides einer wasserstoffärmeren Säure vorhanden sein müssen, welche nicht Leinölsäure sein kann, weil die Thrane nicht trocknen.

Durch ihre chemische Constitution sind der Pottwalthran und das aus ihm dargestellte Spermacetiöl von den anderen Thranen unterschieden, indem dieselben der Hauptmasse nach aus Aethern der höheren Fettalkohole bestehen, somit den Wachsarten beizuzählen sind. Dasselbe gilt für den Haifischthran und wahrscheinlich für alle Oele von Seethieren, deren spec. Gewicht bei 15⁰ C. unter 0·880 liegt, indem die grosse Mehrzahl der Glyceride ein grösseres spec. Gewicht als 0·914 besitzt.

Die Thrane sind hellgelb bis ganz dunkel gefärbt, meist von stechendem, mehr oder weniger unangenehmem Geschmack und Geruch.

Die eigentlichen und zum Theil auch die wachsähnlichen Thrane geben sehr charakteristische Farbenreactionen.

Aetznatron von 1·34 spec. Gewicht und syrupöse Phosphorsäure bringen Rothfärbung, Salpetersäure, Schwefelsäure und Salpeterschwefelsäure rothe, braune, schwarze oder schwarzviolette Färbungen hervor (vgl. S. 381 und 410 ff).

Die meisten Thrane werden durch gasförmiges Chlor geschwärzt.

Schädler unterscheidet:

1. Robbenthrene. — Walrossthran, Robbenthran.
2. Walthrene. — Pottwalthran, Döglingthran, Walfischthran, Meerschweinthran, Delphinthran.
3. Leberthrene. — Dorschleberthran, Seythran, Haifischthran.
4. Fischthrene (Abfallthrene): Häringsthran, Sprottenthran, Sardinenthran, Pilchardthran, Sardellenthran, Menhadenthran.

Die Unterscheidung der einzelnen Thrane von einander macht im Allgemeinen noch grosse Schwierigkeiten. Die specifischen Gewichte sind nicht sehr verschieden, sie liegen zwischen 0·915 und 0·930. Die Verseifungszahlen geben ausser zur Erkennung der flüssigen Wachse wenig Aufschluss, ebensowenig geben die Schmelzpunkte der Fettsäuren oder die Jodzahlen genügende Anhaltspunkte zur Untersuchung der Thrane.

Dagegen hat Kremel, unter Befolgung der S. 167 beschriebenen Methode zur Trennung der Fettsäuren, nicht unbeträchtliche Unterschiede in dem Gehalt an festen Fettsäuren gefunden, wozu er jedoch selbst die Bemerkung macht, dass diese Verschiedenheiten auch von der mehr oder weniger sorgfältigen Abscheidung des Stearins bei der Bereitung des Thranes abhängen, und man daher keine zu weit gehenden Schlüsse aus diesen Zahlen ziehen könne (s. Leberthran).

Nach Schädlers „Technologie der Fette“ lässt sich durch rauchende Salpetersäure, Schwefelsäure und Salpeterschwefelsäure leicht nachweisen, ob reiner Robben-, Wal-, Leber- oder Fischthran vorliegt. Es sollen dabei nämlich die unten angegebenen Farbenreactionen eintreten. Diese Prüfungsweise ist jedoch sehr unsicher, wie z. B. aus dem Vergleich mit den beim Leberthran beschriebenen Beobachtungen anderer Forscher hervorgeht.

Ein weiterer Behelf zur Unterscheidung, eventuell zur Erkennung von Verfälschungen soll die verschiedene Löslichkeit in heissem Alkohol sein, indem derselbe 4 Procente Fischthran, 7 Procente Leberthran, 15 Procente Robbenthran und sein gleiches Volumen Walthran auflösen soll.

	Rauchende Salpetersäure	Schwefelsäure Sp Gew. = 1·65—1·70	Salpetersäure — Schwefelsäuregemisch (1 : 1)
Robbenthrane	Rothbraun	Rothgelb, dann röthlich braun, endlich blauroth	Röthlich, dann braun
Walthrane	Bräunlich, dann braun, endlich schwarzbraun	braun, dann schwarzbraun	Gelb, dann röthlich, später schmutziggelblich
Leberthrane	Blutroth, dann braunroth bis braun	violett bis schwarzviolett	Gelbroth, dann ziegelroth, zuletzt rothbraun mit violettem Anflug
Fischthrane	Braun	Erst grünlich, dann braun, endlich ganz schwarz	Gelb, dann grünlich, später braun

a) Fette Thrane.

1. Robbenthrane.

Huile de phoque. — Seal oil, Dog fish oil.

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·9155—0·930 (Schädler), 0·9250 (Kremel), bei 15·5° C.: 0·9244—0·9261 (Thomson und Ballantyne), bei 99° C.: 0·8733 (Allen).

Verseifungszahl: 189—196 (Stoddard, Deering), 178—179 (Kremel), 189·3—192·8 (Thomson und Ballantyne), 193·8 (Andreasch).

Jodzahl: 91—95 (Mills), 125—130 (Schädler), 127—128 (Kremel), 142·2—152·4 (Thomson u. Ballantyne), 96·5 (Andreasch).

Hegner's Zahl: 95·45 (Kremel).

Acetylzahl der Fettsäuren: 25·6 (Andreasch), hellblanker Robbenthran 33·9 (Weiss), braunblanker Robbenthran 33·0 (Weiss), Drei Kronenthran 31·1 (Weiss).

Robbenthran wird aus den verschiedenen Arten der Robbe (Phoca) gewonnen. Er ist gelblich bis dunkelbraun, meist von unangenehmem Geruch.

Kremel fand in den Fettsäuren von 2 Sorten Robbenthran 9·81 Procent und 10·23 Procent fester Fettsäuren.

Der Gehalt an freien Fettsäuren, berechnet auf Oelsäure, wurde von Thomson und Ballantyne bei vier Sorten zwischen

1·46 und 7·33 Procent, und der unverseifbare Antheil zwischen 0·38 und 0·51 Procent schwankend gefunden.

Verfälschungen mit Mineralöl und Harzöl werden durch die Bestimmung des unverseifbaren Antheiles constatirt.

2. Walfischthran.¹⁾

Huile de baleine. — Whale oil.

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·925—0·927 (Schädler), bei 15·5° C.: 0·9307 (Allen), 0·921—0·923 (Schweitzer u. Lungwitz), bei 98°—99° C.: 0·8725 (Allen). Verhalten beim Abkühlen: scheidet bei 10° C. Krystalle ab (Schädler).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 20° C. (Schweitzer und Lungwitz), 27° C. (Jean).

Verseifungszahl von „Northern whale oil“ 188·5—224·4 (Allen), von „Southern whale oil“ 193·1 (Allen), „Southern whale oil“ 193·1 (Deering), 190—200 (Schweitzer und Lungwitz), 188·5 (Lewkowitsch), 190·4 (Andreasch).

Reichert'sche Zahl für 2·5 g: 3·7—12·5 (Allen).

Jodzahl: 80·9 (Allen), 85·0 (Andreasch), 110·1 (Thomson und Ballantyne), 120—130 (Schweitzer und Lungwitz).

Acetylzahl der Fettsäuren: 14·1 (Andreasch), 11·6—17·2 (Weiss), eine alte Probe 23·1 (Weiss).

Unter dem Namen Walfischthran kommen die Fette des grönländischen Walfisches, *Balaena mysticetus* Linn. (*Oleum Balaenae*, *Huile de baleine*, *Train oil*), des südlichen Walfisches, *Balaena australis* Desmond., des Finnfisches, *Balaenoptera longimana* Rud., des Schnabelfinnfisches, *Balaenoptera borealis* Less. und anderer Wale in den Handel.

Walfischthran ist meist braun, von unangenehmem Fischgeruch und je nach seiner Abstammung von ziemlich verschiedenen, chemischen und physikalischen Eigenschaften. Gereinigter Walfischthran ist klar und von blassgelber Farbe.

Die Temperaturerhöhung bei der Maumené'sche Probe beträgt 61°—92° C.

Nach Fahrion wiegt unter den festen Fettsäuren die Palmittinsäure vor; Allen fand in einigen Proben, wie die Reichert'schen Zahlen zeigen, nicht unbeträchtliche Mengen flüchtiger Fettsäuren.

Der Gehalt an unverseifbaren Bestandtheilen schwankte nach Fahrion in 3 Proben zwischen 0·65 und 1·37 Procent.

Walfischthran findet in der Lederindustrie vielfach Verwendung.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1893. 685; Zeitschr. f. angew. Chem. 1895. 300 u. 1896. 29.

3. Delphinthran.*Oleum Delphini.* — *Huile de Dauphin globicephale.* — *Dolphin oil, Blackfish oil.*Spec. Gewicht bei 15⁰ C.: 0·9180 (Schädler).

	Body oil	Jaw oil	
Hehner'sche Zahl	93·07	66·28	[Moore] ¹⁾
Reichert's Zahl (2·5 g Fett) . . .	5·60	65·92	"
Verseifungszahl	197·3	290·0	"
Jodzahl	99·5	32·8	"

Der aus dem ganzen Körper des schwarzen Delphins, *Delphinus globiceps* Lam., gewonnene Thran ist blassgelb und scheidet beim Stehen Cetin (Palmitinsäure-Cetyläther) aus. Der flüssige Antheil enthält viel Valeriansäuretriglycerid.

Aus dem weichen Fett vom Kopf und Kiefer gewinnt man den flüssigen Antheil, den Delphinkinnbackenthran, Blackfish jaw oil. Derselbe ist strohgelb, dünnflüssig, klar, von nicht unangenehmem Geruch und zeichnet sich ebenso wie der Kinnbackenthran vom Meerschwein durch seinen grossen Gehalt an Valeriansäuretriglycerid aus, welcher eine sehr hohe Reichert'sche Zahl bedingt.

Delphinkinnbackenthran ist ein sehr geschätztes Schmieröl.

4. Meerschweinthran.*Braunfischthran.* — *Huile de Marsouin.* — *Porpoise oil.*

Spec. Gewicht bei 15·5 C.: 0·9260, bei 99⁰ C. (Wasser von 15·5⁰ C. = 1): 0·8714 (Allen).

Erstarrt bei —16⁰ C. (Schädler).

Reichert-Meissl'sche Zahl: 22—24 (Allen).

Verseifungszahl: 216—218·8 (Allen).

Der aus dem ganzen Leib des Meerschweines oder Braunfisches, *Delphinus phocaena* Linn., ausgekochte Thran ist blassgelb bis braun, wird erst bei —16⁰ C. fest und besteht aus den Triglyceriden der Phytetölsäure, Oelsäure, Valeriansäure, Palmitinsäure und Stearinsäure.

Das Fett ist ähnlich wie der Delphinthran (s. dort) durch einen ausserordentlich grossen Gehalt an Valeriansäure und in Folge dessen durch eine hohe Reichert'sche Zahl ausgezeichnet, welche für gereinigten Meerschweinthran 46·9 für 5 g Fett, entsprechend 10 Procent Valeriansäure beträgt (Steenbuch).

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1890. 331.

Das aus dem Kopf und Kiefer unter Abscheidung der festen Antheile gewonnene Kieferöl zeigt dieses Verhalten in noch weit höherem Grade. Steenbuch¹⁾ fand die Reichert'sche Zahl 131·6 für 5 g, entsprechend 26·8 Proc. Valeriansäure. Nach Moore²⁾ zeigten zwei Proben Kieferöl:

	Kieferöle		Meerschweinthran
	1	2	
Reichert'sche Zahl (2·5 g)	47·77	56·00	2·08
Verseifungszahl	253·7	272·3	143·9
Jodzahl	49·6	30·9	76·8
Hehner-Zahl	72·05	68·41	96·50

Die Kieferöle sind bei 70° C. in Weingeist leicht löslich, desgleichen kann man aus dem Meerschweinthran mit Weingeist ein leicht lösliches Oel extrahiren. Nach Steenbuch ist eine Butterfälschung mit Kieferöl möglich und mittelst der Reichert'schen Methode nicht nachweisbar.

5. Menhadenthran.

Huile de Menhaden. — Menhaden oil.

Spec. Gewicht bei 15·5° C.: = 0·9320, bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8774 (Allen), 0·9311 (Thomson u. Ballantyne). Erstarrt bei -4° C. (Jean).

Verseifungszahl: 192 (Allen), 189·3 (Thomson und Ballantyne).

Jodzahl: 147·9 (Archbutt), 160 (Thomson und Ballantyne).

Reichert-Meissl'sche Zahl: 2·4 (Allen).

Der Menhadenthran stammt von *Alosa menhaden* Cuv. Er ist braun, zeigt Fischgeruch und trocknet rasch. Sein Glycerin Gehalt wurde von Allen zu 11·1 Procent gefunden. Fahrion fand in 3 Sorten den Gehalt an unverseifbarer Substanz zwischen 0·61 und 1·43 schwankend. Er soll zuweilen mit Mineralöl verfälscht werden und vornehmlich zur Verfälschung von Leinöl Verwendung finden (Allen). Nach Jean enthält Menhadenthran gewöhnlich 0·02 Procent Jod.

6. Sardinenthran.³⁾

Huile de Sardine. — Sardine oil.

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·916—0·933 (Fahrion).

Schmelzpunkt: 20°—22° C. (Villon).

¹⁾ Zeitschrift für angewandte Chemie 1889. 64.

²⁾ J. Amer. Chem. Soc. 1889. 11. 155.

³⁾ Fahrion, Chem.-Ztg. 1893. 521, 435, 685, 1848.

Hehner's Zahl: 94·5—95·3 (Fahrion).

Verseifungszahl: 189·8—192·1 (Lewkowitsch).

Jodzahl: 96—193·2 (Fahrion).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 30°—31° C. (Villon).

Das Fett der Sardinen, *Clupea sardinus* Linn., wird nach Villon¹⁾ von Japan aus in grossen Mengen in den Handel gebracht. Das rohe Fett scheidet sich beim Erhitzen auf 50° bis 60° C. in drei Schichten, nämlich in flüssiges Fett, festes Fett (Fischstearin) und einen aus Wasser, Fischresten und Eiweissstoffen bestehenden Absatz. Das flüssige Fett enthält 70 Theile flüssige und 30 Theile feste Triglyceride.

Nach den Untersuchungen Fahrion's enthielt eine Probe eines Sardinenthranes mit der Jodzahl 193·2 14·3 Procent Tripalmitin und 85·7 Procent Trijecorin, das Glycerid einer den Linolensäuren isomeren Fettsäure $C_{18}H_{30}O_2$, der Jecorinsäure. Diese letztere liefert jedoch nach der Oxydation mit Kaliumpermanganat keine Hexaoxystearinsäure woraus Fahrion den Schluss zieht, dass diese Säure eine verzweigte Kohlenstoffkette besitzt, welche Annahme den Zerfall der Säure bei der Oxydation erklärlich erscheinen lassen sollte. Der untersuchte Thran trocknete nach 3 Wochen in einer dünnen Schichte zu einer zähen, klebrigen, in Petroläther und Aether unlöslichen, in Alkohol löslichen Masse ein, deren Jodzahl 61·3 war. Die Säurezahl dieser Probe war 20·6 und der Gehalt derselben an unverseifbaren Bestandtheilen betrug 0·6 Procent.

In einer Probe eines Japanthranes, welche eine Jodzahl 96 zeigte, will Fahrion mit Hilfe der Permanganatoxydation nach Hazura eine Säure $C_{17}H_{32}O_2$, die Asellinsäure gefunden haben. Die letztere Probe besass eine Säurezahl 31·0, und der Gehalt derselben an unverseifbarer Substanz betrug 0·6 Proc. Fahrion hat auch darauf hingewiesen, dass die Bestimmung des Glycerins nach der Methode von Benedikt und Zsigmondy, insbesondere bei altem Thran, zu hohe Resultate liefert, da sich aus solchem durch Ausschütteln mit Wasser Substanzen erhalten lassen, welche bei der Permanganatoxydation gleichfalls Oxalsäure liefern.

7. Dorschleberthran.

Leberthran, Kabliauleberthran, Stockfischleberthran. — Oleum Jecoris Aselli. — Huile de foie de morue, de Bergen. — Liver, Cod, Codliver oil.

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·923—0·930 (Allen), 0·922 bis 0·927 (Kremel), 0·927 (Fahrion), 0·9249—0·9265 (Thomson und

¹⁾ Corps gras ind. 3. 178. 196.

Ballantyne), 0·9271 (Dulière), 0·9274 (Andreasch), 0·9227—0·9291 (Parry und Sage), bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8742 (Allen).

Erstarrt bei 0° bis —10° C. (Salkowski).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 21°—25° C. (Parry und Sage).

Verseifungszahl: 213·2 (Valenta), 182—187 (Allen), 171 bis 189 (Kremel), 179—193·4 (Parry und Sage), 187·9 (Andreasch), 175—185 (Thörner).

Verseifungszahl der Fettsäuren: 204·4 (Dieterich).

Jodzahl: 123—141 (Kremel), 139·6—152·6 (Dieterich), 147·9 (Fahrion), 158·7—166·6 (Thomson u. Ballantyne), 148 (Andreasch), 153·5—168·4 (Parry und Sage), 144—151 (Dulière), 123—152 (Mansfeld).

Jodzahl der Fettsäuren: 164·9—170·1 (Parry und Sage).

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 287·6 bis 292·5 (Parry und Sage).

Acetylzahl der Fettsäuren: 41·1—50·9 (Weiss), 19·4 (Andreasch).

Brechungsindex bei 60° C.: 1·4621 (Thörner).

Refraction bei 25° C. in Zeiss's Butterrefractometer: 75·0 (Mansfeld).

Der echte Dorschleberthran wird aus den Lebern der Fische aus der Gattung *Gadus*, insbesondere des Dorsches (*Gadus Callarius*) und des Stockfisches oder Kabliaus (*Gadus morrhua*) gewonnen. Er kommt in sehr verschiedener Güte in den Handel und wird nach seiner Farbe als hellblanker, braunblanker oder brauner Leberthran unterschieden.

Die beiden erstgenannten Sorten finden in der Medicin Verwendung, die letztgenannte wird in der Lederindustrie aufgebraucht.

Die feineren Sorten werden nur aus frischen Lebern gewonnen. Die Fische werden lebend ans Land gebracht, und aus den Lebern noch desselben Tages durch Ausschmelzen vermittelst Dampf der Leberthran gewonnen. Sehr feine Leberthransorten werden, um die Oxydation zu verhindern, im Kohlensäurestrome ausgeschmolzen.

Beim Stehen scheidet der frischgepresste Thran grössere oder kleinere Mengen von Stearin ab, von denen er durch Filtriren befreit wird.

Dieses „Fischstearin“, auch „Thrantalg“ genannt, findet hauptsächlich in der Seifenindustrie Verwendung.

Je nachdem einem Thrane mehr oder weniger dieser Glyceride

entzogen worden sind, zeigen die Fettsäuren desselben einen niedrigeren oder höheren Schmelzpunkt.

Was die Zusammensetzung des Leberthranes anbelangt, so wurde das Vorhandensein von Tristearin und Tripalmitin constatirt, neben welchen Glyceriden noch die Gegenwart des Trioleins wahrscheinlich ist. Die Natur derjenigen ungesättigten Fettsäure, welche die hohe Jodzahl des Leberthranes bedingt, und welche vielleicht der Leinölsäurereihe angehört, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Fahrion¹⁾ schliesst aus einem nach Hazura's Methode durchgeführten Oxydationsversuch der Fettsäure mit Permanganat auf die Gegenwart einer Heptadecylsäure ($C_{17}H_{32}O_2$), welche er Asellinsäure nannte.

Nach Heyerdahl²⁾ kann aus den Leberthranfettsäuren, wenn dieselben bei Luftabschluss hergestellt wurden, durch Bromiren ein Additionsproduct $C_{17}N_{26}Br_8O_2$ erhalten werden, welches einer Therapinsäure genannten Säure von der Formel $C_{17}H_{26}O_2$ entspricht, welche Säure als das einzige Glied der Reihe $C_nH_{2n-8}O_2$, in welcher vier Doppelbindungen anzunehmen sind, anzusehen ist.

Bei der Oxydation der Leberthranfettsäuren mit Permanganat nach Hazura erhielt Heyerdahl ferner eine Oxyfettsäure



welche der Acetylzahl nach zwei alkoholische Hydroxylgruppen enthält, und welche aus der, Jecoleinsäure genannten, Muttersäure $C_{19}H_{36}O_2$ entstanden sein soll.

Ob diese letztgenannte Säure mit der Döglingsäure isomer oder identisch ist, ist noch nicht festgestellt.

Der vom Stearin befreite Thran enthält nach Heyerdahl höchstens 4 Procent Palmitinsäure, 20 Procent Therapinsäure und 20 Procent Jecoleinsäure.

Das sogenannte „Stearin“, welches sich unter 0° C. aus den Thranen abscheidet und in der feinen Handelswaare nicht vorkommt, bildet nach Heyerdahl eine weisse, butterartige Masse mit 80 Procent Glyceriden von ungesättigten und 20 Procent Glyceriden von gesättigten Fettsäuren.

Mindere Leberthrane besitzen ferner nach Allen und Salkowski und Steenbuch einen kleinen Gehalt an flüchtigen Fettsäuren.

Der Leberthran enthält wechselnde Mengen freier Fettsäuren, zu deren Absättigung Kremel 0·62—28·67 g Kalihydrat für je 1000 g Thran benöthigte.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1893. 685.

²⁾ Peckel Möller, Cod liver oil and chemistry, London and Christiania 1895.

Bei alten Thranen fand Heyerdahl Säurezahlen bis zu 54·4, während aus frischen Lebern hergestellte Thrane nur 0·36—0·70 Procent freier Fettsäuren, auf Oelsäure berechnet, enthielten.

Parry und Sage¹⁾ fanden in 10 Handelssorten von Leberthran den Gehalt an freien Fettsäuren, berechnet auf Oelsäure, zwischen den Grenzen 0·34 und 0·60 Procent schwankend, und Fahrion²⁾ gibt die Säurezahl eines Leberthranes zu 15·8 an.

Heyerdahl³⁾ hat constatirt, dass die Acidität eines Thranes, selbst wenn die Ausschmelztemperatur eine ziemlich hohe ist, keine grössere wird, dass hingegen sowohl die dunkle Farbe als auch der ranzige Geschmack bei steigender Ausschmelztemperatur zunimmt. Auch beim Stehen eines mit Dampf ausgeschmolzenen Thranes wurde die Acidität selbst nach mehreren Jahren nicht grösser, während sich die Ranzigkeit und dunkle Färbung steigerte. Dementsprechend hat das Ranzigwerden des Leberthranes mit dem Gehalte an freien Fettsäuren nichts zu thun. Die Acetylzahl der Fettsäuren fand Heyerdahl gleich Null oder äusserst gering, wenn bei der Herstellung der Fettsäuren die Luft abgehalten wurde. Sie war äusserst verschieden, wenn dies nicht der Fall war. Demgemäss führt Heyerdahl das Ranzigwerden des Dorschleberthranes auf die durch den Zutritt des Luftsauerstoffes veranlasste Bildung von Oxyfettsäuren aus den vorhandenen, ungesättigten Fettsäuren zurück; diese letzterwähnte Oxydation wird durch die von der Firma Peter Moeller patentirte Gewinnung des Thranes in einer Kohlensäureatmosphäre umgangen.

Der Leberthran enthält etwas Cholesterin (nach Allen und Thomson 0·46 bis 1·32 Procent, nach Salkowski⁴⁾ im Durchschnitt nur 0·3 Procent), welches man durch Verseifen und Extrahiren mit Aether daraus gewinnen kann. Krystallisirt man den beim Verdunsten des Aethers verbleibenden Rückstand aus Alkohol um, so erhält man die für Cholesterin charakteristischen Tafeln.

Dagegen fand Jean⁵⁾ in einer Probe 6 Procent einer öligen, hellgelben, nicht verseifbaren Masse, die sich mit einem Tropfen Schwefelsäure prachtvoll roth färbt.

Fahrion fand den Gehalt an unverseifbarem Antheil bei zwölf Proben von Leberthran zwischen 0·54 und 2·68 Procent

1) Pharm. Journ. 1895. 4. Sér. 1. 119.

2) Chem.-Ztg. 1893. 685.

3) Peckel Möller, Cod liver oil and chemistry, London and Christiania 1895.

4) Zeitschrift für analytische Chemie 26. 565.

5) Monit. Scient. 1885. 892.

schwankend, und Thomson und Ballantyne geben denselben in drei Proben von 0·87—1·87 Procent an.

Nach Gautier und Mourgues¹⁾ sind im Leberthran circa 0·035—0·050 Procent organische Basen enthalten, und zwar Butylamin, Isoamylamin, Hexylamin und Dihydrolutidin. ferner die nicht flüchtigen Basen Morrhuin und Asellin, ausserdem eine stickstoffhaltige Säure, die Morrhuinsäure, welche vielleicht mit Jungh's Gaduin identisch ist.

Leberthran enthält ferner nach Heyerdahl Trimethylamin und nach Salkowski entgegen der älteren Ansicht keine Gallenfarbstoffe, sondern ein Lipochrom.

Erwähnt sei ferner das Vorkommen geringer Mengen von Eiweisskörpern und in diesen nach Unger²⁾ wieder die Gegenwart von Spuren von Eisen, Mangan und Phosphor. Ausserdem sind im Leberthran Spuren von Calcium, Magnesium, Natrium und von Chlor, Brom und Jod nachgewiesen worden. Der Jodgehalt des blonden Leberthranes beträgt nach Andres im Mittel 0·020 Procent, während gelber im Mittel 0·031 Procent Jod enthält. Stanford findet den mittleren Jodgehalt zu 0·0322 Procent, und Heyerdahl gibt denjenigen einer Sorte zu 0·0002 Procent an.

Von der Ansicht, dass der therapeutische Wert des Leberthrans zum Theil auf dem Jodgehalt beruhe, ist man fast allgemein abgekommen. Die Einen suchen denselben in seiner leichten Spaltbarkeit, die Anderen in der leichten Verdaulichkeit, welche nach Marpmann³⁾ von einer durch Aether und Alkohol fällbaren Substanz herrührt, welche bewirkt, dass sich der Thran mit dem Magensaft vollständig emulsionirt.

Kremel⁴⁾ hat eine eingehende Studie über die Untersuchung des Leberthrans gemacht, deren Zweck vor Allem war, charakteristische Unterscheidungsmerkmale für Dorschleberthran, japanesischen Thran, Sejfischthran und Robbenthran zu finden.

Wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, geben die specifischen Gewichte, die Jod- und Verseifungszahlen keine sicheren Anhaltspunkte. Dagegen ist der Gehalt des Sejfischthranes an festen Fettsäuren etwa doppelt so gross wie bei den anderen Thranen, was jedoch auch, wie schon erwähnt, von einer weniger sorgfältigen Abscheidung des Stearins herrühren kann. Der Schmelz-

1) Compt. rend. 107. 254, 626 und 740.

2) Pharm. Centr.-Halle 1889. 10. 261.

3) Chem. Centr.-Blatt 19. 1213.

4) Pharm. Centralhalle 25. 337.

punkt der festen Fettsäuren liegt bei Robbenthran etwas höher als bei den anderen Thranen.

	Spec. Gew.	Procente		Schmelz- punkt der festen Fettsäuren	Säure- zahl	Versei- fungs- zahl	Jodzahl	
		flüssiger	fester					
		Fettsäuren						
1. Dorschleberthran		—	—	—	0·62	171	131	
1884		92·12	6·72	—	1·41	171	127	
2. } Dorschleberthran		—	—	—	2·06	—	126	
3. } 1883		88·88	7·55	50·5° C.	2·23	189	127	
4. } 1883		—	—	—	2·32	—	123	
5. } 1883		90·46	6·88	51° C.	2·86	179	131	
6. } 1883		—	—	—	1·47	178	140	
7. ca. 5 Jahre alt .		—	—	—	28·67	—	—	
8. ca. 10 Jahre alt .		—	—	—	5·08	—	129	
9. ca. 10 Jahre alt .		—	—	—	—	—	—	
10. } Hellblanke	0·922 bis 0·927	—	9·60	48°—49° C.	9·59	173	139	
11. } Medicinalthrane		—	—	—	11·29	174	138	
12. } (Dorschleberthrane)		—	—	—	11·57	173	141	
13. } von		92·72	5·25	52° C.	8·66	181	—	
14. } 1883 und 1884		87·00	12·75	51°—52° C.	6·78	181	135	
15. } 1883 und 1884		—	—	—	10·46	—	136	
16. } 1883 und 1884		0·925	75·32	19·04	55°—56° C.	1·26	177	137
17. } 1883 und 1884		0·926	—	12·22	53° C.	1·23	177	137
18. } Sejthrane von 1883		—	—	—	—	1·29	179	129
19. } 1883 und 1884		0·925	74·20	20·6	—	1·49	181	126
20. } 1883 und 1884	0·927	70·00	21·34	52° C.	1·68	181	123	
21. Japan. Leberthran	0·908	87·6	10·52	50°—51° C.	—	—	120	
22. } Robbenthrane von	0·925	85·02	10·23	57·5° C.	1·95	178	127	
23. } 1883	0·925	88·29	9·81	57° C.	2·01	179	128	

Untersuchung des Dorschleberthrans.

Bestimmung des Jodgehaltes. Nach Stanford verseift man 300 g Leberthran mit 60 g Aetznatron, bringt zur Trockene und verkohlt die Masse in einem Porzellangefäß. Der kohlige Rückstand wird mit heissem Wasser extrahirt, die Lösung auf 300 cem gebracht und ein Zehntel der Flüssigkeit mit 12 cem Schwefelkohlenstoff und etwas nitroser Schwefelsäure geschüttelt, welche man durch Einleiten von aus Stärke und Salpetersäure entwickelter, salpetriger Säure in Schwefelsäure dargestellt. Die Flüssigkeit wird dann colorimetrisch mit einer in gleicher Weise behandelten Jodkaliumlösung von bestimmtem Gehalt verglichen.

Andres¹⁾ verkohlt 3 g Leberthran mit 2 g Soda im Porzellan-

¹⁾ Chem.-Zeitung 1889. Rep. 106.

tiegel, laugt mit kochendem Wasser aus, engt das Filtrat ein, versetzt mit 5 bis 6 Tropfen rauchender Salpetersäure, schüttelt mit Schwefelkohlenstoff und titirt die Schwefelkohlenstofflösung mit Hyposulfit.

Nach Gorges¹⁾ verfährt man zur Jodbestimmung im Leberthran wie folgt:

25 g Leberthran werden mit 30 g alkoholischer Kalilauge (5 g Aetzkali und 25 g Alkohol) unter Zusatz von 25 g Kalisalpeter am Wasserbade verseift, und die Seife am Sandbade getrocknet. Hierauf wird in der Muffel verascht, wobei bis zu dunkler Rothgluth erhitzt werden muss, damit die Asche weiss wird. Die wässrige Lösung der Asche wird bis zur schwach sauren Reaction mit verdünnter Essigsäure versetzt, 5 cem Ammonpersulfatlösung (1 : 20) zugefügt, das abgeschiedene Jod mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt und mit $\frac{1}{10}$ n-Hyposulfitlösung titirt.

Durch Schütteln mit Wasser oder Alkohol kann man dem Leberthran kein Jod entziehen, daher kann man Thrane zum Nachweise von absichtlich zugesetztem Jodkalium mit Alkohol extrahiren und den beim Abdunsten verbleibenden Rückstand auf Jod prüfen.

Säuregehalt. Leberthran ist nach Hofmann das einzige thierische Fett, welches frisch ausgeschmolzen freie Fettsäuren enthält. Freie, flüchtige Fettsäuren sind darin nicht enthalten, der Thran soll beim Schütteln mit Wasser demselben keine saure Reaction ertheilen. Ist dies der Fall, so ist er aus gefaulten Lebern hergestellt (Salkowski).

Gute Handelssorten enthalten nach Salkowski 0·24 bis 0·69 Proc. freier, unlöslicher Fettsäuren, auf Oelsäure gerechnet, dunkler Medicinalthran weit mehr, z. B. 6·5 Proc. Dampfthran ist nach Kremel²⁾ an seinem geringen Säuregehalt (0·3 bis 1·5 Proc.) kenntlich, gewöhnlicher Thran enthält 3·3 bis 6 Proc. freier Fettsäuren.

Nach Unger³⁾ soll der officinelle Leberthran höchstens 4·5 Proc. freier Fettsäuren enthalten.

Gehalt an flüchtigen Fettsäuren. Salkowski fand die Reichert'sche Zahl guter Thrane nicht grösser als 0·20, guter Leberthran soll demnach keine flüchtigen Fettsäuren enthalten.

Qualitative Reactionen: Ein Leberthran ist nach Meyer echt, wenn er beim Schütteln mit $\frac{1}{10}$ seines Volumens Salpeter-

¹⁾ Chem.-Ztg. 1896. Rep. 64; nach Journ. Pharm. Chim. 1896. Sér. 16. 228.

²⁾ Pharm. Post 1889. 22. 6.

³⁾ Pharm. Centr.-Halle 1889. 10. 261.

schwefelsäure (1:1) erst feurig rosa, dann rasch citronengelb wird, indem bei anderen Thranen der Uebergang entweder nicht so rein erfolgt, oder eine bräunlich violette Färbung eintritt.

Rössler schüttelt mit Königswasser, wobei echter Dorschleberthran ein grünlich-dunkelgelbes Liniment gibt, das nach $\frac{1}{2}$ Stunde braun wird und bleibt, während weisser Robbenthran oder ein Gemisch desselben mit Dorschleberthran ein schwachgelbes Gemenge gibt.

Kremel hat das Verhalten der Thrane gegen rauchende Salpetersäure von 1.50 specifischem Gewicht bei weitem geeigneter zu ihrer Unterscheidung gefunden.

Gibt man 10—15 Tropfen der Probe auf ein Uhrglas und lässt 3—5 Tropfen Salpetersäure von der Seite zufließen, so zeigen sich folgende Erscheinungen:

Echter Dorschleberthran wird an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten roth, bei nachherigem Umrühren feurig rosenroth, welche Färbung jedoch nach kurzer Zeit in reines Citronengelb übergeht.

Sejfischthran wird an der Einlaufstelle intensiv blau, die Farbe geht beim Umrühren in Braun über, hält dann 2—3 Stunden an, um endlich gelb zu werden.

Japanesischer Leberthran verhält sich wie Sejfischthran, nur zeigen sich neben den blauen manchmal auch rothe Streifen.

Robbenthran verändert sich anfangs nicht und wird erst nach längerer Zeit braun.

Die Reaction mit Salpetersäure ist so charakteristisch, dass man die genannten Verfälschungen des Leberthranes bis auf 25 Proc. herab erkennen kann.

Officineller Leberthran soll nach Unger, über Salpetersäure von 1.4 specifischem Gewicht geschichtet, spätestens nach 5 Stunden einen weissen Albuminring geben.

Prüft man Leberthran mit Hager's Chloroform-Schwefelsäureprobe (s. S. 38), so beobachtet man nach Salkowski, dass sich das Gemisch beim Schütteln erst violettblau, dann purpurfarben, braunroth und zuletzt tiefbraun färbt. An diesen Farbenercheinungen sind das Cholesterin, ein Lipochrom und die Leberthranfettsäuren selbst betheiligt.

Krystallisirt man nämlich das nach S. 391 aus der Seife mit Aether extrahirte Cholesterin nicht aus Alkohol um, sondern löst es direct in Chloroform, so erhält man schon in der Kälte eine klare, goldgelbe Lösung, welche mit Schwefelsäure prachtvoll indigblau wird und dann die Cholesterinfärbung gibt. Die blaue Färbung rührt von einem Lipochrom her.

Eine andere Farbenreaction des Leberthranes ist die folgende:

Versetzt man einige auf einem Uhrglase befindliche Tropfen von Dorschleberthran mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so ergeben sich rothviolette Streifen und nach dem Umrühren eine ebensolche Färbung. Bei dunklen Thranen wird die Reaction deutlich, wenn man die Proben in Schwefelkohlenstoff löst.

Die Leberthranfettsäuren geben in fünf- bis achtprocentiger Chloroformlösung mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure eine tiefbraunrothe, schmutzig grün reflectirende Flüssigkeit. Giesst man nach einer halben Stunde das farblose Chloroform ab und fügt dann einige Tropfen Schwefelsäure in einigen Cubikcentimetern Eisessig hinzu, so nimmt die Flüssigkeit nach 1—2 Stunden eine sehr schöne, rothviolette Färbung mit schmutziggrünem Reflex an, der sich mehrere Tage hält. Diese Reaction ist den Fettsäuren selbst zuzuschreiben. Oelsäure zeigt eine Andeutung davon.

Verfälschungen des Thranes mit nicht trocknenden, fetten Oelen lassen sich durch Bestimmung der Jodzahl nachweisen, welche bei den Thranen ungewöhnlich hoch liegt. Trocknende Oele geben sich an dem Verhalten der in dünner Schicht auf eine Glasplatte aufgestrichenen Probe zu erkennen, indem der Thran sich zwar rasch oxydirt, aber keinen festen Ueberzug gibt. Das Verhalten der Thrane in der Probe von Livache ist S. 387 beschrieben.

Man kann Verfälschungen unter Umständen ferner an dem verringerten specifischen Gewicht und an der Erhitzung mit Schwefelsäure nachweisen.

Die Temperaturerhöhung bei der Maumené'schen Probe beträgt beim Leberthran 102° — 116° C.

Salkowski weist Zusätze von mindestens 20 Proc. Pflanzenöl mittelst der Phytosterinprobe (S. 391) nach, indem die erhaltene Krystallmasse bei reinem Thran bei 146° C., bei verfälschtem bei 139° bis 140° C. schmilzt. Bei Rüböl und Cottonöl ist der Phytosteringehalt der Krystallmasse auch unter dem Mikroskope deutlich sichtbar, bei Leinöl weniger gut.

Zur Erkennung des Rüböls kann man die Probe auch verseifen, die Seifenlösung mit verdünnter Schwefelsäure zerlegen und mit Aether ausschütteln. Destillirt man den Aether ab und kühlt den Rückstand auf ca. 10° C. ab, so erstarrt er zu einem Brei, welcher auf einer Thonplatte abgesaugt feste Fettsäuren liefert. War der Leberthran rein, so schmelzen diese Säuren bei 53° bis 54° C. und erstarren bei 49 bis 50° C., bei einem Gehalt von 20 Proc. Rüböl sind die Fettsäuren nicht so körnig wie bei reinem Thran, schmelzen bei 50° C. und erstarren bei 46° C.,

während endlich die reinen, festen Rübölfettsäuren bei 33° bis 34° C. schmelzen (Salkowski).

Zum Nachweis von Leberthran in anderen Fetten ist nach Salkowski die oben beschriebene Schwefelsäureprobe geeignet, indem sich nur noch im Palmöl und spurenweise im Cottonöl ein Farbstoff findet, welcher in Chloroformlösung die Blaufärbung gibt, und weil kein Pflanzenöl die Reaction der Fettsäuren gegen Schwefelsäure und Eisessig zeigt. Nur bei Leinöl und Palmöl findet sich eine schwache Andeutung.

Neben dem gewöhnlichen, gelben oder weissen Leberthran finden in der Medicin auch sogenannte „medizinische Thrane“,¹⁾ das sind Thrane, welche Zusätze enthalten, wie z. B. Oleum jecoris ferratum (Eisenthran), Oleum jecoris jodatum (Jodthran), Oleum jecoris ferro-jodatum (Jodeisenthran) etc., Anwendung.

Von anderen Leberthranen seien noch erwähnt:

	Spec. Gewicht bei 15° C	Verseifungszahl	Jodzahl	Unverseifbarer Antheil
1. Stockfischleberthran ²⁾	0·92979	188·8	154·2	1·1%
2. Haifischleberthran ³⁾	0·9158	157·2	90	—
3. Eishaileberthran ⁴⁾	9·9163	161·0	114·6	10·20%

Der Eishaileberthran (von *Scymnus borealis*) gibt bei Reaction mit concentrirter Schwefelsäure eine blauviolette Färbung. Die Reaction wird in der Weise ausgeführt, dass einige Tropfen des Thranes auf ein Uhrglas gebracht und vom Rande her ein Tropfen concentrirter Schwefelsäure zugefügt wird. Bei dunklen Thranen ist es zweckmäßiger, zur Reaction eine Lösung der Probe in Schwefelkohlenstoff zu benutzen.

b) Flüssige Wachse.

1. Spermacetiöl.⁵⁾

Walratöl. — *Oleum Cetacei*. — *Huile de Cachelot, de Spermaceti*. — *Sperm oil*.

Specificisches Gewicht bei 15·5° C.: 0·875—0·884 (Allen), 0·875—0·890 (Lobry de Bruyn), bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·833 (Allen).

¹⁾ Weber, Schweizerische Wochenschrift f. Chem. u. Pharm.

²⁾ Lewkowitsch, Benedikt and Lewkowitsch, Chem. Analysis of oils, fats and waxes.

³⁾ Eitner, Der Gerber 1893. 257.

⁴⁾ Lewkowitsch, Benedikt and Lewkowitsch, Chem. Analysis of oils, fats and waxes.

⁵⁾ Allen, Commercial Organic Analysis 1886.

Specificisches Gewicht der Fettsäuren bei 15·5° C.: 0·899 (Allen).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 13·3° C. (Williams).

Verseifungszahl: 123–147, im Mittel 132 (Deering), 132·5 (Thomson und Ballantyne), 117 (Holde).

Jodzahl: 84 (Archbutt), 81·3 (Thomson und Ballantyne).

Reichert's Zahl: 1·3 (Allen).

Jodzahl der Fettsäuren: 88·1 (Williams).

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 305 (Williams), 281—294 (Allen).

Spermacetöl wird aus dem Thran des Pottwals, *Physeter macrocephalus*, gewonnen. Derselbe scheidet beim Stehen in der Kälte einen festen Antheil, den Walrat (s. dort) ab, welcher von dem flüssigen Spermacetöl abfiltrirt wird.

Das Oel ist hellgelb, dünnflüssig und in seinen besseren Sorten fast geruchlos. Es besteht zum grössten Theil aus Estern einatomiger Fettalkohole mit einer Säure aus der Oelsäurereihe, welche Hofstätter¹⁾ für Physetölsäure hält. Daneben hat Hofstätter kleine Mengen Valeriansäure und Glycerin gefunden. Nach Allen sind nur Spuren von Glycerin vorhanden.

Nach Lewkowitsch²⁾ enthält Spermacetöl circa 25 Proc. primärer Alkohole. Allen gibt den Gehalt eines Spermacetöles an Alkoholen mit 35 Proc. und den der Fettsäuren mit 60 bis 65 Proc. an.

Die Alkohole sind nach den Untersuchungen von Lewkowitsch ungesättigter Natur.

Der Gehalt an freien Fettsäuren ist im Spermacetöl ein sehr geringer, 0·11—0·42 Proc. (Deering).

Für die Prüfung des Spermacetöles auf seine Reinheit sind maassgebend:

Das auffallend niedrige specificische Gewicht, welches alle Zusätze mit Ausnahme anderer flüssiger Wachse und der Mineralöle zu entdecken gestattet.

Die niedrige Verseifungszahl, welche durch Zusatz fetter Oele erhöht, durch Mineralöle erniedrigt wird.

Gleichzeitige Zusätze von fettem Oel oder Thran und Mineralöl, wie solche von Lobry de Bruyn³⁾ constatirt worden sind, können jedoch eine normale Verseifungszahl bedingen.

In solchen Fällen wird die Untersuchung des unverseif-

¹⁾ Lieb, Ann. 91. 177.

²⁾ Chem.-Ztg. 1893. 1453.

³⁾ Chem.-Ztg. 1893. 1453.

baren Antheiles, welcher bei unverfälschtem Spermacetiöl 39 bis 41·5 Proc. beträgt, maßgebend sein. Derselbe ist fest, in Alkohol löslich, bei mit Mineralölen versetzten Oelen flüssig und in Alkohol unlöslich oder nur theilweise löslich.

Beim Kochen des unverseifbaren Antheiles mit dem zweifachen Volumen Essigsäureanhydrid gehen die primären Alkohole in die Essigester über, während Mineralöl unverändert bleibt.

Zur Prüfung des unverseifbaren Antheiles werden 5 g Oel mit 25 ccm alkoholischer Natronlauge gekocht, mit Wasser verdünnt, mit Petroläther ausgeschüttelt, abdestillirt, und der Rückstand gewogen und mit dem $2\frac{1}{2}$ fachen Volumen Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde lang gekocht. Auch das Mineralöl löst sich beim Kochen im Essigsäureanhydrid ganz auf, scheidet sich jedoch beim Abkühlen fast völlig wieder ab. Aus der Lösung der Acetylproducte der Alkohole im Essigsäureanhydrid scheiden sich durch Erwärmen mit Wasser die Acetylproducte der Alkohole ab.

Die Glycerinbestimmung nach Benedikt und Zsigmondy kann zur quantitativen Bestimmung eines Zusatzes fetter Oele dienen; der Gehalt an letzteren lässt sich näherungsweise durch Multiplication mit 10 berechnen.

Im Oleorefractometer von Amagat und Jean zeigt Spermacetiöl — 12 bis — 17° Ablenkung.

Concentrirte Schwefelsäure färbt braun, beim Umrühren wird die Farbe dunkler und violettstichig. Haifisch-Leberthran, der als Verfälschung dient, wird erst violett, beim Umrühren roth bis rothbraun.

Das Oel ist bei gewöhnlicher Temperatur dünnflüssiger als alle fetten Oele, seine Viscosität nimmt aber bei höherer Temperatur beträchtlich weniger ab. Allen fand z. B. die Ausflusszeiten in Secunden bei 15·5° C., 50° C. und 100° C. für Spermacetiöl 80,47 und 38, für Rüböl 261,80 und 45 Secunden.

Spermacetiöl ist ein sehr geschätztes Spindelöl.

2. Döglingthran.

Döglingsöl, Entenwalöl. — Oleum Physeteris sen. Chaenoceti. — Huile de l'hyperoodon. — Arctic sperm oil. Bottlenoseoil.

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·880 (Goldberg), bei 15·5° C.: 0·8808 (Allen), 0·8799 (Thomson und Ballantyne), bei 98°—99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8274 (Allen).

Verseifungszahl: 126 (Allen), 123—134 (Archbutt), 130·4 (Thomson und Ballantyne).

Jodzahl: 80·4 (Archbutt), 82·1 (Thomson und Ballantyne).

Reichert's Zahl: 1·4 (Allen).

Alkohole: 37—41 Proc. (Allen), 26·32 Proc. (Thomson und Ballantyne).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 10·3⁰—10·8⁰ C. (Lewkowsch).

Jodzahl der Fettsäuren: 82·2—83·3 (Lewkowsch).

Das Döglingsöl¹⁾ oder der Döglingsöhl kommt vom Entenwal, *Hyperoodon rostratus* und von *Hyperoodon diodon*, Lapepède.

Es ist rein blaugelb gefärbt, wird bei 5⁰ C. dickflüssig und steht in seinen Eigenschaften dem Spermacetiöl nahe.

Es sollte nach Scharling hauptsächlich aus dem Dodekatyläther der Döglingsäure bestehen. Goldberg hat die Gegenwart des Palmitinsäurecetylestere im Döglingsöl constatirt; derselbe scheidet sich beim Abkühlen aus dem Oele aus.

Nach den Untersuchungen von Lewkowsch²⁾ sind jedoch die Alkohole des Döglingsöles ungesättigter Natur und besitzen einen Schmelzpunkt von 23·5⁰—26·5⁰ C. und einen Erstarrungspunkt von 21·7⁰—22·0⁰ C.

Nach Goldberg lösen 100 Theile kochenden Alkohols (spec. Gew. 0·812) 0·40 Theil des Oeles.

Der Gehalt des Oeles an freien Fettsäuren ist ein geringer.

Das Döglingsöl, welches auch unter dem Namen „Arctisches Spermacetiöl“ in den Handel kommt, wird als Verfälschungsmittel für Spermacetiöl vielfach benützt; es eignet sich nach Goldberg und Boeck insbesondere für medicinische Zwecke.³⁾

B. Feste Fette.

I. Pflanzenfette.

1. Palmöl.

Palmfett, Palmutter. — Oleum Palmae. — Beurre, Huile de palme. — Palm oil.

Specifisches Gewicht bei 15⁰ C.: 0·945 (Schädler), bei 18⁰ C.: 0·9046 (Stilurell), bei 50⁰ C. (Wasser von 15·5⁰ C. = 1): 0·8930, bei 98⁰ C.: 0·8586 (Allen).

Specifisches Gewicht der Fettsäuren bei 100⁰ C. (Wasser von 100⁰ C. = 1): 0·8701 (Archbutt), bei 98⁰—99⁰ C. (Wasser von 15·5⁰ C. = 1): 0·8369 (Allen).

¹⁾ Goldberg, Chem.-Ztg. Rep. 1890. 295.

²⁾ Benedikt a. Lewkowsch, oils, fats and waxes 523.

³⁾ Lettenbaur, Chem.-Ztg. 1894. 123; nach Apoth.-Ztg. 1894. 9. 313.

Schmelzpunkt des Fettes: Je nach Alter und Herkunft des Fettes 27° — 42.5° C., 36° — 37° C. (Thörner).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 47.75° C., Erstarrungspunkt: 43° C. (Valenta). Schmelzpunkt: 47.8° C., Erstarrungspunkt: 42.7° C. (Hübl). Schmelzpunkt: 50° C., Erstarrungspunkt: 45.5° C. (Allen). — Erstarrungspunkt: Durchschnittlich 44.13° C., meist 44.5° — 45.0° C., selten 39° — 41° C. oder 44.5° — 46.2° C. (de Schepper und Geitel), Schmelzpunkt: 47° — 48° C., Erstarrungspunkt: 42° — 43° C. (Thörner).

Hehner'sche Zahl: 95.6 (Hehner). — Verseifungszahl: 202.0 — 202.5 (Valenta), 196.3 (Moore), 201 — 202 (Thörner). — Verseifungszahl der Fettsäuren: 206.5 — 207.3 (Valenta). — Reichert'sche Zahl: 0.5 (Medicus und Scheerer). — Jodzahl: 51.5 (Hübl), 51.0 — 52.4 (Wilson), 51.5 (Thörner). — Jodzahl der Fettsäuren: 53.4 (Williams), 53.3 (Thörner).

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 273 (Tate), 270 (Allen), 263 (Williams).

Brechungsindex bei 60° C.: 1.4510 (Thörner).

Dieses Fett wird aus dem Fruchtfleische der Oelpalme, *Elaeis guineensis* oder *melanococca* (Familie der Palmen), welche in Afrika heimisch ist, aber auch in Amerika gepflegt wird, ferner von *Astrocaryum vulgare* und *Astrocaryum acaule*, Pflanzen, welche in Guyana vorkommen, in sehr einfacher Weise gewonnen. Die reifen Früchte werden zerschnitten und in Haufen durch einen Monat hindurch einem Gährungsprocess überlassen und hierauf in grossen Kesseln mit Wasser erhitzt. Das Fruchtfleisch wird dann von den Kernen getrennt, zerquetscht und neuerdings mit Wasser gekocht; das Palmöl sammelt sich auf der Oberfläche in geschmolzenem Zustande und wird abgeschöpft.

Frisch gepresst ist es von butterartiger Consistenz, dunkel- bis orangegelb, schmeckt süsslich und riecht schwach nach Veilchenwurz. Sehr charakteristisch ist der grosse Gehalt an freien Fettsäuren, welcher schon in frischem Palmöl 12 Proc. beträgt, in ganz altem auf 100 Proc. steigen kann. Nördlinger fand in einer älteren Oelprobe 50.82 Proc. freier Fettsäuren, auf Oelsäure berechnet, und nach Lewkowitsch, welcher häufig 50—70 Proc. freier Fettsäuren in Palmölsorten constatirte, kann die Spaltung des Neutralfettes in Fettsäure und Glycerin sogar quantitativ werden. Das Glycerin scheidet sich dabei zum grössten Theile als solches aus und kann durch Abgiessen oder Ausziehen mit Wasser gewonnen werden. Die Hauptbestandtheile des Palmöles sind freie Palmitinsäure, Palmitin und Oleïn. Ausserdem enthalten die Fettsäuren nach Hazura und Grüssner eine kleine Menge

Linolsäure und nach Nördlinger¹⁾ etwa 1 Proc. Heptadecylsäure $C_{17}H_{34}O_2$. Charakteristisch ist der verhältnismässig grosse Gehalt an einem Lipochrom, welches die unten beschriebenen Farbenreactionen bedingt.

An der Luft bleicht der Farbstoff bald aus, durch Verseifen wird er nicht zerstört, so dass frisches Oel eine gelbe Seife gibt.

Chlorzink gibt mit dem geschmolzenen Fette eine intensiv grüne, beim Umrühren dunkelgrüne Färbung.

Herkunft	Glycerin Proc.	Titer der Fettsäuren	Verunreinigung und Feuchtigkeit Proc.
Lagos	8.85—9.50	44.15	0.90
Whidah	8.0—8.3	43.30	0.50—1.15
Congo	1.0	46.40	1.60
Benin	7.40	43.90	1.70
Grand Popo	7.15	43.00	1.35—2.50
Half Jack	8.25	40.20	2.10
Cameroons	8.60	44.05	2.40
Loanda	8.0	44.50	2.50
Grand Bassam	8.0	41.0	2.50
Old Calabar	8.65	43.90	2.56
Niger	5.0—5.8	44.35	2.80
Petit Popo	8.0	43.70	2.90
Accra	6.55	43.50	2.41—6.0
Brass	6.0	43.80	2.70—4.40
Addah	7.90	43.65—44	3.18
Rio Pongo	8.0	43.0	3.41
Aghweye Anaboe	6.0	44.0	3.43
Sherbro	7.10—8.0	42.7	3.50
Quittah	7.50	43.0	3.60
New Calabar	5.0—6.7	44.65	3.94
Bonny e Opo	8.45	44.50	4.30
Dauve e Dress	8.0	40.0	4.50
Winnebah	3.0—6.0	43.5	5.0
Lahoo	7.40	40.2	5.6
Appam	4.0	43.6	5.0—6.0
Sierra Leone	7.0	43.1	6.3
Fernando Po	6.0	44.5	6.0—8.0
Saltpoud	2.50	44.2	7.1—17.0
Dixcove	5.0	42.5	9.0
Monrovia	6.10	41.4	12.7

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1895. 19.

Schwefelsäure färbt blaugrün.

Bei der Chloroform-Schwefelsäureprobe (s. Dorschleberthran S. 519 und Cholesterin S. 38) färbt sich der nach S. 391 erhaltene Aetherextract blau.

Salpetersaures Quecksilberoxyd färbt zeisiggelb, dann hellgrün, zuletzt lichtstrohgelb.

Palmöl wird in sehr grossen Mengen in der Seifen- und Kerzenfabrication verwendet und nach dem Erstarrungspunkte der Fettsäuren bewertet.

Analysen von verschiedenen Palmölsorten, nach dem Grade ihrer Reinheit geordnet,¹⁾ sind in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt:

Eine zweite Zusammenstellung von Analysen von Palmölsorten des Handels rührt von Yssel de Schepper und Geitel²⁾ her. Ueber die Wertbestimmung des Palmöles siehe ferner S. 231 ff.

2. Palmkernöl.

Huile de pepin de palme. — Palm seeds, Palm kernel oil.

Specifisches Gewicht bei 15⁰ C.: 0·952 (Schädler), bei 40⁰ C. (Wasser von 15⁰ C. = 1): 0·9119, bei 99⁰ C.: 0·8731 (Allen).

Schmelzpunkt des Fettes: 23⁰—28⁰ C. (Valenta), 25⁰—26⁰ C., Erstarrungspunkt: 20·5⁰ C. Altes Oel: Schmelzpunkt: 27⁰—28⁰ C. (Schädler).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 25⁰—28·5⁰ C. (Valenta), 20·7⁰ C. (Thörner).

Verseifungszahl des Fettes: 247·6 (Valenta), 246—250 (Thörner). — Jodzahl des Fettes: 10·3—17·5 (Valenta), 13—14 (Thörner), 12·3 (Beckurts und Seiler). — Verseifungszahl der Fettsäuren; 258—265 (Valenta). — Jodzahl der Fettsäuren: roh 12·07, raff. 3·6—4·7 (Morawski und Demski), 13·4—13·6 (Valenta), 12 (Thörner).

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 211 (Valenta).

Refractometeranzeige in Zeiss' Butterrefractometer bei 40⁰ C.: 36·5 (Beckurts und Seiler).

Brechungsindex bei 60⁰ C.: 1·4431 (Thörner).

Das Palmkernöl wird aus den Samen der das Palmöl liefernden Palmen gewonnen. Die Palmkerne enthalten nach Nördlinger³⁾

¹⁾ Maurice Duclos, Courtier assermenté, Paris; nach Marazza u. Mangold, Stearinindustrie, Weimar 1896. 162.

²⁾ Dingler, Polyt. Journ. 245. 295.

³⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1895. 19.

43—55 Proc. Fett, welches durch Pressen oder Extraction gewonnen wird. Es ist je nach seiner Gewinnungsmethode weiss oder gelblich, von angenehmem Geruch und Geschmack. In frischem Zustande enthält es keine freien Fettsäuren, wird aber leicht ranzig. Salkowski fand den Säuregehalt von 2 Palmkernölproben zu 13·39 und 13·26 Proc., auf Oelsäure berechnet. Nördlinger fand in 27 Sorten gepressten Oels 3·30 bis 17·65, im Mittel 6·95 Proc., in 10 Sorten extrahirten Oels 4·17 bis 11·42, im Mittel 8·49 Proc. freier Fettsäuren. Nach Valenta steigt der Fettsäuregehalt in altem Oel bis zu 58 Proc.

Nach Oudemans¹⁾ enthält es 26·6 Proc. Triolein, 33·0 Proc. Triglyceride der Stearinsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure und 44·4 Proc. Triglyceride der Laurinsäure, Caprinsäure, Caprylsäure und Capronsäure.²⁾

Palmkernöl nähert sich in seinen Eigenschaften sehr dem Cocosfett, besitzt wie dieses eine sehr hohe Verseifungszahl und findet dieselben Verwendungen.

Es wird zur Herstellung von Seifen und neben Cocosnussöl bei der Fabrication der Pflanzenbutter gebraucht.

3. Cocosöl.

Cocosnussöl, Cocosbutter. — Oleum Cocois. — Huile, Beurre de coco. — Coconut oil.

Specifisches Gewicht bei 18° C.: 0·9250 (Stilurell), bei 40° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·9115, bei 99° C.: 0·8736 (Allen).

Specifisches Gewicht der Fettsäuren bei 98°—99° C.: 0·8354 (Allen).

Schmelzpunkt: 20°—28° C., Erstarrungspunkt: 16°—20·5° C. (Allen), Schmelzpunkt: 26·2°—26·4° C. (Filsinger), Schmelzpunkt: 23°—28° C., Erstarrungspunkt: 14°—20° C. (De Negri u. Fabris), Erstarrungspunkt: 15·7° und 19·5° C. (Valenta), Schmelzpunkt: 23°—24° C., Erstarrungspunkt: 22°—23° C. (Thörner).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 24·65° C., Erstarrungspunkt: 21·85° C. — Schmelzpunkt: 24·7° C., Erstarrungspunkt: 19·0° C. (Valenta). — Schmelzpunkt: 24·25°—27° C., Erstarrungspunkt: 16°—18° C. (De Negri und Fabris). — Schmelzpunkt: 24·6° C., Erstarrungspunkt: 20·4° C. (Hübl). — Schmelzpunkt: 24°—25° C., Erstarrungspunkt: 20° C. (Thörner).

¹⁾ Journ. Prakt. Chem. 11. 393.

²⁾ Vergl. auch Valenta, Zeitschrift f. angew. Chemie 1889. 334.

Verseifungszahl: 257·3 — 268·4, Mittel 261·3 (Valenta), 250·3, gewaschen 246·2 (Moore), 253·4 — 262·0 (De Negri und Fabris), 255 — 260 (Thörner), 254 — 263·5 (Ulzer).

Reichert'sche Zahl (2·5 g Fett): 3·70 (Reichert). — Reichert-Meissl'sche Zahl: 7·5 (Thörner), 3 — 7 (De Negri und Fabris).

Jodzahl: 8·9 (Hübl), 8·97 — 9·35 (Wilson), 8·0 — 8·6 (De Negri und Fabris), 9 (Beckurts und Seiler), 9 — 9·5 (Thörner), 8·4 — 9·2 (Ulzer). — Jodzahl der Fettsäuren: 8·39 — 8·79 (Morawski und Demski), 9·3 (Williams), 8·5 — 9·0 (Thörner). — Jodzahl der flüssigen Fettsäuren: 54·0 (Wallenstein und Finck).

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 196 — 204 (Alder Wright), 201 (Williams).

Refractometeranzeige in Zeiss' Butterrefractometer bei 40° C.: 35·5 (Mansfeld), 33·5 (Beckurts und Seiler).

Brechungsindex bei 60° C.: 1·4410 (Thörner).

Das Cocosnussfett ist das Fett der Fruchtkerne (Coprah) von *Cocos nucifera*, der Cocospalme, und von *C. butyracea*. Dieselben geben kalt gepresst ein schon unterhalb 20° C. schmelzendes Oel, welches bei 12 bis 13° C. erstarrt und sich dabei auf 15° C. erwärmt. Dieses kaltgepresste Cocosöl kommt jedoch nicht in den Handel, das warmgepresste hat einen bedeutend höheren Schmelzpunkt.

Es kommt im Handel unter den Namen cochin oil, Ceylonöl, Coprahöl vor und besitzt in reinem Zustande angenehmen Geschmack und Geruch.

Es unterscheidet sich von allen andern, häufiger verwendeten, festen Fetten, mit Ausnahme des Palmkernöls, durch seine ganz abweichende, chemische Zusammensetzung, indem es einen ungewöhnlich grossen Gehalt an Triglyceriden der Myristinsäure und Laurinsäure aufweist. Es enthält ferner Palmitin, etwas Triolein und die Triglyceride der Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure. Es sei hier bemerkt, dass die Gegenwart des Trioleins im Cocosöl von Flückiger angezweifelt wird.¹⁾

Das Cocosnussfett besitzt eine ungewöhnlich hohe Verseifungszahl, durch welche es von allen anderen Fetten, mit Ausnahme des Palmkernöls, leicht unterschieden werden kann.

Das specifische Gewicht ist grösser als das der meisten anderen Fette. Ferner zeichnet es sich ähnlich der Cacaobutter durch seine verhältnismässig grosse Löslichkeit in Alkohol aus, indem es bei 60° C. schon von zwei Theilen 90procentigem Alkohol aufgenommen wird.

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 1894. 571.

Salkowski fand in einer Probe Cocosöl 2·96 Proc. freier Fettsäuren (auf Oelsäure berechnet).

Cocosöl lässt sich durch Kochen mit verdünnten Laugen nicht verseifen, dagegen verseift es sich mit starken Laugen schon in mässiger Wärme (kalte Verseifung). Die Seifen lassen sich nur mit einem sehr grossen Ueberschuss von Kochsalz aussalzen und bilden dann eine sehr harte, feste Masse.

Cocosöl wird zuweilen als Zusatz von Kunstbutter benützt; über die Untersuchung solcher Producte s. Butter.

Unter den Namen „Mannheimer Cocosbutter“, „feinste Pflanzenbutter“, „Lactine“, „Vegetaline“, „Laureol“ etc. kommen seit mehreren Jahren Speisefette in den Handel, welche ausschliesslich aus Cocosbutter oder Palmkernöl bereitet sind, indem denselben durch geeignete Verfahren namentlich die freien Säuren, welche ihnen einen üblen Geschmack verleihen, entzogen sind. Nach Herz¹⁾ geschieht dies durch Waschen mit Alkohol, nach Jeserich durch Digestion des geschmolzenen Fettes mit Magnesia.

Das gereinigte Fett hat verschiedenes Aussehen. Das Mannheimer Präparat ist rein weiss, durchscheinend, ohne Spur körniger Structur, andere Fabrikate sind gelblich und körnig. Diese Speisefette sind säurefrei, fast geschmacklos oder haben nach Ambühl²⁾ schwachen Nusskerngeschmack.

Schmelzpunkt des Cocosöl-Speisefettes: 26·5° C., erstarrt bei 19·5° C. (Fresenius), 24°—25° C., tief unter dem Schmelzpunkt noch nicht erstarrt (Ambühl), Schmelzpunkt der Fettsäuren: 25·25° C., Erstarrungspunkt 19·9° C. (Fresenius).

Specifisches Gewicht bei 35° C.: 0·9124, Butterfett 0·9121, Margarin 0·9017 (Herz).

Die Pflanzenbutter besitzt eine sehr hohe Verseifungszahl (253—262) und eine sehr niedrige Jodzahl (9).

Die Refractometeranzeige in Zeiss' Butterrefractometer ist 35·5° die Ablenkung am Oleorefractometer: —59°.

Für sich allein wird die Pflanzenbutter wenig verwendet, weil sie sehr hart ist, dagegen bildet sie einen häufigen Bestandtheil gemischter Speisefette. Die Constanten geben die besten Aufschlüsse bei der Untersuchung derartiger Speisefette, indem sich jeder Zusatz durch die Verseifungszahl und die Jodzahl verräth.

Zur Unterscheidung reiner Cocosbutter von Gemischen mit animalischen Fetten kann ausserdem auch die Löslichkeit reiner

¹⁾ Chem.-Zeitung 1889. 264.

²⁾ Pharm. C. H. 1887. 281.

Cocosbutter in 2 Volumen absolutem Alkohol bei 30°—31° C. benützt werden.

Von Harzöl und Ricinusöl ist die Cocosbutter durch ihre Unlöslichkeit in 95procentigem Alkohol zu unterscheiden.

Ausser zu Speisefett wird Cocosnussfett auch in der Seifen- und Kerzenfabrication verwendet und für den letzten Zweck durch Pressen in ein „Oleïn“ und „Stearin“ getrennt. Das erstere besitzt nach Allen¹⁾ eine Reichert'sche Zahl von 5·6, das letztere eine solche von 3·1. Der Erstarrungspunkt liegt bei ersterem zwischen 4° und 8° C., bei letzterem zwischen 21·5° und 26° C.

Nach Mayenburg²⁾ kommt unter dem Namen Coprahöl ein festes Fett aus den Palmkernen in den Handel, welches geruchlos und geschmacklos und von gelblich weisser Farbe ist, bei 30·3° C. schmilzt und bei 28° C. erstarrt und sich gut an Stelle von Cacaobutter verwenden lässt.

4. Cacaobutter.

Cacaoöl. — Beurte de cacao. — Cacaobutter. — Burro di cacao.

Spec. Gewicht bei 15° C.: frisch 0·950—0·952, alt 0·945 bis 0·946 (Hager), 0·964—0·976 (Dieterich). — Bei 50° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·892, bei 98° C.: 0·8577 (Allen), bei 100° C.: 0·8580 (Thörner).

Schmelzpunkt: 30°—33° C. (Herbst), 32·1°—33·6° C. (Filsinger), 30°—32° C., steigt auch bis 34·5° C. (Dieterich). — Anfang des Schmelzens: 25°—26° C., Ende 28°—29° C. (Bensemam), Schmelzpunkt: 28°—30° C. (De Negri und Fabris), 32°—33° C. (Thörner).

Erstarrungspunkt: 23° C. (Thörner), 27·3° C. (Rüdorff), 21·5°—23° C. (De Negri und Fabris).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: Beginn 48°—49° C., Ende 51°—52° C., Beginn 49°—50° C., Ende 52°—53° C. (Bensemam), 52·0° C. (Hübl), 49°—50° C. (Thörner), 48°—50° C. (De Negri und Fabris).

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 51·0° C. (Hübl), 45° bis 47° C. (De Negri und Fabris).

Hegner'sche Zahl: 94·59 (Bensemam).

Verseifungszahl: 192—202 (Filsinger), 198—200 (Thörner), 193·55 (De Negri und Fabris).

Reichert'sche Zahl: 1·6 (Allen).

¹⁾ Commerc. Org. Analysis 137.

²⁾ Chem.-Ztg. Rep. 1894. 158; nach Pharm. Ztg. 1894. 39. 390.

Säurezahl: 1·0—2·3 (Dieterich).

Jodzahl: 34—37·5 (Filsinger), 32·0—37·7 (Dieterich), 34 (Mansfeld), 34 (Thörner), 36·62 (De Negri und Fabris), 32·8—37·5, eine Sorte Bahiacacaofett 41·7 (Strohl), meist 35—37 (Filsinger).

Jodzahl der Fettsäuren: 39·1 (De Negri u. Fabris), 62·6 (Thörner).

Verseifungszahl der Fettsäuren: 198 (Thörner).

Refractometeranzeige bei 40° C. in Zeiss' Butterrefractometer: 46—46·5 (Mansfeld), 46—47·8 (Strohl).

Brechungsindex bei 60° C.: 1·4496 (Thörner), 1·4565 bis 1·4578 (Strohl).

Kritische Lösungstemperatur nach Crismer: 71·5° bis 74·5° C.

Dieses Fett wird aus den Samen von *Theobroma Cacao*, dem Cacaobaume, gewonnen. Es ist gelblichweiss, nach längerem Liegen gelb, ziemlich hart und hat einen angenehmen Geschmack und Geruch. Es enthält neben Stearin, Palmitin, Laurin¹⁾, auch das Glycerid der Arachinsäure²⁾, ferner Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure, dagegen keine Theobrominsäure (Graf)³⁾. Nach Kingzett⁴⁾ soll die letztgenannte Säure sich in der Cacaobutter finden.

Cacaobutter löst sich in 5 Theilen kochenden, absoluten Alkohols, in 90 procentigem Alkohol ist sie nur zum geringen Theile löslich (Unterschied von Cocosbutter. Hager).

1 g frisch ausgelassener Cacaobutter braucht 0·06—0·25 ccm $\frac{1}{10}$ -Normallauge zur Neutralisation. Die Haltbarkeit des Fettes ist entgegen der gewöhnlichen Annahme nicht grösser als diejenige anderer Fette. Eine Probe, welche im frischen Zustande von 0·06 ccm $\frac{1}{10}$ -Normallauge neutralisirt wurde, verbrauchte nach sechsmonatlichem Stehen in mit Pergamentpapier verschlossenen Gläsern 0·22 ccm. Durch das gebräuchliche Entwässern und Filtriren im Dampftrichter erhöht sich der Säuregehalt zuweilen bis auf das Doppelte, weshalb man längeres Erhitzen vermeiden soll (Dieterich).

Das Fett der Cacaoschalen (Cacaoschalenbutter) besitzt nach Filsinger⁵⁾ eine höhere Jodzahl (39—40) und meist auch sehr

¹⁾ Nach Traub (Wagner's Jahresbericht 1893. 1159) ist die Gegenwart der Laurinsäure in der Cacaobutter zweifelhaft.

²⁾ Specht und Gössmann, Lieb. Annal. 90. 126; Traub, Wagner's J. B. 1893. 1159.

³⁾ Arch. Pharm. 1888. 26. 830.

⁴⁾ Chevalier und Baudrimont, Dictionnaire des altérations 195.

⁵⁾ Chem.-Ztg. 1895. 578.

hohe Säurezahl. Die letztere betrug bei einer von Filsinger untersuchten Probe 56.

Die Jodzahl von einigen reinen Sorten von Cacacobutter wurde von Filsinger¹⁾ bestimmt.

Sorte	Jodzahl
Kauka	36·2—36·7
Bahia	36·8—37·1
Porto Plata . . .	36·6—36·9
Ariba	35·1—36·8.

Cacaobutter wird häufig mit Nierenfett (Talg), Wachs, Stearinsäure und Paraffin verfälscht. Nach Hamel-Roos ist ferner gereinigtes Cocosöl (Lactine) ein gebräuchlicher Zusatz zu Cacaobutter. Auch die „Chocoladenbutter“ von Petty & Co. ist, wie man aus Filsinger's²⁾ Angaben schliessen kann, gereinigtes Cocosöl. Noch besser eignet sich Dikafett, welches bei 30°—31° C. schmilzt und milde schmeckt, zur Verfälschung der Cacaobutter, doch ist dasselbe verhältnismässig theuer.

Zum Nachweis der genannten Verfälschungen dienen die quantitativen Reactionen. Zusätze von Wachs und Paraffin erniedrigen, Cocosöl erhöht die Verseifungszahl beträchtlich und erniedrigt die Jodzahl, Stearinsäure erhöht die Säurezahl. Andere Fette, namentlich Talg, lassen sich mit diesen Reactionen nicht mit Sicherheit entdecken. Zu ihrem Nachweis benützt man in der Apothekerpraxis das verschiedene Verhalten des reinen und des verfälschten Cacaoöles gegen Lösungsmittel. Zusätze von Pflanzenölen, wie Mandelöl, Arachisöl etc. erhöhen die Jodzahl und erniedrigen den Schmelzpunkt der Fettsäuren.

1. Die Aetherprobe. Björklund³⁾ übergiesst ca. 3 g des Fettes in einem Reagenrohre mit dem doppelten Gewicht Aether, verschliesst mit einem Korke und versucht die Masse bei 18° C. durch Umschütteln in Lösung zu bringen. Bei Gegenwart von Wachs bildet sich eine trübe Flüssigkeit, welche sich beim Erwärmen nicht verändert. Ist die Flüssigkeit klar, so stellt man das Rohr in Wasser von 0° C. und beobachtet die Zeit, nach welcher die Flüssigkeit anfängt, sich milchig zu trüben oder weisse Flocken abzusetzen, ferner die Temperatur, bei welcher die aus dem Wasser herausgenommene Probe wieder klar wird. Wenn sich die Lösung bei 0° C. nach 10 bis 15 Minuten trübt und bei 19°—20° C. wieder klar wird, so ist die Cacaobutter rein. Für

¹⁾ Zeitschr. für anal. Chem. 1896. 519.

²⁾ Chemiker-Zeitung 1890. 580.

³⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 3. 233.

eine Cacaobutter, welche 5 Procent Rindstalg enthielt, waren diese Werte: 8 Minuten und 22° C.; bei einem Gehalt von 10 Procent Talg 7 Minuten und 25° C. etc.

Nach Kremel¹⁾ muss die Lösung nur 3 Minuten klar bleiben.

Die Pharm. Germ. II verlangt, dass die Probe in zwei Theilen Aether gelöst, während eines Tages bei 12°—15° C. klar bleiben soll. Nach Dieterich soll man sich mit zwölfstündigem Klarbleiben begnügen, da auch echtes Oel nach 12 bis 24 Stunden geringe Ausscheidungen gibt. Dikafett hält die Aetherprobe aus.

Filsinger²⁾ hat die Aetherprobe in folgender Weise modificirt: 2 g des Fettes werden in einem graduirten Röhrchen geschmolzen, mit 6 ccm einer Mischung von 4 Theilen Aether (von 0·725 spec. Gewicht) und 1 Theil Weingeist (von 0·810 spec. Gewicht) geschüttelt und bei Seite gestellt. Reines Oel gibt eine auch bei 0° C. klar bleibende Lösung.

2. Die Anilinprobe. Nach Hager³⁾ erwärmt man ca. 1 g Cacaoöl mit 2 bis 8 g Anilin bis zur Lösung und lässt, wenn die Zimmertemperatur 15° C. ist, 1 Stunde, wenn dieselbe 17°—20° C. beträgt, 1½ bis 2 Stunden stehen. Reines Cacaoöl schwimmt als flüssige Schichte auf dem Anilin.

Enthält das Cacaofett Talg, Stearinsäure oder wenig Paraffin, so setzen sich körnige oder schollige Partikeln in der Oelschichte ab, die bei gelindem Agitiren an den oberen Wandungen hängen bleiben. Ist Wachs oder viel Paraffin vorhanden, so erstarrt die Fettschichte, war viel Stearinsäure zugesetzt, so findet überhaupt keine Trennung in zwei Schichten statt, sondern das Ganze erstarrt zu einer krystallinischen Masse.

Die Oelschichte erstarrt bei reinem Cacaofett erst nach vielen Stunden. Man macht überdies einen Parallelversuch mit notorisch reinem Cacaofett.

Cacaobutter wird durch Pressen der zu Mehl zerkleinerten Cacaosamen bei 70°—80° C. unter Dampf als Nebenproduct der Chocoladefabrication gewonnen und in der Parfümerie und Pharmacie verwendet.

5. Muscatbutter.

Muscatnussöl. — *Oleum, Balsamum Nucistae.* — *Beurre, Baume de muscade.*
— *Nutmeg butter, Expressed oil of nutmegs, oil of mace.*

Spec. Gewicht bei 15° C. 0·945—0·995 (Dieterich).

Schmelzpunkt: 47° bis 48° C. (Rüdorff), 38·5° bis 51° C. (Dieterich).

¹⁾ Pharm. Post. 1889. 22. 5.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 19. 247.

³⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 19. 246.

Erstarrungspunkt: 41°—42° C. (Rüdorff), 41·5°—44° C. (Wimmel).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 42·5° C., — Erstarrungspunkt: 40·0° C. (Hübl).

Jodzahl: 31·0 (Hübl), 40—52 (Dieterich); Verseifungszahl: 154—161 (Dieterich).

Aus den Samen des Muscatbaumes, *Myristica officinalis* Linn. = *M. moschata* Thunb. (Familie der Laurineen). Das Fett enthält 4 Procent eines ätherischen Oeles, ferner 44 Procent eines festen Fettes, welches zum grössten Theil aus Myristin besteht, und ein flüssiges Fett.

Die Muscatbutter hat Talgconsistenz, ist weisslich und besitzt den starken Geruch und Geschmack der Nüsse. Kalter Alkohol löst sie unter Hinterlassung von ca. 45 Procent festem Fett (Myristin) auf. Aus dem Rückstand kann man durch Umkrystallisiren aus Aether reines Myristin gewinnen. Dasselbe schmilzt bei 55° C.

Das in kaltem Alkohol lösliche Fett enthält einen unverseifbaren Antheil.

In kochendem Alkohol, in Aether und Chloroform löst sich die Muscatbutter nahezu vollständig.

Nach Schädler wird Muscatbutter vielfach mit Uchuhafett versetzt. Ein solcher Zusatz verräth sich nach demselben Autor an der prachtvollen Rothfärbung der Probe mit concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäure.

E. Späth¹⁾ hat eine Anzahl von Fetten aus verschiedenen Macisproben untersucht und folgende Resultate gefunden:

Fett aus	Schmelzpunkt in ° C.	Verseifungszahl	Jodzahl	Reichert-Meissl'sche Zahl	Refractometeranzeige in Zeiss' Butterrefractometer bei 40° C. Scalentheile;
Bandamacis .	25—26	170—173	77·8—80·8	4·1—4·2	76—82
Bombaymacis .	31—31·5	189·4—191·4	50·4—53·5	1—1·1	48—49
Menadomacis .	25·5	169·1	76·9—77·3	—	74—74·5
Penangmacis .	26	171·8—172·4	75·6—76·1	—	84·5—85
Macassarmacis	25—25·5	171·8—172·4	75·6—76·1	—	78·5
Zanzibarmacis	25·5—26	169·9—170·5	76·2—77	—	77·5
Macisbruch .	25·5	170·0—171·2	79·4—80·5	—	77—80
Macissschalen .	28·5—29	148·2—148·8	71·3—73·4	1·6—1·7	80—82

¹⁾ Forschungsber. f. Lebensmittel, Hyg. for. Chem. Pharmakogn. 1895. 2. 148.

6. Myricawachs.*Myrthenwachs. — Cire de Myrica. — Myrtle wax.*

Spec. Gewicht bei 15° C.: 1·000, bei 98°—99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·875 (Allen).

Spec. Gewicht der Fettsäuren bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8370 (Allen).

Schmelzpunkt: 40·5°—44° C., Erstarrungspunkt: 39·5° bis 43° C., Schmelzpunkt der Fettsäuren: 47·5° C., Erstarrungspunkt 46·0° C. (Allen).

Säurezahl: 3.

Verseifungszahl: 205·7—211·5.

Jodzahl: 10·7 (Mills).

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 243·0 (Allen).

Das Myrthenwachs wird durch Auskochen der Beeren verschiedener Myricaarten (*M. cerifera*, *M. carolinensis*, *M. caracasana*, *M. cordifolia* und *M. lacinata*), gewonnen. Es ist durch Chlorophyll grünlich gefärbt, überzieht sich beim Liegen mit einer weisslichen bis bräunlichen Haut, enthält vornehmlich Palmitinsäure mit Myristinsäure und Stearinsäure in Form von Triglyceriden und ist somit kein echtes Wachs. Allen fand in einer Probe Myrthenwachs 13·38 Procent Glycerin.

7. Chinesischer Talg.¹⁾

Stillingiatalg, Vegetabilischer Talg. — Oleum Stillingiae. — Suif d'arbre, Suif végétal de Chine. — Vegetable tallow of China.

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·9182—0·9217 (De Negri und Sburlati).

Schmelzpunkt: 44·5° C., Erstarrungspunkt 26·7° C. (Thomson und Wood). — Schmelzpunkt 43°—46° C., Erstarrungspunkt 24·2°—26·2° C. (Lewkowitsch), Schmelzpunkt: 37° bis 44° C., Erstarrungspunkt: 27°—34° C. (De Negri und Fabris), Schmelzpunkt: 36·5°—42·7° C., Erstarrungspunkt: 27·2° bis 31·1° C. (De Negri u. Sburlati).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 56°—57° C. (Mayer), 39° bis 47° C. (De Negri und Fabris), 53·0°—56·9° C. (De Negri und Sburlati), Erstarrungspunkt (Titer): 34°—42° C. (De Negri u. Fabris), 45·2°—47·9° C. (De Negri und Sburlati).

Verseifungszahl: 198·5—202·2 (De Negri u. Sburlati).

Jodzahl: 28·5—37·74 (De Negri u. Sburlati).

¹⁾ De Negri u. Sburlati, Chem.-Ztg. 21. 5—6. 2./1.; durch Chem. Centr. Bl. 1897. I. 347.

Verseifungszahl der Fettsäuren: 202·0—209·5 (De Negri und Sburlati).

Jodzahl der Fettsäuren: 30·31—39·50 (De Negri u. Sburlati).

Aus den Samen des chinesischen Talgbaumes, *Stillingia sebifera*. Der Talg wird aus den Samen durch Auspressen oder Behandlung mit Wasserdampf gewonnen und kommt in harten, brüchigen, aussen röthlich bestäubten, innen matt weissen Stücken in den Handel. Im reinen Zustande macht er keine Fettflecken und ist geruch- und geschmacklos.

Nach Maskelyne besteht der chinesische Talg ausschliesslich aus Palmitin und Olein. Er ist leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff und wird in der Kerzen- und Seifenfabrication verwendet.

8. Malabartalg.¹⁾

Vateriafett, Pineytag, Pflanzentalg. — Suif de Piney. — Malabar, Piney tallow.

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·915 (Höhnel und Wolfbauer).

Schmelzpunkt: 36·5° O. — Erstarrungspunkt: 30·5° C. (Schädler). — Schmelzpunkt: 42° C. (Höhnel u. Wolfbauer).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 56·6° C. — Erstarrungspunkt 54·8° C.

Verseifungszahl: 191·9 (Höhnel und Wolfbauer).

Das Fett wird aus den „Butterbohnen“, den Samen von *Vateria indica* L., gewonnen. Es ist im frischen Zustande grünlich-gelb, bleicht an der Luft rasch aus und steht an Härte und Zähigkeit dem Schaftalge nahe.

Eine Probe enthielt 19 Procent freier Fettsäuren.

9. Sheabutter.

Galambutter. — Beurre de Cé, de Shee; Suif de Nougou. — Galam, Shea butter.

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·953—0·955 (Schädler), 0·9175 (Valenta), bei 98°—99° C.: 0·859 (Allen).

Schmilzt bei 28°—29° C., erstarrt bei 21°—22° C. unter Erwärmung auf 23°—23·5° C. (Schädler), schmilzt bei 28° C. (Allen), bei 23°—43·3° C. (Stohmann), bei 25·3° C. (Valenta), erstarrt bei 17°—18° C. (Valenta).

Schmelzpunkt der Fettsäuren 56° C. (Stohmann), 39·5° C. (Valenta); Erstarrungspunkt bei 38° C. (Valenta).

Verseifungszahl: 192·3 (Valenta), 178·8 (Lewkowitsch).

Jodzahl: 56·2—56·9 (Lewkowitsch).

¹⁾ Höhnel u. Wolfbauer, Wagner's Jahresber. 1884. 1186.

Das aus den Samen von *Bassia Parkii* De C. gewonnene Fett hat bei gewöhnlicher Temperatur Butterconsistenz, ist grauweiss, zäh und klebrig und von aromatischem Geruch. Besonders charakteristisch ist sein Gehalt an 3 bis 6 Procent eines wachsartigen Körpers, sonst besteht es ausschliesslich aus Tristearin und Triolöin, welche sich darin im Verhältnis von 7:3 finden.¹⁾

Die Sheabutter soll häufig mit Kokumbutter, welche aus den Samen von *Garcinia indica* chois, einer im Westen von Ostindien heimischen Pflanze, gewonnen wird, verfälscht werden.

Die Kokumbutter, welche aus den Triglyceriden der Stearinsäure, Myristinsäure und Oelsäure besteht, schmilzt bei 40° C.²⁾

10. Illipeöl.³⁾

Mahwabutter, Bassiaöl.

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·9175 (Valenta).

Schmelzpunkt: 25·3° C., Erstarrungspunkt: 17·5° bis 18·5° C. (Valenta).

Schmelzpunkt des Fettes von *Bassia longifolia*: 42° C., Erstarrungspunkt: 36° C. (De Negri und Fabris), Schmelzpunkt des Fettes von *Bassia latifolia*: 28°—31° C., Erstarrungspunkt 19°—22° C. (De Negri und Fabris).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 39·5° C. (Valenta), Erstarrungspunkt: 38° C. (Valenta).

Schmelzpunkt der Fettsäuren des Fettes von *B. longifolia*: 45° C.. Erstarrungspunkt 40° C. (De Negri u. Fabris).

Verseifungszahl: 192·3 (Valenta).

Verseifungszahl des Fettes von *B. longifolia*: 188·4 (De Negri und Fabris), von *B. latifolia* 199·9 (De Negri u. Fabris).

Jodzahl des Fettes von *B. longifolia* 50·1 und von *B. latifolia* 60·4 (De Negri und Fabris).⁴⁾

Das Fett aus den Samen von *Bassia longifolia* Linn. und *B. latifolia* Roxb. ist schmalzartig, im frischen Zustande gelb, bleicht aber an der Luft rasch aus und wird ranzig. Es besitzt einen durchdringenden Geruch, der beim Erhitzen theilweise verschwindet. Unter dem Mikroskope lassen sich Fettkrystalle erkennen.

Das Fett enthält nach Valenta viel freie Fettsäuren und nur wenig Glycerin (3·09 Proc.). 100 Theile der Fettsäuren bestehen aus 63·5 Theilen Oelsäure und 36·5 Theilen fester Fettsäuren, vornehmlich Palmitinsäure.

¹⁾ Muspratt's Chemie. 4. Aufl. III. 574.

²⁾ Hartwich, Chem.-Ztg. 1892. 16. 1031.

³⁾ Valenta, Dingl. polyt. J. 251. 461.

⁴⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 1894. 572.

Illipeöl bildet ein geschätztes Material zur Kerzen- und Seifenfabrication, die Producte sind hart, weiss und riechen angenehm.

11. Dikafett.

Adikafett. — *Huile, Beurre de Dika.* — *Oba, Dika oil.*

Schmelzpunkt: 30°—31° C. (Hamel-Roos), 29° C. (Dieterich).

Jodzahl: 30·9—31·3 (Dieterich).

Das Fett wird aus dem Samen des Mangabaumes, *Mangifera Gabonensis*, Aubry-Lecomte, nach anderen von *Irvingia Barteri*, Hooker gewonnen. Es besteht nach Oudemans¹⁾ aus Myristin und Laurin und soll kein Olein enthalten. Die letztere Angabe ist jedoch für die von Dieterich untersuchten Proben unrichtig, da sich aus der Jodzahl ein Trioleingehalt von ca. 34 Proc. berechnet.

Ein Dikafett von Borneo zeigte die Säurezahl 17·3, ein anderes von Westafrika 19·6, doch waren die Muster schon ranzig (Dieterich).

Dikafett verhält sich bei der von der Pharm. Germ. II. vorgeschriebenen Aetherprobe ganz wie Cacaofett und ist daher in Gemischen mit diesem schwer nachzuweisen.

12. Ucuhubafett.²⁾

Urucabafett, Bicuhybafett, Ucuabafett.

Schmelzpunkt: 39° C. (Valenta), 42·5°—43° C. (Nördlinger).

Erstarrungspunkt: 32°—32·5° C. (Nördlinger).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 46° C. (Valenta).

Hehner-Zahl: 93·4.

Verseifungszahl: 219—220.

Jodzahl: 9·5 (Valenta).

Das Fett stammt von *Myristica bicuhyba seu officinalis*, Schott. Die Früchte („überseeische Nüsse“) sind mit den „Oelnüssen“ (von *Myristica surinamensis*) nicht identisch.

Das Fett ist gelbbraun, aromatisch riechend. Es enthält nach Valenta Myristinsäure und Oelsäure (10·5 Procent), sonst keine anderen Fettsäuren, aber ein ätherisches, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel und einen harzartigen, nach Perubalsam riechenden Stoff. Derselbe löst sich in Aether, heissem Alkohol, Petroleumäther und Chloroform. Daneben ist noch eine geringe Menge einer wachsartigen Substanz enthalten. Der Gehalt an freien Fettsäuren betrug in einer Probe 8·8 Proc. Das Fett färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure prachtvoll roth (Peekoldt).

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 81. 356.

²⁾ Nördlinger, Berl. Ber. 18. 2617; Valenta, Zeitschrift f. angew. Chemie 1889. 1.

13. Japanwachs.

Sumachwachs, Japantalg. — *Cera japonica.* — *Cire de Japon.* — *Japan wax.*

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·977—0·978 (Hager), sehr altes 0·963—0·964 (Hager), 0·975 (Dieterich), 0·970—0·980 (Schädler), 0·984—0·993 (Allen). — Gebleichtes Japanwachs; 1—1·006 (Schädler). — Bei 60° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·9018, bei 98° C.: 0·8755 (Allen).

Spec. Gewicht der Fettsäuren bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 8482 (Allen).

Schmelzpunkt: 50·4—51·0° C. die Temperatur steigt beim Erstarren auf 50·8° C. (Rüdorff), Schmelzpunkt: 48°—55° C. (Lugowski).

Erstarrungspunkt: 53·0° C. (Allen), Schmelzpunkt: 53·5 bis 54·5, Erstarrungspunkt: 40·5°—41° C., erwärmt sich dabei auf 45·5°—46° C. (Schädler). Das Wachs wird schon 10°—12° C. unter seinem Schmelzpunkte durchsichtig. Kurze Zeit nach dem Erstarren schmilzt es bei 42° C. (Schädler).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 56°—57° C., Erstarrungspunkt: 53·0°—56·5° C. (Allen).

Verseifungszahl: 222·4 (Becke), 220 (Hübl), 222 (Valenta), 214—221·3 (Allen).

Säurezahl: 20. — Aetherzahl: 200 (Hübl). — Jodzahl: 4·2 (Hübl).

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 265·3 (Allen).

Das Japanwachs ist keine Wachsart, sondern ein Fett. Es wird aus den Früchten einiger Sumacharten (*Rhus succedanea*, *R. acuminata*, *R. vernicifera*, *R. sylvestris*) gewonnen und kommt in kleinen Scheiben oder Tafeln in den Handel. Es ist blassgelb, hart, von muscheligem, etwas glänzendem Bruch. Bei längerem Liegen wird es gelber und überkleidet sich mit einem weissen Staube, welcher aus prismatischen, mikroskopischen Kryställchen besteht. Auch das Wachs selbst zeigt unter dem Mikroskope eine charakteristische, krystallinische Structur.

In siedendem Alkohol ist es leicht löslich, die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer körnig krystallinischen Masse. Aether, Benzin und Petroleumäther lösen es leicht auf.

Das Japanwachs ist bis auf einen geringen Rest (1·14 Proc. nach Allen und Thomson) leicht verseifbar. Es besteht der Hauptmasse nach aus Palmitin und freier Palmitinsäure (9 bis 13 Procente), enthält auch kleinere Mengen Stearin und Arachin und nach Allen 8·4 Procent löslicher Fettsäuren, auf Caprylsäure berechnet.

Den Glyceringehalt hat Allen nach der Permanganatmethode sehr hoch, nämlich zu 11·59—14·71 Procent gefunden,

weshalb er meint, dass das Japanwachs Diglyceride enthalte, doch liessen sich solche nach dem S. 165 beschriebenen Verfahren nicht auffinden.

Sein Aschengehalt beträgt 0·02—0·08 Procent.

Kleinstück¹⁾ hat das spezifische Gewicht des Japanwachses bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und gefunden, dass es bei 16°—18° C. so schwer als Wasser, bei niedrigeren Temperaturen schwerer, bei höheren leichter als dieses ist. Umgeschmolzenes und wieder erkaltetes Japanwachs ist schwerer, beim Liegen nimmt es wieder die normale Dichte an. Kleinstück fand folgende spezifische Gewichte:

Bei	Abgelagert	Frisch umgeschmolzen	Wasser
4 ° C.	—	—	1·00000
6·5 „	—	1·00237	0·99995
7·2 „	1·00737	—	0·99991
17·0 „	—	0·99123	0·99884
17·5 „	0·99846	—	0·99875
23·0 „	—	0·98747	0·99762
26·5 „	0·98615	0·98683	0·99674

Der Ausdehnungscoefficient des Japanwachses ist somit weit grösser als der des Wassers.

Das Japanwachs unterscheidet sich von den eigentlichen Wachsorten durch seine Fähigkeit, über 10 Proc. Glycerin zu liefern. Ueber seinen Nachweis im Bienenwachs s. dort.

Mit den anderen festen Fetten kann es in reinem Zustande schon seinem äusseren Ansehen nach nicht verwechselt werden. Eine Verfälschung mit Talg kann noch an dem niedrigeren Schmelzpunkte und der weit höheren Jodzahl erkannt werden. Nach Stohmann²⁾ soll es häufig mit 15—30 Proc. Wasser verfälscht in den Handel kommen.

14. Sawarrifett.³⁾

Huile de noix de Souari. — Sawarrifat.

Spec. Gewicht bei 40° C. (Wasser von 15° C. = 1): 0·8981.

Schmelzpunkt: 29·5°—35·5° C.

Erstarrungspunkt: 23·3°—29° C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 48·3°—50° C.

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 46°—47° C.

Hehners Zahl: 96·91.

Verseifungszahl: 199·51.

¹⁾ Chem.-Zeitung 1890. 1304.

²⁾ Muspratt's Chemie. 3. Aufl. 571.

³⁾ Lewkowitsch, Chem.-Ztg. 1889. 592.

Reichert's Zahl: 0·65.

Jodzahl: 49·5.

Jodzahl der Fettsäuren: 51·5.

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 272·8.

Dieses in den Nüssen von *Caryocar tomentosum* enthaltene Fett ist farblos und besitzt einen angenehmen nussartigen Geschmack. Eine von Lewkowitsch untersuchte Probe enthielt 2·4 Procent freier Fettsäuren, auf Oelsäure berechnet. Es besteht aus den Triglyceriden der Palmitinsäure und Oelsäure und enthält ausserdem Oxyfettsäuren.

15. Taririfett.¹⁾

Schmelzpunkt: 47° C.

Dieses Fett wird aus den Samen von *Picramnia Sow* oder *Tariri* (*Aublet*) gewonnen, welche davon etwa 67 Procent enthalten. Es löst sich in siedendem Aether und krystallisirt daraus in prächtigen, perlmutterglänzenden Krystallen, wodurch es sich von anderen Fetten unterscheidet. Eine Probe enthielt 95 Proc. Fettsäuren, darunter die bei 50·5° C. schmelzende Taririnsäure $C_{18}H_{32}O_2$.

16. Macassaröl.²⁾

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·924 (Itallie).

Schmelzpunkt: 28° C. (Schädler), 22° C. (Itallie).

Erstarrungspunkt: 10° C.

Verseifungszahl: 213·4 (Schädler), 230 (Itallie).

Jodzahl: 53 (Itallie).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 54°—55° C. (Schädler).

Dieses Fett stammt aus den Samen der in Ostindien gedeihenden Sapindacee *Schleichera trijuga* Willd.

Es stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine gelblich weisse Masse von Butterconsistenz vor und enthält die Glyceride der Oelsäure, Laurinsäure und Arachinsäure und auch kleine Mengen Essigsäure und Buttersäure. Es färbt sich bei Behandlung mit salpetriger Säure roth.

Es soll in Ostindien als Mittel zur Beförderung des Haarwuchses und gegen Hautkrankheiten verwendet werden.

17. Mafuratalg.³⁾

Schmelzpunkt: 35°—42° C.

Erstarrungspunkt: 25°—37° C.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1892. 16. Rep. 30.

²⁾ Glenk, Chem.-Ztg. 1894. 9.

³⁾ De Negri und Fabris, *Annali del Laboratorio Chimico delle Gabelle* 1891—92. 271.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 51° — 55° C.

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 44° — 48° C.

Verseifungszahl: 200·08—220·96.

Jodzahl: 44·85—46·14.

Jodzahl der Fettsäuren: 46·92—48·19.

Dieses Fett wird aus den Samen von *Mafureira oleifera* durch Auspressen gewonnen, es ist meist braungelb gefärbt und geschmacklos und entwickelt beim Schmelzen einen unangenehmen Geruch.¹⁾

Die Fettsäuren enthalten nach Villon 55 Proc. Oelsäure und 45 Proc. Palmitinsäure.

18. Lorbeerfett.²⁾

Beurre de laurier. — *Laurel oil.*

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·93317 (Cloëz).

Schmelzpunkt: 33° — 36° C. (Villon), 32° — 34° C. (De Negri und Fabris).

Erstarrungspunkt: 24° C. (Villon), 25° C. (De Negri und Fabris).

Verseifungszahl: 198·9 (Allen), 197·5 (De Negri u. Fabris).

Reichert's Zahl: 1·6 (Allen).

Jodzahl: 49 (Hübl), 67·8 (De Negri und Fabris).

Dieses aus den Beeren des Lorbeerbaumes erhaltene Fett besitzt eine grüne Farbe, butterartige Consistenz, bitteren Geschmack und eigenthümlichen aromatischen Geruch. Es besteht hauptsächlich aus Trilaurin, enthält jedoch auch Myristin und in kleinen Mengen Harz, Chlorophyll und ein ätherisches Oel, dem es seinen Geruch verdankt. Das ätherische Oel kann dem Fette durch Alkohol entzogen werden.

Das Oel wird vielfach mit Talg, Schweineschmalz etc. verfälscht. Im Allgemeinen werden animalische Fette den Schmelzpunkt erhöhen und die Jodzahl vermindern.

Es wird in der Pharmacie und als Gewürz verwendet.

19. Carapafett.³⁾

Beurre de Carapa. — *Carapa oil.*

Schmelzpunkt: 23° — 25° C. (Schädler), 31° C. (Hannau).

Erstarrungspunkt: 18° C. (Schädler).

Verseifungszahl: 239 (Hannau).

Jodzahl: 72·1 (Hannau).

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 1894. 571.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 1894. 569.

³⁾ Annali del Laboratorio delle Gabelle 1891—1892. 271.

Dieses aus den Samen einiger Carapaarten (*Carapa guianensis*) gewonnene Fett wird in Brasilien, an der Westküste von Afrika und in Indien in der Seifenfabrication verwendet.

II. Feste thierische Fette.

1. Butterfett.¹⁾

Beurre de vache. — Butter fat.

Spec. Gewicht bei 15⁰ C.: 0·936—0·940 (Hager), 0·9275 (Winter-Blyth), 0·926 (Casamajor). — Bei 37·8⁰ C.: 0·911—0·913 (Bell). — Bei 40⁰ C. (Wasser von 15·5⁰ C. = 1): 0·9041. Bei 100⁰ C. (Wasser von 15⁰ C. = 1): 0·865—0·868 (Königs), 0·867 bis 0·870 (Allen). — Bei 100⁰ C. (Wasser von 100⁰ C. = 1): 0·901 bis 0·904 (Wolkenhaar), 0·9094—0·9140 (Bell), 0·9105—0·9138 (Muter), 0·9099—0·9132 (Allen).

Schmelzpunkt: 31·0⁰—31·5⁰ C. (Wimmel), 29·5⁰—34·7⁰ C. (Bell), 29·4⁰—33·3⁰ C. (Cameron), 28⁰—33⁰ C. (Thörner).

Erstarrungspunkt: 19⁰—20⁰ C., die Temperatur steigt dabei auf 19·5⁰—20⁰ C. (Wimmel), 20⁰—23⁰ C. (Thörner).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 38·0⁰ C., Erstarrungspunkt: 35·8⁰ C. (Hübl). — Erstarrungspunkt: 37·5⁰—38⁰ C. (Pariser Laboratorium). — Anfangspunkt: 41⁰—43⁰ C., Ende des Schmelzens 43⁰—45⁰ C. (Bensemam), Schmelzpunkt: 38⁰—40⁰ C., Erstarrungspunkt 33⁰—35⁰ C. (Thörner).

Hehner'sche Zahl: 87·5.

Verseifungszahl: 227 (Köttstorfer), 225—230 (Thörner), 221·5—223·4 (Valenta etc.), 221—225 (Seyda u. Woy), 220 bis 245 (Fischer).

Reichert-Meissl'sche Zahl (5 g): 28·00, 25·4—31·5 (Mansfeld), 25—30·4 (Allen etc.), 27·23—31·79 (Prager und Stern), 26 bis 31 (Sendtner), 26·1—32·78 (Seiler und Heuss).

Jodzahl: 26·0—35·1 (Hübl), 32·8—38·0, sehr alte Butter 19·5 (Moore), 25·7—37·9, im Mittel aus 56 Proben 33·32 (Woll), 33 (Beckurts u. Seiler), 28—32 (Thörner).

Acetylzahl: 9·6 (Wachtel), 18·2 (Bondzynski und Rufi).

Jodzahl der Fettsäuren: 28—31 (Thörner).

Refractometeranzeige in Zeiss' Butterrefractometer bei 40⁰ C.: 40·5 (Beckurts und Seiler), 41·6—44·4, zumeist 43·0 (Mansfeld), 40·5—44 (Delaite). Bei 35⁰ C.: 44·8—47, im Mittel 46 (Besana).

Brechungsindex bei 60⁰ C.: 1·445—1·448 (Thörner).

¹⁾ Ueber die Grenzwerte der Constanten etc. siehe auch unter „Untersuchung des Butterfettes“.

Kritische Lösungstemperatur in Alkohol (nach Crismer):
99°—101° C.

Nicht geschmolzene, ungesalzene Kuhbutter enthält nach König¹⁾ unter normalen Verhältnissen:

Fett	87·0	Procent
Casein	0·5	„
Milchzucker	0·5	„
Salze	0·3	„
Wasser	11·7	„

Doch schwankt die Zusammensetzung sehr bedeutend, indem einerseits der Fettgehalt bis auf 95, andererseits der Wassergehalt auf 35 Procent steigen kann.

Nach Vieth²⁾ sollte die höchste Grenze für den Wassergehalt der Butter mit 16 Procent festgesetzt werden.

Reines Butterfett enthält ausser geringen Mengen von Farbstoff, Lecithin, Cholesterin, Phytosterin einem Lipochrom etc. nur Triglyceride der Fettsäuren. Bisher sind daraus Essigsäure, Butter-säure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure und Oelsäure abgeschieden worden. Bondzynski und Ruffi³⁾ haben darin auch Oxyfettsäuren gefunden. Wanklyn⁴⁾ glaubte, dass der feste Antheil der Butterfettsäuren nicht aus Stearinsäure und Palmitinsäure, sondern vornehmlich aus Aldepalmitinsäure $n(C_{16}H_{30}O_2)$ bestehe, eine Annahme, welche jedoch bisher noch nicht bewiesen werden konnte. Besonders charakteristisch für die Butter ist ihr aussergewöhnlich hoher Gehalt an den Glyceriden der flüchtigen Fettsäuren, ihrer Hauptmasse nach besteht sie aber aus Stearin, Palmitin (beide zusammen werden auch als Margarin bezeichnet) und Olein.

Nach Bell enthält die Butter wahrscheinlich gemischte Ester des Glycerins, was schon deshalb wahrscheinlich ist, weil Triacetin in Wasser löslich ist. Extrahirt man Butterfett mit heissem Alkohol, so geht ein Fett (2 bis 3 Procent vom Gewichte der Butter) in Lösung, welches bei 15·5° C. schmilzt und 13 bis 14 Proc. lösliche neben 79 bis 80 Proc. unlöslichen Fettsäuren enthält. Mischt man der Butter hingegen Tributyrin zu, so lässt sich dasselbe vollständig mit Alkohol extrahiren.

Der niedrige Schmelzpunkt des extrahirten Fettes rührt nicht

¹⁾ Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel 1883.

²⁾ Chem.-Ztg. Rep. 1894. 16; nach The Analyst.

³⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 1891. 1.

⁴⁾ Chem. News 1891. 63. 73.

von einem höheren Oelsäuregehalt her, indem die Fettsäuren desselben höher als die Butterfettsäuren schmelzen. Daher ist wahrscheinlich ein Oleo-palmito-butyrat vorhanden.

In Uebereinstimmung damit haben Blyth und Robertson¹⁾ aus der Butter ein krystallinisches Glycerid von der Formel $C_3H_5(C_4H_7O_2)(C_{16}H_{31}O_2)(C_{18}H_{33}O_2)$ abgeschieden.

Der Lecithingehalt der Butter, aus dem der Phosphorsäure berechnet, wird von Wrampelmeyer²⁾ zu 0·017 Proc. angegeben, während er nach den Bestimmungen von Schmidt 0·15—0·17 Proc. betragen soll.

Schädler giebt die Zusammensetzung des Butterfettes nach älteren Untersuchungen wie folgt an:

Margarin	66 Proc.
Oleïn	28 „
Butyrin	6 „
	100 Proc.

Nach Winter-Blyth besteht Butterfett aus:

Stearin und Palmitin	50·0 Proc.
Oleïn	42·2 „
Butyrin	7·7 „
Caproïn, Caprylin etc.	0·1 „
	100·0 Proc.

Duclaux³⁾ fand in 8 Buttersorten 2·08—2·26 Proc. Capronsäure und 3·38—3·60 Proc. Buttersäure oder auf ein Aequivalent Capronsäure 2 Aequivalente Buttersäure. Der Oelsäuregehalt der Butter wird von Asbóth⁴⁾ mit 32·32—37·4 Proc. angegeben.

Violette⁵⁾ giebt die Zusammensetzung einer Anzahl von Butterproben wie folgt an:

Glyceride	Gute Buttersorten			Mindere Buttersorten				
	I Proc.	II Proc.	III Proc.	IV Proc.	V Proc.	VI Proc.	VII Proc.	VIII Proc.
Butyrin	6·94	6·09	6·28	5·76	5·28	5·49	5·45	5·00
Caproïn	4·06	3·58	3·70	3·39	3·09	3·23	3·10	2·94
Glyceride anderer flüchtiger Fettsäuren	3·06	3·22	2·96	3·16	3·06	2·53	3·16	3·15
Glyceride nicht flüchtiger Fettsäuren	85·98	86·62	86·60	86·93	88·10	88·10	87·60	88·42

¹⁾ Chem.-Ztg. 1889. 13. 128.

²⁾ Chem.-Ztg. Rep. 1893. 160; nach Landw. Versuchsstat. 1893. 42. 437.

³⁾ Compt. rend. 1886. 102. 1022.

⁴⁾ Chem.-Ztg. 1896. 91.

⁵⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1890. 1157.

Man kann die Zusammensetzung der Butter in folgender Weise näherungsweise berechnen:

Für ein Butterfett sei die Hehner'sche Zahl 87·5 und das mittlere Moleculargewicht der unlöslichen Fettsäuren 270 gefunden, so ergibt sich durch die Rechnung, dass die Probe in Summa 91·65 Proc. Glyceride der nicht flüchtigen Fettsäuren, also Olein, Palmitin und Stearin enthält.

Sei die gefundene Jodzahl 31·0, so berechnet sich daraus ein Oleingehalt von 35·96 Proc. Somit hätte eine solche Butter, wenn wir den Gehalt an Glyceriden der flüchtigen Fettsäuren aus der Differenz ermitteln, folgende Zusammensetzung:

Margarin	55·69 Proc.
Olein	35·96 „
Butyryn, Caproin etc.	8·35 „
	100·00 Proc.

Ueber die Natur der flüchtigen Fettsäuren gibt die Reichert'sche Zahl einigen Aufschluss. Die aus 5 g Butter abdestillirten Fettsäuren brauchen nach Meissl im Durchschnitt 28·78 cem $\frac{1}{10}$ -Normallauge zur Absättigung, folglich brauchen die Fettsäuren aus 100 g Butter 57·56 cem $\frac{1}{1}$ -Normallauge. Dieselben entsprechen 0·729 Theilen Glycerinrest (C_3H_2), welcher von 8·35 abgezogen, 7·62 Theile flüchtige, aus 100 Theilen Butter darstellbare Fettsäuren ergibt.

Es bedürfen also 7·62 g flüchtige Fettsäuren 57·56 cem Normallauge zur Absättigung, ihr mittleres Moleculargewicht ist somit ca. 139.

Es ist aber das Moleculargewicht der Buttersäure 88, der Capronsäure 116, der Caprylsäure 144, der Caprinsäure 172. Somit ist die Angabe Winter-Blyth's, dass das Butterfett 7·7 Proc. Butyryn und nur 0·1 Proc. an Glyceriden der andern flüchtigen Fettsäuren enthalte, dahin zu corrigiren, dass der Gehalt an Caproin, Caprylin und Caprin ein weit grösserer ist.

Frische Kuhbutter besteht, wie die mikroskopische Betrachtung lehrt, aus durchsichtigen, vollkommen runden Fettkügelchen. In älterer Butter hat Hassal Krystalle gefunden. Man nimmt dieselben nach Mylius¹⁾ am besten wahr, wenn man das Fett im Polarisationsmikroskope bei gekreuzten Nicols betrachtet, indem sodann nur die Krystalle in dem sonst dunklen Gesichtsfelde hell beleuchtet erscheinen.

¹⁾ Berl. Ber. 12. 270.

Bei längerem Liegen an der Luft nimmt die Butter den Geruch des Talgs und dessen weisse Farbe an.

Das Erstarren geschmolzener Butter geht nicht ganz gleichmässig vor sich, sondern es findet dabei eine Art Auskrystallisiren statt. Die an den Wandungen der Gefässe liegenden, zuerst erstarrenden Antheile haben eine etwas andere Zusammensetzung als die im Innern befindlichen, länger flüssig bleibenden. Bei Schmelzbutter geht diese Entmischung zuweilen so weit, dass sich daraus ein Oel, das „Butteröl“, abscheidet, welches man auch erhält, wenn man geschmolzene Butter bei 20° C. erstarren lässt und abpresst.

Nach Blyth und Robertson enthält Butterfett 45·5 Proc. Butteröl und 54·5 Proc. festes Fett.

Butterfett enthält auch in frischem Zustande freie Fettsäuren (s. unten bei Bestimmung des Säuregehaltes).

Verfälschungen der Butter: Die Zusätze, welche zur Butter gemacht werden, sind sehr verschiedener Natur:

Als grobe Verfälschungen sind Thon, Kreide, Gyps, Stärke, Mehl, Kartoffelbrei, zerriebener, weisser Käse etc. nachgewiesen worden.

Borax, Wasserglas, Alaun werden zuweilen beigemischt, um die Butter haltbarer zu machen und eine möglichst grosse Wassermenge, behufs Gewichtsvermehrung, zu binden.

Zum Gelbfärben setzt man häufig geringe Mengen Orleans, Safran, Curcuma, Azo-Farbstoffe etc. hinzu.

Die wichtigste Verfälschung ist jedoch die mit fremden Fetten, wie Schweinefett, Talg, Gänsefett, Baumwollstearin, mit Oel durchgearbeitetes Cocos- und Palmfett, Sonnenblumenöl, insbesondere aber Oleomargarin.

Einigen Schutz gegen Verfälschungen bietet in vielen Ländern schon die Gesetzgebung, welche den Verkauf von Kunstbutter oder Mischbutter ohne nähere Bezeichnung der Abstammung strenge ahndet. Soxhlet¹⁾ hat vorgeschlagen, dass alle Kunstbutterfabrikanten verhalten werden sollen, ihrem Fabrikate 1 g Phenolphthalein per 100 k zuzusetzen, eine damit vermischte Butter wäre leicht an der Rothfärbung mit Kalilauge kenntlich.

Während die nicht zu den Fetten gehörigen Zusätze leicht nachgewiesen und quantitativ bestimmt werden können, bot der Nachweis der fremden Fette in der Butter lange Zeit grosse Schwierigkeiten dar, bis endlich von Köttstorfer, Hehner und Reichert treffliche Methoden dafür ausgearbeitet wurden.

¹⁾ Rep. analyt. Chemie 1887. 353.

Von denselben gibt heute in erster Linie die Reichert'sche bis zu einer Grenze von etwa 10 Proc. ganz verlässliche Resultate, da nach Moore Gemenge aus Oleomargarin und Cocosnussöl hergestellt werden können, welche dieselbe Hehner'sche und Verseifungs-Zahl zeigen wie Kuhbutter. Man reicht zur Beurtheilung eines Butterfettes mit der Bestimmung des specifischen Gewichtes und der Reichert'schen Zahl fast immer vollständig aus, bedient sich aber zumeist noch des Refractometers in der Butteranalyse als eines Selectionsinstrumentes. Trotzdem ist die Literatur über Butteruntersuchung so angewachsen, dass eigene Specialwerke¹⁾ darüber erschienen sind.

Einige Methoden zur Prüfung des Butterfettes mögen als Vorproben in der Hand des minder Geübten insofern Wert haben, als sie eventuell die genauere Prüfung durch den Chemiker veranlassen können, andere seien hier wieder angeführt, weil sich aus ihnen vielleicht Verwendungen in der Fettanalyse überhaupt ergeben können. Endlich ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass es der Kunstbutterfabrication — nach Steenbuch vielleicht durch Beimischung von raffinirtem Meerschweinethran, oder aber durch Zusatz von Triglyceriden flüchtiger Fettsäuren, falls diese hinreichend billig erzeugt werden könnten — gelingen wird, auch Producte mit der richtigen Reichert'schen Zahl herzustellen. Dann wird man neben der Reichert'schen auch noch andere Prüfungen anstellen müssen. Die folgende Zusammenstellung macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Untersuchung der Butter.

Die Untersuchung der Butter zerfällt in zwei Theile, von denen der erste die Bestimmung der Nichtfette (Wasser, Casein etc.) umfasst, während sich der zweite auf das Fett selbst bezieht.

Der Wassergehalt wird wie gewöhnlich durch Trocknen bei 100°—120° C. ermittelt. Nach den Vereinbarungen bayerischer Chemiker trocknet man unter öfterem Umrühren 6 Stunden bei 100° C. Nach Henzold²⁾ trocknet man für die Wasserbestimmung die Probe mit grobkörnigem Bimsstein, der das Fett aufsaugt, durch 2 Stunden hindurch.

Wimmel verfährt bei der Wasserbestimmung in der Butter wie folgt: 10 g Butter werden in 30 ccm mit Wasser gesättigtem

¹⁾ Sell, Arbeiten aus dem kais. Reichsgesundheitsamte 1886. — Girard und Brevans, La Margarine. Paris 1888. — Besana Carlo: Sui Metodi a distinguere il burro artificiale dal burro naturale. Lodi 1888. — Zune, Traité général d'analyse des beurres, Paris 1892.

²⁾ Chem.-Ztg. Rep. 1891. 15. 51.

Aether in einer Bürette gelöst, und die abgesonderte Wassermenge in ein enges, cubicirtes Glasrohr, welches 5 ccm gesättigter mit einer geringen Menge Essigsäure angesauerter Kochsalzlösung enthält, gebracht. Die Volumszunahme der wässrigen Schichte entspricht dem Wassergehalt der Butter und wird abgelesen.

Bruce Warren¹⁾ bestimmt den Wassergehalt aus der Differenz, indem er die Quantität des Fettes und des in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Rückstandes bestimmt und die Summen beider von 100 abzieht.

Der Wassergehalt der Butter sollte 16 Proc. nicht übersteigen. Nach Vieth schwankte der Wassergehalt bei 94.2 Procenten von 560 Butterproben zwischen 10 und 15 Proc.

Zur Bestimmung des in Aether unlöslichen Rückstandes extrahirt man ca. 20 g der Probe mit Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Benzin und wägt den Rückstand auf einem tarirten Filter.

War die Butter rein, so besteht dieser Rückstand nur aus Casein, Milchzucker und anorganischen Salzen. Man extrahirt ihn mit Wasser, welchem man ganz wenig Essigsäure zusetzt, trocknet und wägt. Das Zurückgebliebene ist Casein mit einer geringen Menge von Salzen, welche durch Einäschern bestimmt und abgezogen wird.

Bruce Warren bestimmt das Casein direct, indem er den beim Lösen von 10 g Fett in Schwefelkohlenstoff verbleibenden Rückstand auf einem Asbestfilterchen sammelt, trocknet, wägt und mit Wasser extrahirt. Der nun verbleibende Rest wird mit warmer, verdünnter Lauge gewaschen, bis alles Casein gelöst ist, das Filtrat mit verdünnter Salzsäure ausgefällt, und der aus Casein bestehende Niederschlag auf einem tarirten Filter gesammelt und gewogen. Oder man wäscht den nach der Extraction mit Lauge verbleibenden Rest mit Wasser, trocknet, wägt und erfährt den Caseingehalt aus der Differenz.

Nach Spaeth²⁾ können die Resultate der Bestimmung des Wassergehaltes insofern öfters ungenau ausfallen, als die Buttermilch in frischer Butter ungleichmäsig vertheilt ist. Um den Wassergehalt, Fettgehalt und den ätherunlöslichen Antheil in einer einzigen Probe bestimmen zu können, verwendet Spaeth folgenden Apparat (Fig. 48): Ein Glasschiffchen, welches in ein Wägegläschen mit durchlöcherter Boden und Stöpsel eingesetzt werden kann, wird bis zu einem Drittel mit erbsengrossen Stücken aus-

¹⁾ Chem. News 56. 222.

²⁾ Zeitschr. für ang. Chem. 1893. 513.

geglühten Bimssteines angefüllt, die untere Seite des Glasgefäßes mit einer 1—2 cm dicken Schicht feinfaserigen Asbestes bedeckt, und das Ganze bei 105° C. getrocknet. Hierauf wird eine Durchschnittsprobe von 8—10 g Butter in das Schiffchen eingewogen, und 2—2½ Stunden bei einer 100° C. nur wenig übersteigenden Temperatur getrocknet. Nach dem Erkalten des Schiffchens wird dasselbe in das Glasgefäß gegeben und gewogen, und aus der Differenz der Wassergehalt berechnet.

Die Bestimmung des Fettgehaltes kann dann sofort mit derselben Probe ausgeführt werden, indem man die ganze Vorrichtung in einem Soxhlet'schen Extractionsapparat 4—6 Stunden mit Aether extrahirt, den Aether abdestillirt, den Rückstand bei 100°—105° C. durch 2—2½ Stunden hindurch trocknet und wägt.

Der ätherunlösliche Theil kann nach dem Trocknen und Wägen des Apparates leicht zur Controle bestimmt werden.

Der ätherunlösliche Antheil (Casein, Albumin, Salze etc.) wurde nach dem genannten Verfahren von Spaeth in einer Anzahl von Proben bestimmt und zu 1·30 bis 4·96 Proc. gefunden. Durch Extraction des Rückstandes mit Wasser und Bestimmung des Chlorgehaltes der Lösung kann auch die Kochsalzbestimmung in der gleichen Probe ausgeführt werden.

Nach Koenig kann der Caseingehalt aus einer nach Kjeldahl ausgeführten Stickstoffbestimmung in dem ätherunlöslichen Antheile

durch Multiplication des Stickstoffgehaltes mit 6·25 gefunden werden. Er schwankte bei 302 Proben zwischen 0·19 und 4·78 Proc.

Zur Bestimmung des Aschengehaltes kann man den aus 10 g Butter erhaltenen, ätherunlöslichen Rückstand einäschern, wobei man jedoch nicht bis zum Schmelzen des Kochsalzes erhitzen soll. Die Asche gibt direct den Gehalt an Salzen. Ist derselbe grösser als 0·05 Proc., so wird die Asche weiter untersucht. Zur Ermittlung der darin enthaltenen Kochsalzmenge genügt die Chlorbestimmung.

Die Bestimmung des Chlornatriums fällt jedoch genauer aus, wenn man etwa 10 g Butterfett mit ebenso viel Stearinsäure, etwa 50 ccm Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure in einer Schale unter Umrühren bis zum Schmelzen der Fette erwärmt, erkalten lässt, den Fettkuchen abhebt und abspült, die Flüssigkeit filtrirt und mit Silbernitrat fällt.

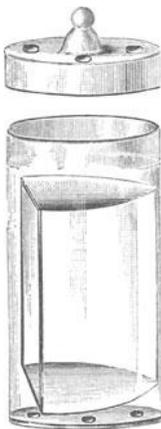


Fig. 48.

Ausserdem kann der Kochsalzgehalt nach dem oben angeführten Verfahren von Spaeth ermittelt werden.

Der Milchzuckergehalt wird aus der Differenz gefunden.

Der Fettgehalt ergibt sich aus der Differenz oder wird nach S. 60 direct ermittelt.

Hefelmann¹⁾ verfährt zur Bestimmung des Fettgehaltes wie folgt: In eine 18 mm weite, graduirte, unten kugelförmig erweiterte Röhre, deren Theilung oberhalb der Kugel beginnt und bis 100 ccm reicht, werden 2 bis 25 gr Butter, welche sich in einem kurzen, 1 cm weiten Glasröhrchen befinden, gebracht, 10 ccm Salzsäure (1:1) zugesetzt, bis zur völligen Lösung des Caseïns erwärmt und auf 30° C. erkalten gelassen. Hierauf wird so viel warmes Wasser zugesetzt, dass die Fettschichte in den graduirten Theil der Röhre steigt, nach dem Erkalten mit Aether geschüttelt, und ein aliquoter Theil der Aetherfettlösung zur Fettbestimmung verwendet.

Ueber die Bestimmung eines Zusatzes von Stärke, Mehl etc. s. S. 59.

Nachweis von Salicylsäure: Zum Nachweise von Salicylsäure, welche der Butter namentlich im Sommer zum Behufe der besseren Conservirung zugesetzt wird, extrahirt man im Pariser städtischen Laboratorium 20 g Butter in der Wärme wiederholt mit einer Lösung von Natriumbicarbonat. Die wässrigen Lösungen, welche die Salicylsäure in Form ihres Natronsalzes enthalten, werden mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, der Aether wird verdunstet, der Rückstand in etwas Wasser gelöst und mit salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt, wobei sich ein in Wasser nahezu unlöslicher Niederschlag bildet. Man bringt ihn auf ein Filter, wäscht ihn mit Wasser aus und zersetzt ihn mit verdünnter Schwefelsäure, wobei wieder Salicylsäure frei wird, die man neuerdings mit Aether in Lösung bringt. Man verdampft, bringt den Rückstand bei 80° bis 100° C. bis nahe zur Trockene, extrahirt ihn mit säurefreiem Benzin, welches die anderen Säuren nicht löst, decantirt, verdünnt mit dem gleichen Volumen 95procentigen Alkohols und titrirt mit $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge und Phenolphthaleïn. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normallauge entspricht 0.0138 g Salicylsäure.

Man kann die titrirte Flüssigkeit schliesslich noch qualitativ auf Salicylsäure prüfen, indem man die der verbrauchten Natronlauge entsprechende Menge titrirter Salzsäure zusetzt, wodurch

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 1896. 101.

die Salicylsäure wieder in Freiheit gesetzt wird, und einen Tropfen sehr verdünnter Eisenchloridlösung hinzufügt. Die eintretende violette Färbung bestätigt, dass man es wirklich mit Salicylsäure zu thun gehabt hat.

Farbstoffe. Die Sommerbutter (Grasbutter) ist gelb, die Winterbutter nahezu weiss und wird zum Verkaufe meistens gefärbt. Die naturgelbe Butter bleicht bei Licht- und Luftzutritt rasch aus und zwar am Sonnenlichte nach Soxhlet's Versuchen in $\frac{1}{2}$ Centimeter hoher Schicht schon in 8 Stunden. Sie ist dann weiss und talgartig.

Die Gegenwart fremder Farbstoffe erkennt man durch Schütteln der geschmolzenen Butter mit Weingeist. Naturbutter ertheilt demselben keine Färbung, während sich bei gefärbter Butter sowohl der Weingeist als die Fettschicht gelb gefärbt zeigen.

Moore¹⁾ und Martin²⁾ wenden Weingeist und Schwefelkohlenstoff an. Martin versetzt 15 Theile Methylalkohol oder Alkohol unter Schütteln allmählich mit 2 Theilen Schwefelkohlenstoff und schüttelt 25 ccm dieser Mischung mit 5 g Fett. Es bilden sich zwei Schichten, eine Schwefelkohlenstoffschicht, welche das Fett enthält, und eine alkoholische, welche bei Gegenwart fremder Farbstoffe gefärbt erscheint.

Nach Stebbins³⁾ hat das Verfahren von Martin den Nachtheil, dass sich etwas Fett in Alkohol löst, wodurch die nachherige Prüfung des Verdampfungsrückstandes mit Schwefelsäure beeinträchtigt wird, und dass man etwa vorhandenes Carotin (aus Mohrrübensaft) übersehen kann, da dasselbe in Schwefelkohlenstoff leicht, in Alkohol schwer löslich ist.

Nach Stebbins werden 50 g des filtrirten Fettes in einem engen Becherglase auf dem Wasserbade geschmolzen, 5 bis 10 g fein gepulverte Walkererde (weisser Bolus) eingerührt, 2 bis 3 Minuten sorgfältig durchgerührt und bis zum völligen Absitzen auf dem Wasserbade belassen. Man giesst möglichst viel Fett ab, gibt 20 ccm Benzol zu, rührt durch, lässt absitzen, giesst das Benzol auf ein Filter ab und wiederholt das Waschen mit Benzol, bis alles Fett entfernt ist. Das Filter wird mit Benzol gewaschen, und die Filtrate vereinigt. In ihnen ist das Carotin enthalten, auf welches wie gewöhnlich geprüft wird. Die Walkererde wird auf dem Wasserbade von Benzol befreit, dreimal mit ca. 20 ccm 94 procentigen Alkohols ausgekocht, die Auszüge in

¹⁾ The Analyst 11. 163.

²⁾ ibid. 12. 70.

³⁾ J. Amer. Chem. Soc. 9. 41.

tarirter Schale verdampft, der Rückstand bei 100° C. getrocknet und gewogen.

Zur Erkennung der Natur des Farbstoffes werden die auf dem einen oder andern Wege erhaltenen, alkoholischen Auszüge verdampft, und die Rückstände geprüft.

Nach dem Berichte des Pariser städtischen Laboratoriums hat man vornehmlich auf Curcuma, Orleans und Safran zu prüfen.

Bei Gegenwart von Curcuma wird der Rückstand mit einigen Tropfen Ammoniak braungelb, mit Salzsäure rothbraun.

Orleans gibt einen braunrothen Rückstand, der sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst.

War die Butter mit Safran gefärbt, so entsteht ein orange-farbiger Niederschlag, wenn man den in wenig Wasser gelösten Rückstand mit Bleiessig versetzt.

Die beiden erstgenannten Farbstoffe werden gegenwärtig in Frankreich am meisten verwendet, indem unter dem Namen „Jaune gras“ (Fettgelb) ein Präparat zum Färben der Butter in den Handel kommt, welches durch Digestion von Orleans mit Sesamöl hergestellt wird. Man fügt demselben auch Curcuma hinzu, um orangegelb oder strohgelb zu erzielen. 5 Tropfen der filtrirten Mischung reichen hin, um 1 kg Butter zu färben.

Leeds¹⁾ löst 100 g Butter oder Kunstbutter in 300 ccm reinem Petroleumäther von 0.638 spec. Gewicht, trennt die Lösung im Scheidetrichter von Wasser und Salz und wäscht darin wiederholt mit Wasser, im Ganzen mit 100 ccm.

Die Lösung wird im Winter im Freien, im Sommer in eiskaltem Wasser 12 bis 15 Stunden stehen gelassen, wobei viel Stearin auskrystallisirt, sodann klar abgossen und mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge geschüttelt, wodurch die Farbstoffe dem Petroleumäther entzogen werden. Die wässrige Schichte wird abgelassen, sehr sorgfältig mit Salzsäure versetzt, bis die Lösung gegen Lackmus eben sauer reagirt, und dadurch die Farbstoffe mit einer ganz geringen Menge Fettsäuren gefällt. Man filtrirt sie auf ein tarirtes Filter, wäscht mit kaltem Wasser, trocknet und wägt.

Von „Butterfarben“ werden 5 g in 20—25 ccm Petroleumäther gelöst, und die Lösung mit 10 ccm einer vierprocentigen Kalilösung geschüttelt.

Zur Unterscheidung der Farbstoffe verwendet Leeds deren alkoholische Lösung, von welcher er 2—3 Tropfen mit ebenso viel von den Reagentien zusammenmischt (s. d. folgende Tabelle).

¹⁾ The Analyst 12. 150.

Farbstoff	Concentrirte Schwefelsäure	Concentrirte Salpetersäure	Salpetersäure u. Schwefelsäure	Concentrirte Salzsäure
Anatto	Indigoblau, geht in Violett über	Blau, beim Stehen farblos	Wie mit Salpetersäure	Unverändert, schmutziggelb oder braun
Anatto mit entfärbter Butter	Blau, dann grün und violett	Blau, dann grün und farblos	Entfärbt	Ebenso
Curcuma ¹⁾	Rein violett	Violett	Violett	Violett, beim Verdampfen der Salzsäure kehrt die ursprüngliche Farbe wieder
Curcuma mit entfärbt. Butter	Violett bis purpurn	Violett bis röthlich violett	Wie mit Salpetersäure	Sehr schön violett
Safran	Violett b. Kobaltblau, dann schnell röthlichbraun	Hellblau, wird schnell röthlichbraun	Wie mit Salpetersäure	Gelb, dann schmutziggelb
Safran mit entfärbter Butter	Dunkelblau, wird schnell röthlichbraun	Blau, dann grün und braun	Blau, wird schnell purpurn	Ebenso
Mohrrübe	Umbrabraun	Entfärbt	Gibt Dämpfe von salpetriger Säure und Geruch nach verbranntem Zucker	Unverändert
Mohrrübe mit entfärbt. Butter	Röthlichbraun bis purpurn, ähnlich Curcuma	Gelb, dann entfärbt	Wie mit Salpetersäure	Bräunlich
Ringelblume	Dunkel violettgrün, bleibend	Blau, geht sofort in schmutzig gelbgrün über	Grün	Grün bis gelblichgrün
Safflorgelb	Hellbraun	Theilweise entfärbt	Entfärbt	Unverändert
Anilingelb	Gelb	Gelb	Gelb	Gelb
Martiusgelb	Blassgelb	Gelb mit röthlichem Niederschlag	Gelb	Gelber Niederschlag, welcher beim Behandeln mit Ammoniak u. Glühen verpufft
Victoriagelb	Theilweise entfärbt	Theilweise entfärbt	Theilweise entfärbt	Die Farbe kehrt beim Neutralisiren mit Ammoniak wieder.

¹⁾ Curcuma wird mit Ammoniak röthlichbraun, nach dem Vertreiben des Ammoniaks kehrt die Farbe wieder.

Untersuchung des Butterfettes.

a) Bestimmung des Säuregehaltes.

Frische Butter enthält nach Duclaux 0·005—0·0100 g freie Fettsäuren in einem Kilo.

Bei einem Gehalt von 0·02—0·03 g per Kilo schmeckt die Butter nach Duclaux schon ranzig, doch ist dieser Geschmack nicht der Gegenwart der freien Fettsäuren zuzuschreiben (s. Rancidität).

Nach V. Klecki¹⁾ kann eine Butter, wenn sie im Sonnenlichte oder in der Wärme aufbewahrt worden war, „ranzig“ sein, ohne deshalb einen bedeutenden Säuregehalt aufweisen zu müssen.

Die Rancidität der Butter lässt sich daher nicht ohne Weiteres durch Bestimmung der Acidität derselben messen, welch' letztere ständig mit der Zeit wächst, und zwar, rasch unter gewöhnlichen Umständen, langsam bei Einwirkung von Sonnenlicht und Wärme.²⁾

Nach Stockmeyer soll das Ranzigwerden der Butter besonders dann rasch eintreten, wenn dieselbe mehr als 2 Procent Casein und Milhzucker enthält.

Alte Butter enthält bis zu 1·5 g freier Fettsäuren. Man prüft demnach Butter durch Titration des Säuregehaltes einer Probe von ca. 10 g auf ihre Frische.

Nach Stockmeyer und Merkel³⁾ ist Butter von 8 Säuregraden im Handel zu beanstanden, während nach dem Berichte der Jahresversammlung des Vereins schweiz. anal. Chemiker⁴⁾ erst Butter, welche ranzig riecht und schmeckt und mehr als 10 Ranciditätsgrade (Anzahl ccm $\frac{1}{10}$ n-Lauge, welche zur Neutralisation von 10 g Butter gebraucht werden) besitzt, beanstandet werden soll.

Mansfeld⁵⁾ beanstandet Butterproben mit 8 Ranciditätsgraden und erklärt solche mit 10 Ranciditätsgraden bereits für ungenießbar, und B. Fischer⁶⁾ beanstandet schon Proben mit 5·4—6 Ranciditätsgraden.

Der gewöhnliche Säuregehalt der Butter schwankt nach Köttsdorfer zwischen 3 und 4·9 Ranciditätsgraden.

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Ch. 1895. 34. 633.

²⁾ Nach Klecki werden unter diesen Umständen die Bakterien, welche die Ursache der Säurebildung sein sollen, entweder getödtet oder in ihrer Säurebildung gehemmt.

³⁾ Schweissinger, Zeitschr. f. ang. Chem. 1890. 697.

⁴⁾ Chem.-Ztg. 1894. 1480.

⁵⁾ Chem.-Ztg. 1894. 764.

⁶⁾ Zeitschr. f. ang. Chem. 1890. 697.

Die Acidität der Butter rührt nach Bondzynski und Ruffi¹⁾ der Hauptmasse nach von unlöslichen Fettsäuren her, wie die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Analysenresultate einiger Butterproben, welche mit Wasser umgeschmolzen wurden, und wo sowohl Fett als auch Waschwasser untersucht wurden, zeigen:

Probe No	Verbrauch an cem $\frac{1}{20}$ -Normallauge für 10 g Butterfett	Verbrauch an cem $\frac{1}{20}$ -Normallauge für die löslichen Säuren	Freie, feste Fettsäuren in Proc.	Freie Oelsäure in Proc.
1	5·48 cem	—	—	—
2	5·51 "	—	0·50	0·17
3	22 Mai 4·90 "	—	0·27	0·159
	1 Juni 11·40 "	—	1·29	0·47
	11 Juni 30·00 "	1·6	3·60	0 71

Man macht Butter häufig dadurch haltbarer, dass man sie nach dem vollständigen Auswaschen mit 3—4 Procent Salz zusammenknetet. Denselben Zweck erreicht man noch besser dadurch, dass man die Butter so lange in geschmolzenem Zustande erhält, bis sie sich vollständig geklärt hat, und dann vom abgeschiedenen Wasser und Casein trennt. (Schmelzbutter, Rindschmalz.)

b) Prüfung auf Verfälschungen.

Vorproben.

Auf der verschiedenen Löslichkeit des Butterfettes und der zu seiner Verfälschung benützten, anderen Fette begründen sich die folgenden Butterproben.

Hoorn²⁾ löst 1 g der Probe in 7 cem Petroleumäther und lässt einige Stunden im wohlverschlossenen Fläschchen bei 10⁰ bis 15⁰ C. stehen. Butterfett bleibt gelöst, Kalbsfett, Talg, Schweineschmalz scheiden sich aus.

Münzel³⁾ löst 1 g des Fettes in 12·5 g absoluten Alkohols (von 0·797 spec. Gewicht) im Wasserbade und verschliesst mit einem Korke, in den ein bis an den Boden der Eprouvette reichendes Thermometer eingesetzt ist. Man nimmt die Eprouvette heraus, trocknet sie rasch ab und beobachtet, bei welcher Temperatur das Fett zu erstarren anfängt.

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 1890. 1.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 11. 334.

³⁾ *ibid.* 21. 436.

Münzel erhielt folgende Resultate:

	Beginn des Erstarrens
Reine Butter	34 ⁰ C.
„ „ mit 10 Proc. Pferdefett	37 „
„ „ „ 20 „ „	40 „
„ „ „ 30 „ „	44 „
„ „ „ 10 „ Talg	40 „
„ „ „ 20 „ „	43 „
„ „ „ 30 „ „	46 „
„ „ „ 10 „ Schweinefett	38 „
„ „ „ 20 „ „	41 „
„ „ „ 30 „ „	43 „
Margarinbutter	56 „
Butter mit 25 Procent Oleomargarin	40 „
„ „ 50 „ „	48 „

Horsley,¹⁾ Ballard, Husson, Filsinger²⁾ haben die verschiedene Löslichkeit reiner und verfälschter Butter in Aether oder Aetheralkohol zur Butterprüfung verwendet. E. Scheffer³⁾ hält eine Mischung von 40 Vol. Fuselöl und 60 Vol. Aether von 0·725 specifischem Gewicht für denselben Zweck geeignet.

Nach Taylor⁴⁾ sollen 140 grains (1 gr = 0·648 g) Butter in 20 ccm Petroläther unter vorsichtigem Erwärmen gelöst, in ein Reagensglas filtrirt und in Eiswasser gekühlt werden. Nach 5 bis 10 Minuten soll sich Margarine abscheiden. Stern⁵⁾ hat die Taylor'sche Probe verworfen.

Dubois und Padé empfehlen die verschiedene Löslichkeit der Fettsäuren in Alkohol und in Benzol zur Butteruntersuchung.

Bockairy⁶⁾ will noch 10 Proc. fremdes Fett in folgender Weise erkennen:

Man bringt in einen Cylinder 15 ccm reines Toluol, dann 15 ccm des geschmolzenen und filtrirten Fettes und 40 ccm Alkohol von 96·7⁰ Gay-Lussac. Bei 18⁰ C. bleibt das fetthaltige Toluol am Boden. Der Alkohol schwimmt oben auf. Man erwärmt durch Eintauchen in warmes Wasser auf 50⁰ C. und mischt die Schichten durch Schütteln. Fremdes Fett bewirkt sofort eine Trübung; Butter, auch wenn sie fremdes Fett enthält, gibt eine klare

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 2. 100.

²⁾ ibid. 19. 236.

³⁾ Pharm. Rundschau 1886. 248.

⁴⁾ The Analyst 1890. 15. 96.

⁵⁾ Chem.-Ztg. 1893. 1550.

⁶⁾ Bul. Soc. Chim. 49. 331; Chem.-Zeitung 1888. Rep. 83.

Lösung. Man erhält die Probe nach schnellem Schütteln 30 Minuten auf 40° C. Hierbei trübt sich reine Butter nicht oder kaum, verfälschte gibt zuerst eine Trübung, dann eine flüssige Ausscheidung. Beträgt dieselbe nur 2 bis 3 ccm, so ist die Butter wahrscheinlich noch echt, bei mehr als 3 ccm gewiss verfälscht.

Violette¹⁾ erhielt mit dem Verfahren von Bockairy keine guten Resultate.

Nach Allen kann Valenta's Eisessigmethode S. 376 zur Butterprüfung verwendet werden. Erhitzt man nämlich 3 ccm Butterfett mit ebenso viel Eisessig und rührt mit dem Thermometer, so beobachtet man, dass bei Kuhbutter bei 56° bis 61·5° C. Trübung eintritt, bei Margarinbutter aber schon bei 98° bis 100° C.

Crook²⁾ verwendete Carbolsäure als Lösungsmittel, seine Angaben wurden von Lenz bestätigt, der nur etwas abweichende Zahlen fand.

0·648 g (10 Grains) des filtrirten Fettes werden in einem cubicirten Reagircylinder durch Einstellen in Wasser von ca. 66° C. geschmolzen, mit 1·5 ccm flüssiger Carbolsäure (bestehend aus 373 g krystallisirter Carbolsäure und 56·7 g Wasser) geschüttelt und im Wasserbade erwärmt, bis die Mischung durchsichtig geworden ist. Nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur hat man entweder eine klare Lösung (Butter), oder zwei, durch eine klare Scheidelinie getrennte Schichten (Rinds-, Hammel-, Schweinefett). Das Volumen der unteren Schicht beträgt bei:

	Crook	Lenz
Rindsfett . . .	49·7 Proc.	— Proc.
Hammelfett . . .	44·0 „	39·1 „
Schweinefett . . .	49·6 „	37·0 „

Nach genügender Abkühlung zeigt sich mehr oder weniger Absatz in der oberen Schicht. Bei 5 Proc. Schweinefett beobachtete Lenz die Trennung in zwei Schichten nicht mehr, jedoch traten nach 24 Stunden krystallinische Trübungen in etwas anderer Art als bei Butter auf.

Nach Bischoff³⁾ sollen Butter und Margarin durch eine Schmelzprobe unterschieden werden können.

Erwärmt man Margarin und in einer Gegenprobe Butter in einem Glase, so erscheint das Margarin in der Regel stark trübe, während das Butterfett klar geschmolzen ist.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1894. 18. 639.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 19. 369.

³⁾ Chem.-Ztg. 1893. 1550.

Ausserdem ist der Geruch geschmolzenen Margarins charakteristisch und von demjenigen geschmolzener Butter sehr verschieden.

Nach E. Reich¹⁾ kann über die Bischoff'sche Schmelzprobe folgendes bemerkt werden:

1. Schmilzt eine Butter absolut durchsichtig, so ist fast mit Sicherheit anzunehmen, dass eine Naturbutter vorliegt.

2. Schmilzt die Probe leicht trübe, so ist auch mit grosser Wahrscheinlichkeit reine Naturbutter anzunehmen. In seltenen Fällen mag es sich um eine mässige Beimischung von Margarin handeln.

3. Schmilzt eine Butter stark trübe, so ist die Wahrscheinlichkeit eines Margarinzusatzes anzunehmen, es ist jedoch die Möglichkeit, dass Naturbutter vorliegt, nicht ausgeschlossen.

4. Schmilzt eine Probe vollkommen undurchsichtig, so ist auf Margarin oder eine Mischung von Butter mit mehr als 50 Proc. Margarin zu schliessen.

Mafsgebend ist jedoch allein die Analyse, und die Schmelzprobe nach Bischoff kann nur zur Orientirung benützt werden.

Bein und Hehner²⁾ haben die Bischoff'sche Schmelzprobe für unbrauchbar erklärt.

Brullé³⁾ wollte Samenöle in Butter mit Hilfe einer alkoholischen Silberlösung erkennen, Mariani⁴⁾ und andere haben jedoch gezeigt, dass ranzige Butter und ebensolches Margarin und Schweinefett gleichfalls Reductionen bewirken.

Zum Nachweise von thierischen Fetten in Butterfett bestimmt Brullé die Unterschiede in der Härte des mit rauchender Salpetersäure unter genau einzuhaltenden Bedingungen behandelten Fettes, welche mit Hilfe des „Oleogrammeters“ ermittelt werden.

Lobry de Bruyn⁵⁾ und andere haben jedoch mit dem Brullé'schen Verfahren keine guten Resultate erzielt.

Eine von Pennetier⁶⁾ angegebene und von Pouchet empfohlene Vorprobe bei der Prüfung von Butterfett beruht auf der Anwendung des Polarisationsmikroskopes.

Zwischen einem Objectträger und einem Deckglase wird eine kleine Menge der zu untersuchenden Butter zerquetscht, über

1) Fres. Zeitschr. f. anal. Chem. 1895. 478.

2) Chem.-Ztg. 1893. 1550.

3) Chem.-Ztg. 1893. Rep. 166; aus Compt. rend. 1893. 16. 1255.

4) Chem.-Ztg. 1893. Rep. 55; aus Selmi 1893. 3. 38.

5) Chem.-Ztg. 1894. 1334.

6) Staz. sperim. agrar. ital. 1892. 22. 131 u. 23. 38; durch Chem.-Ztg. 1893. 17. Rep. 7.

das so erhaltene, durchsichtige Präparat ein $\frac{1}{5}$ mm dickes Blättchen Selenit gelegt und dann unter dem Polarisationsmikroskop mit gekreuzten Nicols untersucht.

Bei reiner, frischer Butter zeigt sich im Gesichtsfelde ein Aggregat von sehr feinen Körnchen, welche gleichförmig röthlich bis violett gefärbt sind. Margarin oder mit Margarin versetzte Butter zeigt regenbogenartig gefärbte Körner. Geschmolzene oder alte Butter zeigen jedoch ähnliche Färbungen, ebenso wie Butterproben, welche Zusätze von Borsäure, Salicylsäure, Milchzucker, Traubenzucker etc. erhalten haben.¹⁾ Butter, welche während des Aufbewahrens die krystallinische Structur angenommen hat, zeigt Färbungen wie Margarin.

Es reicht sohin auch diese Methode nicht aus, um mit Sicherheit Verfälschungen nachweisen zu können.

Specificisches Gewicht.

Es ist schon erwähnt worden, dass die Bestimmung des specificischen Gewichtes des Butterfettes neben der Prüfung nach Reichert fast ausschliesslich zur Butteruntersuchung benützt wird. Das specificische Gewicht des Butterfettes ist höher als das der meisten zur Verfälschung verwendeten Fette. Die Bestimmung bei gewöhnlicher Temperatur, wie sie Casamajor²⁾ empfiehlt, ist jetzt allgemein aufgegeben, man ermittelt das specificische Gewicht des geschmolzenen Butterfettes und zwar zumeist bei 100° C. Ueber die Art der Ausführung s. S. 91 ff.

Das specificische Gewicht des reinen Butterfettes ist ziemlich constant, für die kleinen Abweichungen gilt nach Adolf Mayer die Regel, dass der höheren Reichert'schen Zahl auch das grössere specificische Gewicht entspricht.

Bell bestimmt das specificische Gewicht der Probe bei 37·8° C. = 100° F., bei welcher Temperatur das specificische Gewicht der Butter bei 0·911—0·913, das von Oleomargarin und anderen Fetten bei 0·90136—0·90384 liegt.

Königs nimmt die Bestimmung bei 100° C. vor und findet für reine Butter 0·866—0·868, für verfälschte Butter und andere Fette 0·859—0·865 specificisches Gewicht (Wasser von 15° = 1).

Sell³⁾ hat ebenfalls das auf Wasser von 15° C. bezogene, specificische Gewicht bei 100° C. bestimmt (vergl. „scheinbare Dichte“ S. 95), und folgende Werte gefunden:

¹⁾ Besana, Staz sperim. agrar. ital. 1894. 26. 601.

²⁾ Chem. Centralblatt 1882. 252.

³⁾ Mitth. des Kais. Gesundheitsamtes I. 504.

Butterfett . . .	0·866—0·868
Rinderfett . . .	0·859—0·8605
Schweinefett . . .	0·860—0·8605
Oleomargarin . . .	0·859—0·860.

Sell tolerirt im Marktverkehr noch Butter von 0·865 bis 0·866 specifischem Gewicht bei 100⁰ C., nicht aber solche von 0·865.

Allen findet das specifische Gewicht bei 99⁰ C., bezogen auf Wasser von 15⁰ C., für Butterfett: 0·867—0·870, für Oleomargarin 0·8585—0·8625.

Alle Angaben stimmen somit befriedigend untereinander überein.

Das specifische Gewicht bei 100⁰ C., bezogen auf Wasser von 100⁰ C. ist von Bell, Muter und Allen bestimmt worden:

	Bell	Muter	Allen
Butterfett	0·9094—0·9140	0·9105—0·9138	0·9099—0·9132
Oleomargarin	0·9014—0·9038	0·903 —0·906	0·902 —0·905.

Violette¹⁾ hat vorgeschlagen, das Gewicht von einem Cubikcentimeter Butter bei 100⁰ C. im luftleeren Raume zu ermitteln (reelle Dichte). Nach seinen Angaben schwankt dasselbe für reine Butter zwischen 0·86320 und 0·86425 und für Margarin zwischen 0·85766 und 0·85865. Die reelle Dichte von Mischungen ist genau das Mittel der beiden reellen Dichten der Componenten.

Bei Heunahrung liefern die Kühe Butterfett von geringerer reeller Dichte (0·86320), bei Nahrung, welche reich an Nährstoffen ist, solche mit 0·86425. Eine Butter von einer schlecht genährten Kuh zeigte die reelle Dichte 0·86265.

Im Allgemeinen wechseln die specifischen Gewichte der Butter aus derselben Gegend um dieselbe Jahreszeit nur wenig. Die untere Grenze der reellen Dichte für Butter wird von Violette zu 0·86265 angegeben.

Nach Adolf Mayer, welcher mit gewöhnlichen Aräometern bei 100⁰ C. (oder richtiger bei der Siedetemperatur des Wassers) misst und dabei Zahlen erhält, die natürlich keinen absoluten, sondern nur einen relativen Wert besitzen, muss man bei diesen Messungen auch den Barometerstand berücksichtigen, indem das specifische Gewicht bei einer Differenz von 2 mm im Barometerstand schon um 0·0001 differirt, somit für die häufig vorkommende Differenz von 40 mm schon um 0·002, während der ganze Unterschied zwischen Natur- und Kunstbutter nur 0·007 beträgt.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1894. 18. 639.

Skalweit¹⁾ hat nach der S. 95 beschriebenen Methode die „scheinbare Dichte“ einiger Fette bei verschiedener Temperatur ermittelt. Die Differenzen sind bei 35° C. die grössten, weshalb er diese Temperatur zur Prüfung empfiehlt.

Temperatur	Schmalz	Margarin	Kunstbutter	Kuhbutter
35° C.	0·9019	0·9017	0·9019	0·9121
50 „	0·8923	0·8921	0·8923	0·9017
60 „	0·8859	0·8857	0·8858	0·8948
70 „	0·8795	0·8793	0·8793	0·8879
80 „	0·8731	0·8729	0·8728	0·8810
90 „	0·8668	0·8665	0·8663	0·8741
100 „	0·8605	0·8601	0·8598	0·8672

Nach Moore lässt sich eine Verfälschung der Butter mit einer Mischung von Oleomargarin und Cocosöl auf diese Weise nicht nachweisen, da das spezifische Gewicht des Cocosnussöles (0·9167 bei 37·7° C.) genügend hoch ist, um die Mischung auf das spezifische Gewicht der Butter (0·911 bei 37·7° C.) zu bringen.

Dasselbe gilt von Verfälschungen mit anderen Pflanzenölen, namentlich mit Erdnussöl, Sesamöl und Mohnöl, doch sind derartige Zusätze auf anderem Wege (Farbenreactionen etc.) leicht zu erkennen.

Refractometrische Untersuchung.

Alexander Müller,²⁾ Skalweit³⁾ sowie Amagat und Jean,⁴⁾ Hefelmann⁵⁾ Mansfeld⁶⁾ und andere haben die refractometrische Untersuchung zur Butterprüfung empfohlen.

Jean⁷⁾ präparirt die Butterprobe zur Untersuchung im Oleo-refractometer wie folgt: 25 bis 30 g der Probe werden in einer Porzellanschale bei einer 50° C. nicht übersteigender Temperatur geschmolzen, durchgerührt, absitzen gelassen, unter Decantation das geschmolzene Fett über Baumwolle durch einen Heisswassertrichter filtrirt und noch warm in das Prisma des Apparates gebracht. Hierauf wird mit dem Thermometer gerührt, bis das Fett die Temperatur von 45° C. angenommen hat und die Ablenkung beobachtet.

1) Repert. analyt. Chemie 1887. 6.

2) Archiv d. Pharm. 1886. 210.

3) Repertorium der analyt. Chemie 1886. 181. 235.

4) Compt. rend. 109. 616; Rev. intern. des fals. 1891. 4. 83. 99.

5) Pharm. Centr. H. 35. 469.

6) Forschungsberichte über Lebensmittel u. ihre Bez. zur Hyg., über for. Chem. u. Pharmakogn. I. Jahrg. Heft 3.

7) Chimie analytique des matières grasses, Paris 1892. 465.

Aether darf zur Reinigung des Fettes nicht verwendet werden. Naturbutter zeigt eine Ablenkung von 30 Oleorefractometergraden nach links, Ochsenierenfett von 17⁰, Margarin von 14⁰ bis 15⁰.

Sehr zahlreiche Butterproben französischer und belgischer Herkunft schwankten zwischen 29⁰ bis 31⁰. Lobry de Bruyn und Leent fanden für holländische Butter Ablenkungen von —25⁰ bis —30⁰, für Margarin solche von —10⁰ bis —20⁰ und für Cocosbutter —52⁰, so dass Gemische von Cocosbutter und Margarin auf diesem Wege nicht von Naturbutter zu unterscheiden sind.

Jean hat nachgewiesen, dass Ablenkungen bis zu —25⁰ herab bei reiner Butter dann vorkommen können, wenn die Thiere mit Oelkuchen, namentlich Leinölkuchen gefüttert werden. In solchen Fällen ist eine chemische Analyse der Probe vorzunehmen.

Zusätze von Pflanzenölen sind auf refractometrischem Wege verhältnismäßig leicht zu entdecken, da dieselben Ablenkungen nach rechts geben. Bei derartigen Zusätzen gibt das Oleorefractometer nach Jean sogar bessere Resultate als die Reichert-Meissl'sche Zahl.

Ellinger¹⁾ hat zu verschiedenen Jahreszeiten eine Anzahl von Butterproben mit Amagat und Jean's Oleorefractometer untersucht und folgende mittlere Ablenkungen gefunden:

Februar bis Juni	— 30·5 ⁰
September und Oktober . . .	— 27 ⁰
November	— 30·5 ⁰
Dezember	— 33 ⁰

Nach seinen Untersuchungen liegen die Grenzwerte für reine Butter sohin ebenso wie nach denjenigen von Violette²⁾ weiter auseinander. Letzterer gibt dieselben mit —26⁰ bis —33⁰ an. Ziemlich allgemein eingebürgert hat sich heute das Zeiss'sche Butterrefractometer (s. S. 108) zur Butterprüfung. Dasselbe wird von Wollny und auch Mansfeld³⁾ zur Butterprüfung besonders empfohlen. Das Butterrefractometer ist eine Abänderung des Abbe'schen Refractometers, bei welchem die Prismen durch einen Strom warmen Wassers auf eine bestimmte Temperatur gebracht werden können.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 44. 157.

²⁾ Chem.-Ztg. 1894. 18. 639.

³⁾ Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene, üb. forens. Chem. u. Pharmakogn. I. Jahrg. Heft 3.

In Fällen, wo ein häufiger Gebrauch des Instrumentes notwendig erscheint, empfiehlt es sich, eine Vorrichtung zur Erzeugung des Warmwasserstromes anzuwenden, welche bequemer in ihrem Gebrauch ist, und gestattet, für beliebig lange Zeit die Temperatur des durchfliessenden Wassers annähernd constant zu erhalten.

Als solche Vorrichtung kann der von der Firma Zeiss in Jena für diesen Zweck construirte Heizapparat empfohlen werden.

Zur Beleuchtung des Apparates dient das Tageslicht oder Lampenlicht.

Bei Benützung des Apparates wird das Prismengehäuse geöffnet und die eine Hälfte des Prismengehäuses zur Seite gelegt. Die Prismen werden nun mit weicher, reiner Leinwand unter Benützung von etwas Alkohol oder Aether mit grösster Sorgfalt gereinigt, und die ersten zwei bis drei Tropfen des geschmolzenen, filtrirten, klaren Butterfettes auf die Prismenfläche des in dem einen Gehäusethail enthaltenen Prismas gebracht, wobei der Beobachter zweckmässig den Apparat mit der linken Hand so weit aufrichtet, dass die genannte Fläche nahezu horizontal zu liegen kommt. Nachdem der Apparat wieder geschlossen wurde, wird der Spiegel derart gestellt, dass die Grenzlinie, welche den links gelegenen, hell erleuchteten Theil des Gesichtsfeldes von dem rechts gelegenen, dunkeln trennt, deutlich zu sehen ist.

Nun überzeugt man sich, dass der Zwischenraum zwischen den Prismenflächen überall gleichmässig mit Butterfett ausgefüllt ist.

Die Grenzlinie nähert sich in kurzer Zeit, meist schon nach einer Minute einer festen Lage. Man notirt alsdann das Aussehen der Grenzlinie und die Lage derselben auf der 100theiligen Scala, wobei die Zehntel Scalentheile noch bequem durch Schätzung ermittelt werden können, und liest gleichzeitig den Stand des Thermometers ab.

Naturbutter unterscheidet sich in dem Apparate von den zur Verfälschung verwendeten Fetten sowohl in der Refraction, als auch in der Dispersion.

Nach Wollny¹⁾ zeigt Naturbutter im Butterrefractometer eine Ablenkung von 49·5—54 Scalentheilen. Ausserdem erscheint der Rand der scharfen Grenzlinie für die totale Reflexion bei reiner Butter völlig ungefärbt, bei Margarin, welches ein grösseres Dispersionsvermögen besitzt, blau, bei Fetten mit geringerem Zerstreuungsvermögen rothgelb. Das Auftreten eines gefärbten, na-

¹⁾ Pharm. Centralh. 35. 469.

mentlich eines blauen Saumes bei einer Probe ist daher schon geeignet, den Verdacht einer Fälschung zu erwecken.

Die Refraction ist von der Temperatur abhängig, so zwar, dass bei 40° C. reines Butterfett im Butterrefractometer schon eine Ablenkung von 41·6—44·4 Scalentheilen zeigt.

Für jeden Grad Temperaturerhöhung tritt bei Naturbutter eine Verschiebung der Grenzlinie für die totale Reflexion nach links um 0·55 Scalentheile ein, während dieselbe für Margarin von Mansfeld zu 0·52 Scalentheilen gefunden wurde.

Wollny fand in Scalentheilen ausgedrückt für Naturbutter, Margarin und Mischbutter die folgenden Werte:

Naturbutter	49·5—54·0	Scalentheile bei 25° C.
Margarin	58·0—66·4	„ „ 25° „
Mischbutter	54·0—64·8	„ „ 25° „

Ergibt die Refractometerablesung von Butterfett bei 25° C. für die Lage der Grenzlinie höhere Werte als 54·0, so wird nach Wollny durch die chemische Untersuchung die Butter stets als verfälscht erkannt werden. In der Praxis werden zweckmäfsig schon alle Proben, welche Werte über 52·5 hinaus ergeben, als verdächtig bezeichnet und der chemischen Untersuchung unterworfen werden.

Zur Umrechnung der an der Ocularscala abgelesenen Scalenindices kann die folgende Tabelle dienen:

Sc.-Th.	n_D	Δ	Sc.-Th.	n_D	Δ
0	1·4220		50	1·4593	
10	1·4300	8·0	60	1·4659	6·6
20	1·4377	7·7	70	1·4723	6·4
30	1·4452	7·5	80	1·4783	6·0
40	1·4524	7·2	90	1·4840	5·7
50	1·4593	6·9	100	1·4895	5·5

Mansfeld hat bei einer Reihe von Butterproben die Refraction bei 40° C. und die Reichert-Meissl'sche Zahl ermittelt und nachstehende Resultate erhalten (s. folgende Tabelle):

Nach J. Delaite¹⁾ ist eine Butter, welche im Abbé-Zeiss'schen Refractometer bei 40° C. eine höhere Refractometeranzeige als 44° C. liefert, als verdächtig zu bezeichnen.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1895. 19. Rep. 57.

No.	Gattung	Reichert-Meissl'sche Zahl	Refraction bei 40° C.	Befund
1	Butter	31·5	41·6	echt
2	"	30·8	42·3	"
3	"	29·8	43·6	"
4	"	28·7	44·2	"
5	"	28·6	44·2	"
6	"	28·6	41·6	"
7	"	28·2	43·0	"
8	"	28·1	44·0	"
9	"	27·9	43·5	"
10	"	27·1	44·1	"
11	"	27·0	42·5	"
12	"	26·8	44·4	"
13	Rindschmalz	26·7	43·3	"
14	Butter	26·7	43·7	"
15	"	26·4	42·1	"
16	Rindschmalz	26·3	43·2	"
17	"	26·2	43·1	"
18	Butter	25·4	44·0	"
19	"	—	43·1	"
20	"	—	42·3	"
21	"	—	43·0	"
22	Rindschmalz	24·4	41·6	} auf Grund der Reichert-Meissl'schen Zahl verdächtig
23	"	24·3	42·4	
24	"	23·9	42·5	
25	Rindschmalz	22·6	45·1	18 ⁰ / ₁₀ fremde Fette
26	Butter	7·2	46·6	76 ⁰ / ₁₀ " "
27	Rindschmalz	6·5	47·1	78 ⁰ / ₁₀ " "
28	"	3·7	48·6	89 ⁰ / ₁₀ " "
29	Surrogat	3·1	49·2	91 ⁰ / ₁₀ " "
30	Rindschmalz	3·0	49·0	91·5 ⁰ / ₁₀ " "
31	Kunstbutter	2·3	48·6	94 ⁰ / ₁₀ " "
32	Oleomargarine	1·2	48·6	—

Für 35° C. hat Besana¹⁾ die Refractometeranzeige für reine Butter zu 44·8 bis 47 und für Oleomargarin zu 50 bis 51 angegeben.

Es ist zu bemerken, dass bei der refractometrischen Unter-

¹⁾ Staz. sperim. agrar. ital. 1894. 26. 601.

suchung von Butter und auch von Schweinefett weniger der absolute Wert der im Fernrohr abgelesenen Scalentheile in Betracht kommt, als vielmehr die Differenz (nach Grösse und Vorzeichen), welche man erhält, wenn man die der Versuchstemperatur zugehörige „höchst zulässige Zahl“ (s. unten die Tabelle) von der im Fernrohr abgelesenen Zahl subtrahirt.¹⁾ Diese Differenz ist nämlich innerhalb weiter Grenzen unabhängig von der Versuchstemperatur, und es hängt nur von dem Vorzeichen dieser Differenz ab, ob die untersuchte Probe als rein (—) oder als verdächtig (+) anzusprechen ist. In der Grösse der positiven Zahlen erhält man gleichzeitig einen Mafsstab der Vergleichung für die Stärke des Verdachtes.

Die folgende Tabelle gibt die oberen Grenzen der für reine Butter bei verschiedenen Temperaturen noch zulässigen Scalentheile:

Temp.	Sc.-Theil	Temp.	Sc.-Theil	Temp.	Sc.-Theil	Temp.	Sc.-Theil
45° C.	41·5	40° C.	44·2	35° C.	47·0	30° C.	49·8
44 „	42·0	39 „	44·8	34 „	47·5	29 „	50·3
43 „	42·6	38 „	45·3	33 „	48·1	28 „	50·8
42 „	43·1	37 „	45·9	32 „	48·6	27 „	51·4
41 „	43·7	36 „	46·4	31 „	49·2	26 „	51·9
40 „	44·2	35 „	47·0	30 „	49·8	25 „	52·5

Ein Parallelismus zwischen der Refraction und dem Gehalt an flüchtigen Fettsäuren ist nicht constatirt worden,²⁾ wohl aber ist ein solcher zwischen der Refraction und dem Jodadditionsvermögen vorhanden. Wie die Hübl'sche Jodzahl scheint auch die Refraction der Fette ein Mafs für den Gehalt der ungesättigten Verbindungen abzugeben.

Nach Annacker³⁾ ist man im Stande, 20—30 Butterprüfungen in der Stunde im Butterrefractometer vorzunehmen, welch' letzteres ein vorzügliches Selectionsinstrument⁴⁾ bei der Butteruntersuchung abgibt, mit Hilfe dessen man in der Lage ist, rasch unverdächtige Proben von verdächtigen zu scheiden. Die letzteren werden alsdann der chemischen Analyse zugeführt.

¹⁾ Mittheilung aus der opt. Werkstätte von Carl Zeiss in Jena.

²⁾ Hefelmann, Pharm. Centr. H. 1894. No. 33, und Beckurts und Seiler, Arch. Pharm. 233. 423; durch Ztschr. f. angew. Ch. 1895. 612.

³⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1893. 252.

⁴⁾ Besana, Staz. sperim. agrar. ital. 1894. 26. 601.

Thörner hat die Brechungsexponenten des Butterfettes und einiger anderer Fette in Pulfrich's Refractometer bei 60° C. bestimmt und folgende Werte gefunden:

	Brechungsexponenten bei 60° C.
Wasser	1·3287
Hammeltalg . .	1·4504
Rindertalg . . .	1·4527
Schweineschmalz .	1·4539
Palmöl, roh . . .	1·4501
Palmkernöl. . . .	1·4435
Cottonöl.	1·4570
Olivenöl.	1·4548
Butterfett	1·4477

Viscosimetrische Butterprüfung.

Killing¹⁾ hat einen Apparat, welcher in erster Linie zur viscosimetrischen Butterprüfung dienen soll, construiert (s. S. 84). Mit Hilfe desselben wird ein für alle Mal die Auslaufszeit für destillirtes Wasser von 20° C. festgestellt, und diese gleich 100 gesetzt. Ist beispielsweise die Auslaufszeit für destillirtes Wasser von 20° C. = 80·33 Sec. im Mittel, und die mittlere Auslaufszeit für Butterfett von 40° C. = 222 Sec., so ist die Viscositätszahl $\frac{222 \times 100}{80 \cdot 33} = 276 \cdot 3$. Nach Killing besitzt die Naturbutter eine

mittlere Viscositätszahl von 278·5, Margarin eine solche von 314·7.

Der Killing'sche Apparat ist gleichfalls als ein der Vorprüfung dienender Apparat anzusehen.

*Butterprüfung durch Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur
[nach Crismer].²⁾*

Die nach Seite 111 vorgenommene Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur von Butterfett ergab nach Crismer 99°—101° C. Asbóth,³⁾ welcher das Verfahren zur Butterprüfung empfiehlt, hat für Butterfett Zahlen von 94°—106° C., und für Margarin solche von 122°—125° C. erhalten. Nach seinen Angaben besteht der Hauptvortheil der Methode darin, dass weder das Lösungsmittel, noch der zu lösende Körper abgewogen zu werden braucht.

¹⁾ D.R.P. No. 31624.

²⁾ Bull. assoc. 1895. 145.

³⁾ Chem.-Ztg. 1896. 20. 686.

Die kritische Lösungstemperatur einer Mischung ist näherungsweise das arithmetische Mittel der kritischen Lösungstemperaturen der Componenten.

Versuche der Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur mit verschieden stark verdünntem Alkohol zeigten, dass die kritischen Lösungstemperaturen nach Maßgabe der Verdünnung des Alkohols stiegen.

Kryoskopische Methode der Butterprüfung.

Garelli und Carcano¹⁾ fanden bei Versuchen mit Beckmann's Apparat unter Benützung von Benzol als Lösungsmittel (14—15 g) als Constante der Moleculardepression des Benzols den Wert 53.

Die mit reiner Butter angestellten Versuche ergaben ein zwischen 696 und 716 liegendes, mittleres Moleculargewicht, während dasjenige des Oleomargarins sich zu 780—883 ergab.

Die Moleculargewichte der Mischungen von Butter mit 20, 25, 33 und 50 Proc. Margarin wurden zu 716, 720, 738 und 749 gefunden.

Schmelzpunkt des Butterfettes und der Fettsäuren.

Der Schmelzpunkt des Butterfettes und der Fettsäuren ist nach A. Meyer²⁾ in hohem Grade von der Fütterung abhängig. Leicht verdauliche Kohlehydrate erniedrigen den Schmelzpunkt, Stroh mit Futterkuchen oder saures Futter erhöht ihn.

Nach Lupton³⁾ erhöht sich der Schmelzpunkt des Fettes bei Fütterung mit Baumwollsamenkuchen um 8^o—9^o C. Die von verschiedenen Forschern ermittelten Schmelzpunkte und Erstarrungspunkte für Butterfett und dessen Fettsäuren sind auf S. 421 ff. angegeben.

Quantitative chemische Reactionen.

Wie man zur Bestimmung der Hehner'schen, Reichert-Meissl'schen und Verseifungszahl vorzugehen hat, ist in Abschnitt VII ausführlich beschrieben worden. Speciell für die Butteruntersuchung werden stets neue Modificationen dieser Verfahren ersonnen, welche den Zweck haben, die Arbeit etwas abzukürzen oder dem Resultat durch gleichzeitige Bestimmung von zweien oder dreien dieser Zahlen grössere Sicherheit zu geben.

¹⁾ Staz. sperim. agrar. ital. 1893. 25. 77, durch Chem.-Ztg. Rep. 1894. 6.

²⁾ Chem.-Ztg. 1892. Rep. 50; aus Milch-Ztg. 1892. 49.

³⁾ Chem.-Ztg. 1891. Rep. 195; aus Journ. Amer. Chem. Soc. 1891. 13. 134

Perkins¹⁾ hat z. B. die Methoden von Hehner, Reichert und Köttstorfer in folgender Weise combinirt.

1—2 g Fett werden verseift, die Fettsäuren durch kaltgesättigte, im geringen Ueberschuss hinzugesetzte Oxalsäure abgeschieden und sorgfältig erst durch Decantation in der Kälte und dann mit heissem Wasser auf dem Filter gewaschen. Man bringt das Filtrat auf 200 ccm, destillirt davon 100 ccm ab und verfährt mit dem Destillate nach Reichert. Aus dem Ergebnisse der Titration berechnet man, wie viel Milligramme Kalihydrat zur Neutralisation der flüchtigen Fettsäuren aus 1 g Fett nöthig waren.

Die unlöslichen nach dem Hehner'schen Verfahren gesammelten und getrockneten Fettsäuren werden gewogen, sodann in 100 ccm heissen Alkohols gelöst, und entweder die ganze Lösung oder ein aliquoter Theil mit $\frac{1}{10}$ -Normallauge titirt.

Perkins fand z. B., dass die in 1 g Butter enthaltenen

flüchtigen Fettsäuren	44·2 mg Kalihydrat,
die nichtflüchtigen Fettsäuren	180·0 " "
in Summā also	<u>224·2 mg Kalihydrat</u>

benöthigen. Diese Summe ist aber nichts anderes, als die auf einem Umwege ermittelte Köttstorfer'sche Zahl, die bei der Butter direct im Durchschnitte zu 227 gefunden wurde; die Uebereinstimmung ist also sehr befriedigend.

Waller verseift 2·5 g Fett mit 1 g Kalihydrat und 50 ccm 70proc. Alkohol, vertreibt den Alkohol (mittelst Luftstromes), löst die Seife in 50 ccm Wasser, zersetzt mit 20 ccm Schwefelsäure (1 : 10), destillirt 50 ccm ab und titirt mit $\frac{1}{10}$ -Normallauge, wodurch er die Reichert'sche Zahl erhält. Zur Bestimmung der Gewichtsprocente an flüchtigen Fettsäuren, welche auf Buttersäure berechnet werden, werden neuerdings 50 ccm Wasser zugegeben, destillirt und neuerdings titirt und die Operation so oft wiederholt, bis das Destillat höchstens 0·1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normallauge verbraucht. Der Gesamtverbrauch an Kali wird auf Buttersäure berechnet.

Die in der Flasche, der Kugelhöhre und auf dem Filter befindlichen, unlöslichen Fettsäuren werden in geeigneter Weise gesammelt (die in der Kugelhöhre und dem Kühler befindlichen Antheile durch Ausspülen mit Alkohol), bei 105° C. getrocknet und gewogen, wodurch man die Hehner'sche Zahl erfährt.

Morse und Burton²⁾ verwenden zur Ausführung ihrer Butterprüfung vier Titerflüssigkeiten:

¹⁾ Moore, J. Amer. Chem. Soc. 1889. 11. 144.

²⁾ Amer. Chem. J. 1888. 10. 322.

1. Salzsäure No. I, von welcher 1 ccm = 20 mg Kalihydrat.
2. Salzsäure No. II, von welcher 1 ccm = 2 mg Kalihydrat.
3. Alkoholische Kalilauge No. I (95 proc. Alkohol), welche annähernd ebenso stark ist wie die Salzsäure No. I und auf dieselbe gestellt ist.
4. Alkoholische Kalilauge No. II, entsprechend der Salzsäure No. II.

1 bis 2 g des getrockneten, filtrirten, während des Erstarrens gut umgerührten Fettes werden in einem Erlenmeyerkolben von 250 ccm Inhalt mit so viel Kalilauge No. I, als genau 40 ccm Salzsäure No. I entspricht, 20 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und zur Bestimmung der Verseifungszahl mit Salzsäure No. I zurücktitrirt.

Man vertreibt den Alkohol auf dem Wasserbade, fügt genau so viel Salzsäure No. II hinzu, als der Berechnung nach zum Freimachen der Fettsäuren nothwendig ist, und setzt ein 5 mm weites, 400 mm langes Rückflussrohr auf den Kolben auf, welches oben umgebogen und mit einem kleinen, zum Theil mit Wasser gefüllten U-Rohr verbunden ist. Man erhitzt, bis die Flüssigkeit klar ist, filtrirt durch ein doppelt starkes, mit heissem Wasser befeuchtetes Filter, wäscht, bis das Filtrat 1 Liter ausmacht, und vereinigt den Inhalt des U-Rohres mit dem Filtrat.

Die unlöslichen Säuren werden in heissem, 50 proc. Alkohol gelöst, in den Kolben zurückgebracht und mit Kalilauge No. I, die löslichen mit No. II titrirt.

Da es nur auf das Verhältniss der zur Neutralisation der unlöslichen und der löslichen Fettsäuren verbrauchten Kalimengen ankommt, braucht man weder die Butter zu wägen, noch die absolute Grösse der Titer zu kennen.

Reichert-Meissl'sche Zahl.

Die Reichert-Meissl'sche Zahl ist bei Vergleichung der Ergebnisse von einigen tausend Butteruntersuchungen durchaus nicht so constant gefunden worden, als Reichert ursprünglich angenommen hat, indem die Art der Nahrung, die Jahreszeit, der Zeitpunkt der Lactationsperiode, die Rancidität der Butter, die Art des Ausschmelzens etc. von grösserem oder geringerem Einfluss auf den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren sind.

In Folgendem sind die Zahlen der Uebersichtlichkeit halber auf 5 g Fett umgerechnet, wenn dies auch streng genommen nicht ganz zulässig ist.

Reichert selbst gibt die Zahl 28·00 für 5 g reiner Butter mit einer wahrscheinlichen Abweichung von $\pm 0\cdot9$ an. Meissl fand für 5 g unverdächtig Butter die untere Grenze 26, im Mittel 28·78, Reichardt 27·6—29·4.

Die Grenzen für reines Butterfett sind nach Sendtner 24—32·8, nach Corbetta (178 Proben) 26·1—31·4, nach Nilson (797 Proben) 22·9—41·0, nach Seiler und Heuss 26·18—32·78, nach Ambühl 28·1—31·1, nach Vieth 26·1—30·8, nach Mansfeld (88 Proben) 24·42—33·15. Als Minimum für italienische Butter fanden Spalanzani 20·63, Vigna 20·68, Maissen und Rossi 21·56, Longi 22·55, Sartori 23·59; Samelson¹⁾ fand in einem Ausnahmefall bei reiner Butter die Reichert-Meissl'sche Zahl 21·6, Vieth eine solche von 20·4.

Weitere Ausnahmefälle, bei welchen die Reichert-Meissl'sche Zahl besonders niedrig gefunden wurde, sind von Seyda und Woy,²⁾ Morse,³⁾ Falk und Leonhardt⁴⁾ und anderen beobachtet worden. Derartig niedrige Zahlen kommen jedoch verhältnismäßig selten vor; Nilson fand in 797 Fällen 32 mit 24·00 bis 24·96 und nur 12 mit 22·90 bis 23·86.

Oft mögen solche niedrige Zahlen dadurch begründet sein, dass sie von einer Butter herrühren, welche aus der Milch einer einzigen Kuh gewonnen wurde.

Nach Morse⁵⁾ und auch nach Nilson verringern sowohl vorgerückte Lactationsperiode als auch Fütterung mit Baumwollsamenkuchen den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren; auch Lupton⁶⁾ hat einen gleichen Einfluss der Fütterung mit Baumwollsamenkuchen constatirt.

Nach den Untersuchungen von Soxhlet⁷⁾ findet unter dem Einflusse von fettreicher Nahrung eine Steigerung des Fettgehaltes der Milch statt, und die aus solcher Milch bereitete Butter besitzt eine abnormale Zusammensetzung, welche sich in einem ausserordentlich niedrigen Gehalte an flüchtigen Fettsäuren äussert. In einem Falle war der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren so niedrig, wie in einem Gemenge von normaler Butter mit circa 40 Proc. Margarin.

Nach Nilson sinkt die Reichert-Meissl'sche Zahl vom ersten

1) Chem.-Ztg. 1895. XIX. 1626.

2) Chem.-Ztg. 1894. XVIII. 906.

3) Chem.-Ztg. 1893. Rep. 79; aus Journ. Analyt. and Applied Ch. 1893. 1.

4) Zeitschrift f. angew. Chem. 1890. 728.

5) Chem.-Zeitung 1893. Rep. 79.

6) Chem.-Ztg. 1891. Rep. 195; nach Journ. Amer. Chem. Soc. 1891. 134.

7) Wochenbl. des landw. Vereines in Bayern Nr. 40 vom 2. Oct. 1896.

bis zum vierzehnten Monat der Lactationsperiode von 33·44 auf 25·42. Beim Eintritt der Brunst und bei manchen Krankheiten ist eine deutliche Depression wahrnehmbar.

Ausserdem hängt der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren noch von der Rasse und von dem Klima ab.

Nach Planchon nimmt der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren beim Ausschmelzen zu. Eine Butter mit 3·92 Proc. flüchtigen, auf Buttersäure berechneten Fettsäuren enthielt nach zweistündigem Erwärmen auf 50° C. 4·17 Proc., nach vierzehnstündigem Erwärmen 4·80 Proc. flüchtige Fettsäuren. Deshalb soll man möglichst rasch und bei möglichst niedriger Temperatur ausschmelzen.

Ranzige Butter enthält nach Corbetta¹⁾ weniger flüchtige Fettsäuren als frische, doch ist die Abnahme der Reichert-Meissl'schen Zahl nicht sehr bedeutend, z. B. nach 2¹/₂ Monaten von 28·0 auf 26·3.

Auch Fischer,²⁾ Virchow, Schweissingen und andere haben beobachtet, dass ranzige Butterproben niedrige Reichert-Meissl'sche Zahlen besitzen. Nach Vieth ist ferner die Reichert-Meissl'sche Zahl in der Zeit vom Juni bis zum November niedriger, als in der übrigen Zeit des Jahres. Die gleiche Beobachtung wurde auch von Hehner gemacht.³⁾

Nach Medicus und Scheerer⁴⁾ ist auch auf das Nehmen einer Durchschnittsprobe Wert zu legen; eine untersuchte Schmelzbutter, die ursprünglich die Zahl 14·0 gab, zeigte im Innern des Gefässes die Zahl 17·3, aussen 13·3.

Als Minimum für reine Butter pflegt man in Deutschland 24, in Italien 20, in Schweden 23 anzunehmen. Auch Sendtner empfiehlt 23 als Grenzzahl.

Die von Swaving⁵⁾ vorgeschlagene Grenzzahl 19 und die von Seyda und Woy⁶⁾ empfohlene Grenzzahl 18 für reine Butter sind wohl zu tief.

Delaite⁷⁾ und andere bezeichnen bereits Butter mit einer unter 26 liegenden Reichert-Meissl'schen Zahl als verdächtig.

Im Allgemeinen kann auf Grund der an der k. k. landwirthschaftlich-chemischen Versuchsstation in Wien mit dem Reichert-Meissl'schen Verfahren in der Originalausführung gemachten,

1) Chem.-Ztg. 1890. 406.

2) Chem.-Ztg. 1894. 18. 704.

3) Chem.-Ztg. 1892. 16. 318.

4) Zeitschrift für analyt. Chemie 23. 565.

5) Landw. Vers.-St. 39. 127; durch Zeitschr. f. angew. Chem. 1891. 504.

6) Chem.-Ztg. 1894. XVIII. 906.

7) Chem.-Ztg. 1895. XIX. Rep. 57.

reichen Erfahrungen eine Butter, welche eine höhere Reichert-Meissl'sche Zahl als 26 besitzt, ohneweiteres als echt angesehen werden, während eine Butter, welche eine niedrigere Reichert-Meissl'sche Zahl als 26 besitzt, deshalb allein noch nicht sofort als verfälscht erklärt werden kann, sondern behufs endgiltiger Entscheidung einer weiteren Untersuchung nach anderen Methoden zu unterziehen ist.

Bis zur Reichert-Meissl'schen Zahl 24 herab kann eine Butter zwar als verdächtig, aber noch immer als unbeanstandbar gelten. Fällt die nähere Untersuchung zu Ungunsten der fraglichen Butter aus, so wird diese auch, wenn die Reichert-Meissl'sche Zahl grösser als 24, jedoch kleiner als 25 ist, als verfälscht erklärt. Bei zweifelhaften Untersuchungsergebnissen wird eine Butter mit etwas höherer oder niedrigerer Zahl als 24, je nach der sonstigen Sachlage, soweit sie bekannt ist, entweder als echt passiren gelassen oder „insolange als der Verfälschung verdächtig“ erklärt, bis der Gegenbeweis erbracht oder nachgewiesen worden ist, dass unverfälschte Butter gleicher Abstammung dasselbe Verhalten zeigt (Meissl).

Nach dem Verfahren von Goldmann (S. 140) erhält man selbstverständlich höhere Zahlen, man verbraucht sodann 35·0 bis 43·2 ccm für Butterfett, 0·78 bis 0·92 ccm für Margarin.

An Stelle der Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren nach der Reichert-Meissl'schen Methode wird heute vielfach die Kreiss'sche Schwefelsäureverseifung (S. 139) in ihren verschiedenen Modificationen benützt.

Kreiss und Baldin¹⁾ haben constatirt, dass die Unterschiede in der Barytzahl nach König und Hart (S. 143) grösser sind, als die Unterschiede in der Reichert-Meissl'schen Zahl. Nach Laves²⁾ besitzt die König und Hart'sche Methode zwei Fehler:

1. Die schwer löslichen Barytsalze der mittleren Fettsäuren lösen sich, wenn bei gleicher Flüssigkeitsmenge weniger Butterfett zugegen ist, in verhältnismässig grösserer Menge, als wenn die zu untersuchende Probe mehr Butterfett enthält.

2. Die Extraction des Verdampfungsrückstandes in der Schale ist ungenügend und je nach der Art der Ausführung mehr oder weniger unvollständig.

Der zweite Fehler kann durch folgende Abänderung des Verfahrens beseitigt werden:

4·9—5·1 g getrocknetes, filtrirtes Fett werden in einem Kolben

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chem. 1895. 474.

²⁾ Arch. d. Pharm. 231. 356.

von 500 ccm Inhalt in 60 ccm aldehyd- und säurefreiem Alkohol durch Erwärmen gelöst, und in die Lösung 7 g Aetzbaryt gebracht. Nun wird die Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler unter öfterem Durchschütteln durch $\frac{3}{4}$ Stunden in lebhaftem Sieden erhalten, hierauf 50 ccm und nach weiterem, eine Viertelstunde dauerndem Kochen, 24 ccm Wasser, welches auf 70° bis 90° C. erwärmt worden war, durch das Rückflussrohr eingegossen. Hierauf wird nochmals aufgeköcht, durch Einstellen in kaltes Wasser etwas erkalten gelassen, und 5 Minuten lang ein kräftiger Kohlensäurestrom in die Barytseifenmischung eingeleitet.

Hierauf wird in einen Kolben von 300 bis 400 ccm Inhalt filtrirt, nochmals kurze Zeit Kohlensäure eingeleitet, die Flüssigkeit am Rückflusskühler durch 5 Minuten hindurch lebhaft gekocht, durch Einstellen in kaltes Wasser rasch abgekühlt, einige Minuten lang kohlenstofffreie Luft durch die Flüssigkeit geleitet und filtrirt.

Im Filtrate befinden sich die wasserlöslichen Barytsalze der Fettsäuren neben sehr geringen Mengen Baryumcarbonat.

Der Barytgehalt der Lösung kann durch Fällung des Barytes als Sulfat oder durch Titration mit Kaliumbichromat ermittelt werden. Die Titration wird zweckmässig ausgeführt, indem man zu 50 ccm der Lösung 30 ccm Alkohol und 3 ccm Essigsäuremischung (enthaltend 1 Procent Natriumacetat und 20 Procent Essigsäure) setzt, hierauf die näherungsweise berechnete Menge Kaliumbichromatlösung (8·5 gr Kaliumbichromat pro Liter) zufügt und mit dem Zusatze von Kaliumbichromat fortfährt, bis bei der Tüpfelprobe Tetramethylparaphenylendiamin-Papier blau gefärbt wird, eine Reaction, welche in essigsaurer Lösung Kaliumbichromat anzeigt. Bei geringem Ueberschuss an Kaliumbichromat tritt die Blaufärbung erst nach Verlauf von etwa 30 Secunden ein. Von dem Titrationsergebnis wird die als Baryumcarbonat gelöste Barytmenge, welche für 300 ccm Flüssigkeit 0·014 g Ba = 0·0235 g BaSO₄ beträgt, in Abrechnung gebracht.

Nach Seiler und Heuss¹⁾ sollen die flüchtigen Fettsäuren in der Butter im Wasserdampfströme völlig abdestillirt werden. Für diesen Fall wurden für reine Butter die Grenzzahlen 30·2 bis 38·0 erhalten.

Henriques²⁾ hat vorgeschlagen, bei der Bestimmung der

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 32. 285 u. 297.

2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1895. 724.

Reichert-Meissl'schen Zahl der Butter die Verseifung auf kaltem Wege vorzunehmen (s. S. 134).

Reichert und Meissl berechnen auch die Quantität des zugesetzten, fremden Fettes aus der Reichert'schen Zahl.

Legt man der Rechnung nach Meissl den für 5 g Butter ermittelten, mittleren Wert 28·78 zu Grunde, so ist der Gehalt der Probe an Butterfett:

$$B = \frac{100 (n-b)}{28\cdot78 - b},$$

wobei n die zur Absättigung des Destillates von 5 g der Probe verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Normallauge und b die 5 g des zugesetzten Fettes entsprechende Anzahl Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Normallauge ist. Für die meisten Fette soll man nach Meissl b im Durchschnitte gleich 3 setzen können, doch ist diese Zahl jedenfalls zu hoch gegriffen.

Sendtner¹⁾ hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass eine derartige Berechnung in Folge der geringen Constanz der Reichert'schen Zahl ganz unzulässig ist.

Durch Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren mit Hilfe der Reichert-Meissl'schen Zahl wird im Allgemeinen mit Sicherheit erst ein Zusatz von 20 Procent fremden Fetten in Butterfett erkannt werden.²⁾

Eine Verfälschung mit Oleomargarin-Cocosnussöl-Gemisch, welche, wie erwähnt, nach keiner andern Methode leicht erkannt werden kann, wird durch das Reichert'sche Verfahren sehr leicht nachgewiesen, da 5 g Cocosnussöl nur 7 bis 8 ccm $\frac{1}{10}$ -Normallauge zur Absättigung der darin enthaltenen, flüchtigen Fettsäuren benöthigen. Eine Mischung von 50 Proc. Butterfett, 22·5 Proc. Cocosöl und 27·5 Proc. Oleomargarin zeigte z. B. die Reichert-Meissl'sche Zahl 17·4.

Bei Butter oder Buttersurrogaten, welchen Glyceride flüchtiger Fettsäuren, wie z. B. Mono-, Di- und Tributyrin zugesetzt worden waren, wird die Reichert-Meissl'sche Zahl natürlich beeinflusst.³⁾

Durch Waschen mit Wasser oder Bicarbonat werden der Butter keine flüchtigen Fettsäuren entzogen.

Muter glaubte, dass ein Parallelismus zwischen der Reichert-Meissl'schen Zahl und der Refraction bestehe, Hefelmann⁴⁾ und

¹⁾ Rep. der analyt. Chem. 3. 345.

²⁾ Chem.-Zeitung 1887. 210.

³⁾ Chem.-Ztg. 1894. 18. 1125.

⁴⁾ Pharm. Centr. H. 35. 469.

Beckurts und Seiler¹⁾ haben jedoch einen solchen nicht beobachtet, hingegen einen Zusammenhang zwischen der Jodzahl und der Refraction constatirt.

Butteröl enthält mehr flüchtige Fettsäuren als die Butter selbst und hat somit eine höhere Reichert'sche Zahl.

Verseifungszahl.

Köttstorfer²⁾ verbrauchte zur Verseifung von 1 g Butterfett 221·5 bis 232·4 mg Kalihydrat und berechnete daraus die mittlere Verseifungszahl 227.

Für die anderen Fette ist die mittlere Verseifungszahl 195·5, so dass man aus der Formel

$$x = 100 \cdot \frac{227-n}{227-199\cdot5} = 3\cdot17 (227-n)$$

die Procente zugesetzten Fettes annähernd berechnen kann, wobei aber schon durch Schwankungen in der Zusammensetzung des reinen Butterfettes Fehler von ± 10 Proc. und mehr vorkommen können.

Moore hat gezeigt, dass Gemische von Oleomargarin und Cocosnussöl die richtige Zahl (227) geben können, so dass ein solches Gemenge mit Hilfe der Köttstorfer'schen Methode nicht von echter Butter zu unterscheiden ist.

Die untere Grenze der Verseifungszahl für reine Butter wird von verschiedenen Forschern sehr verschieden angegeben, doch sind derartig niedrige Angaben immer als Ausnahmefälle zu bezeichnen.

Seyda und Woy³⁾ nehmen die untere Grenze der Verseifungszahl reiner Butter zu 221 an, bezeichnen jedoch Proben mit Verseifungszahlen von 221 bis 225 bereits als verdächtig. Fischer⁴⁾ fand bei 123 Butterproben als niedrigste Verseifungszahl 220, und Samelson⁵⁾ gibt in einem Ausnahmefalle die Verseifungszahl einer reinen Butter mit 216 an.

Nach Seyda und Woy zeigten von 185 Butterproben

	7 Proben	eine	Verseifungszahl	von	221·5—223
13	"	"	"	"	223 —225
13	"	"	"	"	225 —226

¹⁾ Arch. Pharm. 233. 423.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 18. 199.

³⁾ Chem.-Ztg. 1894. 906.

⁴⁾ Chem.-Ztg. 1895. 284.

⁵⁾ Chem.-Ztg. 1895. 1626.

28 Proben	eine	Verseifungszahl	über	226	—228
39	„	„	„	228	—230
52	„	„	„	230	—233 und
33	„	„	„	über	233.

Bei 123 von Fischer analysirten Butterproben wurde die Verseifungszahl

in	4	Fällen	zu	220,
„	2	„	„	221,
„	5	„	„	222,
„	6	„	„	223,
„	10	„	„	224,
„	5	„	„	225,
„	3	„	„	226,
„	14	„	„	227,
„	15	„	„	228,
„	8	„	„	229,
„	6	„	„	230,
„	11	„	„	231,
„	14	„	„	232,
„	7	„	„	233,
„	2	„	„	234,
„	3	„	„	235,
„	3	„	„	336,
„	3	„	„	237,
„	1	Falle	„	238,
„	1	„	„	245 gefunden.

Seyda und Woy halten die Verseifungszahl des Butterfettes bei der Begutachtung desselben für zuverlässiger, als die Reichert-Meissl'sche Zahl; nach ihren Angaben kann nämlich die letztere bei abnormaler Butter sehr niedrig sein, während die Verseifungszahl nicht oder nur wenig gedrückt ist.

Jedenfalls wird in zweifelhaften Fällen die Verseifungszahl nach der refractometrischen Prüfung und der Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl in erster Linie bei der Beurtheilung eines Butterfettes herangezogen werden müssen.

Hehner'sche Methode.

Hehner's¹⁾ Versuche ergaben 86·5 bis 87·5 Proc., manchmal bis 88 Proc. unlösliche Fettsäuren; als Mittelzahl wird meist 87·5 genommen. Da manche Buttersorten viel Laurinsäure enthalten,

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chem. 16. 145.

die sich in kochendem Wasser sehr träge löst und aus den unlöslichen Fettsäuren nur sehr schwer entfernt werden kann, so findet man leicht zu hohe Zahlen, was man jedoch vermeidet, wenn man nach der Vorschrift von Fleischmann und Vieth (S. 145) arbeitet. Doch fanden dieselben, dass unverfälschte Butter manchmal bis zu 90 Proc. unlösliche Fettsäuren liefert. West-Knights¹⁾ fand als obere Grenze 88·08 Proc. Ranzige Butter soll nach Fleischmann und Vieth genau dieselben Zahlen geben wie frische; diese Angaben stehen jedoch mit den von J. Bell erhaltenen Analysen-Resultaten, nach welchen die Hehner'sche Zahl, wie dies auch naheliegend ist, in ranzigen Proben grösser ist, als in nicht ranzigen, in Widerspruch. Butteröl enthält 85·05 bis 85·23 Proc. unlöslicher Fettsäuren.

Nach diesen Ergebnissen betrachten Fleischmann und Vieth Butter mit einer über 90 liegenden Hehner'schen Zahl als verfälscht, mit der Zahl 88 bis 90 als zweifelhaft und mit einer unter 88 liegenden Zahl als echt.

Moore fand aber, dass mit Cocosnussöl und Oleomargarin Mischungen hergestellt werden können, welche die richtige Hehner'sche Zahl geben. Eine Mischung aus 50 Th. Butterfett, 27·5 Th. Oleomargarin und 22·5 Th. Cocosöl lieferte z. B. 89·5 Proc. unlöslicher Fettsäuren.

Sieht man von der Verfälschung mit Cocosöl ab und legt der Rechnung für Butterfett die Hehner'sche Zahl 87·5, für fremde Fette 95·5 zu Grunde, und hat man für die Probe die Hehner'sche Zahl a gefunden, so kann man den Procentgehalt an fremden Fetten nach der Formel

$$x = 12·5 (a - 87·5)$$

berechnen. Das Resultat hat aber bei den grossen Schwankungen, welche die Hehner'sche Zahl bei notorisch reinen Buttersorten zeigt, nur geringen Wert.

Jodzahl.

Die Bestimmung der Jodzahl hat zur Butterprüfung wenig Anwendung gefunden, weil dieselbe für verschiedene Buttersorten sehr beträchtlich schwankt. v. Hübl fand z. B. 26·0 bis 35·1, im Mittel 31·0, Moore 19·5 bis 38·0, Woll²⁾ 25·7 bis 37·9, im Mittel aus 56 Proben 33·32, Williams³⁾ bei 30 Proben 32·25 bis

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chem. 20. 466.

²⁾ Zeitschrift f. anal. Chem. 1888. 532.

³⁾ Analyst 1889. 14. 104.

38·91, im Mittel 35·24, Thörner¹⁾ 28 bis 32, Morse²⁾ 24·2 bis 44·8. Die zur Verfälschung der Butter benützten, animalischen Fette haben sämtlich höhere Jodzahlen, dagegen hat Cocosöl die Jodzahl 8·9, so dass sich leicht Mischungen mit der richtigen Jodzahl herstellen lassen.

Das Butterfett aus der Milch verschiedener Thiere wurde von A. Pizzi³⁾ untersucht und hierbei folgende Resultate gefunden:

	Schmelzpunkt ° C.	Erstarrungspunkt ° C.	Reichert-Meissl'sche Zahl nach Wollny bestimmt
Ziege	36·5	31	28·6
Schaf	29—30	12	32·9
Büffelkuh	38	29	26·2
Stute	—	—	11·2
Eselin	—	—	13·1

Die Gamoose-Butter, welche von einem Thiere stammt, das in Egypten die Stelle der europäischen Kuh vertritt, zeigt nach einer Analyse von Richmond⁴⁾ die folgende Zusammensetzung:

Verseifungszahl: 220·4—231·7.

Jodzahl: 32·0—35·0.

Hehners Zahl: 86·9—87·5.

Reichert-Meissl'sche Zahl: 34·7—35.

Das Butterfett aus Frauenmilch besitzt einen ausnehmend niedrigen Gehalt an flüchtigen Fettsäuren. Die Reichert-Meissl'sche Zahl wurde von Pizzi in einem Falle zu 1·4 gefunden.

2. Talg (Unschlitt).

Man unterscheidet im Handel zweierlei Sorten von Talg, nämlich Rindstalg oder Ochsentalg von Stieren, Ochsen, Kühen und Kälbern und Hammeltalg oder Schöpsentalg von Hammeln, Schafen und Ziegen.

Wenngleich der Talg stets von denselben Thierarten stammt, so hängt doch die Beschaffenheit, welche seine industrielle Verwertung beeinflusst, von einer Reihe von Umständen ab, so z. B. von der Ernährungsart, dem Gesundheitszustand, dem Alter und

¹⁾ Chem.-Ztg. 1894. 1154.

²⁾ Chem.-Ztg. 1893. Rep. 79; aus Journ. Anal. et Appl. Chem. 1893. 7. 1

³⁾ Staz. sperim. agrar. ital. 1894. 26. 615.

⁴⁾ Chem.-Ztg. 1891. 1794.

Geschlechte des Thieres, von dem Klima, in welchem das Thier gelebt hat und von der Jahreszeit, in welcher es getödtet wurde.

Ausserdem zeigt das Fett Verschiedenheiten in der Zusammensetzung, je nach dem Körpertheile, dem es entstammt.

Der Wert des Talges hängt von seiner Färbung, seiner Härte und seinem Geruche ab.

Der rohe Talg (Rohunschlitt), wie er von den Metzgern an die Kerzen- und Seifenfabriken abgeliefert wird, ist im Zellgewebe eingeschlossen und noch mit Haut- und Bluttheilen in grösserer oder geringerer Menge behaftet.

Man sortirt ihn häufig in den Rohkern und den Rohausschnitt.

Der Rohkern (Nierenfett) enthält die grösseren, zusammenhängenden Fettmassen, die man nach ihrer Lage im Thierkörper als Eingeweidefett (Bandelfett), Herzfett, Lungenfett, Stichfett (Fett der Halstheile), Taschenfett (Fett der Genitalgegend) und Netzfett unterscheidet.

Zum Rohausschnitt kommen die stark mit Blut- und Hauttheilen durchsetzten Abfälle, das Fett von den Beinen etc.

Das Ausschmelzen des Talges geschieht entweder in Kupferkesseln über freiem Feuer, oder nach einer von Arcet¹⁾ angegebenen Methode durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, oder nach Fouché²⁾ durch Erhitzen im geschlossenen Apparate mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck. Ausserdem wurde von Evrard³⁾ ein Verfahren zum Ausschmelzen des Talges unter Zusatz einer Lösung, welche eine kleine Menge Aetznatron enthält, empfohlen.

Beim directen Ausschmelzen in offenen Kesseln tritt während des Ausschmelzens ein unangenehmer Geruch auf, das Fett ist dunkel gefärbt, und man hat verhältnismässig grosse Verluste. Die Fettmembranen (Griefen oder Grieben) können als Viehfutter verwendet werden. Beim Ausschmelzen bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich ein ähnlicher Geruch, die Griefen können jedoch als Viehfutter nicht verwendet werden. Beim Ausschmelzen unter Zusatz einer kleinen Menge Aetznatron erhält man fast geruchlosen Talg, jedoch geringere Ausbeute als beim Schmelzen mit Säure.

Der Rohkern wird zumeist bei 60⁰—65⁰ C. ausgeschmolzen und nach einigem Stehen von den Verunreinigungen abgossen.

¹⁾ Dingler, Polyt. Journ. 31. 37.

²⁾ Jahresber. der chem. Technologie 1856. 384.

³⁾ Dingler, Polyt. Journ. 120. 204.

Das Product heisst „Premier jus“. Dann lässt man das Fett bei ca. 35° C. krystallisiren und presst bei dieser Temperatur aus, der Rückstand ist Prima-Pressstalg, welcher der Kerzenfabrication zugeführt wird, das abgepresste Fett ist das zur Kunstbutterfabrication verwendete Prima-Margarin (Oleomargarin).

Der Rohausschnitt gibt ausgeschmolzen den „Secunda Premier jus“, der wie Kernunschlitt behandelt Secunda-Pressstalg und Secunda-Margarin liefert, welches letzteres zur Seifenfabrication verwendet wird.

Presst man den Talg bei niedrigerer Temperatur ab, so erhält man das bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Talgöl (Huile de suif, Tallow oil).

Kann das Rohunschlitt nicht direct in eine Fabrik abgeliefert werden, so wird das Gesamtfett von den ganzen Thieren meist in kleinen Seifensiedereien über freiem Feuer oder mit Dampf ausgeschmolzen und bildet dann das Handelsunschlitt. Ist auch hier eine Sortirung vorgenommen worden, so unterscheidet man Kernunschlitt und Ausschnittunschlitt.

In den Handel kommen somit: Geschmolzenes Unschlitt, Presstalg und Margarin.

Auf dem Pariser Markte wird der Talg nach dem Erstarrungspunkte der Fettsäuren, dem „Talg-titer“, verkauft.

Dalican fand folgende Talgtiter für Talg und talgähnliche Fette:

Pariser Talg	43·5	Rindstalg (Odessa)	44·5
Gewöhnlicher Rindstalg	44	Hammeltalg (Odessa)	45
Rindstalg (Nierenfett)	45·5	Talg aus New-York	43·5
Gewöhnlicher Hammeltalg	46	Rindstalg (Buenos-Ayres)	44·5
Hammeltalg (Nierenfett)	48	Hammeltalg (Buenos-Ayres)	45
Knochenfett	42·5	Florentiner Talg	44
Russischer Talg	43·5	Wiener Talg	44·5

Nach de Schepper und Geitel haben Talg und Fette, welche zu seiner Verfälschung dienen können, folgende Erstarrungspunkte:

	Celsius-Grade
Talge	40·0—46
Margarin	38·0—44
Presstalg	50·5
Hammeltalge	46·1
Rindertalge	44·5
Suif d'épluchures ¹⁾	40·7—42·3

¹⁾ Suif d'épluchures ist ein von Frankreich aus in den Handel gebrachtes Fett, welches beim Trocknen nach schwefliger Säure riecht, grüne Farbe zeigt und wahrscheinlich durch Vermischen eines thierischen Fettes mit schlechtem Olivenöl hergestellt ist.

	Celsius-Grade
Knochenfett)	40·3
Baumwollöl	40·05
Baumwollsamensöl	34·0
Cocosnussöl	23·0
Stearin grease	44·0

Rindertalg.

Rindstalg, Unschlitt. — Sebum bovinum. — Suif de bœuf. — Suet of beef, Beef tallow.

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·943—0·952 (Dieterich), 0·952—0·953 (Hager), bei 50° C.: (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8950, bei 98° C.: 0·8626 (Allen). — Bei 100° C.: 0·860—0·861 (Wolkenhaar), 0·860 (Königs).

Specifisches Gewicht der Fettsäuren bei 100° C. (Wasser von 100° C. = 1): 0·8698 (Archbutt).

Schmelzpunkt: 45°—46° C., manchmal 42°—43° C., nie unter 40° C. (Wolkenhaar), 47·6°—48·5° C. (Dieterich), 43·5° bis 45° C., erstarrt bei 27°—35° C., die Temperatur steigt um einige Grade, ohne constant zu werden (Rüdorff), 43°—49° C. (Thörner), 43°—44·5° C. (Beckurts und Oelze).

Erstarrungspunkt: 37·0° C. (Chateau), 37·0° C. (Beckurts und Oelze).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 45° C. (Hübl), Anfang 43°—44° C., Ende 46°—47° C. (Bensemman), 44·5°—46° C. (Beckurts und Oelze).

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 43·5°—45° C. (Dalican), 44·5° C. (de Schepper und Geitel), 43° C. (Hübl).

Verseifungszahl: 195·7—200 (Filsinger), 193·2—198 (Köttstorfer), 193—195 (Thörner). — Hehner'sche Zahl: 95·6 (Bensemman), 95·4—96 (Mayer), — Reichert'sche Zahl: 0·25.

Jodzahl: 40·0 (Hübl), 43·3—44 (Wilson), 35·4—36·4 (Filsinger), 35·6—38·9 (Dieterich), Australischer 45·2, Berliner 38·3 (Wallenstein und Finck), 38—40 (Thörner).

Reichert-Meissl'sche Zahl: 0·50.

Jodzahl der Fettsäuren: 41·3 (Williams), 25·9—32·8 (Morawsky und Demski).

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 270—285 (Alder-Wright).

¹⁾ Enthält 4·5 Proc. Asche, welche theilweise als Seife vorhanden ist.

Refractometeranzeige in Zeiss' Butterrefractometer bei 40° C.: 49 (Mansfeld).

Der Rindstalg ist schwach gelblich oder grauweiss und auch in dünnen Schichten undurchsichtig. 1 Theil Talg löst sich in 40 Theilen Alkohol von 0·821 specifischem Gewicht.

Dieses Fett besteht fast ausschliesslich aus Palmitin, Stearin und Olein und zwar lässt sich der Gehalt an letzterem aus der Jodzahl berechnen. Ein Talg mit der von Hübl ermittelten Jodzahl 40 enthält 46 Proc. Olein.

Die Mengen von Olein, Palmitin und Stearin sind in dem Fette von verschiedenen Körperstellen eines Thieres verschieden, das Taschenfett ist das weichste, oleinreichste, das Eingeweidefett das stearinreichste.

Leopold Mayer¹⁾ fand bei der Untersuchung des Fettes von verschiedenen Stellen eines dreijährigen, ungarischen Ochsen die in der folgenden Tabelle angeführten Werte.

Bezeichnung des Fettes	Fettsäuren in Procenten	Verseifungszahl		Schmelzpunkt des Fettes nach Pohl	Erstarrungspunkt des Fettes nach Pohl	Schmelzpunkt der Fettsäuren nach Pohl	Erstarrungspunkt der Fettsäuren nach Dalleau	Stearinsäure von 54·8° C. Schmelzpunkt in Procenten	Oelsäure von 5·4° C. Erstarrungspunkt in Procenten
		des Fettes	der Fett- säuren						
Eingeweidefett .	95·7	196·2	201·6	50·0	35·0	47·5	44·6	51·7	48·3
Lungenfett . .	95·4	196·4	204·1	49·3	38·0	47·3	44·4	51·1	48·9
Netzfett . . .	95·8	193·0	203·0	49·6	34·5	47·1	43·8	49·0	51·0
Herzfett . . .	96·0	196·2	200·3	49·5	36·0	46·4	43·4	47·5	52·5
Stichfett . . .	95·9	196·8	203·6	47·1	31·0	43·9	40·4	38·2	61·8
Taschenfett . .	95·4	198·3	199·6	42·5	35·0	41·1	38·6	33·4	66·8

Der Gehalt an freien Säuren ist sehr verschieden; 1 g einer Probe verbrauchte nach Dieterich 0·07—0·22 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-lauge zur Neutralisation. Nach Ulzer sind Talgproben mit Säurezahlen von 4—8 ziemlich häufig, und nach Deering kann die Säurezahl bei sehr alten Proben bis 50 steigen. Nach Chevreul und Bracounot wurde in einem Rindstalg der Gehalt an Tristearin und Tripalmitin zu 70 Proc., der Gehalt an Triolein zu 30 Proc. gefunden, und ein Rindskernfett enthielt 76 Proc. Gly-

¹⁾ Wagner's Jahresber. 1880. 844.

ceride fester und 24 Proc. Glyceride flüssiger Fettsäuren. Es sei erwähnt, dass der Jodzahl nach sich der Gehalt an Triolein höher berechnet.

Untersuchung des Talges.

Die Bestimmung des Gehaltes an Wasser und Nichtfetten geschieht in gewöhnlicher Weise (vgl. S. 231). Die Nichtfette bestehen in nicht verfälschtem Talg aus Hautfragmenten, Leimsubstanz und phosphorsaurem Kalk.

Weiches Ausschnittunsschlitt wird zuweilen in der Weise verfälscht, dass man ihm im geschmolzenen Zustande etwas Kalk einrührt, wodurch es härter wird, indem sich Kalkseife bildet. Diese Beimengung bleibt bei der zur Bestimmung der Nichtfette vorgenommenen Extraction des Fettes mit Aether oder Chloroform bei diesen zurück, im Rückstande wird dann eine Kalkbestimmung ausgeführt.

Die Untersuchung des getrockneten und filtrirten Fettes wird nicht nur zum Nachweise etwa vorhandener Verfälschungen, sondern auch zur Wertbestimmung ausgeführt.

Wertbestimmung des Talges.

Nach Dalican. Der Talg ist um so wertvoller, je höher sein Schmelzpunkt liegt. Nach Wolkenhaar wird Talg, dessen Schmelzpunkt unter 40° C. liegt, nicht mehr zugelassen, während Dalican, welcher zur Wertbestimmung des Talges weit richtiger den Erstarrungspunkt der Fettsäuren (Talgtiters) bestimmt, die unterste Grenze für denselben bei 44° C. ansetzt. Die Bestimmung des Schmelzpunktes des Fettes gibt nämlich, wie schon wiederholt erwähnt, je nach ihrer Ausführung sehr verschiedene Werte, so dass es zweckmäßiger erscheint, die Schmelz- und Erstarrungspunkte der daraus gewonnenen Fettsäuren zu bestimmen.

Zur Bestimmung des Talgtiters hat sich in Oesterreich und Deutschland vielfach das von Benedikt und Ulzer empfohlene Wolfbauer'sche Verfahren eingebürgert (s. S. 101).

Auch ein grösserer Gehalt an freien Fettsäuren (0·3—0·4, in seltenen Fällen 1·5 Procente) beeinträchtigt nach L. Mayer den Wert des Talges, indem dann die durch Kalkverseifung hergestellten Fettsäuren dunkel sind. Man bestimmt die Menge der freien Fettsäuren nach S. 159, 2, wobei man das mittlere Moleculargewicht der Talgfettsäuren zu 275 annimmt (s. auch Stearin-kerzen S. 231 ff.).

Nachweis von fettähnlichen Verfälschungen.

Die Fettsubstanz selbst kann unter Berücksichtigung des Preises mit Harz, Harzölen, Paraffin, Palmkernöl, Cocosöl, Baumwollenstearin, Wollschweissfett, Hammeltalg etc. verfälscht sein.

Der Nachweis und die Bestimmung von Harz, Harzöl und Paraffin geschieht nach den gewöhnlichen Methoden.

Cocosnussöl und Palmkernöl. Ein Gehalt des Talgs an diesen beiden Fetten ist an der sehr erhöhten Verseifungszahl sehr leicht zu erkennen, da dieselbe für Talg ca. 196, für Cocosöl aber 257·3—268·4 und für Palmkernöl 247·6 beträgt. Ausserdem wird durch solche Zusätze der Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt der Fettsäuren herabgedrückt.

Rödiger¹⁾ weist diese Fette im Talg unter Benützung der Eigenschaft ihrer Seifen nach, sich schwerer als Talgseife auszusalzen zu lassen.

Die zur Verseifung benützte Natronlauge wird durch Vermischen von 75 g Natronlauge von genau 38° Bé. bei 15° C. und 150 g Wasser hergestellt.

150 g Talg werden mit 50 g Wasser in einer gewogenen Schale zum Kochen erhitzt und mit 10 g Natronlauge versetzt. Weitere Zusätze macht man erst, wenn diese Menge vom Talg aufgenommen ist, was man in der Weise erkennt, dass man mit dem hölzernen, am Ende spatelförmig verbreiterten Rührstäbchen eine Probe aus der Mitte der kochenden Seifenlösung heraushebt und vom Spatel ablaufen lässt. Bricht die Masse lappig ab oder zieht sie zähe Fäden, was nach weiteren Zusätzen von Lauge der Fall ist, so ist die Lauge vollständig aufgenommen, im entgegengesetzten Falle wird nach dem Abfließen der trüben Masse klare, wässrige Flüssigkeit vom Spatel tröpfeln.

Will dies auch bei längerem Kochen nicht verschwinden, so setzt man etwas Wasser zu. Ist man ungeübt, so koche man nach Zufügung des letzten Restes der 225 ccm Lauge, welche stets angewendet werden, unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers mindestens eine halbe Stunde, dann wird die Masse in ziemlich zähem Zustande ablaufen. Man ersetzt nun das während des Versuchs verdampfte Wasser, so dass der Schaleninhalt wieder genau 425 g wägt, und tröpfelt Natronlauge von 38° Bé aus einem sammt seinem Inhalt gewogenen Kölbchen in die kochende Masse, bis sich gerade an dem ablaufenden, zuletzt abreissenden Seifenpröbchen ein klarer Laugentropfen zeigt. Dies tritt bei folgenden Laugentropfenmengen ein:

¹⁾ Chem.-Zeitg. 1882. 118.

Reiner Rindstalg		25	g	Lauge
Rindstalg mit 5 Proc. Kernöl		29	g	„
„ „ 10 „ „		37	g	„
„ „ 15 „ „		42	g	„
„ „ 20 „ „		45.5	g	„

so dass also noch 5 Proc. Kernöl nachgewiesen werden können.

Diese Probe gibt jedoch nur in der Hand eines erfahrenen Praktikers brauchbare Resultate.

Der feste Antheil des destillirten Wollschweissfettes (das Wollstearin) wird nach Leopold Mayer¹⁾ zur Verfälschung des Talgs benützt. Um dasselbe nachzuweisen, wird die Probe verseift und mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Abdampfen mit Aether verbleibende Rückstand wird mit Salzsäure und Eisenchlorid oder in anderer Weise (S. 39) auf Cholesterin geprüft. Da kein anderes Fett so beträchtliche Mengen Cholesterin enthält wie Wollschweissfett, so ist diese Probe ganz zuverlässig. Eine mit Wollschweissfett versetzte Fettprobe gibt, in Essigsäureanhydrid gelöst und mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt, eine grüne Lösung²⁾. Im destillirten Wollschweissfett finden sich keine Triglyceride, sondern nur freie Fettsäuren, in Folge dessen ist der Gehalt eines damit verfälschten Unschlittes an freien Fettsäuren sehr gross. Die aus solchem Unschlitte gewonnenen Fettsäuren werden schon nach einigen Tagen gelb und zeigen den von der Anwesenheit flüchtiger Fettsäuren herrührenden, charakteristischen Geruch des Wollschweissfettes.

Ziegen- und Bockstalg, welcher im Handel als Hammeltalg bezeichnet wird, ist viel geringwertiger als echter Hammeltalg, indem er sich trotz seines hohen Schmelzpunktes und grossen Stearingehalts zur Kerzenfabrication nicht so gut eignet, weil die daraus abgeschiedenen Fettsäuren nicht schön krystallinisch, sondern amorph erstarren, und die Oelsäure sich in Folge dessen nicht gut auspressen lässt. Die Kerzen bekommen, wenn man nach dem gewöhnlichen Verfahren arbeitet, keinen Klang und dunkeln in Folge ihres Oelsäuregehaltes nach.

Nach Leopold Mayer kommt eine Mischung von 70 Proc. solchen „Hammeltalgs“ und 30 Proc. Cottonöl als „Rindstalg“ in den Handel, welche weder durch den Schmelzpunkt der Fettsäuren (45° C.), noch durch die Verseifungszahl oder Jodzahl von echtem Rindstalg unterschieden werden kann. Zum Nachweis des Cotton-

¹⁾ Dingler's Journal 247. 305.

²⁾ Rep. f. analyt. Chemie 1886. 127.

öles (s. dort), der in gewöhnlicher Weise erfolgt, sei noch das folgende angeführt.

Cottonöl oder Baumwollenstearin. Nach Muter wird mit Cottonöl oder dem daraus gewonnenen Stearin versetzter Talg im flüssigen und im erstarrten Zustande roth bis rothbraun, wenn man 5 g der geschmolzenen Probe mit 15 Tropfen Salpetersäure von 1·380 specifischem Gewicht stark schüttelt. Dagegen bleibt reiner Rinds- oder Hammeltalg in derselben Weise behandelt rein weiss, Palmkernöl und andere Fette geben nur gelbe Färbungen.

Wolkenhaar¹⁾ hält die Reaction für unzuverlässig, weil sich weniger sorgfältig ausgeschmolzener, unverfälschter Talg ähnlich verhält, und findet sie nur dann einigermaßen maassgebend, wenn der Schmelzpunkt der Probe gleichzeitig unter 40° C., das specifische Gewicht über 0·861 liegt.

Es dürfte sich empfehlen, solchen unreineren Talg vor der Prüfung sorgfältig zu filtriren, indem dann wohl die färbenden Verunreinigungen zurückgehalten werden.

Nach Mayer gelingt der Nachweis dieser Verfälschung am besten, wenn man die geschmolzene Probe im Trockenkasten bei 35° C. krystallisiren lässt und nach ca. 18 Stunden durch ein Tuch abpresst. Das Filtrat prüft man auf den Schmelzpunkt der Fettsäuren, welcher bei mit Cottonöl verfälschtem Unschlitt unter 39°—40° C. liegt, und auf die Jodzahl. Dieselbe ist für das Filtrat aus cottonöhlaltigem Unschlitt 75—80, aus reinem Unschlitt ca. 55.

Vergl. überdies auch den Nachweis von Cottonöl in Schweinefett.

Hammeltalg.

Sebum ovillum. — *Suif de mouton.* — *Mutton suet.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·937—0·940 (Hager), 0·937—0·953 (Dieterich). — Bei 100° C.: 0·860 (Königs), 0·858 (Thörner).

Schmelzpunkt: 50°—51° C. (Bensemman), 47°—49° C. (Dieterich), 46·5°—47·4° C., erstarrt bei 32°—36° C., die Temperatur steigt um einige Grade (Rüdorff). Schmilzt bei 44°—45·5° C., erstarrt bei 32°—36° C. (Beckurts und Oelze).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: Anfang 49°—50° C., Ende 53°—54° C. (Bensemman), 49·0° C. (Thörner), 45°—47° C. (Beckurts und Oelze).

¹⁾ Rep. f. analyt. Chemie 3. 103.

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 45° — 46° C., auch $43\cdot20^{\circ}$ C. (Dalican), $46\cdot1^{\circ}$ C. (Schepper und Geitel), $41\cdot0^{\circ}$ C. (Thörner).

Hehner'sche Zahl: 95·54 (Bensemman). — Verseifungszahl: 195·2 (Thörner). — Jodzahl: $35\cdot2$ — $46\cdot2$ (Wilson), 34·8 bis 37·7 (Dieterich), 32·7 (Thörner), 38·6 (Wallenstein und Finck), 36 (Beckurts und Oelze).

Jodzahl der flüssigen Fettsäuren: 92·7 (Wallenstein und Finck).

Der Hammeltalg kommt dem Rindertalg in seinen Eigenschaften sehr nahe, nur liegen die Schmelz- und Erstarrungspunkte des Fettes und der Fettsäuren höher als bei diesem.

1 g Hammeltalg bedarf zur Neutralisation $0\cdot24$ — $0\cdot35$ ccm $\frac{1}{10}$ -Normallauge und enthält somit durchschnittlich etwas mehr freie Säure als Rindertalg (Dieterich).

Chevreul und Braconnot fanden in einer Probe 80 Proc. feste und 20 Proc. flüssige Triglyceride, welche Resultate jedoch mit der Jodzahl nicht im Einklange stehen.

3. Hirschtalg.¹⁾

Schmelzpunkt: 49° — $49\cdot5^{\circ}$ C.

Erstarrungspunkt: 48° C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: $49\cdot5^{\circ}$ C.

Jodzahl: 20·5.

Der in der Pharmacie mitunter angewendete Hirschtalg besitzt gegenüber dem Rindertalg und Hammeltalg einen grösseren Gehalt an Glyceriden fester Fettsäuren und unterscheidet sich dementsprechend von den genannten Fetten durch seine niedrige Jodzahl.

Amthor und Zink²⁾ fanden für Edel- und Damhirschfett und für die diesen Fetten in der Zusammensetzung ähnlichen Fette des Elchs, der Gemse und des Rehes die auf der folgenden Seite zusammengestellten Mittelwerte der chemischen und physikalischen Constanten.

Die sämtlichen, aufgezählten Fette stellen sehr feste, weisse oder wenig gelbliche Fette dar; das Rehfett besitzt fast die Festigkeit des Walrats.

Sämtliche Fette zeichnen sich auch durch ein verhältnismässig hohes spezifisches Gewicht, hohen Schmelzpunkt und niedrige Jodzahl aus.

¹⁾ Beckurts und Oelze, Arch. Pharm. 1895. 233. 429.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 1897. 1.

Mittelwerte der chemischen und physikalischen Constanten der Fette
 vom Elch, Edelhirsch, Damhirsch, der Gemse und des Reh.

Namen des Fettes	Spezifisches Gewicht bei 15° C.		Schmelzpunkt		Erstarrungspunkt		Jodzahl	Versäufungszahl		Hehner'sche Zahl	Reichert'sche Zahl	Acetylzahl der Fettsäuren	Säurezahl		
	des Fettes	der Fettsäuren	des Fettes ° C.	der Fettsäuren ° C.	des Fettes ° C.	der Fettsäuren ° C.		des Fettes	der Fettsäuren				frisch	alt	
Elch (von einem Individuum)	0.9625	0.9584	49—52	53—55	37—38	48—50	35.0	27.8	195.1	201.4	—	0.78	16.2	0.87	3.3 (2 Jahre alt)
Edelhirsch (von zwei Individuen)	0.9670	0.9685	51—52	50—52	39—40	46—48	25.7	23.6	199.9	201.3	—	1.66	16.4	3.5	5.9 (1 Jahr alt)
Damhirsch (von vier Individuen)	0.9615	0.9524	52—53	50—53	40	47—48	26.4	28.2	195.6	201.4	—	1.70	18.4	2.90	5.3 (1 Jahr alt)
Gemse (von mehreren Individuen)	0.9697	0.9546	54—56	57—58	42—43	51—52	25.0	24.4	203.3	206.5	—	1.80	7.5	3.20	—
Reh (von sechs Individuen)	0.9659	0.9622	52—54	62—64	39—41	49—50	32.1	27.9	199.0	200.5	95.8	0.99	12.5	1.74	3.3 (1½ Jahre alt)

Speciell die Jodzahlen des Edel- und Damhirschfettes und des Gemsenfettes sind die niedrigsten bis jetzt bei Thierfetten beobachteten.

4. Rindermark.

Medulla. — Moelle de bœuf. — Beef marrow.

Verseifungszahl: 199·6 (Lewkowitsch).

Jodzahl: 55·4 (Lewkowitsch).

Schmelzpunkt: 45° C.

Erstarrungspunkt: 35° C.; die Temperatur steigt beim Erstarren auf 40° C., 37·9°—38° C. (Lewkowitsch).

Es stammt aus den Röhrenknochen des Rindes. Nach Thümmel¹⁾ enthält es keine Medullinsäure, welche Säure Eylerts in dem Fette annahm. Die Fettsäuren bestehen aus 40 Proc. Oelsäure, 35 Proc. Stearinsäure und 25 Proc. Palmitinsäure. Es wird zur Bereitung von Pomaden verwendet.

5. Schweinefett.

Schweineschmalz. — Axungia Porci, Adeps suillus. — Graisse de porc, Axonge, Sain-doux. — Lard, Hogslard.

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·931—0·932 (Hager), 0·934—0·938 (Dieterich), 0·934—0·9380 (Benedikt u. Wolfbauer), bei 50° C.: 0·8818, bei 69° C.: 0·8811, bei 94° C., 0·8628 (Saussure). — Bei 40° C. (Wasser bei 15·5° C. = 1): 0·8985, bei 98° C.: 0·8608 (Allen). — Bei 50° C.: 0·890 (Bockairy). — Bei 90° C.: 0·894—0·897 (Dieterich). — Bei 100° C. (Wasser von 15° C. = 1): 0·861 (Königs), 0·8610—0·8614 (Gladding).

Specifisches Gewicht der Fettsäuren bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8445 (Allen).

Schmelzpunkt: 40·5° C. (Buff), 41·5°—42° C. (Wimmel), 42° bis 48° C. (Königs), 45°—46° C. (Bensemann), 36°—45·5° C. (Dieterich), 36°—40° C. (Benedikt u. Wolfbauer).

Erstarrungspunkt: 27·1°—29·9° C. (Goske).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 35° C., Erstarrungspunkt: 34° C. (Mayer), Schmelzpunkt 44° C., Erstarrungspunkt 39·0° C. (Allen), Anfang des Schmelzens 43°—44° C., Ende 46° bis 47° C. (Bensemann). Schmelzpunkt: 40°—42·5° C., Erstarrungspunkt: 37° bis 40° C. (Benedikt u. Wolfbauer).

Hehner'sche Zahl: 96·15 (West-Knights), 95·8 (Bensemann).

Verseifungszahl: 195·8 (Köttstorfer), 195·3—196·6 (Valenta).

¹⁾ Arch. Pharm. 1890. 228. 280; durch Chem.-Ztg. Rep. 1890. 191.

Jodzahl: 59·0 (Hübl), 57·1—60·0 (Wilson), 49·9—63·8 (Dieterich), 56·9—59·0 (Engler u. Rupp), amerikanisches 62·4 (Schweitzer u. Lungwitz), 59—62 (Mansfeld), obere Grenze 64 (Spaeth), 46—64 (Benedikt u. Wolfbauer) meist jedoch 57—62.

Jodzahl der Fettsäuren: 64·2 (Williams).

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 278 (Allen).

Jodzahl der flüssigen Fettsäuren: europäisches 93—96, amerikanisches 103—105 (Wallenstein u. Finck), 92 (Mansfeld).

Refractometeranzeige in Zeiss' Butterrefractometer bei 40° C: 50·4—51·2 (Mansfeld), 50—51·2 (Benedikt u. Wolfbauer). — Bei 25° C.: 56·8—58·5 (Spaeth), bei sehr altem Fett 61·35.

Kritische Lösungstemperatur nach Crismer: 124° bis 124·5° C.

Europäisches Schweinefett wird meist nicht aus der direct unter der Haut liegenden Fetthülle, welche das ganze Thier umgibt, dem Schweinespeck, sondern aus den im Innern des Körpers angesetzten Fettpartien, dem Schmer (Filz), gewonnen. Die besten Sorten sind das Nieren- und Darmfett.

Amerikanisches Schweinefett hingegen wird in colossalen Mengen aus dem Speck hergestellt.¹⁾

Schweineschmalz ist von körniger, salbenartiger Consistenz, rein weiss und angenehm schmeckend. Es besteht aus Olein, Palmitin und Stearin und enthält nach Allen und Thomson 0·23 Proc. unverseifbarer Substanz.

Amerikanisches Schweineschmalz enthält auch Trilinolein. In europäischem Schweineschmalz konnten Benedikt und Hazura keine Linolsäure finden. Fahrion²⁾ hat jedoch solche nachgewiesen.

Aus der Jodzahl 59·0 berechnet sich bei Abwesenheit von Trilinolein ein Oleingehalt von 68·4 Procenten, Braconnot gibt den Oleingehalt zu 62 Procenten an.

Die Zusammensetzung des Schweinefettes variirt je nach den Körperstellen, welchen das Fett entnommen wurde, nach der Fütterung der Thiere, dem Klima etc.

Nach Mansfeld³⁾ zeigte Schweinefett von verschiedenen Körperstellen in Zeiss' Butterrefractometer folgende Refractometeranzeigen und Jodzahlen:

¹⁾ Möllinger, Chem.-Ztg. 1894. XVIII. 1092.

²⁾ Chem.-Ztg. 1893. 610.

³⁾ Forschungsberichte üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hygiene, forens. Chem. u. Pharmakogn. I. Heft. 3.

	Refractometeranzeige bei 40° C.	Jodzahl
Schweinefett aus Speck	51·2	65·6
„ „ Bauchfilz	50·4	60·0
„ „ Eingeweidefilz	49·0	53·0

Spaeth gibt für Rücken- und Nierenfett im Mittel aus den Analysen der Fette von acht Thieren folgende Zusammensetzung an:

	Spec Gew. b. 100° C. (Wasser von 15° C. = 1)	Schmelzpunkt	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Jodzahl	Jodzahl der Fettsäuren
Rückenfett .	0·8607	33·8° C.	40° C.	60·58	61·90
Nierenfett .	0·8590	43·2° C.	43·2° C.	52·60	54·20

Frisch ausgelassenes Schweinefett enthält nach Dieterich 0·28—0·42 Proc. freier Säure, auf Oelsäure berechnet. In einer anderen Versuchsreihe fand Dieterich die Säurezahl 0·4—2·8. Spaeth fand in 24 Proben von Schweinefett den auf Oelsäure berechneten Gehalt an freien Fettsäuren von 0·098 Proc. bis 0·564 Proc. schwankend.

Die fortschreitende Säurebildung und den Process des Ranzigwerdens hat Spaeth¹⁾ beim Schweinefett eingehend studirt. Er bezeichnet den Process als einen unter dem Einflusse des Lichtes vorgehenden Oxydationsprocess, bei welchem vor allem anderen die ungesättigten Fettsäuren unter Bildung von Säuren von niederem Kohlenstoffgehalte angegriffen werden.

Ausserdem bilden sich auch aldehydartige Körper und Oxyfettsäuren, und der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren wird ein grösserer.

An der Bildung freier Säure nehmen sämmtliche Fettsäuren Antheil. Die Jodzahl nimmt mit der fortschreitenden Zersetzung der ungesättigten Fettsäuren ab, die Refractometeranzeige nimmt zu, und der Schmelzpunkt erhöht sich.

Die folgende Tabelle zeigt die Abnahme der Jodzahl und die Zunahme des Gehaltes an freier Säure bei einer Anzahl von Proben im Zeitraum von 3 Jahren.

Die Jodzahlen des flüssigen Antheiles der Fettsäuren erniedrigen sich beim Ranzigwerden des Schweinefettes gleichfalls; Spaeth fand bei 5 drei Jahre alten Proben von Schweinefett die Jod-

¹⁾ Zeitschrift f analyt. Chemie 1896. 471.

zahlen der flüssigen Fettsäuren (innere Jodzahl) zwischen 64·3 und 74·6 schwankend, während dieselben bei frischem, mitteleuropäischem Schweinefett innerhalb der Grenzen 93 und 96 liegen.

Probe	Jodzahl 1893	Oleingehalt aus der Jodzahl berechnet in Procenten	Jodzahl 1894	Oleingehalt aus der Jodzahl berechnet in Procenten	Jodzahl 1896	Oleingehalt aus der Jodzahl berechnet in Procenten	Freie Säure		
							1893	1894	1896
							ccm Norm. KOH für 100 g Fett		
1	63·25	73·3	53·80	62·3	39·26	45·5	0·6	6·4	32·0
2	61·15	70·8	55·45	64·2	39·37	45·6	0·45	2·75	23·0
3	62·90	73·2	51·85	60·0	39·56	42·30	0·75	7·80	31·6
4	62·95	73·2	48·80	56·5	29·41	34·1	0·80	11·60	51·0
5	57·25	66·4	49·40	57·3	26·51	30·75	1·25	6·70	36·0
6	55·80	64·7	47·80	55·44	31·19	36·18	0·35	6·00	30·0
7	60·10	69·7	51·04	59·20	41·08	47·65	0·45	8·40	23·0
8	55·80	64·7	37·50	43·50	22·97	26·64	0·55	21·20	41·3
9	52·30	60·5	52·20	60·50	40·91	47·45	1·45	1·80	10·0
10	57·08	66·21	46·70	54·17	33·69	39·08	0·55	9·60	30·0
11	51·75	60·0	36·71	42·85	21·56	25·00	1·60	15·40	46·0
12	63·61	73·77	49·0	58·3	33·04	44·12	0·65	9·60	33·0
13	52·35	60·7	46·85	54·34	36·48	42·31	0·60	4·20	18·0
14	60·95	70·71	52·72	61·15	36·03	42·51	0·50	7·60	32·0

Die Erhöhung der Refractometeranzeige bei 7 zwei Jahre alten, ranzigen Schweinefetten fand Spaeth wie folgt:

Bezeichnung der Fette	Refractometerablenkung bei 25° C.	
	im J. 1894	im J. 1896
	1	59·35
2	60·21	62·30
3	60·49	62·45
4	57·71	58·75
5	60·35	62·70
6	61·35	63·10
7	58·14	63·10

Die Acetylzahl einer alten, ranzigen Probe eines Schweinefettes wurde von Spaeth zu 47·9, und die Reichert-Meissl'schen Zahlen in 8 Proben von sehr alten Fetten zwischen 1·32 und 10·1 schwankend gefunden.

Der Schmelzpunkt erhöhte sich bei alten, oxydirten Schweinefetten nach Spaeth ebenfalls, wie dies die folgende Tabelle zeigt:

Bezeichnung des Fettes	Schmelzpunkt im offenen Röhren bestimmt	
	1893 ° C.	1896 ° C.
1	34	38.5
2	39	39.5
3	36	39.5
4	33.5	38.5
5	40.5	40.5
6	31.5	33

Schweinefett wird häufig mit Rindertalg verfälscht, indem ein Zusatz von nur wenigen Procenten schon rentirt. In Amerika wird Schweinefett im grössten Mafsstabe mit Cottonöl unter gleichzeitigem Zusatz von Presstalg verfälscht, welcher zur Erzielung der richtigen Consistenz nothwendig ist. Nach Wallenstein und Finck¹⁾ werden zur Herstellung von Kunstschmalz, welches dem Schweineschmalz an Geruch, Geschmack, Farbe und Schmelzpunkt äusserst nahe kommt, Presstalg, Rinder-Premierjus, Hammel-Premierjus, Lardstearin, Sesamöl, Arachissöl und Cottonöl verwendet. Nach Hart²⁾ wird auch Maisöl oft als Componente derartigem Kunstschmalz beigemischt.

Kunstschmalzproben, welche kein Schweinefett, sondern nur Presstalg (Rindsstearin) und Cottonöl oder Erdnussöl enthalten, erstarren nach Langfurth³⁾ grobkrySTALLINISCH, während Schweinefett fein krySTALLINISCH mit matter, faltiger Oberfläche erstarrt.

Das specifische Gewicht von cottonöLhaltigem Schweinefett ist höher als das des reinen Fettes, es liegt nämlich über 0.861 bei 100° C. Derselbe Unterschied zeigt sich, wenn man den flüssigen Antheil des Oeles isolirt, indem man 1 Kilo Schmalz in Leinwand auspresst, und die Flüssigkeit filtrirt. Kunstschmalz gibt 30 bis 40 Proc. Oel von 0.916—0.918 specifischem Gewicht bei 18° C., während reines Schmalzöl 0.912—0.914 specifisches Gewicht hat.

Pattinson⁴⁾ findet folgende specifische Gewichte bei 99° C., bezogen auf Wasser von 15.5° C.: Schweineschmalz 0.860—0.861, Cottonöl 0.868—0.8725, Rindsstearin 0.857. Ebenso erhöhen die gleichfalls in Amerika gebräuchlichen Verfälschungen mit Baum-

¹⁾ Chem.-Ztg. 1894. 1189.

²⁾ Chem.-Ztg. 1893. 17. 1522.

³⁾ Chem.-Ztg. 1888. 1660.

⁴⁾ J. Soc. Chem. Ind. 8. 30.

wollstearin und Cocosöl das spezifische Gewicht. Allen findet bei 99° C. folgende auf Wasser bei 15·5° C. bezogene, spezifische Gewichte: Schweinefett 0·860—0·861, Cocosöl 0·868—0·874, Arachisöl 0·8673. Ferner bei 100° F. = 37·8° C., bezogen auf Wasser von derselben Temperatur: Schweinefett 0·905—0·907, Cocosöl 0·910—0·916, Cottonstearin 0·911—0·912.

Der Schmelzpunkt des Schweinefettes variirt gleichfalls wie die Zusammensetzung des Fettes je nach den Körperstellen, denen das Fett entstammt. Als äusserste Grenzen sind 33·8°—48° C. anzugeben; in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle schwankt er jedoch zwischen 36° und 40° C. (Benedikt und Wolfbauer).

Die von Goske¹⁾ ermittelten Erstarrungspunkte einer Anzahl von Fetten nach Dalican sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Erstarrungspunkt ° C.
Metzgerschmalz	27·10—28·62
„	26·64—29·34
„	29·10—29·95
Dampfschmalz	24·10—26·00
„	25·05—25·50
„	26·04—27·06
„	24·90
„	23·67—26·18
Verfälschtes Schweineschmalz . . .	30·50
„ „ . . .	29·90—30·15
„ „ . . .	31·95—33·0
„ „ . . .	35·90—36·58
„ „ . . .	35·50—35·75
„ „ . . .	29·73—29·80

Es ist selbstverständlich, dass eine Erhöhung des Erstarrungspunktes, welche durch einen Talgzusatz bedingt ist, beispielsweise durch einen Zusatz von Schmalzöl paralysirt werden kann.

Der Erstarrungspunkt der Fettsäure mag in manchen Fällen, wie etwa bei Zusatz von Maisöl die Probe als verdächtig erscheinen lassen, doch wird in diesem Falle die Jodzahl sichereren Aufschluss geben.

Die Jodzahl liegt bei reinem, europäischem Schweinefett meist nicht über 63, doch kann dieselbe unter Umständen, wenn beispielsweise das Fett einem bestimmten Körperteil entnommen ist, auch eine höhere sein. Mansfeld gibt für ein reines

¹⁾ Chem.-Ztg. 1892. 1560.

Schweinefett aus Speck die Jodzahl 65·6, Wiley für Kopffett 85·03. Spaeth¹⁾ gibt für Schweinefett (Marktwaare) als obere Grenze der Jodzahl 64 an. Für amerikanische Sorten von Schweinefett, welche im Allgemeinen höhere Jodzahlen als europäische Proben zeigen, fanden Wallenstein und Finck²⁾ 65·4. Williams fand für solche sogar Jodzahlen von 70—85, welche jedoch gegenüber den zahlreichen anderen Angaben als enorm hoch bezeichnet werden müssen. Die Thatsache, dass amerikanische Schweinefette etwas höhere Jodzahlen besitzen als europäische, erscheint durch den Gehalt dieser Schweinefette an Linolsäure in nicht unbedeutender Menge erklärlich und dürfte in erster Linie mit der Fütterung der Thiere und damit, dass amerikanische Fette vielfach aus dem „Speck“ gewonnen werden, im Zusammenhange stehen.

Es ist selbstverständlich, dass sich, wie dies auch Goske erwähnt, aus Rindertalg, Hammeltalg, Schmalzöl etc. Mischungen herstellen lassen, welche die gleiche Jodzahl wie reines Schweinefett besitzen.

Nach Langfurth gibt die Jodzahl bessern Aufschluss, wenn man sie auf Oelsäure umrechnet und diese mit der aus dem Erstarrungspunkt nach Dalican (S. 231) gefundenen Oelsäuremenge vergleicht. Bei mit Pflanzenölen verfälschtem Fett ist die erstere stets grösser als die letztere, bei reinem Fett gleich oder kleiner.

Sichereren Aufschluss gibt die nach Muter und Koningh oder in anderer Weise (S. 169) ermittelte Jodzahl des flüssigen Antheils der Fettsäuren (innere Jodzahl), welche in der Regel bei reinem Schweinefett 94, bei Talg 90, bei Cottonöl aber 136 ist. Liegt die Jodzahl über 94, so ist die Probe einer Verfälschung verdächtig. In Uebereinstimmung mit Muter und Koningh gibt Asboth³⁾ diese Grenze mit 94 an.

Nach Asboth lässt sich aus der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren der Cottonölgehalt annähernd berechnen: Cottonöl enthält 70 Proc. flüssiger Säuren, Schweinefett 54·3 Proc. Hat man nach Muter und Koningh die innere Jodzahl gleich i gefunden, so ist der Gehalt der flüssigen Fettsäuren an Cottonölsäure:

$$x : 100 = i - 94 : 136 - 94$$

und

$$x = \frac{100 i - 9400}{42}.$$

¹⁾ Chem.-Ztg. 1894. Rep. 249.

²⁾ Chem.-Ztg. 1894. 1190.

³⁾ Chemiker-Zeitung 1890. 14. 93.

Da das Fett weiter a Procent, und reines Cottonöl 70 Proc. flüssiger Fettsäuren enthält, so ist der Cottonölgehalt C des Fettes:

$$C = \frac{a}{70} x = \frac{10 a (i - 94)}{294}.$$

Nach dieser Formel lässt sich der Cottonölgehalt auch berechnen, wenn ausser Schweinefett auch andere Fette animalischer Abkunft wie Presstalg, Talg etc. vorhanden sind.

Dieterich hält die Grenze von 94 für die innere Jodzahl des Schweinefettes (Jodzahl der flüssigen Fettsäuren) für zu hoch und gibt als Grenzwerte für dieselbe 89·4—90·7 an. Seine Angaben stehen jedoch auch in Widerspruch mit den von Wallenstein und Finck¹⁾ erhaltenen Analysenresultaten, nach denen die innere Jodzahl für mitteleuropäisches Schweinefett zwischen 93 und 96, und diejenige für amerikanisches Schweinefett zwischen 103 und 105 liegt. Die Bestimmung der inneren Jodzahl nach Muter und Koningh wird nach Wallenstein und Finck, um Oxydation der Fettsäure zu vermeiden, zweckmäfsig in folgender Weise ausgeführt:

Circa 3 g Fett werden mit 30 ccm etwa halbnormaler, alkoholischer Kalilauge in einem 250 ccm fassenden Kölbchen durch $\frac{1}{4}$ stündiges Kochen verseift, Phenolphthaleïn zugefügt, mit Essigsäure (1:10) genau neutralisirt, und die Seifenlösung in dünnem Strahle unter Umrühren in kochende Bleiacetatlösung (30 ccm 10procentige Lösung in 200 Theilen Wasser) eingegossen.

Das Becherglas sammt Inhalt wird alsdann unter fortwährendem Rühren durch Einstellen in kaltes Wasser rasch abgekühlt. Man lässt hierauf einige Stunden stehen, bis die Flüssigkeit beinahe klar geworden ist, giesst sie ab und wäscht den Niederschlag durch Decantation ohne Benützung eines Filters mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der Bleireaction aus. Die Bleiseife wird mit Filtrirpapier gut abgetrocknet, mit 110 ccm Aether in eine Drechsel'sche Gaswaschflasche, deren Grundrohr um zwei Drittheile verkürzt wurde, gebracht, und, nachdem die Waschflasche mit Wasserstoffgas gefüllt worden war, luftdicht verschlossen 12 Stunden stehen gelassen. Die Lösung ist bei diesem Arbeiten bei weissem Fett nahezu farblos, während sie beim Arbeiten an der Luft immer dunkelgelb gefärbt wird. Sie wird durch ein Faltenfilter abgegossen, und das Filtrat mit 40 ccm Salzsäure (1:4) im Scheidetrichter durchgeschüttelt. Nach dem

¹⁾ Chem.-Ztg. 1894. 1190.

Waschen der Aetherschichte kommt dieselbe ins Becherglas, in welchem sich noch einige Tropfen Wasser abscheiden, und wird durch ein trockenes Faltenfilter in ein Kölbchen gegossen, und der Aether im Kohlensäurestrom abdestillirt. Von den flüssigen Fettsäuren wird in gewöhnlicher Weise die Jodzahl bestimmt.

Wallenstein und Finck fanden nach diesem Verfahren für eine Anzahl von Fetten die folgenden, inneren Jodzahlen:

	Innere Jodzahl (Jodzahl der flüssigen Fett- säuren)	Aeussere Jodzahl (Jodzahl des Fettes)
Berliner Rindertalg	92·2	38·3
Australischer Rindertalg	92·4	45·2
Ungarischer Hammeltalg	92·7	38·6
Amerikanisches Schweineschmalz (Western Steam Lard)	104·5	65·4
Berliner Schweinefett	96·6	52·7
Ungarisches Schweinefett	96·2	60·4
Wiener Schweinefett	95·2	60·9
Rumänisches Schweinefett	96·0	59·5
Amerikanisches, weisses Cottonöl	147·5	108·0
Nordamerikanisches, gelbes Cottonöl	147·3	107·8
Englisches, weisses Cottonöl	146·8	106·5
Aegyptisches, gelbes Cottonöl	148·2	108·0
Deutsches, weisses Cottonöl	147·1	107·7
Peruanisches, gelbes Cottonöl	147·8	106·8
Rüböl	120·7	101·1
Arachisöl	128·5	98·9
Nigeröl	147·5	133·5
Maisöl	140·7	122·0
Cocosfett	54·0	8·4

Nach Wallenstein und Finck¹⁾ ist ein Zusatz von Pflanzenölen in Schweinefett ausgeschlossen, wenn die innere Jodzahl niedriger als 96 ist. Es ist hingegen ein solcher erwiesen, wenn dieselbe höher als 105 ist.

Innerhalb der Grenzen 96 und 105 wird sich jedoch nur dann ein sicherer Schluss ziehen lassen, wenn man die Provenienz des Schweinefettes in dem Gemische kennt, da mitteleuropäisches Schweinefett eine innere Jodzahl von 93—96, amerikanisches eine solche von 103—105 zeigt.

Auch der Erhitzungsgrad mit Schwefelsäure nach Maumené kann nach Hehner, Ambühl, Engler und Rupp²⁾ und Anderen

¹⁾ Chem.-Ztg. 1894. XVIII. 1189.

²⁾ Zeitschrift für angew. Chemie 1891. 389.

zur Schätzung des Cottonölgehaltes dienen, während Williams nach diesem Verfahren weniger gute Resultate erhielt.

Das Fett muss zuerst wasserfrei gemacht werden und zwar, wenn es nicht ganz klar schmilzt, durch Erwärmen mit sehr kleiner, directer Flamme unter Umrühren. Will man die Prüfung vornehmen, so entwirft man zuerst am besten selbst eine Vergleichstabelle mit Mischungen aus reinem Schweinefett und Cottonöl. Hehner fand die Temperaturerhöhung für 50 g Fett und 10 ccm Schwefelsäure bei Schweinefett 24° bis 27.5° C., bei Cottonöl 70° C., bei Mischungen proportional. Ambühl, welcher 40° C. als Anfangstemperatur wählt, fand 13° bis 15° C., beziehungsweise 50° bis 52° C. Erhöhung, bei amerikanischem „Schweinefett“ 30° bis 35° C.

Langfurth stellt die Probe mit dem durch Abpressen erhaltenen, flüssigen Antheil an.

Die refractometrische Prüfung des Schweinefettes wird oftmals direct Verfälschungen erkennen lassen, bei geringen Zusätzen von Rinder- und Hammeltalg jedoch im Stiche lassen.

Amagat und Jean¹⁾ fanden für verschiedene Fette im Oleo-refractometer folgende Ablenkungen:

	Ablenkung in Refractometergraden
Schweinefett	— 12.5
Schweinefettstearin	— 10 bis — 11
Rindertalg	— 16
Kälbertalg	— 19
Cottonöl	+ 20
Cottonstearin	+ 25
Cocosfett.	— 54

Nach Dupont²⁾ ergaben französische Proben von Schweinefett im Oleo-refractometer grössere Ablenkungen als amerikanische. Ebenso zeigten Proben von verschiedenen Körperstellen verschiedene Ablenkungen.

Bei der Prüfung einer Anzahl von Fetten in Zeiss' Butter-refractometer bei 40° C. erhielt Mansfeld³⁾ die folgenden Refractometeranzeigen:

¹⁾ Mon. Scient. 1890. 346.

²⁾ Bull. soc. Chim. 3. 13. 775.

³⁾ Forschungsberichte über Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg., forens. Ch. u. Pharmakogn. I. Jahrg. Heft 3

	Refractometeranzeigen bei 40° C	Jodzahl
Schweinefett aus:		
a) Speck	51·2	65·6
b) Speckfilz	50·7	62·3
c) Bauchfilz	50·4	60·0
d) Eingeweidefilz	49·0	53·0
Filz	50·2	61·4
Filz	50·4	60·5
Filz	48·6	—
Amerikanisches Schweinefett	51·4	62
Amerikanisches Schweinefett	51·9	66·0
Rindstalg	49	40
Cottonöl	61·0	106
Pferdefett	53·7	81
Cocosfett	35·5	8·9

Späth¹⁾ fand bei Schweinefett, Rindertalg und Cottonöl folgende Refractometeranzeigen bei 25° C.:

	Refractometeranzeige
Schweinefett	56·8—58·5
Rindertalg	54·1—55·8
Baumwollsamöl	67·5—68·8

Bei der refractometrischen Untersuchung von Schweinefett und Butter kommt weniger der absolute Wert der im Fernrohr abgelesenen Scalentheile in Betracht als vielmehr die Differenz (nach Grösse und Vorzeichen), welche man erhält, wenn man die der Versuchstemperatur zugehörige „höchst zulässige Zahl“ von der im Fernrohr abgelesenen Zahl subtrahirt.²⁾

Wollny hat ein eigenes Thermometer mit 2 Scalen für Schweinefett und Butter construirt, welches direct als Indicator für die höchst zulässigen Zahlen benützt werden kann. Wenn das Fernrohr eine grössere Zahl zeigt als das Thermometer, so kann die Probe als verdächtig, im entgegengesetzten Falle als rein bezeichnet werden. (Siehe auch refractometrische Prüfung der Butter.)

¹⁾ Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1894. 1. 344.

²⁾ Mitth. aus d. opt. Werkstätte von C. Zeiss in Jena, Pharm. Centr. H. 1895. No. 31.

Bezeichnung	Butterrefratometrische Prüfung		
	Temperatur in Celsius- graden	Höchste zulässige Refraction bei der Versuchs- temperatur	Gefundene Refraction
A. Notorisch reine Schweinefette.			
Bauchfett	39·0	51·6	49·4
Schmeer	30·0	56·7	54·8
Gekröse	30·0	56·7	53·9
Rückenspeck	30·0	56·7	55·0
Bauchspeck	31·0	54·7	54·1
B. Handels-Schweinefette.			
Amerikan. S. Radbruch	30·5	56·4	54·9
" " " "	31·0	56·1	55·1
Schweineschmalz "	38·0	52·1	51·0
" " " "	37·0	52·7	52·0
Ohne Bezeichnung	39·5	51·3	50·0
" " " "	39·0	51·6	50·2
" " " "	39·0	51·6	50·6
" " " "	36·0	53·3	52·4
" " " "	39·5	51·3	50·0
" " " "	40·0	51·0	49·6
" " " "	40·0	51·0	50·0
" " " "	39·5	51·3	51·2
" " " "	40·0	51·0	49·8
Hamburger S. Imperial	38·0	52·1	54·7
Amerikan. S. Markish Special	36·5	53·0	52·5
Fairbank-Schmalz	31·0	56·1	60·3
Boston-Schmalz	31·0	56·1	55·5
Essfett Ba.	35·0	53·8	56·2
" Be.	36·0	53·3	54·9
" Harrison	38·0	52·1	54·0
" P.	38·0	52·1	53·8
Kunstfett	30·0	56·7	58·0
Prima Fett	30·5	56·4	60·1
Ottenser Fett (Pflanzenfett)	37·0	52·7	55·1
A, ohne Bezeichnung	40·0	51·0	56·1
B, " "	40·0	51·0	50·3
C, " "	40·0	51·0	50·4
D, " "	40·0	51·0	50·7
Ohne " Bezeichnung	40·0	51·0	49·9
" " " "	38·0	52·1	52·2
Amerikan. Speisefett	36·5	53·1	54·5
Amerikan. S. ohne Bezeichnung	34·0	54·4	53·8
" " " "	34·3	54·2	53·9
" " " "	34·5	54·2	53·2
" " " "	34·5	54·2	53·2
Hamburger "Stadtschmalz"	40·0	51·0	51·0

Chemische Prüfung			Gutachten auf Grund	
Jodzahl	Becchi's Probe	Welman's Probe	refractometrischer Prüfung	chemischer Prüfung
54·7	negativ	negativ	—	—
52·8	"	"	—	—
48·95	"	"	—	—
56·9	"	"	—	—
58·2	"	"	—	—
—	"	"	rein	rein
—	"	"	"	"
—	"	"	"	"
—	"	"	"	"
—	"	"	"	"
—	"	"	"	"
—	"	"	"	"
—	"	"	"	"
—	"	"	"	"
—	"	"	"	"
75·3	starke Reduction	starke Reduction	verdächtig	verfälscht
64·6	negativ	negativ	rein	rein
84·5	starke Reduction	starke Reduction	verdächtig	verfälscht
65·2	negativ	negativ	rein	rein
77·7	starke Reduction	starke Reduction	verdächtig	verfälscht
72·2	"	"	"	"
72·96	"	"	"	"
73·1	"	"	"	"
81·6	"	"	"	"
86·3	"	"	"	"
78·9	"	"	"	"
87·5	"	"	"	"
62·0	negativ	negativ	rein	rein
61·2	"	"	"	"
63·5	"	"	"	"
—	"	"	"	"
—	"	"	"	"
—	starke Reduction	starke Reduction	verdächtig	verfälscht
63·4	negativ	negativ	rein	rein
64·1	"	"	"	"
—	"	"	"	"
—	"	"	"	"
67·2	Reduction	Reduction	zweifelhaft	verfälscht

Hefelmann¹⁾ hat, nachdem Späth den Beweis erbracht hatte, dass stark ranzige Schweinefette eine erhöhte Refraction geben, vorgeschlagen, in solchen Fällen die Schweinefette durch Schmelzen mit trockener Soda am Wasserbade zu entsäuern, zu filtriren und dann erst zur refractometrischen Untersuchung zu benützen. Doch konnte Hefelmann selbst bei Einhaltung dieser Vorsichtsmafsregeln bei sehr ranzigen Schweinefetten keine normalen Refractometeranzeigen erhalten.

Hefelmann hat eine grosse Anzahl von Schweinefetten refractometrisch geprüft. Die vorstehende Tabelle enthält die Ergebnisse der Untersuchungen eines Theiles der Proben und normirt den grossen Wert des Refractometers bei der Analyse von Schweinefetten.

Zur Entdeckung von Samenölen kann man sich der Phytosterinreaction bedienen, zur Auffindung von Pflanzenfetten überhaupt der Methode von Benedikt und Hazura (S. 392).

Ausserdem werden zum Nachweise von Samenölen neben der Bestimmung der inneren Jodzahl und der refractometrischen Prüfung die Proben von Welmans, Becchi und für Cottonöl die Salpetersäureprobe anzuwenden sein.

Cottonöl. Die Welmans'sche Probe²⁾ (s. S. 392) wird in der folgenden Weise ausgeführt:

1 g des Fettes wird in einem Reagensglase mit 5 ccm Chloroform versetzt, 2 ccm Phosphormolybdänsäurelösung oder eine Lösung von phosphormolybdänsaurem Natron und eventuell einige Tropfen Salpetersäure zugefügt und kräftig durchgeschüttelt. Nach einigen Minuten ist die Chloroformschichte hell, und die obere Schichte zeigt eine smaragdgrüne Färbung. Auf Zusatz von Ammoniak oder einem Alkali schlägt die Farbe in blau um. Eine ganz schwache Färbung ist nicht als mafsgebend zu bezeichnen.³⁾

Bei vielen Schweinefetten tritt eine schwache, „milchblaue“ Färbung ein, welche durch brenzliche Stoffe verursacht wird.⁴⁾ Das einzige thierische Fett, welches bei der Welmans'schen Probe eine ausgesprochene Farbenreaction gibt, ist der Leberthran.⁵⁾

Bei sehr geringen Zusätzen von Cottonöl lässt die Reaction

¹⁾ Pharm. Centr. H. 1894. No. 35.

²⁾ Pharm. Ztg. 1891. 36. 798; durch Chem.-Ztg. 1892. 16. Rep. 1.

³⁾ Journ. Am. Chem. Soc.; durch Chem.-Ztg. 1895. Rep. 56.

⁴⁾ Möllinger, Chem.-Ztg. 1892. 16. 725.

⁵⁾ Tennille, Journ. Am. Chem. Soc. 1895. 17. 33.

im Stich.¹⁾ Im Allgemeinen werden erst Zusätze über 15 Proc. mit Sicherheit zu erkennen sein.

Nach Wallenstein und Finck²⁾ geben Fette, welche mit Zwiebeln, Gewürz etc. gebraten werden, bei dieser und auch bei der Becchi'schen Probe und der Salpetersäureprobe Färbungen, welche leicht Veranlassung zu Trugschlüssen geben können.

Zur Vornahme der Becchi'schen Reaction (s. S. 485) bedient man sich folgender Lösungen:

1. 1 g Silbernitrat, gelöst in 200 ccm 98 procentigem Alkohol. Der Lösung werden 40 ccm Aether und 0,1 g Salpetersäure zugesetzt.

2. Einer Lösung von 15 ccm Colzaöl in 100 ccm Amylalkohol.

Je 5 ccm des Fettes und der Lösung 2 werden mit $\frac{1}{2}$ ccm der Lösung 1 versetzt, durchgeschüttelt und $\frac{1}{4}$ Stunde in stark kochendem Wasserbade erhitzt.³⁾

Nach Goske⁴⁾ können Proben von Schweineschmalz, welche behufs Raffinirung mit Luft durchgearbeitet wurden, oder solche, welche mit Soda oder Boraxlösung behandelt wurden, eine ganz schwache Bräunung geben, welche jedoch mit der Cottonölreaction nicht verwechselt werden kann. Auch diese schwache Reaction soll nicht eintreten, wenn das Fett vor der Prüfung mit warmem Wasser gewaschen wird.

Sohn⁵⁾ verfährt bei Ausführung der Silbernitratprobe wie folgt:

Mit Salzsäure extrahirtes und gut ausgewaschenes Filtrirpapier wird mit 12 procentiger Silbernitratlösung getränkt, an die Innenwand eines Uhrglases gelegt, und dieses über die in einer kleinen Schale befindliche Probe (10 g) gedeckt. Die Probe wird in einem Oelbade langsam bis auf $115,5^{\circ}$ C. erhitzt, dann die Flamme entfernt. Hierbei soll noch weniger als 1 Proc. Cottonöl an der auftretenden Braunfärbung des Papiers erkannt werden.

Möllinger⁶⁾ erklärt die Silbernitratprobe, bei welcher er den Colzaölsatz ebenso wie Hehner verwirft, für unzuverlässig, wenn das Oel vorher erhitzt worden war, während C. Fresenius⁷⁾ und andere dieselbe bestätigen.

1) C. Fresenius, Chem.-Ztg. 1896. XX. 130.

2) Chem Ztg. 1894. 1189.

3) Goske, Chem.-Ztg. 1895. 19. 1035.

4) Chem.-Ztg. 1896. 20. 21.

5) Chem.-Ztg. 1893. Rep. 251.

6) Chem.-Ztg. 1892. 16. 725.

7) Chem.-Ztg. 1896. 20. 130.

Nach Bevan¹⁾ soll Schweinefett, welches längere Zeit der Luft ausgesetzt war, eine starke Silbernitratreaction geben.

Ueber die Ausführung der Salpetersäureprobe (s. Cottonöl).

Ein Zusatz von Cottonstearin ist ausser an dem erhöhten specifischen Gewicht und der Reaction mit Salpetersäure und mit Schwefelsäure daran zu erkennen, dass das geschmolzene Fett nach dem Erkalten nicht mehr so fest wird, als es war, da das darin enthaltene Cottonstearin einige Zeit bei verhältnismässig niedriger Temperatur flüssig bleibt (Allen).

Ein Zusatz von Cocosöl wird leicht an der erhöhten Verseifungs- und erniedrigten Jodzahl und an der Reichert-Meissl'schen Zahl erkannt und quantitativ bestimmt.

Weit grössere Schwierigkeiten macht die Erkennung von Talg, Oleomargarin und Presstalg im Schweinefett, namentlich auch deshalb, weil schon geringere Zusätze (bis zu 5 Proc. herab) rentiren.

Von Rindstalg kann Schweineschmalz nach Husson²⁾ und nach Belfield³⁾ durch die mikroskopische Untersuchung unterschieden werden. Schweineschmalz krystallisirt aus einer ätherischen Lösung in rhomboidischen Blättchen mit schief abgeschnittenen, winkeligen Ecken, während Talg pflaumenförmige oder wie ein *f* gekrümmte Krystalle gibt. Die Anzahl von Krystallen der beiden Formen lässt eine Schätzung des Mengenverhältnisses zu.

Die Krystalle werden wie folgt hergestellt:⁴⁾

Je nach dem Erstarrungspunkte der Schmalzprobe werden 1—2 g des Fettes in ein Reagensglas gebracht, 10 ccm Aether zugefügt und, nachdem alles gelöst ist, das Reagensglas mit einem Baumwollpfropf verstopft. Hierauf lässt man durch 6 Stunden an einem kühlen Orte krystallisiren. Sobald der Boden des Gefässes mit Krystallen bedeckt ist, wird die überstehende Flüssigkeit, welche noch ganz klar sein muss, abgegossen, und an deren Stelle einige Cubikcentimeter farbloses Oel (Arachis- oder Cottonöl) zugegeben. Hierauf werden einige gut ausgebildete Krystalle mit etwas Oel auf Objectträger gebracht, ein Deckgläschen vorsichtig darauf gedrückt, und das Präparat bei 300facher Vergrösserung beobachtet. Die erst auskrystallisirten Partien rühren von

¹⁾ Analyst 1894. 88.

²⁾ Journ. Pharm. Chim. 4. sér. 27. 100. — Siehe auch Wiley, Lard and Lard Adulteration 1889.

³⁾ Repertorium. f. analyt. Chemie 1883.

⁴⁾ Goske, Chem.-Ztg. 1892. 1560.

Rindsstearin her, wenn solches zugegen war, etwas später krystallisirt Hammelstearin.

Rindsstearin und Hammelstearin krystallisiren in ziemlich festen Krusten, Schweinestearin in zarten, losen Aggregaten.

Rindsstearinkrystalle zeigen bei der mikroskopischen Beobachtung grosse Büschel, welche sich, von einem Punkte ausgehend, erweitern und theils gerade, theils gebogen sind. Die Büschel bestehen aus vielen einzelnen Nadeln, welche mitunter in nicht ganz scharfe Spitzen auslaufen. Schweinestearin krystallisirt gleichfalls häufig in büschelförmigen Anordnungen. Die Krystalle stellen jedoch wohl ausgebildete Platten dar, welche ebenfalls von einem Knotenpunkte ausgehen und am Ende schräg abgeschnitten sind (unter einem Winkel von 115°). Die Platten treten ausserdem auch vielfach in einzelnen grösseren und kleineren Exemplaren auf. Bei der mikroskopischen Beobachtung derselben wird das Licht zweckmässig möglichst abgeblendet.

Metzgerschmalz krystallisirt nach Goske¹⁾ in Nadeln, die jedoch bedeutend länger sind, als die des Talgstearins.

Nach anderen Vorschriften wird die Krystallisation des zu untersuchenden Schweinefettes aus anderen Lösungsmitteln empfohlen. So wird nach Gladding²⁾ das geschmolzene Fett in einer Mischung aus 2 Theilen absolutem Alkohol und einem Theil Aether unter gelindem Erwärmen gelöst, und dann krystallisiren gelassen. Das auskrystallisirte Stearin wird aus Aether nochmals umkrystallisirt.

Nach Mansfeld³⁾ lässt man die zu untersuchende Probe aus Benzol krystallisiren. Hierbei soll Schweineschmalz einzelne oder zu Büscheln vereinigte Krystalle, Rindstalg hingegen blumenkohlartige Krystallmassen liefern.

Nach Hehner⁴⁾ soll Netzfett vom Schweine haarförmige Krystalle liefern, welche denen von Rindstalg ähneln; Wallenstein und Finck konnten jedoch bei diesem Fette, welches übrigens für sich allein nicht verschmolzen wird, durch starkes Zerreiben des Präparates die schief abgeschnittenen Enden der Krystalle nachweisen.

Jedenfalls wird es zweckmässig sein, bei der mikroskopischen Prüfung Parallellversuche mit garantirt echten Proben auszuführen.

1) Chem.-Ztg. 1895. 19. 1035.

2) Chem.-Ztg. 1896. 83.

3) Zeitschr. für Nahrungsmitteluntersuchung etc. 1895. 9. 200.

4) Chem.-Ztg. 1894. 1189.

Nach Soltsien¹⁾ gibt auch die dem Schweinefett eigenthümliche Contraction beim Erstarren der geschmolzenen Probe einen Anhaltspunkt betreffs der Reinheit des Fettes.

Man schmilzt das Fett bei gelinder Wärme in einer kleinen Porzellanschale und lässt schnell erkalten. Reines Schweinefett zeigt in der Mitte eine starke Vertiefung mit ziemlich scharf markirten Rändern. Bei Speckschmalz zeigt sich hierbei radiale Structur, bei Schmerschmalz sind die Radien durch wulstige, concentrische Ringe unterbrochen.

Nach Utescher²⁾ zeigen englische, deutsche und ungarische Proben von Schweineschmalz diese charakteristische Vertiefung beim Erstarren, amerikanische Proben zeigten jedoch dieses Verhalten nicht.

Zur sicheren Erkennung von mindestens 10 Proc. Presstalg in Schweinefett verfährt Leopold Mayer wie folgt:

Eine grössere Probe des Fettes wird in einem weiten Becherglas 36 Stunden bei 31° bis 32° C. stehen gelassen. Bei Anwesenheit von Talg bilden sich blumenkohlartige Krystalle, wogegen Schweinefett am Boden des Gefässes gleichmässig zu erstarren beginnt. Die abgegossene Flüssigkeit zeigt dasselbe Verhalten noch deutlicher, wenn man sie bei 28° bis 29° C. stehen lässt.

Wildschweinefett zeigt nach Amthor und Zink³⁾ zum Unterschiede von gewöhnlichem Schweinefett die Eigenschaft bis zu einem gewissen Grade zu trocknen, wobei sich die Jodzahl des Fettes bedeutend erniedrigt. Es ist frisch salbenartig und viel weicher als das Fett des zahmen Schweines.

Eine Probe des frischen Fettes eines Keilers besass die Säurezahl 2·6; das spec. Gewicht bei 15° C. betrug 0·9427, der Schmelzpunkt der Fettsäuren wurde zu 39°—40° C. und der Erstarrungspunkt zu 32·5°—33·5° C. gefunden. Die Jodzahl des Fettes war 76·6, die der Fettsäuren 81·2, die Verseifungszahl 195·1, die Acetylzahl 29·3 und die Reichert'sche Zahl 0·68.

Durch Auspressen des Schweinefettes bei niedriger Temperatur kann man es in Schmalzöl (Specköl, Huile des graisse, Lard oil) und in einen festen Antheil, das sogenannte Solarstearin, trennen, welch' letzteres der Kerzenfabrication zugeführt wird.

Eine Probe Specköl zeigte das specifische Gewicht 0·915 (Allen) und die Verseifungszahl 191—196 (Moore). Nach Schweitzer und

¹⁾ Pharm. Ztg. 1894. 39. 350; durch Chem.-Ztg. 1894. 18. Rep. 130.

²⁾ Chem.-Ztg. 1896. Rep. 55.

³⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 1897. 5.

Lungwitz¹⁾ soll das specifische Gewicht bei 15·5° C. zwischen 0·9130 und 0·9190 liegen. Die Jodzahl des Schmalzöles hängt von der Temperatur ab, bei welcher es gepresst wurde. Goske²⁾ gibt dieselbe für Oel, welches bei 16° C. gepresst wurde, zu 82·8, für solches, welches bei 33·5° C. gepresst wurde, zu 70·0 an. Schmalzöl verhält sich gegen Salpetersäure und bei der Elaïdinprobe ähnlich wie Olivenöl und gibt auch mit Schwefelsäure die gleiche Temperaturerhöhung.

Gutes Specköl soll keine freie Säure enthalten. Beim Erwärmen zeigt es deutlichen Speckgeruch, an welchem es auch in Mischungen erkannt werden kann.

Es dient als Speiseöl, Maschinenschmieröl und Brennöl und wird in der Wollindustrie verwendet.

6. Knochenfett.

Knochenöl. — Graisse d'os, Petit suif. — Bone fat.

Specifisches Gewicht: 0·914—0·916 (Allen).

Schmelzpunkt: 21°—22° C. Erstarrt bei 15° C. unter Temperaturerhöhung auf 17° C. (Schädler).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 30·0° C., Erstarrungspunkt: 28·0° C. (Hübl).

Verseifungszahl: 190·9 (Valenta). — Jodzahl: 46·3—49·6 (Wilson), 48—55·8 (Valenta).

Jodzahl der Fettsäuren: Rohes Fett 57·4, Raff. Fett 55·7 bis 57·3 (Morawski und Demski).

Diese Zahlen gelten nur für das durch Auskochen von frischen Knochen bereitete Fett. Dasselbe ist weiss bis gelblich, von schwachem Geruch und Geschmack und weicher Consistenz. Es wird schwer ranzig und bildet deshalb ein sehr geschätztes Schmiermaterial.

Die grössten Mengen des in den Handel kommenden Knochenfettes werden aus alten, theilweise in Fäulniss übergegangenen Knochen entweder durch Auskochen oder durch Extraction gewonnen. Die kleineren Knochensiedereien verarbeiten überdies noch Küchenabfälle und setzen dieselben dem Knochenfett zu.

Das Extractionfett ist dunkelbraun, riecht unangenehm und enthält grosse Mengen freier Fettsäuren, ferner Kalkseifen, Cholesterin, milch- und buttersauren Kalk, aus dem Benzin stammende Kohlenwasserstoffe und färbende Verunreinigungen. Reines

¹⁾ Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 300.

²⁾ Chem.-Ztg. 1892. 16. 1560.

Sudfett ist schwach bräunlich und enthält neben freien Fettsäuren und Neutralfett nur geringe Mengen der genannten Stoffe.

Extractionsfett ist schwer zu bleichen und zu desodorisiren, Sudfett leichter.

Knochenfett wird namentlich zur Kerzenfabrication benützt, die Wertbestimmung erfolgt demnach wie beim Talg (s. Stearinkerzen, Abschnitt II).

Valenta¹⁾ hat eine Anzahl von Knochenfetten untersucht:

Art der Gewinnung	No.	Wasser in Proc.	Fettsäuren in Proc.	Freie Fettsäuren in Proc.	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Verseifungszahl der Fettsäuren	Jodzahl der Fettsäuren	Anmerkungen
Extractionsfette	1	6·31	89·8	25·8	41·5 ° C.	206	52·1	Asche 1·35 0/0, Fett sehr unrein, fast schwarz, übelriechend.
	2	2·20	93·7	—	42·3	204·5	50·9	Asche 1·85 0/0, Fett braun.
	3	2·55	91·5	18·7	41·7	205	51·3	Asche 2·01 0/0.
	4	—	—	—	42·0	205	48	Fettsäuren, aus 1 destillirt.
	5	17·0	93·5	26·5	41·5	200	51·3	Asche 1·3 0/0, ziemlich dunkel.
	6	1·33	—	24·6	41·5	206·1	55·8	Asche 0·11 0/0.
	7	—	92·9	18·4	41·8	205·8	52·8	Sehr dunkel.
	8	—	92·3	20·1	42·0	205	—	
Sudfette	9	—	—	—	45·1	201	44·3	Fettsäuren a. Rindermark, im Laboratorium dargestellt.
	10	—	—	—	33·5	208·1	75	Fettsäuren a. Pferdeknochenmark, im Laboratorium dargestellt.
	11	2·05	90·4	14·8	41·5	207	53·5	
	12	3·08	90·7	21·9	41·7	206	52·8	

Troicky²⁾ fand die nachstehenden Zahlen. Er gibt im Gegensatz zu Valenta dem mit leichtem Benzin extrahirten Knochenfett den Vorzug. Dasselbe enthalte weniger Wasser und Asche und mehr feste Fettsäuren als das ausgekochte. Mit schwerem Benzin extrahirtes habe allerdings eine dunklere Farbe, unangenehmen Geruch und höheren Oelsäuregehalt.

¹⁾ Zeitschrift f. die chem. Industrie 1887. 265.

²⁾ Chem.-Zeitung 1890. Rep. 239.

Gattungen.	Wasser in Proc.	Asche in Proc.	Fettsäuren in Proc.	Verseifungszahl	Jodzahl	Erstarrungspunkt der Fettsäuren	Oelsäure in Proc.	Stearin in Proc.
1. Naturwaare v. besserem Aussehen	1·20	0·31	93·20	187·0	57·2	39·0	59·18	34·02
2. Kessel- oder Naturwaare	0·47	0·94	94·40	194·3	56·0	40·2	58·69	35·71
3. Mit Benzin extrahirt	0·58	0·56	94·12	193·8	52·0	40·9	54·34	39·78
4. Naturwaare aus Steppenknochen	0·84	2·40	86·10	172·0	50·3	42·65	48·08	38·02
5. Mit Benzin extr. a. Steppenknöch.	0·78	1·25	91·30	188·7	51·5	40·75	52·20	39·10
6. Mit Benzin extrahirt	0·85	1·76	91·00	181·0	54·8	40·0	55·36	35·64
7. Mit Benzin extrahirt	1·82	1·52	92·40	185·6	55·8	40·1	57·24	35·16
8. Mit Benzin extrahirt	0·91	1·06	92·85	187·0	55·2	40·9	56·90	35·95
9. Naturwaare aus Pferdeknochen .	1·52	1·82	91·50	184·0	62·7	36·1	63·69	27·81

7. Pferdefett.¹⁾

Graisse de cheval. — Horse fat.

Specificisches Gewicht bei 15° C.: 0·9189 (Filsinger), bei 98°—99° C.: 0·861 (Allen).

Schmelzpunkt: 20° C. (Lenz), Kammfett bei 15° C. (Filsinger), 34°—39° C. (Amthor und Zink).

Erstarrungspunkt: 20°—30° C. (Amthor und Zink).

Verseifungszahl: 197·1 (Filsinger), 195·1—196·8 (Kalmann), 197·8—199·5 (Amthor und Zink).

Reichert-Meissel'sche Zahl: 1·64—2·14 (Kalmann), 0·44 bis 0·76 (Amthor und Zink).

Jodzahl: 86·1 (Kalmann), 84 (Filsinger), 78·84—81·60 (Amthor und Zink).

Acetylzahl: 12—14 (Kalmann), 6·64—13·74 (Amthor und Zink).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 36°—42° C. (Amthor und Zink), 37·5°—39·5° C. (Kalmann).

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 30°—33° C. (Amthor und Zink), 37·3°—37·7° C. (Kalmann).

Jodzahl der Fettsäuren: 83—87·1 (Kalmann), 74·41 bis 83·88 (Amthor und Zink).

Reines Pferdefett ist gelb gefärbt und zeigt, je nach dem Körpertheile, von dem es stammt, eine grössere oder geringere

¹⁾ Lenz, Zeitschr. f. anal. Ch. 1889. 441; Filsinger, Chem.-Ztg. 1892. XVI. 792; Kalmann, Chem.-Ztg. 1892. XVI. 922; Amthor und Zink, Chem. Centrbl. 1892. II. 683.

Consistenz. Kammfett ist bei 15° C. halbflüssig, scheidet beim Stehen feste Triglyceride ab und besitzt einen schwachen, eigenartigen Geruch.

Eingeweidefett ist meist mehr braungelb gefärbt.

Pferdefett findet hie und da als geringwertiges Speisefett und vielfach als Maschinenöl und Lederfett Verwendung.

Einige Analysen von Pferdefett, welche von Amthor und Zink und von Kalmann ausgeführt wurden, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:¹⁾

	Nach Amthor und Zink				Nach Kalmann	
	Fett von				Eingeweidefett	Brustfett
	Nieren	Kamm	Speck	Fuss		
Consistenz	salbenartig weich	butterähnlich	fast butterähnlich.	halbflüssig	—	—
Farbe	goldgelb	tieforange	goldgelb	hellgelb	braungelb	hellgelb
Dichte bei 15° C.	0·9320	0·9330	0·9319	0·9270	—	—
Schmelzpunkt	39° C.	34°—35° C.	36°—37° C.	—	—	—
Erstarrungspunkt	22° C.	30° C.	20° C.	—	—	—
Schmelzpunkt der Fettsäuren	36°—37° C.	41°—42° C.	39°—40·5° C.	—	37·5° C.	39·5° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren	30°—30·5° C.	32°—33° C.	31°—32·5° C.	—	37·7° C.	37·3° C.
Hehner'sche Zahl	95·47	95·42	94·78	—	97·8	96·0
Reichert'sche Zahl	0·33	0·22	0·38	—	—	—
Reichert - Meissl'sche Zahl	—	—	—	—	1·64	2·14
Verseifungszahl	198·7	199·5	197·8	—	196·8	195·1
Säurezahl	1·73	2·44	1·84	—	—	—
Acetylzahl	6·64	13·74	11·62	—	14	12
Jodzahl	81·09	78·84	81·60	90·30	86·1	86·1
Jodzahl der Fettsäuren	83·88	74·41	83·37	—	87·1	83·0
Verseifungszahl der Fettsäuren	—	—	—	—	202·6	202·7

Nussberger²⁾ fand für Pferdefett von verschiedenen Körpertheilen die folgenden Jodzahlen und Refractometeranzeigen:

¹⁾ E. Marazza u. C. Mangold, Die Stearinindustrie, Weimar 1896.

²⁾ Chem. Rundschau 1896. 61; nach Zeitschr. für anal. Chem. 1897. 269.

	Kammfett	Nierenfett	Speck	Aus Magerfleisch extrahirtes Fett
Jodzahl	80—94	81—84	80—90	65—79
Refractometeranzeige bei 40° C.	52·5—55·2	51·5—54·2	52·5—55	55·2—59·8

8. Gänsefett.¹⁾

Graisse d'oie. — Goose's fat.

Specifisches Gewicht bei 15·5° C.: 0·9228—0·9300 (Rözsényi), bei 37·8° C. (Wasser von 37·8° C. = 1): 0·909 (Young).

Schmilzt bei 33°—34° C. (Bensemman), bei 25°—26° C., erstarrt bei 18° C. und erwärmt sich dabei auf 22° C. (Schädler). Beginn des Schmelzens 26·6°—30° C. (Rözsényi).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: Anfang 37°—38° C., Ende 40°—41° C. (Bensemman). Anfang des Schmelzens 35·2°—39·0° C. (Rözsényi).

Hehner'sche Zahl: 95·88 (Bensemman), 92·4—95·7 (Young), 94·5—95·3 (Rözsényi).

Verseifungszahl: 192·6 (Valenta), 184—198 (Young), 191·2 bis 193·0 (Rözsényi).

Jodzahl: 71·5 (Erban und Spitzer), 58·7—66·4 (Rözsényi).

Reichert-Meissl'sche Zahl: 0·2—0·3 (Rözsényi).

Refractometeranzeige in Zeiss' Butterrefractometer bei 40° C.: 50—50·5 (Rözsényi).

Gänsefett ist durchscheinend, blassgelb und von körniger Consistenz; es enthält neben Olein, Palmitin und Stearin auch etwas Caprin. Nach Young schwankt sein Gehalt an löslichen Fettsäuren zwischen 0·7 und 3·5 Proc.

Lebedeff²⁾ fand je nach dem Körpertheil und der Fütterung den Gehalt des Gänsefettes an Oelsäure zwischen 61·2 und 78·7 Proc. und den an Palmitin- und Stearinsäure zwischen 21·2 und 32·8 Proc. schwankend.

Amthor und Zink³⁾ fanden für Brustfett folgende Constanten: Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·9274.

Specifisches Gewicht der Fettsäuren bei 15° C.: 0·9257.

Schmelzpunkt des Fettes: 32°—34° C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 38°—40° C.

Erstarrungspunkt des Fettes: 18°—20° C.

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 31°—32° C.

¹⁾ Rözsényi, Chem.-Ztg. 1896. XX. 218.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 6. 142. (1882).

³⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 1897. 10.

Verseifungszahl: 193·1.

Jodzahl des Fettes: 64·7.

Jodzahl der Fettsäuren: 65·3.

Reichert'sche Zahl: 0·98.

Die Säurezahl einer Probe des frischen Fettes ergab sich zu 0·59. Eine Probe von Bauchfett besass die Jodzahl 70·5.

9. Hühnerfett.¹⁾

Ein von vier Individuen italienischer Rasse stammendes Fett besass hellcitronengelbe Farbe und war weich und körnig. Es zeigte nach der Untersuchung von Amthor und Zink die folgenden Constanten:

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·9241.

Schmelzpunkt des Fettes: 33°—40° C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 38°—40° C.

Verseifungszahl: 193·5.

Jodzahl des Fettes: 58—77·2.

Jodzahl der Fettsäuren: 64·6.

Reichert'sche Zahl: 1.

Acetylzahl: 45·2.

Die Säurezahl der frischen Probe wurde zu 1·2 gefunden.

10. Hasenfett.²⁾

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·9288—0·9397.

Spec. Gewicht der Fettsäuren bei 15° C.: 0·9361.

Schmelzpunkt: 35°—40° C.

Erstarrungspunkt: 17°—23° C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 44°—47° C.

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 36°—40° C.

Verseifungszahl: 198·3—205·8.

Hehner'sche Zahl: 95·2.

Jodzahl des Fettes: 81·1—119·1.

Jodzahl der Fettsäuren: 88·4—97·9.

Reichert'sche Zahl: 0·74—2·4.

Acetylzahl: 34·8.

Es ist ein blass- bis orangegelbes sehr weiches Fett, welches sich beim Stehen in ein dickes, gelbes Oel und einen weissen, krystallinischen Bodensatz scheidet. Es riecht schon im frischen Zustande etwas ranzig, und seine Farbe verblasst durch die Einwirkung von Luft und Licht.

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 1897. 11.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 1897. 8.

In dünner Schichte auf eine Glasplatte aufgestrichen, trocknet es und wird nach 12 Tagen völlig fest. Die Jodzahl einer getrockneten Probe betrug nach 38 Tagen 19·4.

Die Säurezahl des frischen Fettes schwankte zwischen 1·39 und 3·6.

Das Fett des Wildkaninchens besitzt nach Amthor und Zink eine schmutziggelbe Farbe und scheidet beim Stehen ähnlich wie das Hasenfett ein dickes, gelbes Oel ab. Es trocknet auch ähnlich wie das Hasenfett, und unterscheidet sich dadurch von dem Fette des Hauskaninchens.

Amthor und Zink fanden für die Fette des Wildkaninchens und des Hauskaninchens die folgenden Constanten:

	Fett des Wildkaninchens (von einer Anzahl Individuen)	Fett des Hauskaninchens (von einem Individuum)
Spec. Gewicht bei 15° C.	0·9345—0·9435	0·9342
Spec. Gewicht der Fetts. bei 15° C.	0·9426	0·9264
Schmelzpunkt	35°—38° C.	40°—42° C.
Schmelzpunkt der Fettsäuren	39°—41° C.	44°—46° C.
Erstarrungspunkt	17°—22° C.	22°—24° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren	35°—36° C.	37°—39° C.
Jodzahl	96·9—102·8	69·6
Jodzahl der Fettsäuren	101·1	64·4
Verseifungszahl	198·3—200·3	202·6
Reichert'sche Zahl	0·7	2·8
Acetylzahl	41·7	31
Säurezahl des frischen Fettes	4·7—9·7	6·2

11. Dachsfett.¹⁾

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·9226.

Spec. Gewicht der Fettsäuren bei 15° C.: 0·9236.

Schmelzpunkt: 30°—35° C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 34°—36° C.

Erstarrungspunkt des Fettes: 17°—19° C.

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 28°—30° C.

Jodzahl: 71·3.

Jodzahl der Fettsäuren: 73.

Verseifungszahl: 193·1.

Reichert'sche Zahl: 0·36.

Acetylzahl: 13·1.

Es stellt ein hellgelbes, sehr weiches Fett vor, welches sich mit der Zeit in einen festen und flüssigen Antheil scheidet. Die Säurezahl einer Probe frischen Fettes betrug 5·3.

¹⁾ Amthor und Zink, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1897. 6.

12. Wollschweissfett.

Wollfett. — *Suint, oesype.* — *Wool fat, wool grease.*

Das Wollfett wird entweder durch Waschen der Schafwolle mit Seifenlösungen oder Alkalicarbonatlösungen oder durch Extraction derselben mit flüchtigen Lösungsmitteln (Schwefelkohlenstoff, Petroläther etc.) gewonnen. Es stellt eine schmierige, unangenehm riechende, gelbe oder braune Masse dar, welche sich nur äusserst schwierig vollständig verseifen lässt und aus einem Gemisch von freien Fettsäuren, wachsähnlichen Estern und unverseifbaren Bestandtheilen besteht. Das durch Waschen mit Seifenlösungen gewonnene Wollfett enthält ausserdem noch die Bestandtheile der Seife. Die Natur seiner Bestandtheile ist noch nicht völlig aufgeklärt. Es enthält neben Cholesterin, Isocholesterin und Cerylalkohol, welche die Hauptmenge des unverseifbaren Antheiles ausmachen, nach Marchetti¹⁾ noch ca. 10 Proc. Lanolinalkohol ($C_{12}H_{24}O$), und nach Darmstaedter und Lifschütz²⁾ einen Carnaubylalkohol genannten Alkohol $C_{24}H_{50}O$. An Säuren finden sich der Hauptmasse nach in Form von Estern im Wollfett nach G. de Sanctis³⁾ vornehmlich Palmitinsäure und Cerotinsäure, wenig Capronsäure und Oelsäure und sehr geringe Mengen von Stearinsäure, Isovaleriansäure und Buttersäure und nach Darmstaedter und Lifschütz⁴⁾ auch Myristinsäure und Carnaubasäure, ferner eine Dioxyfettsäure $C_{30}H_{60}O_4$, die Lanocerinsäure, und eine Säure $C_{16}H_{32}O_3$, die Lanopalminsäure genannt wurde. Lewkowitsch⁵⁾ hat ferner in Wollfett die Gegenwart von Lactonen constatirt. Ausserdem enthält es eine kleine Menge Kalisalze niedriger Fettsäuren.

Glycerin konnte von G. de Sanctis, Benedikt und anderen im Wollfett nicht nachgewiesen werden.

Das Wollfett steht in seinen Eigenschaften den Wachsen ziemlich nahe, und der neutrale Antheil desselben wird von Lewkowitsch treffend geradezu als „Wollwachs“ bezeichnet. Von den physikalischen und chemischen Constanten des Wollfettes seien angeführt:

Specifisches Gewicht bei 15° C.; 0·973 (Schädler).

Schmelzpunkt: 39°—42·5° C. (Stöckhardt).

¹⁾ Gazz. chim. ital. 1895. 25. I. 22; siehe auch Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1896. 19.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1896. 2898.

³⁾ Gazz. chim. ital. 1894. 24. 14.

⁴⁾ Ber. d. deutsch.-chem. Ges. 1896. 618, 1896. 1474, 1896. 2890.

⁵⁾ Chem.-Ztg. 1896. Rep. 65.

Gesamtsäurezahl für südamerikanisches Wollfett 96·7, für australisches 101·0¹⁾ (Ulzer und Seidel), 114·8—121·2 (von Cochenhausen).

Jodzahl für südamerikanisches Wollfett 21·1, für australisches 20·2 (Ulzer und Seidel).

Reichert-Meissl'sche Zahl für südamerikanisches Wollfett 9·9, für australisches 6·7 (Ulzer und Seidel).

W. Herbig²⁾ hat für Wollfette verschiedener Provenienz die Verseifungszahl durch Kochen mit $\frac{1}{2}$ n-alkoholischer Kalilauge durch eine Stunde hindurch über freiem Feuer ermittelt und folgende Resultate erhalten:

	Verseifungszahl
Wollfett aus Neuseeland	106—108·8
Australisches Wollfett	102·5—103·5
Südamerikanisches Wollfett	88·2—91·38
Russisches Wollfett	77·8—78·3.

Die Säurezahlen einiger Wollfette werden von W. Herbig wie folgt angegeben:

	Säurezahl
Wollfett aus Neuseeland	14·29
Australisches Wollfett	15·48
Südamerikanisches Wollfett	13·22
Russisches Wollfett	13·90.

Anstatt der Verseifungszahlen wurden von Ulzer und Seidel die Gesamtsäurezahlen (siehe Untersuchung des Wollfettes, ferner unter „Bienenwachs“) ermittelt, weil nach den Erfahrungen der Genannten die auf gewöhnliche Weise und auch die nach Herbig und v. Cochenhausen unter Druck bestimmten Verseifungszahlen keine genügende Uebereinstimmung zeigten.

Die Analyse einer unter dem Namen „Yorkshire grease“ handelsüblichen Marke von Wollfett zeigte nach Lewkowitsch³⁾ folgende Zusammensetzung:

Flüchtige Fettsäuren	1·28 Proc.
Unlösliche freie Fettsäuren	20·22 „
Gebundene Fettsäuren	48·47 „
Alkohole	36·47 „
	106·44 Proc.

¹⁾ Zeitschr. f. ang. Chem. 1896. 349.

²⁾ v. Cochenhausen und Herbig, Dingl. Pol. Journ. 292. 42 und 66; 297. 135 und 160; 298. 118; 292. 91 und 112; 299. 233.

³⁾ Benedikt und Lewkowitsch, Chem. Analysis of oils, fats and waxes.

Nach Jaffé und Darmstaedter¹⁾ kann das Wollfett durch Auflösen in Fuselöl und Abkühlen der Lösung in mehrere Bestandtheile zerlegt werden. Durch das Abkühlen scheiden sich die härteren, wachsartigen Bestandtheile ab, während die weniger harten Bestandtheile in Lösung bleiben.

Nach Ekenberg und Monten²⁾ (D. R. P. 81552) wird das Wollfett in drei Bestandtheile mit verschiedenem Schmelzpunkte zerlegt, indem man das geschmolzene Fett bis auf 35° C. abkühlen lässt und bei dieser Temperatur presst oder centrifugirt. Derselbe Vorgang wird bei 40°—45° C. wiederholt.

Hierbei wird ein bei 25°—29° C. schmelzender Antheil (Cholain), ein bei 37°—38° C. schmelzender Antheil (Cholepalmin) und eine wachsähnliche, weisse oder wenig gefärbte Masse (Cholecerin) vom Schmelzpunkte 49°—55° C. erhalten.

Die erste Partie kann als Schmiermaterial, die zweite in der Kerzen- und Seifenfabrication und die dritte als Wachssurrogat Verwendung finden.

Ein grosser Theil des Wollfettes wird mit überhitztem Wasserdampf destillirt und ergibt das destillirte Wollfett, und ein grosser Theil desselben wird gereinigt.

Die Reinigung des Wollfettes wird in der norddeutschen Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei in Bremen wie folgt vorgenommen:

Das von den Waschmaschinen ablaufende Waschwasser wird von Thon, Sand, Wollfasern etc. befreit und mit saurer Chlorcalciumlösung gefällt. Der sich ausscheidende „Suinter“ besteht aus Schmutzbestandtheilen der Wolle, Erdalkaliseifen und unverseiftem Fett. Er wird geschlämmt. Die specifisch leichteren Antheile, welche zugleich die niedriger schmelzenden sind, werden erst vom Wasser weggeführt, während die Erdalkaliseifen und ein Theil des Wollwachses zurückbleiben.

Gereinigtes Wollfett.

Lanolinum anhydricum Liebreich. — Adeps lanae. — Lanesin. — Agwine.

Das gereinigte, von freien Fettsäuren, Seifen und Asche befreite Wollfett besteht im Wesentlichen aus Fettsäureestern des Cholesterins, Isocholesterins und Cerylalkohols und enthält ausserdem noch freie Cholesterine.

Neben den obenerwähnten Methoden zur Reinigung des Wollfettes sei noch die durch das deutsche Reichspatent 22516

¹⁾ D.R.P. 76613 vom 23. Juni 1892.

²⁾ Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 396.

vom 20. October 1882 und das deutsche Reichspatent 38444 vom 17. November 1885 geschützte Methode beschrieben.

Nach den genannten Patenten werden die Wollwaschwässer, welche als eine natürliche Emulsion des Rohlanolins bezeichnet werden können, und ebenso aus käuflichem Wollfett hergestellte Emulsionen, nachdem man eventuell die gelösten Seifen durch Salze der alkalischen Erden oder Schwermetalloxyde gefällt hat, durch Centrifugiren in eine rahmartige und eine wässrige Schicht getrennt. Die erstere wird durch Erwärmen in wasserfreies Fett und Wasser geschieden, die Fettschichte wiederholt gewaschen und das Rohlanolin mit siedendem Aceton extrahirt. Man gewinnt durch Abdestilliren der Lösung das säurefreie Wollfett, welches durch Zusammenkneten mit Wasser das Lanolin ergibt.

Das Verfahren ist vielfach abgeändert worden.

Das käufliche Lanolin ist gereinigtes Wollfett, welches einen Wassergehalt von 20—25 Proc. besitzt.

Das gereinigte Wollfett stellt eine lichtgelbe, durchscheinende Masse von schwachem, nicht unangenehmem Geruche und salbenartiger Consistenz vor, welche nicht ranzig wird. Es ist nur wenig löslich in Alkohol, leicht in Chloroform und Aether und kann sehr bedeutende Wassermengen aufnehmen und damit haltbare Emulsionen bilden. Es ist äusserst schwierig vollständig verseifbar.

Die physikalischen und chemischen Constanten sind die folgenden:

Specificisches Gewicht bei 15° C.: 0·973 (Schaedler); bei 98·5° C. (Wasser von 15·5° C. = 1) 0·9017 (Allen).

Schmelzpunkt: 39°—42·5° C. (Stöckhardt), 36°—41° C. (Benedikt).

Verseifungszahl: 98·3 (Allen), 102·4 (Lewkowitsch).

Jodzahl: 17·1—28·9 (Lewkowitsch), 10·6—11·8 (Ulzer).

Acetylzahl: 108·7—122·5 (Ulzer).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 41·8° C. (Lewkowitsch).

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 40° C. (Lewkowitsch).

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 327·5 (Lewkowitsch).

Jodzahl der Fettsäuren: 17 (Lewkowitsch).

Schmelzpunkt der Alkohole: 33·5° C. (Lewkowitsch).

Erstarrungspunkt der Alkohole: 28° C. (Lewkowitsch).

Der Wassergehalt in einer Probe von Lanolinum anhydricum wurde von Ulzer zu 0·39 Proc., derjenige in einer Probe von Adeps lanae zu 0·76 Proc. gefunden.

Die Consistenz einer Probe von Lanolinum anhydricum und einer Probe von Adeps lanae wurde von Ulzer vergleichsweise

mit Hilfe des Legler'schen Apparates bestimmt, wobei sich das Verhältniß 3 : 1 ergab.

Benedikt hat eine Probe von Adeps lanae analysirt und folgende Resultate gefunden:

Wassergehalt	9·91 Proc.
Asche	0·017 „
Freie Fettsäuren auf Oelsäure berechnet	0·27 „
Glycerin	0·0 „
Schmelzpunkt	36 ⁰ —41 ⁰ C.

Lanolin ist weiss oder schwach gelblich, hat salbenartige Consistenz und schwachen Geruch. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade schmilzt es und scheidet sich in Wollfett und Wasser.

Lanolin hat die Eigenschaft, sich mit Wasser durch Zusammenkneten vermischen zu lassen, ohne seine salbenartige Consistenz zu verlieren. Dieterich¹⁾ hat die „Wasseraufnahmefähigkeit“ des Lanolins und einiger anderer Fette und Fettmischungen in der Weise ermittelt, dass er je 100 g derselben bei 15⁰ C. so lange mit Wasser versetzte, als die Mischung noch homogen blieb.

In dieser Weise behandelt, nimmt Lanolin 105 Proc. Wasser auf. Die höchste Wasseraufnahmefähigkeit hat ein Gemisch von 80 Theilen Lanolin. anhydr. und 20 Theilen Olivenöl (320 Proc. Wasser). Grosse Mengen Wasser werden ferner von einer Mischung aus 20 Theilen weissem Wachs und 80 Theilen Oelsäure (228 Proc.) und von Butterfett (165 Proc.) aufgenommen, während Schweinefett nur 15 Proc., Paraffinsalbe nur 4 Proc. Wasser aufnimmt. Zusätze von Bienenwachs erhöhen die Wasseraufnahmefähigkeit der Fette.

Gereinigtes Wollfett und Lanolin zeigen die Cholesterinreactionen (Seite 38).

Untersuchung des Wollfettes.

Wasserbestimmung. Zu derselben werden von Wollfett 10 g bei 100⁰—110⁰ C, bis zum constanten Gewichte getrocknet. Bei Lanolin, bei welchem die Wasserbestimmung nicht mehr als 30 Proc. ergeben darf, werden 10 g der Probe zuerst unter mehrmaligem Zusatz kleiner Mengen Alkohol auf dem Wasserbade und dann bei 100⁰—110⁰ C. im Luftbade getrocknet.

Die Asche, welche in gewöhnlicher Weise bestimmt wird,

¹⁾ Helfenberger Annalen 1889.

betrug bei einer Probe von Lanolinum Liebreich nach Dieterich 0·05 Proc.

Der Gehalt an freier Säure wird durch Titration der ätherischen Lösung von 10 g Lanolin mit alkoholischer Zehntel-Normal-lauge bestimmt. Die Säurezahl soll nicht zu hoch sein und nach B. Fischer 2·8 nicht übersteigen. Ulzer fand die Säurezahl einer Probe von Lanolinum anhydricum zu 0·80, diejenige einer Probe von Adeps lanae zu 1·33.

Zur Bestimmung des unverseifbaren Antheiles verfährt Herbig¹⁾ wie folgt:

Eine gewogene Menge der Probe wird mit alkoholischer Kalilauge verseift, mit Chlorcalciumlösung versetzt (wobei nur ein geringer Ueberschuss der Chlorcalciumlösung zu verwenden ist), verdünnt, filtrirt, der Niederschlag mit sehr verdünntem Alkohol gewaschen, bei möglichst niedriger Temperatur im Vacuum getrocknet und mit Aceton extrahirt.

Nach dem Abdestilliren des Acetons wird der Rückstand bei 105° C. getrocknet und gewogen.

Den Gehalt an festen Alkoholen hat Kleinschmidt in Lanolin zu 53·7, in Lanolin. puriss. zu 41·9 gefunden.

Der schweren Verseifbarkeit des Wollfettes wegen haben Ulzer und Seidel anstatt der Bestimmung der Verseifungszahl die Bestimmung der Gesamtsäurezahl nach Benedikt und Mangold²⁾ vorgeschlagen.

Unter „Gesamtsäurezahl“ versteht man diejenige Menge von Kalihydrat in Zehntelprocenten, welche jene Mischung aus Fettsäuren und Fettalkoholen zur Neutralisation bedarf, die man erhält, wenn das Wollfett verseift, und die Seife durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zerlegt wird.

Zur Bestimmung der „Gesamtsäurezahl“ werden zweckmäfsig 20 g Kalihydrat in einer halbkugeligen Porzellanschale von 350 bis 500 ccm Inhalt in 20 ccm Wasser gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt, in dieselbe 20 g des am Wasserbade geschmolzenen Wollfettes eingerührt, etwa eine Minute unter sehr gutem Umrühren gekocht, hierauf die Schale auf dem Wasserbade weiter erhitzt und bis zum Entstehen eines dicken, gleichmäfsigen Seifenbreies weiter gerührt und alsdann, um die Verseifung vollständig zu machen, die Schale noch durch 2 Stunden hindurch in einen Wasserdampftrockenschrank gestellt.

Die Seifenmasse wird alsdann durch dauerndes Kochen in

¹⁾ Dingler, Polyt. Journ. 1895. 297. 135 u. 160; ibid. 1896. 301. 114.

²⁾ Chem.-Ztg. 1891. 15.

etwa 250 ccm Wasser (unter fortwährendem Ersatz des verdampfenden Wassers) gelöst und hierauf mit 40 ccm vorher mit Wasser etwas verdünnter Salzsäure angesäuert. Nachdem die obenauf schwimmende Fettschicht klar geworden ist, wird sie erstarren gelassen, abgehoben, mit Wasser ausgekocht, und das Auskochen mit Wasser noch so lange wiederholt, bis die wässrige Schicht keine saure Reaction mehr zeigt. Der alsdann abgehobene mit Fliesspapier getrocknete Fettkuchen wird im Dampftrockenschrank völlig getrocknet, und von demselben die Säurezahl bestimmt.

Lanolin bildet eine ausgezeichnete Salbengrundlage, weil es nicht ranzig wird, sich mit viel Wasser und allen Medicamenten gut mischen lässt und besser als alle anderen Fette von der Haut aufgenommen wird.

Destillirtes Wollfett.

Das durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf aus Wollfett erhaltene „destillirte Wollfett“ besteht hauptsächlich aus freien Fettsäuren, enthält jedoch ausserdem noch Cholesterine und Cholesterinäther und Kohlenwasserstoffe.

Nach Lewkowitsch¹⁾ werden bei der Destillation hauptsächlich die Ester in freie Säuren und Kohlenwasserstoffe gespalten. Das destillirte Wollfett kann durch Abkühlen und Krystallisiren analog den destillirten Fettsäuren aus Talg, Palmöl etc. in einen flüssigen und festen Antheil getrennt werden, von denen der erstere als Schmälzöl, der letztere in der Kerzen- und Seifenfabrication Verwendung findet.

Der feste dem „Stearin“ ähnliche Antheil des destillirten Wollfettes zeigt starke Cholesterinreaction und besitzt eine hohe Jodzahl.

Hübl fand für ein derartiges Product die folgenden, physikalischen und chemischen Constanten:

Schmelzpunkt: 42.1° C. — Erstarrungspunkt: 40° C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 41.8° C. — Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 40° C.

Verseifungszahl: 169.8.

Jodzahl: 36.0.

Hurst fand in 3 Proben das specifische Gewicht bei 15.5° C.: 0.9044—0.9193

den Schmelzpunkt: 48° — 57° C.

den Erstarrungspunkt: 45° — 53.5° C.

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1889. 90.

und den Gehalt an freien Fettsäuren (auf Stearinsäure berechnet): 72·13—88·6 Proc.

Die Untersuchung des destillirten Wollfettes, des „Wollöles“ und des „Wollstearines“ hat sich auf die Bestimmung der freien Fettsäuren, der Ester und des aus Kohlenwasserstoffen und Cholesterinen bestehenden, unverseifbaren Rückstandes zu erstrecken.

Ueber das Verhältnis des Gehaltes an freien Fettsäuren und Estern gibt die Säurezahl und die Verseifungszahl respective die Aetherzahl Aufschluss.

III. Wachsorten des Pflanzenreichs.

Hier sind Palmwachs und Carnaubawachs zu nennen. Nur über das letztgenannte liegen etwas ausführlichere analytische Daten vor.

Carnaubawachs.

Cearawachs. — *Cire de Carnahuba, de Carnauba.* — *Carnauba wax.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·999 (Maskelyne), 0·990 (Husemann-Hilger), bei 90° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8500, bei 98° C.: 0·8422 (Allen).

Schmelzpunkt: 84·1° C. (Mills u. Akitt), 85° C. (Allen), 84° C. (Wiesner), 83°—83·5° C. (Stürcke), frisch gereinigt: 85°—86° C., — Erstarrungspunkt: 80°—81° C., alt: Schmelzpunkt: 90° bis 91° C. — Erstarrungspunkt: 86°—87° C. (Schädler).

Verseifungszahl: 93·1 (Becker), 79 (Hübl), 94·5—95 (Valenta), 80—84 (Allen). — Säurezahl: 4 (Hübl), 4—8 (Allen). — Aetherzahl: 75 (Hübl), 76 (Allen). — Jodzahl: 13·5 (Lewkowsch). — Kritische Lösungstemperatur nach Crismer: 154°—154·5° C.

Das Carnaubawachs scheidet sich an der Oberfläche der Blätter der Wachspalme, *Corypha cerifera* Linn., *Copernica cerifera* Mart. aus. Das rohe Wachs ist schmutzig grünlich oder gelblich, sehr hart und brüchig und lässt sich zu Pulver zerreiben. Es löst sich in Aether und in kochendem Alkohol vollständig auf, die Lösungen erstarren beim Erkalten unter Abscheidung einer bei 105° C. schmelzenden, krystallinischen Masse, beim Verbrennen hinterlässt es 0·43 Proc. Asche.

Das Carnaubawachs besteht vornehmlich aus Cerotinsäure-Myricyläther, etwas freier Cerotinsäure¹⁾ und Myricylalkohol, welcher dem Wachs durch kalten Alkohol entzogen werden kann.

¹⁾ Stürcke bestreitet die Anwesenheit freier Cerotinsäure, doch spricht die Säurezahl für deren Vorkommen im Carnaubawachs.

Daneben enthält es nach Stürcke¹⁾ einen bei 59° C. schmelzenden Kohlenwasserstoff, einen Alkohol C₂₇H₅₆O, einen zweisäurigen Alkohol C₂₅H₅₂O₂, eine Säure C₂₄H₂₈O₂ und eine Oxysäure C₂₁H₄₂O₃ oder deren Lacton.

Es lässt sich auch mit alkoholischer Kalilauge nur sehr schwer verseifen; dies dürfte der Grund der geringen Ueber-einstimmung sein, welche die oben angeführten Verseifungszahlen zeigen.

Nach Allen und Thomson sind 54·87 Proc. des Carnaubawachses nicht verseifbar.

Es wird zur Kerzen- und Wachsfirnissfabrication verwendet.

Valenta²⁾ hat die Schmelzpunkte von Mischungen von Carnaubawachs mit Stearinsäure, Ceresin und Paraffin bestimmt:

Der Zusatz von Carnaubawachs vom Schmelzpunkte 85° C. beträgt in Procenten	Mischungen von Carnaubawachs mit		
	Stearinsäure vom Schmelzpunkte 58·5°	Ceresin vom Schmelzpunkte 72·7°	Paraffin vom Schmelzpunkte 60·13°
5	69·75	79·10	73·90
10	73·75	80·56	79·20
15	74·55	81·60	81·10
20	75·20	82·53	81·50
25	75·80	82·95	81·70

Somit erhöht ein Zusatz von 5 Proc. Carnaubawachs zu einer der genannten Substanzen deren Schmelzpunkt sehr bedeutend, weitere Zusätze weniger; die Mischungen sind glänzender und fester.

IV. Wachsarten des Thierreichs.

Hierher gehören das Bienenwachs, das chinesisches oder Insectenwachs und der Walrat.

1. Bienenwachs.

Cera citrina. — *Cire d'Abeilles, Cire jaune.* — *Beeswax, Yellow wax.*

Specificisches Gewicht bei 15° C.: 0·965—0·975 (Hager), 0·965—0·969 (Wagner), 0·956—0·964, meist 0·958—0·960 (Röttger). — Gelbes Wachs: 0·962—0·966 (Dieterich), 0·962—0·963 (Hardy),

¹⁾ Liebig's Ann. 223. 283.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 23. 257.

0·960—0·963 (Schädler). Weisses Wachs: 0·973, 0·965 bis 0·969 (Schädler), 0·964 bis 0·968 (Dieterich).

Specifisches Gewicht bei 80° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): Gelbes Wachs: 0·8356, bei 98° C.: 0·8221, Differenz für 1° C.: 0·00075. — Chemisch gebleichtes bei 98°—99° C.: 0·827, luftgebleichtes 0·818 (Allen).

Schmelzpunkt: Gelbes Wachs: 62°—62·5° C. (Schädler), 64° C. (Lepage), 61·5°—62° C. (Payen), 63° C. (Allen). — Weisses Wachs: 63°—64° C. (Schädler), 65° C. (Barfoed), 69°—70° C. (Lepage), chemisch gebleichtes: 63·5° C., luftgebleichtes 63·0° C. (Allen).

Erstarrungspunkt: Gelbes Wachs 60·5° C., chemisch gebleichtes 62° C., luftgebleichtes 61·5° (Allen).

Verseifungszahl: 97—107 (Becker), 95 (Hübl), weisses Wachs 90·4—91·4, gelbes 87·8—96·2 (Dieterich), 92—97 (Röttger). — Aetherzahl: 75, weisses Wachs 71·8 bis 72·8, gelbes 71·8 bis 75·6 (Dieterich), 73—76 (Röttger), 73—76 (Klebler). — Säurezahl: 20 (Hübl), weisses Wachs 18·6, gelbes 16·8 bis 20·6 (Dieterich), 19·02—20·59 (Buisine), 19—21 (Röttger), 19—21 (Klebler), 18·6—21 (Ulzer).

Jodzahl: 8·3—11 (Buisine), 8—11 (Klebler).

Kritische Lösungstemperatur nach Crismer: weisses Wachs 125°—126° C., gelbes Wachs 129°—129·2° C.

Das rohe Wachs (gelbes Wachs) ist in der Regel gelblich bis gēlb gefärbt, jedoch kommen auch Wachssorten von meist aussereuropäischem Ursprunge in den Handel, welche eine grünliche, rötliche oder braune Farbe zeigen. Es besitzt den angenehmen Geruch des Honigs und ist nahezu geschmacklos. Bei niedriger Temperatur ist es spröde, sein Bruch ist feinkörnig. Durch mehrmaliges Umschmelzen mit Wasser gereinigt und in Form von Körnern, Fäden oder Bändern an der Sonne gebleicht, liefert es das weisse Wachs. Dieses ist rein weiss oder schwach gelblich gefärbt, geruch- und geschmacklos, an den Kanten durchscheinend, spröder und schöner als das gelbe Wachs. Sein Bruch ist glatt, nicht körnig. In der Praxis setzt man dem Wachs häufig vor dem Bleichen 3 bis 5 Procente Talg hinzu. Dieser Zusatz verhindert, dass das Wachs zu spröde wird, beschleunigt den Bleichprocess und bewirkt, dass das Product ganz weiss wird. Aehnlich wirkt ein kleiner Zusatz von Terpentinöl. Man kann das Wachs auch mittelst Thierkohle vollständig entfärben oder mit Permanganat oder Bichromat und Schwefelsäure oder endlich mit Wasserstoffhyperoxyd bleichen (Buisine).

Wachs fühlt sich nicht fettig an; in geschmolzenem Zustande auf Papier gebracht, macht es einen bleibenden, durchscheinenden Fleck.

Gelbes Wachs enthält immer Pollenkörner, wodurch sein qualitativer Nachweis in Mischungen mit Hilfe des Mikroskopes leicht gelingt.

Wachs¹⁾ ist im Wesentlichen ein Gemenge von roher Cerotinsäure und Myricin (Palmitinsäure-Myricyläther).

Neben Cerotinsäure²⁾ findet sich noch Melissinsäure ($C_{30}H_{60}O_2$) im freien Zustande vor. Ebenso sind nach Schwalb dem Myricylalkohol ($C_{30}H_{62}O$) noch Cerylalkohol und ein zweiter Alkohol beigemischt. Ferner sind noch geringe Mengen ungesättigter Fettsäuren und ausserdem Kohlenwasserstoffe im Wachs enthalten, von welchen Schwalb das bei $60\cdot5^{\circ}C$. schmelzende Heptacosan $C_{27}H_{56}$ und das bei $67^{\circ}C$. schmelzende Hentriacontan $C_{31}H_{64}$ isolirt hat.

Nach den gut übereinstimmenden Versuchen von v. Hübl und Hohner verhalten sich die Gehalte an freier Cerotinsäure und an Myricin wie 14:86.

Den Gehalt an Kohlenwasserstoffen fand Schwalb zu 5 bis 6 Proc., A. und P. Buisine und auch Mangold dagegen zu 12·7 bis 13·9 Proc., nach den Letzteren sind die Kohlenwasserstoffe zum Theil ungesättigt.

Kalter Alkohol nimmt nichts aus dem Wachs auf, kochender löst die gesammte Cerotinsäure und etwas Myricin. Lackmuspapier wird von der Lösung nur schwach geröthet, dagegen mit Alkali neutralisirtes Phenolphthaleïn sofort entfärbt. Beim Erkalten scheidet sich die Cerotinsäure nach einigem Stehen in dünnen Nadeln so vollständig ab, dass das Filtrat bei Zusatz von Wasser nicht trübe, sondern nur schwach opalisirend wird. Aehnlich wie Aethylalkohol verhält sich Methylalkohol.³⁾

In warmem Aether ist das Bienenwachs leicht löslich, scheidet sich aber beim Erkalten wieder theilweise aus.

An kohlen-saures Natron oder verdünnte Alkalien gibt es nichts ab, von alkoholischer Kalilauge wird es verseift. Dabei liefert es 53—54 Procent Myricylalkohol, welcher, da er in Wasser

¹⁾ Brodie, Lieb. Ann. 67. 180. 71. 144; Schalfesjew, Berl. Ber. 9. 278. 1688; Nafzger, Lieb. Ann. 224. 225; Schwalb, ibid. 235. 106.

²⁾ Dieselbe soll nach Marie aus einer Mischung von Melissinsäure mit einer Säure $C_{25}H_{50}O_2$ bestehen, für welch' letztere der Name Cerotinsäure beibehalten werden soll.

³⁾ Marie, Chem.-Ztg. 1895. Rep. 127.

unlöslich ist, als unverseifbarer Bestandtheil des Waxes angeführt wird.

Bienenwachs wird sehr häufig verfälscht und zwar sowohl in rohester Weise mit gepulverten Mineralsubstanzen als auch mit Talg, Stearinsäure, Japanwachs, Carnaubawachs, Harz, Paraffin und Ceresin.

Prüfung des Bienenwaxes auf Verfälschungen.

Nach Long¹⁾ prüft man Bienenwachs in folgender Weise mit dem Mikroskope:

Man bringt einige Tropfen einer Lösung der Probe in Chloroform auf ein Objectivglas und legt, nachdem sich die Flüssigkeit mit einem Häutchen überzogen hat, ein Deckblättchen auf. Nach einiger Zeit entstehen charakteristische Krystallaggregate, welche das Aussehen einer Turnhantel haben, deren Kugeln aber statt aus festen Massen, aus gekrümmten Nadeln bestehen. Bei einem Gehalte von 20 Procenten Paraffin, Talg oder Stearinsäure verändert sich das Bild sehr. Paraffin scheint die Krystallbildung zu verhindern, Fette und Fettsäuren geben neben den Wachskrystallen die ihnen eigenthümlichen Krystalle.

Robineaud²⁾ extrahirt 1 g Wachs mit 50 ccm kaltem Aether. Bleiben dabei weniger als 0.5 g ungelöst, so ist die Probe mit Paraffin, Talg, Japanwachs, Stearinsäure oder Harz versetzt.

Vogel schüttelt 1 Theil der möglichst fein zertheilten Probe mit der 6—8fachen Chloroformmenge, filtrirt ab und wägt den Rückstand, welcher bei reinem Bienenwachs 75 Procent betragen muss.

Den sichersten und raschesten Aufschluss über die Reinheit des Waxes und über die Art der Verfälschungen gibt innerhalb gewisser Grenzen die Köttstorfer'sche Methode in der Form, wie sie von v. Hübl, sowie von Benedikt und Mangold zur Wachsprüfung angewendet wird. Zu deren Controlle werden häufig noch der Schmelzpunkt und das specifische Gewicht bestimmt.

Erhält man auch meistens durch diese Bestimmungen genügenden Aufschluss, so wird man doch in besonders wichtigen Fällen nach dem Vorschlage von A. und P. Buisine³⁾ ausserdem noch die Jodzahl, die beim Erhitzen mit Kalikalk auftretende Wasserstoffmenge und den Gehalt an Kohlenwasserstoffen bestimmen.

Als Grenzen für das specifische Gewicht für gelbes, reines

¹⁾ Chemiker-Zeitung 9. 1504.

²⁾ Dingler's Pol. Journ. 163. 1862. 80.

³⁾ Mon. Scient. 1890. 1126.

Wachs bezeichnet Dieterich 0·962 bis 0·966, für weisses 0·964 bis 0·968, während Röttger gelbes und weisses Wachs von 0·956—0·964 specifischem Gewicht zulässt. Allen empfiehlt die Bestimmung des specifischen Gewichtes bei 100° C.

Bei exacten Untersuchungen wird man gelbes Wachs erst mit Wasser auskochen und trocknen, indem es einerseits sauer gewordenen Honig enthalten kann, wodurch die Säurezahl beeinflusst wird, andererseits aber 0·5—0·7 Proc. Wasser einschliesst.

Becker¹⁾ war der erste, der die Köttstorfer'sche Methode zur Wachsprüfung anwendete. Er schreibt vor, 2 g des geschmolzenen und filtrirten Wachses mit 25 ccm $\frac{1}{2}$ - bis $\frac{1}{1}$ -Normalkalilauge in einem Kolben von ca. 150 ccm Inhalt zu verseifen. Der Kolben wird mit einer zweikugelligen Sicherheitsröhre verschlossen, in welche man soviel Quecksilber giesst, dass ein Druck von 5 cm entsteht. Man stellt auf ein kochendes Wasserbad, schwenkt um, bis Alles geschmolzen ist, erwärmt $\frac{1}{2}$ Stunde, verdünnt mit 50 ccm absolutem Alkohol und titrirt mit Salzsäure und Phenolphthalein. Während des Titirens bringt man den Kolben von Zeit zu Zeit auf das Wasserbad zurück, um den Niederschlag, welchen die kalte Salzsäure erzeugt, wieder aufzulösen.

Dabei wurden folgende Verseifungszahlen gefunden:

Bienenwachs	97—107
Ceresin	0·0
Japanwachs	224·4
Carnaubawachs	93·1
Walrat	108·1
Talg	196·5
Harz	194·3

Da sich aus Stearinsäure, Presstalg, Japantal, Ceresin, Harz etc. leicht wachsähnliche Gemenge mit der Verseifungszahl 97 bis 107 herstellen lassen, so ist die Bestimmung der Verseifungszahl allein nicht ausreichend.

v. Hübl ermittelt deshalb die Anzahl Milligramme Kalihydrat, welche zur Absättigung der in 1 g Wachs enthaltenen Cerotinsäure nöthig ist (Säurezahl), und dann erst die Verseifungszahl. Die Differenz zwischen beiden gibt die Aetherzahl, das ist die zur Verseifung des Palmitinsäure-Myricyläthers verbrauchte Anzahl von Milligrammen Kalihydrat.

Wachsprüfung nach Hübl: 3 bis 4 g Substanz werden mit ca. 20 ccm 95 procentigem Alkohol bis zum Schmelzen erwärmt

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 19. 241.

und unter Schütteln und, wenn nöthig, unter neuerlichem Erwärmen mit $\frac{1}{2}$ -Normalkalilauge und Phenolphthaleïn titirt. Sodann lässt man ca. 20 ccm. der titirten Kalilauge nachfliessen, erwärmt 45 Minuten auf dem Wasserbade, wobei der von Becker empfohlene Quecksilberverschluss entbehrt werden kann, und titirt mit $\frac{1}{2}$ -Normalsalzsäure zurück.

Statt dessen kann man nach der zur Bestimmung der Säurezahl vorgenommenen Neutralisation der Cerotinsäure die Aetherzahl auch mit 25 ccm alkoholischer Kalilauge bestimmen.

Nach Buchner¹⁾ ist es zweckmäfsig, zur Bestimmung der Verseifungszahl respective Aetherzahl eine Stunde direct über dem Drahtnetz zu erhitzen.

Woy²⁾ bringt zur Ermittlung der Verseifungszahl des Bienenwachses 2 g Substanz in einen Rundkolben, fügt 25 ccm $\frac{1}{2}$ normale, alkoholische Kalilauge zu und verbindet den Kolben mit einem Müller'schen Extractor, der bis zum Überlauf mit Alkohol gefüllt ist. Der Kolben wird durch eine kleine Flamme erhitzt. Durch die Zwischenschaltung des Müller'schen Extractors wird die Condensation und das Zurücktropfen des Alkohols sehr gleichmäfsig, das Niveau des Alkohols im Kolben bleibt stets gleich, und die Verseifung ist in einer halben Stunde sicher beendet.

Henriques³⁾ hat auch für Bienenwachs das Verfahren der Verseifung auf kaltem Wege empfohlen (s. S. 134).

Die Säurezahl liegt bei gelbem Bienenwachs meist bei 19 bis 21 und ist am häufigsten 20, die Aetherzahl bei 73—76 und ist am häufigsten 75.

In einem Falle wurde von Henriques bei einem, nach einem neuen, nicht näher beschriebenen Verfahren gebleichten, reinen Bienenwachs die Säurezahl 28·4 gefunden.

Die höheren und niedrigeren Zahlen sollen nach v. Hübl meist zusammen vorkommen, so dass das Verhältnis der Aetherzahl zur Säurezahl nur zwischen 3·6 und 3·8 schwankt und durchschnittlich mit 3·70 angenommen werden kann.

Für reines, nur aus Cerotinsäure und Myricin bestehendes Wachs berechnet sich die Verseifungszahl 90—91, das Wachs muss somit noch andere Stoffe als die genannten enthalten. Die niedersten Zahlen zeigen aus alten, dunkelgelben Waben gewonnene Producte, ihre Verseifungszahlen liegen meist bei 93, die

1) Chem.-Ztg. 1892. XVI. 1922.

2) Chem. Centr. Bl. 1897. 565; nach Z. f. öffentl. Ch. 3. 15—17.

3) Zeitschr. f. ang. Chem. 1896. 221.

spezifischen Gewichte unter 0·960. Wachs aus weissen Waben von hohem spezifischen Gewichte hat die Zahl 96, die Verhältniszahl bleibt aber stets die gleiche.

Die gebräuchlichsten Verfälschungsmittel geben nach v. Hübl und anderen, nach dieser Methode untersucht, folgende Zahlen:

	Säurezahl	Aetherzahl	Verseifungszahl	Verhältniszahl
Japanwachs	20	200	220	10
Carnaubawachs	4	75	79	19
Unschlitt	4	191	195	48
Stearinsäure	195	0	195	0
Harz (Colophonium)	110	1·6	112	0·015
Ceresin, Paraffin	0	0	0	—
Bienenwachs (gelbes)	20	75	95	3·75

v. Schmidt und Erban haben in Uebereinstimmung mit Kremel für Colophonium die Säurezahl 146, die Verseifungszahl 168 gefunden.

Allen hat v. Hübl's Tabelle in folgender Weise erweitert:

	Säurezahl	Aetherzahl	Verseifungszahl	Verhältniszahl
Bienenwachs, gelbes	20	75	95	3·75
„ chemisch gebleicht	24	71	95	2·96
Spermacet	Spuren	128	128	—
Carnaubawachs	4—8	76	80—84	9·5—19·5
Chinesisches Wachs	Spuren	63	63	—
Japanwachs	20	195	215	9·75
Myrthenwachs	3	205	208	68·3
Talg und Presstalg	10	185	195	18·5
Stearinsäure, technische	200	0	200	0
Colophonium	180	10	190	0·0556
Paraffin und Ceresin	0	0	0	—

v. Hübl bemerkt folgendes zu seinen Zahlen:

Findet man die Verseifungszahl unter 92 und ist zugleich die Verhältniszahl die des reinen Wachses, so ist Ceresin oder Paraffin beigemischt.

Ist die Verhältniszahl grösser als 3·8, so ist wahrscheinlich Japanwachs, Carnaubawachs oder Unschlitt zugesetzt. Ist dabei die Säurezahl kleiner als 20, so ist Japanwachs ausgeschlossen. Ist die Verhältniszahl kleiner als 3·6, so ist Stearinsäure oder Harz zugesetzt.

Die Angaben von Hübl's sind für gelbes Wachs von Allen, Dieterich und Röttger bestätigt worden, doch fand Mangold

gelegentlich der Untersuchung einer grösseren Reihe unzweifelhaft echter, gelber Wachssorten einzelne Proben, welche grössere Abweichungen zeigten, z. B. ein ungarisches Wachs mit 23·0 Säurezahl, 90·6 Verseifungszahl und 2·89 Verhältniszahl.

Weisses, namentlich chemisch gebleichtes Wachs zeigt häufig wesentliche Abweichungen von den Hübl'schen Zahlen. Buchner¹⁾ fand z. B. die Säurezahl eines chemisch gebleichten Waxes zu 24, die Verhältniszahl zu 3·10, Allen gibt in seiner Tabelle für weisses Wachs die Säurezahl 24, die Verhältniszahl 2·96.

A. und P. Buisine²⁾ haben die Veränderungen, welche gelbes Wachs beim Bleichen erleidet, studirt und die erhaltenen Resultate in der untenstehenden Tabelle zusammengestellt. Wie man sieht, zeigen namentlich die chemisch gebleichten Wachse bedeutende Abweichungen in der Säure- und Verseifungszahl. Aehnliche Erfahrungen hat Mangold gemacht.

	Schmelzpunkt Grade C.	Säurezahl	Verseifungs- zahl	Jodzahl	1 g Wachs liefert cem Wasserstoff	Kohlenwasser- stoffe in Procenten
Reine, gelbe Wachse . .	63—64	19—21	91—95	10—11	52·5—55	13—14
Unter Zusatz von 3—5 % Talg gebleicht . . .	63·5—64	21—23	105—115	6—7	53·5—57	11—12
Reines, gelbes Wachs . .	63·5	20·17	93·5	10·9	53	13·5
Dasselbe mit 5 % Ter- pentinöl gebleicht . .	63·5	20·2	100·4	6·8	54·9	12·4
Dasselbe mit H ₂ O ₂ ge- bleicht	63·5	19·87	98·4	6·3	56·1	12·5
Reines, gelbes Wachs . .	63	20·40	95·1	11·2	54·5	14·3
Dasselbe mit Thierkohle entfärbt	63	19·71	93·2	11·4	53·6	13·3
Dasselbe mit Permanganat entfärbt	63·7	22·63	103·3	2·6	—	—
Dasselbe mit Permanganat entfärbt	63·5	21·96	99·2	5·8	55·5	13·3
Dasselbe mit Bichromat entfärbt	63·2	21·86	98·9	7·9	51	13·2
Dasselbe mit Bichromat entfärbt	64	23·43	107·7	1·1	53·6	11·8

¹⁾ Chem.-Zeitung 1888. 12. 1296.

²⁾ Bull. Soc. Chim. 1890. 4. 465.

Wachsprüfung nach Hehner.¹⁾ Die Hehner'sche Methode unterscheidet sich von der vorhergehenden nur dadurch, dass Methylalkohol statt des Aethylalkohols genommen wird, und die Resultate nicht in Milligrammen Kalihydrat angegeben werden, sondern dass die in der Probe enthaltenen Gewichtsprocente Cerotinsäure und Myricin unter der Annahme berechnet werden, dass 1 ccm Normallauge 0·41 g Cerotinsäure neutralisirt und 0·676 g Myricin zerlegt. Dabei wurde gefunden:

Cerotinsäure	12·17—15·91 Proc.,	im Durchschnitt	14·40 Proc.
Myricin	85·95—96·02	„ „ „	88·09 „

Die Summe beträgt meist über 100 und erreicht bisweilen 110, was mit der Beobachtung v. Hübl's übereinstimmt, dass mehr als die aus der Zusammensetzung des Wachses berechnete Kalimenge zur Verseifung verbraucht wird.

Rechnet man aus den von Hehner gefundenen Durchschnittswerten die Hübl'sche Verhältniszahl, so findet man 3·59. Die Resultate beider Methoden stimmen somit sehr gut miteinander überein.

Wachsprüfung nach Benedikt und Mangold.²⁾ So vortreffliche Dienste die v. Hübl'sche Methode der Wachsprüfung leistet, so leidet sie doch an dem Uebelstande, dass sich manche Wachssorten mit alkoholischer Lauge nur sehr schwer verseifen lassen. Halbstündiges Kochen am Rückflusskühler genügt in den seltensten Fällen, meist ist es nothwendig, die Probe im offenen Kolben auf dem Wasserbade bis zum nahezu vollständigen Verdampfen des Alkohols zu erhitzen. Ist ein Wachs aber ceresinhaltig, dann werden fast stets viel zu niedrige Verseifungszahlen gefunden. Die Methode gibt nur bei grosser Uebung verlässliche Resultate. Es sind uns in der That schon viele von Handelschemikern als verfälscht bezeichnete Wachsproben zur neuerlichen Untersuchung vorgelegt und als rein befunden worden.

Dies hat Benedikt und Mangold veranlasst, die Hübl'sche Wachsprobe unter Aufrechterhaltung ihres Principis in folgender Weise abzuändern.

Man bestimmt zunächst die Säurezahl nach v. Hübl's Angabe durch Titration mit wässriger $\frac{1}{2}$ -Normallauge. Nur erscheint es zweckmässig, eine grössere Menge der Probe, etwa 7—10 g, zu verwenden, zu deren Neutralisation man 5—7 ccm $\frac{1}{2}$ -Normallauge bedarf. Führt man die Bestimmung nach v. Hübl's

¹⁾ Dingler's Journal 251. 168.

²⁾ Chemiker-Zeitung 1891 15.

Vorschrift mit nur 3—4 g Substanz aus, so werden die Titirfehler zu gross.

Statt der Verseifungszahl wird nach Benedikt und Mangold die „Gesamtsäurezahl“ bestimmt, das ist diejenige Menge Kalihydrat in Zehntelprocenten, welche jene Mischung aus Fettsäuren und Fettalkoholen zur Neutralisation bedarf, die man erhält, wenn man das Wachs verseift und die Seife durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Wir wollen diese Mischung als „aufgeschlossenes Wachs“ bezeichnen.

Zur Bestimmung der Gesamtsäurezahl löst man ca. 20 g Kalihydrat in einer halbkugeligen Porzellanschale von 350 bis 500 ccm Inhalt in 15 ccm Wasser, erhitzt auf einem Drahtnetze zum beginnenden Sieden und fügt ca. 20 g der Probe, welche man früher auf dem Wasserbade geschmolzen hat, unter Umrühren hinzu. Das Erhitzen wird mit kleiner Flamme unter beständigem, lebhaftem Umrühren noch 10 Minuten fortgesetzt. Man verdünnt mit 200 ccm Wasser, erwärmt und säuert mit 40 ccm einer vorher mit Wasser ein wenig verdünnten Salzsäure an. Man kocht, bis die aufschwimmende Schicht vollständig klar ist, lässt erkalten und reinigt den Wackskuchen durch dreimaliges Auskochen mit Wasser, dem man das erste Mal etwas Salzsäure zusetzt. Zuletzt wird der Kuchen abgehoben, mit Filtrirpapier abgewischt, im Trockenkasten geschmolzen und filtrirt. Das filtrirte, noch flüssige Fett wird auf ein Uhrglas ausgegossen und nach dem Erkalten in Stücke gebrochen.

6—8 g des in dieser Weise erhaltenen „aufgeschlossenen Waxes“ werden mit säurefreiem Alkohol übergossen, auf dem Wasserbade erhitzt und nach Zusatz von Phenolphthalein titrirt.

Die Verseifung ist, selbst bei grossem Ceresingehalt, stets eine ganz vollständige.

Die Gesamtsäurezahl liegt etwas niedriger als die v. Hübl'sche Verseifungszahl.

Bezeichnet man mit s die Säurezahl, S die Gesamtsäurezahl und a die Aetherzahl, so ist $a + s$ die Verseifungszahl nach v. Hübl und ferner:

$$a = \frac{56\,100(S - s)}{56\,100 - 18S}$$

$$S = \frac{56\,100(a + s)}{56\,100 + 18a}$$

Für die mittlere Säurezahl ($s = 20$) haben z. B. die Verseifungszahlen ($a + s$) und die Gesamtsäurezahlen (S) folgende zusammengehörige Werte:

a	a + s	S	S	a	a + s
69	89	87·07	87	68·91	88·91
70	90	88·02	88	69·96	89·96
71	91	88·97	89	71·02	91·02
72	92	89·92	90	72·08	92·08
73	93	90·87	91	73·14	93·14
74	94	91·82	92	74·19	94·19
75	95	92·77	93	75·25	95·25
76	96	93·72	94	76·30	96·30
77	97	94·67	95	77·36	97·36
78	98	95·61	96	78·41	98·41

Bildet man die Verhältniszahl nicht aus der Aetherzahl und Säurezahl (v. Hübl), sondern aus der Gesamtsäure- und der Säurezahl, so erhält man für v. Hübl's normales Wachs mit der Verseifungszahl 95 die Verhältniszahl: $S - s : s = 72,77 : 20 = 3,64$.

Doch ist diese Verhältniszahl für reines Bienenwachs nicht so constant wie v. Hübl annimmt. Gelbes Wachs mit der Säurezahl 18,0 und der Verseifungszahl 90 (Gesamtsäurezahl = 88) darf noch nicht als verfälscht angesehen werden.

Eine grössere Anzahl Sorten von gelbem Bienenwachs verschiedenster Provenienz lieferte zwischen 88 und 93 liegende Gesamtsäurezahlen.

Die Wachsprüfung nach v. Hübl allein ist nicht in allen Fällen ausreichend, um verfälschtes von echtem Wachs zu unterscheiden, da es keiner Schwierigkeit unterliegt, Fettgemische mit der richtigen Verhältniszahl herzustellen, welche keine Spur Bienenwachs enthalten.

Eine Mischung von

37·5	Theilen	Japanwachs	(Säurezahl 20, Aetherzahl 200),
6·5	„	Stearinsäure	(Säurezahl 195),
56·0	„	Ceresin	

gibt z. B. folgende Zahlen:

37·5 Theile Japanwachs in 100 Theilen der Mischung bedingen die Aetherzahl 75 und die Säurezahl 7·5. Zu letzterer ist noch die 6·5 Theilen Stearinsäure entsprechende Säurezahl mit 12·7 zu addiren, die Säurezahl der Mischung ist somit 20·2, die Verhältniszahl 3·71.

Von einer solchen oder ähnlichen Mischung könnte man somit reinem Wachs ungestraft beliebige Quantitäten zumischen, falls die v. Hübl'sche Wachsprobe allein maßgebend wäre.

Weitere Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Echtheit des Wachses ergeben sich aus der Jodzahl, welche nach Buisine

zwischen 9 und 12 liegt, aus der Menge des bei Erhitzen mit Kalikalk (S. 189) entwickelten Wasserstoffes (53·5 bis 57·5 ccm, entsprechend 52·5 bis 56·5 Proc. Myricylalkohol), und aus dem Gehalt an Kohlenwasserstoffen (s. unten Paraffin u. Ceresin).

Buchner¹⁾ hat ein Verfahren zur Analyse von Wachsen mit normalen v. Hübl'schen Zahlen ausgearbeitet, welches darauf beruht, dass bei reinem Bienenwachs, wenn es mit 80procentigem Alkohol in der Siedhitze behandelt wird, nach dem Erkalten des Alkohols nur eine geringe Menge Cerotinsäure in Lösung bleibt, während von den Säuren, welche in Wachscompositionen enthalten sind (Stearinsäure, Harzsäure) weit grössere Mengen gelöst bleiben.

Die Vorschrift zur Ausführung des Verfahrens ist die folgende:

Man bringt in ein Kölbchen 5 g des zu untersuchenden Wachses, fügt 100 ccm 80procentigen Alkohol zu und bestimmt das Gewicht des Kölbchens sammt Inhalt. Hierauf erwärmt man zum schwachen Sieden, erhält dabei 5 Minuten, bringt den Kolben in kaltes Wasser und lässt vollständig abkühlen.

Der abermals gewogene Kolben wird nun mit 80procentigem Alkohol auf das ursprüngliche Gewicht ergänzt, durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt, und 50 ccm vom Filtrate mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge abtitrirt. Nach diesem Verfahren wurden für eine Anzahl von Materialien, welche gewöhnlich zur Herstellung von Wachscompositionen benützt werden, die folgenden Säurezahlen gefunden:

	Saurezahl
Reines Bienenwachs, gelb	3·6—3·9
" " weiss	3·7—4·1
Palmenwachs	1·7—1·8
Carnaubawachs	0·76—0·87
Japantalg	14·93—15·3
Presstalg	1·1
Colophonium	150·3
Stearinsäure	65·8
Wachscomposition I mit normalen Hübl'schen Zahlen aus Stearinsäure, Presstalg u. Ceresin	21·4
Wachscomposition II mit normalen Hübl'schen Zahlen aus Stearinsäure, Japantalg u. Ceresin	17·8
Wachscomposition III mit normalen Hübl'schen Zahlen aus Harz, Presstalg und Ceresin .	22·0
Reines Bienenwachs mit 25 Proc. der Wachs- composition I	8·42

¹⁾ Chem.-Ztg. 1895. XIX. 1422.

Für den Fall, dass die nach Buchner bestimmte Säurezahl einer Mischung von Bienenwachs mit einem Kunstwachs von normalen Hübl'schen Zahlen bekannt ist, kann nach Kissling¹⁾ aus diesen Daten der Procentgehalt an reinem Bienenwachs auf folgende Weise berechnet werden.

Bezeichnet x den Procentgehalt der Probe an reinem Bienenwachs und y die Säurezahl, welche man durch Abzug der dem Gehalte an Bienenwachs entsprechenden Säuremenge von der Säurezahl der Probe erhält, so ergeben sich für die obenerwähnte Mischung von Bienenwachs mit Wachscomposition I die folgenden beiden Gleichungen:

$$1. \quad 8.4 - \frac{x \cdot 3.8}{100} = y$$

und

$$2. \quad 100y = 21.4(100 - x),$$

woraus sich

$$x = 73.9\%$$

berechnet.

In zweifelhaften Fällen wird ein Wachs ferner mittelst der in Folgendem angegebenen Methoden noch weiter zu untersuchen sein.

Bestimmung von Ceresin und Paraffin in Wachs.

Die Wachsprüfung nach v. Hübl gestattet, Zusätze von Paraffin oder Ceresin bis zu 8 bis 10 Proc. mit Bestimmtheit zu entdecken, bei Zusätzen unter 8, namentlich aber unter 5 Proc. werden die Abweichungen in der Säure- und Verhältniszahl zu gering, als dass man die Probe mit Sicherheit als verfälscht erklären könnte. Bei 5 bis 8 Proc. Zusatz wird das Wachs höchstens als verdächtig erklärt werden können. Speciell bei Bienenwachs rentiren aber auch die kleinsten Ceresinzusätze, da die Preisdifferenz eine sehr bedeutende ist.

Hat man mit Hilfe des Hübl'schen Verfahrens grössere Mengen Paraffin oder Ceresin in Wachs nachgewiesen, so kann man ihre Quantität mit einer rohen Annäherung berechnen. Nimmt man die mittlere Verseifungszahl des reinen Wachses zu 95 an, und ist die Verseifungszahl k der Probe bedeutend niedriger gefunden worden, so ergibt sich deren Paraffin- oder Ceresingehalt in Procenten aus der Gleichung

$$P = 100 - \frac{100k}{95}.$$

¹⁾ Chem.-Ztg. 1895. XIX. 1682.

Berechnet man den Paraffingehalt einer Wachsprobe aus der nach Benedikt und Mangold ermittelten Gesamtsäurezahl S nach der Formel

$$P = 100 - \frac{100 S}{92.8}$$

wobei 92,8 als die mittlere Gesamtsäurezahl des reinen Bienenwachses, entsprechend der Verseifungszahl 95, angenommen ist, so begeht man einen kleinen Fehler, weil das Wachs bei der Verseifung 2,33 Th. Wasser aufnimmt. Demnach ist genauer

$$P = 100 - \frac{100 w S}{92.75 - S(l-w)} = 100 - \frac{97.72 S}{92.75 - 0.0228 S}$$

wobei $w = 100 : 102.23 = 0.9772$ ist.

Doch beträgt der Fehler im Maximum 0,7 Proc., kann somit, da ohnedies die Verseifungszahl des in der Mischung enthaltenen Wachses unbekannt ist, vernachlässigt werden.

Auch die Bestimmung des specifischen Gewichtes kann zur Erkennung eines grösseren Paraffin- oder Ceresinzusatzes dienen. Die Bestimmung wird am besten mittelst der Schwimmprobe in verdünntem Alkohol ausgeführt; derselbe wirkt bei gewöhnlicher Temperatur während der Versuchsdauer auch auf reines Paraffin nicht merklich lösend.

Reines Wachs muss in Weingeist von 0.961, jedenfalls aber in Weingeist von 0.955 specifischem Gewicht untersinken.

Buchner¹⁾ gibt die folgenden specifischen Gewichte für Wachs und Ceresin an:

Gelbes Wachs	0.959
Weisses Wachs	0.955
Ceresin	0.858—0.901

und verlangt demnach, dass reines Wachs in Weingeist von 0.950 spec. Gewicht untersinke.

Die Berechnung der Quantität des Zusatzes aus dem specifischen Gewichte der Probe gibt sehr unsichere Resultate, weil die specifischen Gewichte von Wachs, noch mehr aber die von Paraffin und Ceresin schwanken.

Wagner²⁾ hat eine Tabelle über die specifischen Gewichte von Mischungen von Wachs und einem Paraffin von dem ungewöhnlich niedrigen, specifischen Gewichte 0.871 entworfen.

¹⁾ Dingler's Journal 231. 272.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 5. 280.

Wachs	Paraffin	Specificisches Gewicht
0	100	0·871
25	75	0·893
50	50	0·920
75	25	0·942
80	20	0·948
100	0	0·969

Dieterich¹⁾ bestimmte die specifischen Gewichte von Mischungen von Wachs und Ceresin.

Gelbes Wachs	Gelbes Ceresin	Spec. Gew. der Mischung	Weisses Wachs	Weisses Ceresin	Spec. Gew. der Mischung
100	0	0·963	100	0	0·973
90	10	0·961	90	10	0·968
80	20	0·9575	80	20	0·962
70	30	0·953	70	30	0·956
60	40	0·950	60	40	0·954
50	50	0·944	50	50	0·946
40	60	0·937	40	60	0·938
30	70	0·933	30	70	0·934
20	80	0·931	20	80	0·932
10	90	0·929	10	90	0·930
0	100	0·922	0	100	0·918

Auf das Verhalten des Waches beim Erwärmen mit Schwefelsäure, wobei es vollständig verkohlt wird, während gewöhnliches Paraffin gar nicht, sogenanntes weiches Paraffin aber weit schwerer angegriffen werden soll, haben Dullo,²⁾ Liès-Bodart,³⁾ Hager⁴⁾ und andere Methoden zur Erkennung von Paraffin in Wachs zu begründen versucht, die aber so unsichere Resultate geben, dass sie nicht mehr angewendet werden.

Ebenso sind die Methoden von Buchner⁵⁾ (Kochen mit alkoholischer Lauge) und Hager⁶⁾ (Kochen mit kohlenurem Natron und Zumischen von Benzol) durch die v. Hübl'sche Probe verdrängt worden.

Der Gehalt eines Waxes an Ceresin oder Paraffin kann

¹⁾ Wagner's Jahresber. 1882. 1028.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 2. 510.

³⁾ *ibid.* 5. 252.

⁴⁾ *ibid.* 9. 419.

⁵⁾ Dingler's Journal 231. 272.

⁶⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 19. 241.

dagegen nach A. und P. Buisine¹⁾ genau bestimmt werden. 2 bis 10 g der Probe werden nach S. 189 mit Kalikalk auf 250° C. erhitzt. Will man nicht gleichzeitig die Quantität der Fettalkohole kennen lernen, so kann man den ganzen zum Aufsammeln des Wasserstoffes dienenden Apparat weglassen. Der gepulverte Rückstand wird im Kolben auf dem Wasserbade oder im Extractionsapparate mit trockenem Aether oder Petroleumäther extrahirt, der Auszug filtrirt, abdestillirt, und der Rückstand, wenn nöthig, nach nochmaligem Lösen in Aether und Filtriren, getrocknet und gewogen. Der Kohlenwasserstoffgehalt des gelben Bienenwachses schwankt zwischen 12 und 14·5 Proc., ein Zusatz von nur 2—3 Proc. Ceresin oder Paraffin wird demnach schon mit Sicherheit zu erkennen sein.

Seien p Proc. Kohlenwasserstoff gefunden, sei ferner C der Ceresin- oder Paraffinzusatz und 13·5 Proc. der mittlere Kohlenwasserstoffgehalt des natürlichen Wachses, so ist nach Mangold:

$$C = \frac{100p - 1350}{86\cdot5}$$

Die Kohlenwasserstoffe aus reinem Bienenwachs schmelzen bei 49·5° bis 51° C. und addiren 22·0 bis 22·5 Proc. Jod.

Bestimmung von Neutralfetten in Wachs.

Auch diese Verfälschung wird in den meisten Fällen durch das Hübl'sche Verfahren angezeigt.

Zur quantitativen Bestimmung von Neutralfett ermittelt man den Glyceringehalt mittelst der Permanganatmethode. Reines Wachs liefert kein Glycerin, die Fette im Durchschnitte 10 Proc.; multiplicirt man somit die Glycerinausbeute mit 10, so erfährt man mit einer ziemlich guten Annäherung den Procentgehalt der Probe an Neutralfett. Beträgt die Quantität des Neutralfettes unter 10 Proc., so werden ca. 20 g der Probe zur Glycerinbestimmung verwendet. Auf diese Weise lassen sich die kleinsten Fettzusätze bestimmen.

Gottlieb²⁾ hat den Nachweis von Neutralfetten (speciell von Talg) in Wachs auf deren Gehalt an Olein gegründet. 15 g Wachs werden mit 100 g Kalilauge von 1·20 spec. Gewicht durch Kochen verseift, die Seife mit Säure zersetzt, die aufschwimmende, aus Fettsäuren und Wachsalkoholen bestehende Schichte nach dem Erkalten abgenommen, im Wasserbade geschmolzen und mit feingepulverter Bleiglätte digerirt. Die Bleiseife wird mit Aether ex-

¹⁾ Monit. scient. 1890. 1134.

²⁾ Polizeilich-chemische Skizzen.

trahirt, wobei neben Wachsalkoholen nur das Bleisalz der aus dem zugesetzten Fett stammenden Oelsäure in Lösung gehen kann. Bei Gegenwart von nur 8 Proc. Talg in Wachs erzeugt in die ätherische Lösung eingeleiteter Schwefelwasserstoff schon einen starken, schwarzbraunen Niederschlag.

Man kann die Lösung auch noch vom Schwefelblei abfiltriren, eindunsten und den Rückstand auf Oelsäure prüfen. Er gibt, wenn Fett vorhanden war, auf Papier einen bleibenden Fettfleck, was nicht der Fall ist, wenn das Wachs rein war. Da Bienenwachs nach den neueren Untersuchungen aber selbst Säuren der Oelsäurereihe enthält, hat diese Probe einen zweifelhaften Wert.

Mit Talg versetztes Wachs besitzt nach Chateau einen unangenehmen Geruch und Geschmack, hat nicht mehr den splitterigen Bruch des reinen Wachses, ist weniger spröde und weicher als dieses und fühlt sich fettig an. Es ist weniger durchscheinend, wird beim Reiben mit Leinwand nicht glänzend und gibt keine glänzende, sondern eine matte Schnittfläche. Der glimmende Docht einer aus solchem Wachs angefertigten Kerze verbreitet Acroleinengeruch.

Die specifischen Gewichte und Schmelzpunkte von Talg und Wachs sind so verschieden, dass auch aus ihnen auf eine Verfälschung einer Wachsprobe mit Talg geschlossen werden kann. (S. Chateau-Hartmann.)

Japanwachs wird nicht selten zur Verfälschung des Bienenwachses benützt.

Nach Buchner¹⁾ sollen Glyceride im Bienenwachs auf folgende Weise erkannt werden.

Der Rückstand von der Hübl'schen Probe wird in einer Porzellanschale abgedampft, mit Wasser digerirt, filtrirt, abgedampft, und dieser Rückstand mit Kaliumhydrosulfat erhitzt. Die Gegenwart von Glyceriden gibt sich durch einen Acroleinengeruch zu erkennen.

Nach Röttger²⁾ sind die zum Nachweise von Japanwachs von Dullo und von Hager vorgeschlagenen, speciellen Methoden, welche sich auf die leichte Verseifbarkeit durch verdünnte Soda- oder Boraxlösungen gründen, unzuverlässig. Man wird sich daher mit dem Nachweis der Verfälschung durch ein Neutralfett begnügen müssen.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1893. 918.

²⁾ Chem.-Ztg. 1890. 14. 1442.

Bestimmung des Stearinsäuregehaltes.

Die Stearinsäure geht beim Kochen der Probe mit Alkohol zusammen mit der Cerotinsäure in Lösung, scheidet sich aber nach dem Erkalten nicht so vollständig wie diese aus. Kocht man nach Fehling¹⁾ 1 g Wachs mit 10 ccm 80 procentigen Alkohols in einem 18 bis 20 mm weiten Reagirglas einige Minuten, lässt auf 18^o bis 20^o C. erkalten, filtrirt in ein gleich weites Glas, fügt Wasser hinzu und schüttelt, so trübt sich die Flüssigkeit bei reinem Wachs nur wenig, während sich bei stearinsäurehaltigem Flocken ausscheiden. Bei nur 1 Proc. Stearinsäure entsteht noch ein unverkennbarer Niederschlag (Röttger).²⁾

Die Hübl'sche Methode gestattet ferner, vorausgesetzt, dass ein Zusatz von Harz ausgeschlossen ist, die Quantität des Stearinsäurezusatzes näherungsweise zu bestimmen. Die Säurezahlen von reinem Bienenwachs und Stearinsäure sind 20 und 195, die der Probe sei gleich s gefunden. Der Stearinsäuregehalt ist dann:

$$K = \frac{100 (s-20)}{175}$$

Jean³⁾ erwärmt zur Bestimmung der Stearinsäure in Bienenwachs 3—4 g der Probe mit 60 ccm 96procentigen Alkohols zum Kochen, lässt abkühlen und titirt die in Lösung gebliebene Stearinsäure unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator mit $\frac{1}{2}$ Normalkalilauge.

Dieses Verfahren, welches gleichfalls nur bei Abwesenheit von Harz ausgeführt werden kann, wird keine genauen Resultate liefern, da auch ein, wenn auch geringer Theil von Cerotinsäure in dem Alkohol gelöst bleiben wird.

Erkennung eines Gehaltes an Carnaubawachs.

Ein Zusatz von Carnaubawachs drückt die Säurezahl herab, während die Aetherzahl unverändert bleibt. Das specifische Gewicht und der Schmelzpunkt der Probe werden erhöht. In wichtigen Fällen wird vielleicht auch das folgende, einigermaßen umständliche Verfahren von Allen einzuschlagen sein.

Man neutralisirt die mit Alkohol übergossene, erwärmte Probe nach Zusatz von Phenolphthaleïn genau mit alkoholischer Kalilauge, lässt erkalten, sammelt den unverseift gebliebenen Antheil und

¹⁾ Dingl. Polyt. Journ. 147. 227.

²⁾ Chem.-Zeitung 1890. 606.

³⁾ Rev. chim. analyt. 1894. 2. 169.

verseift denselben mit alkoholischer Kalilauge. Die Lösung wird mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit Petroleumäther extrahirt und endlich mit heisser Salzsäure zersetzt. Reines Bienenwachs liefert bei 62° C. schmelzende Palmitinsäure, Carnaubawachs bei 79° C. schmelzende Cerotinsäure.

Da jedoch nach Lewkowitsch ein Gemisch von 75 Proc. Palmitinsäure und 25 Proc. Cerotinsäure, entsprechend dem Umstande, dass bei Mischungen von zwei Körpern der Schmelzpunkt nicht dem Mittel der Schmelzpunkte der beiden Componenten entspricht, sondern herabgedrückt wird, einen Schmelzpunkt von 60·5° C. zeigt, ist der Wert des Allen'schen Verfahrens ein zweifelhafter.

Bestimmung des Harzgehaltes.

Mit Harz versetztes Wachs ist klebrig und hat eine andere Farbe und anderen Geruch als reines Wachs.

Kalter Alkohol löst nur das Harz auf, man verdunstet die Lösung und wägt den Rückstand.

Wird das verfälschte Wachs im geschmolzenen Zustande mit 3—4 Tropfen Schwefelsäure versetzt, so färbt es sich drachenblutroth und erscheint nach dem Erstarren violett, bei sehr kleinem Harzgehalte grünlich.

Zum Nachweis von Harz in Wachs eignet sich ferner die Reaction von Morawski und Storch (S. 216).

Schmidt¹⁾ hat die Donath'sche Reaction²⁾ auf Harz modificirt und speciell zur Wachsprüfung empfohlen.

Die Reaction wird in der folgenden Weise ausgeführt:

5 g der Probe werden mit der 4—5fachen Menge Salpetersäure (1·32—1·33) eine Minute lang gekocht. Die abgekühlte Flüssigkeit wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Ammoniak stark alkalisch gemacht. Bei reinem Wachs ist die abgegossene Flüssigkeit gelb gefärbt, bei Gegenwart von Harz mehr oder weniger rothbraun. Eventuell kann auch der durch 50procentigen Alkohol aus dem Wachs extrahirte Antheil, welcher das Harz enthält, zur Probe verwendet werden. Durch Wägung des Rückstandes von der Alkoholextraction kann auch näherungsweise die Menge des Harzes gefunden werden, da verdünnter Alkohol Cerotinsäure und Stearinsäure kaum löst.

¹⁾ Berl. Ber. 18. 835.

²⁾ Die Prüfung der Schmiermaterialien. Otto Protz. Loeben 1879.

Röttger¹⁾ hat die Methode Donath's geprüft und als vollständig richtig und für qualitative Zwecke bei 1 Proc. Fichtenharz noch vollkommen scharf befunden. Buchner²⁾ hat die Angaben Röttger's bestätigt.

Zur quantitativen Bestimmung des Harzes in Wachs können auch die Methoden von Twitchell und von Gladding (S. 221 ff.) benützt werden. Nur muss in diesem Falle die verseifte Probe in bekannter Weise zuerst vom Myricylalkohol und den anderen unverseifbaren Bestandtheilen befreit und nach Abscheidung des Gemenges von Fettsäuren und Harzsäuren mit einer Säure dieses Gemenge der Analyse nach dem einen oder dem anderen Verfahren unterzogen werden.

2. Insectenwachs.³⁾

Chinesisches Wachs, Chinesisches Baumwachs. — Cire d'insectes, d'arbre. — Insecte white wax, Chinese wax, Chinese vegetable wax, Japanese wax, Vegetable Spermaceti, Tree wax.

Schmelzpunkt: 81·5⁰—83⁰ C. (Allen), 82⁰—83⁰ C. (Gehe & Co.), 81⁰ C. (Herbig).

Erstarrungspunkt: 80·5⁰—81⁰ C. (Allen).

Specifisches Gewicht bei 15⁰ C.: 0·970 (Allen), 0·926 (Gehe & Co.), bei 99⁰ C. (Wasser von 15·5⁰ C. = 1): 0·810 (Allen).

Säurezahl: 0.

Verseifungszahl: 63·0 (Allen), 77·91 (Herbig).

Das Insectenwachs wird von dem auf der chinesischen Esche, *Fraxinus chinensis*, lebenden *Coccus ceriferus* Fabr. producirt. Es besteht nach Brodie aus fast reinem Cerotinsäure-Ceryläther.⁴⁾

Nach Herbig ist jedoch das Vorkommen einer zweiten, hochmolecularen Säure (C₂₉H₅₈O₂?), ferner dasjenige einer niedrigen Säure und endlich das eines zweiten Alkohols in dem Wachs wahrscheinlich.

Dieses Wachs kommt in grossen, runden Broten in den Handel, ist rein weiss bis gelblich, geschmacklos, glänzend und krystallinisch und besitzt einen an Talg erinnernden Geruch. Es sieht dem Walrat ähnlich, ist aber spröder und härter und pulverisirbar.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1891. 15. 45.

²⁾ Chem.-Ztg. 1893. 918.

³⁾ Zeitschr. für anal. Chem. 1895. 34. 765 und Dingl. Pol. Journ. 1896 301. 114.

⁴⁾ Brodie, Lieb. Ann. 67. 199.

Es ist in siedendem Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in kleinen, nadelförmigen Blättchen. In Alkohol und Aceton ist es selbst in der Siedhitze nur äusserst wenig löslich, desgleichen in Aether und Petroläther. Es ist sehr schwer verseifbar.

Es wird in China und Japan hauptsächlich als Kerzenmaterial verwendet.

3. Walrat.

Spermacet. — *Sperma Ceti, Cetaceum.* — *Cétine, Ambre blanc, Blanc de baleine.* — *Spermaceti, Cetine.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·960 (Dieterich), 0·943 (Schädler), 0·905—0·945 (Lyman Kebler), bei 60° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8358, bei 98° C.: 0·8086 (Allen).

Schmelzpunkt: 43·5°—44·1° C. (Rüdorff), 45° C. (Barfoed), 49·0° C. (Allen), 42°—47° C. (Lyman Kebler).¹⁾

Erstarrt bei 43·4°—44·2° C. (Rüdorff), 48·0° C. (Allen).

Verseifungszahl: 108·1 (Becker), 128 (Allen), 125·8—134·6 (Lyman Kebler).

Säurezahl: 0—5·17 je nach dem Alter (Lyman Kebler).

Kritische Lösungstemperatur nach Crismer: 117° C.

Der Walrat wird aus dem Pottwalthran (s. dort) gewonnen. Er bildet eine schön glänzende, weisse, durchscheinende, blättrigkrystallinische, spröde Masse, die im geschmolzenen Zustande auf Papier gebracht einen Fettfleck macht.

In kaltem, 98procentigem Alkohol ist er sehr wenig, in 90procentigem ganz unlöslich, löst sich dagegen in heissem Alkohol leicht auf und krystallisirt beim Erkalten aus.

Der Hauptbestandtheil des Walrates ist das bei 48·9°—55° C. schmelzende Cetin (s. S. 53), d. i. Palmitinsäure-Cetyläther, ausserdem enthält er noch geringe Mengen von ähnlichen Aethern und von Glyceriden der Laurinsäure, Myristinsäure und Stearinsäure²⁾, von welchen das Cetin durch Umkrystallisiren aus Alkohol getrennt werden kann. Auf diese Weise gereinigtes Cetin gibt beim Erhitzen keinen Acroleïngeruch, was bei gewöhnlichem Spermacet der Fall ist. Walrat lässt sich mit alkoholischer Kalilauge leicht verseifen; verdünnt man die Lösung mit Wasser, so fällt Cetylalkohol aus.

Man kann den Walrat nicht leicht verfälschen, weil er durch jeden Zusatz seine Eigenschaften sehr auffallend ändert, weniger

¹⁾ Chem.-Ztg. 1896. Rep. 88; aus Amer. Journ. Pharm. 1896. 68. 7.

²⁾ Heintz, Lieb. Ann. 92. 291.

durchscheinend wird und seine krystallinische Structur verliert. Zu seiner Prüfung auf Zusätze von Stearinsäure, Talg, Paraffin und Bienenwachs kann man übrigens wie beim Bienenwachs vorgehen, wobei zu bemerken ist, dass er keine oder nur äusserst geringe Mengen von freien Fettsäuren enthält.

Zur raschen Prüfung auf Stearinsäure¹⁾ schmilzt man die Probe in einer Schale, rührt einige Augenblicke mit etwas Ammoniak um, lässt erkalten, hebt den Fettkuchen ab und säuert die Flüssigkeit mit Salzsäure an, wobei sich die Stearinsäure abscheidet. Auf diese Weise lässt sich noch ein Procent Stearinsäure nachweisen. Ausserdem würde Stearinsäure die Säurezahl sehr erhöhen. Die Gegenwart von Talg könnte an der erhöhten Verseifungszahl und an der Jodzahl erkannt werden, welche letztere Lewkowitsch zu 3·52—4·09 gefunden hat.

¹⁾ Les corps gras industr. 13. 207.

XIII.

Beispiele.

In welcher Weise die beschriebenen Methoden zur Untersuchung technischer Producte verwendet werden können, sei an den folgenden beiden Beispielen gezeigt.

1. Tournanteöl.

Eine als Tournanteöl verkaufte Oelmischung hatte 0·933 spec. Gewicht bei 17·5° C. und zeigte folgende Zahlen:

Säurezahl	54·9
Verseifungszahl	186·4
Jodzahl	90·5
Acetylzahl	54·9

Die hohe Acetylzahl, das erhöhte specifische Gewicht und die erniedrigte Verseifungszahl lassen die Gegenwart von Ricinusöl unzweifelhaft erkennen. Da reines Ricinusöl die Acetylzahl 153 zeigt, so enthält das Oel näherungsweise

$$\text{Ricinusöl} = \frac{54·9 \times 100}{153} = 36 \text{ Proc.}$$

Durch das Verhalten gegen Salpetersäure gab sich die Gegenwart von Baumwollsamöl zu erkennen. Aus der Jodzahl kann man, wenn man annimmt, dass die Probe neben Ricinusöl noch echtes Tournanteöl oder eine Mischung von Olivenöl und Oelsäure enthalte, welche Oele sämmtlich ca. 83 Proc. Jod addiren,

den Cottonölgehalt nach S. 402 berechnen, wobei die Jodzahl des Cottonöls gleich 108 gesetzt wird.

$$\text{Cottonöl} = \frac{100 (J-n)}{m-n} = \frac{100 (90.5-83)}{108-83} = 30 \text{ Proc.}$$

Berücksichtigt man, dass Oelsäure die Säurezahl 199 besitzt, so entsprechen der Säurezahl 54.9 nahezu 27.6 Proc. freier Oelsäure, so dass nur noch 6.4 Proc. aus echtem Tournanteöl stammendes Neutralfett vorhanden sein können. Da aber Tournanteöl ca. 26 Proc. freier Oelsäure enthält, so sind diesen 6.4 Proc. noch 1.6 Proc. freie Fettsäuren hinzuzuaddiren und dieselben dagegen von der zugesetzten Menge technischer Oelsäure abzuziehen.

Demnach kann ein der untersuchten Probe vollkommen gleiches Product durch Zusammenmischen in folgender Weise hergestellt werden:

Ricinusöl	36 Proc.
Cottonöl	30 „
Tournanteöl	8 „
Technische Oelsäure	26 Proc.
	100 Proc.

2. Product der Einwirkung von Chlorzink auf Oelsäure.

Nach v. Schmidt¹⁾ kann man Oelsäure durch Erhitzen mit Chlorzink in festes Fett verwandeln. 500 g Oelsäure werden mit 50 g Chlorzink im Oelbade so lange auf genau 185^oC. erhitzt, bis eine herausgenommene Probe nach dem Kochen mit verdünnter Salzsäure beim Abkühlen erstarrt. Man giesst verdünnte Salzsäure und kocht wiederholt mittelst einströmenden Wasserdampfes aus.

Ein auf diesem Wege dargestelltes Product zeigte die Consistenz des Schmalzes und wies folgende Zahlen auf:

Säurezahl	124.9
Verseifungszahl	179.7
Aetherzahl	54.8
Constante Säurezahl	125.7
Constante Verseifungszahl	180.8
Constante Aetherzahl	55.1
Acetylsäurezahl	114.9
Acetylverseifungszahl	201.0
Acetylzahl	86.1
Jodzahl	36.0

¹⁾ Benedikt, Monatshefte f. Chemie 1880. März.

Aus diesen Resultaten lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Die Säurezahl ist gegenüber der Oelsäure mit der Säurezahl 198·9 bedeutend erniedrigt. Somit muss ein Theil der Oelsäure entweder polymerisirt oder in Anhydride verwandelt worden sein.

Das Auftreten einer Aetherzahl, welche sich aus der Differenz zwischen Verseifungszahl und Säurezahl ergibt, deutet auf die Gegenwart verseifbarer Anhydride.

Aber auch die Verseifungszahl ist mit 179·7 immer noch für ein Gemisch von Fettsäuren, welche auf eine Carboxylgruppe nicht mehr als 18 Kohlenstoffatome enthalten, mit Anhydriden derselben Ordnung noch zu niedrig. Es muss demnach Polymerisation oder die Bildung von unverseifbaren Anhydriden eingetreten sein.

Zur Ermittlung eines Gehaltes an unverseifbaren Anhydriden wurden 100 g des Fettgemisches in Weingeist gelöst, mit 40 g in wenig Wasser gelöstem Aetznatron versetzt und gekocht.

Zur Extraction unverseifter Antheile aus Seifenlösungen ist Aether wenig geeignet, weil sich die Schichten nach dem Schütteln schwer trennen. Man schüttelt daher die alkoholische Flüssigkeit am besten mit Petroleumäther und setzt, falls sich die Flüssigkeiten mit einander mischen, nachträglich noch etwas Wasser zu, worauf die Trennung rasch und scharf erfolgt. Die Seifenlösung wurde in dieser Weise dreimal extrahirt, die Auszüge mit Wasser gewaschen, abdestillirt, der Rückstand unter wiederholtem Zusatz von etwas Alkohol erst auf dem Wasserbade und dann bei 105° C. getrocknet. Sein Gewicht betrug 8 g, entsprechend 8 Proc.

Dieses Anhydrid wird durch alkoholische Kalilauge erst bei 150° C. verseift. Es stellt eine zähe Flüssigkeit von gelber Farbe dar und ist unlöslich in Alkohol. Es addirt kein Jod und zeigt weder eine Säure- noch eine Verseifungszahl.

Die constante Aetherzahl (S. 180) deutet mit Bestimmtheit auf die Gegenwart solcher Anhydride, welche durch Alkalien zwar in die Alkalisalze der entsprechenden Säuren übergeführt werden, sich aber sofort wieder zurückbilden, wenn diese Salze durch Säuren zerlegt werden.

Zur Isolirung dieses leicht verseifbaren Anhydrides wurde die stark alkalische, weingeistige Seifenlösung benützt, aus welcher mit Petroleumäther das unverseifbare, flüssige Anhydrid extrahirt worden war. Die Flüssigkeit wurde mit heissem Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Vertreibung des Alkohols eingedampft.

Die aufschwimmende Fettschichte, welche 100 g des ursprünglichen Productes entsprach, wurde abgehoben, mit Wasser gewaschen und musste nun auf das genaueste mit Natronlauge neutralisirt werden, da schon der geringste Ueberschuss einen Theil des Anhydrides verseift und damit der nachfolgenden Extraction entzogen hätte. Zu diesem Zwecke wurde die ganze Substanz in 500 ccm Alkohol gelöst, davon 50 ccm abgemessen, mit Phenolphtaleïn versetzt und mittelst einer Bürette mit einer verdünnten, nicht titrirten Natronlauge tropfenweise bis zur beginnenden Rothfärbung versetzt, wozu 39·4 ccm nothwendig waren. Demnach mussten die restlichen 450 ccm Fettlösung $9 \times 39\cdot4 = 354\cdot6$ ccm Natronlauge erfordern. Die Lösung konnte daher unter Umschwenken sofort mit 340 ccm Natronlauge versetzt werden und wurde dann vorsichtig zu Ende titirt. Durch Extraction mit Petroleumäther wurden nun 28 g einer weissen, krystallinischen Masse erhalten, welche nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gekrümmte Nadeln bildete und bei $51\cdot2^{\circ}$ C. schmolz. Das Product zeigt keine Jodzahl und keine Säurezahl, die Verseifungszahl wurde zu 199 gefunden. Dasselbe ist offenbar mit dem von Geitel entdeckten Lacton der γ -Oxystearinsäure, dem Stearolacton, identisch. Damit stimmt auch das Ergebnis der Elementaranalyse überein:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_2$
C	76·41	76·60
H	12·05	12·05
O	—	11·35
		<hr/> 100·00

Die quantitative Zusammensetzung des nicht destillirten Einwirkungsproductes von Chlorzink auf Oelsäure kann nun in folgender Weise berechnet werden.

Die constante Aetherzahl ist gleich der gewöhnlichen Aetherzahl, folglich sind keine bleibend verseifbaren Anhydride vorhanden.

Die constante Aetherzahl ist 55·1. Reines Stearolacton hat die Aetherzahl 198·9, folglich enthält die Substanz $55\ 100 : 1988 = 27\cdot7$ oder rund 28 Proc. Stearolacton, was mit der directen Bestimmung vollständig übereinstimmt.

Aus der Jodzahl findet man den Gehalt an Oelsäure, respective an Oelsäure und Isoölsäure zusammen. Da reine Oelsäuren 90·07 Proc. Jod addiren, entspricht die Jodzahl 36 einem Gehalte von 40 Proc. Oelsäuren.

Die Acetylzahl wird aus der Differenz der Acetylverseifungszahl und Acetylsäurezahl gebildet, sie beträgt, wie oben ersichtlich, 86·1. Davon ist die constante Verseifungszahl in Abzug zu bringen.

Acetylzahl	86·1
Constante Verseifungszahl	55·1
Reine Acetylzahl	31·0

Aus der reinen Acetylzahl findet man den Gehalt an β -Oxystearinsäure nach Formel 2 auf S. 178.

$$X = \frac{100 cM}{56100 - 42 c}$$

Das Moleculargewicht der Oxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_3$ ist 300, c wurde durch den Versuch zu 31·0 gefunden. Folglich ist der Gehalt an Oxystearinsäure

$$X = \frac{100 \times 31 \times 300}{56100 - 42 \times 31} = 16·97\%$$

Somit hat das nicht destillierte Fett näherungsweise folgende Zusammensetzung:

Flüssiges Anhydrid	8 ⁰ / ₁₀
Stearolacton	28
Oxystearinsäure	17
Oelsäuren	40
Gesättigte Fettsäuren	7
Summe	100 ⁰ / ₁₀

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich, ist der Gehalt an „gesättigten Fettsäuren“ aus der Differenz ermittelt worden, doch lässt sich die angegebene Zahl noch vermitteltst der direct ermittelten Säurezahl auf ihre Richtigkeit prüfen.

Säurezahl der Fettmasse	124·9
40 ⁰ / ₁₀ Oelsäure bedingen eine Säurezahl	79·6
17 ⁰ / ₁₀ Oxystearinsäure bedingen eine Säurezahl	31·8
	Rest 13·5

Es sind somit neben Oelsäure und Oxystearinsäure noch andere Fettsäuren vorhanden, zu deren Absättigung 13·5⁰/₁₀₀ der Fettmasse an Kalihydrat verbraucht werden.

Die Säurezahl dieser Fettsäuren im isolirten Zustande ergibt sich aus der Proportion

$$7 : 13.5 = 100 : S$$

und somit

$$S = 193.$$

Dieselbe fällt nahezu mit der Säurezahl der Oelsäure 198.9 zusammen, doch ist die Bestimmung natürlich nicht genau, da die Menge dieser gesättigten Fettsäuren nur aus der Differenz erschlossen ist.

Ein weiteres, gewichtiges Argument für die Annahme, dass sich gesättigte Fettsäuren in dem analysirten Gemisch befinden, bietet das Verhalten von Oelsäure gegen Chlorzink bei Temperaturen, welche 195° C. übersteigen.

Eine durch zwei Stunden auf 200° C. erhitzte, nachher mit Salzsäure ausgekochte Mischung von Oelsäure mit 10 Proc. Chlorzink war dickflüssig und in Alkohol nur theilweise löslich. Sie zeigte folgende Constanten:

Säurezahl	113
Verseifungszahl	142
Acetylverseifungszahl	140
Jodzahl	22

Aus dem Umstande, dass die Verseifungs- und die Acetylverseifungszahlen gleich gross sind, ergibt sich die Abwesenheit von Oxystearinsäure, welche bei der Steigerung der Temperatur von 185° auf 200° C. wohl zum grössten Theil in ihr unverseifbares Anhydrid übergeführt wurde, wodurch sich der Gehalt des Productes an demselben von 8 auf 21 Proc. erhob.

Ein directer Versuch mit reiner Oxystearinsäure hat in der That gezeigt, dass sich dieselbe beim Erhitzen mit Chlorzink auf 200° C. in eine zähe, in Kalilauge unlösliche Flüssigkeit verwandelt.

Der Oelsäuregehalt ist, wie sich aus Jodzahl 22 ergibt, von 40 auf 24 Proc. gesunken.

Die Betrachtung der Säurezahl ergibt Folgendes:

Säurezahl	113
Säurezahl entsprechend 24% Oelsäure	48
	Differenz 65

In einem Gramm der Substanz müssen also noch so viel andere Säuren enthalten sein, dass deren Menge im Stande ist,

65 mg Kalihydrat abzusättigen. Diese Differenz ist eine so grosse, dass sie unmöglich auf Versuchsfehler zurückgeführt werden kann, und da die Analyse die Abwesenheit von Oxyfettsäuren ergab, kann dieser Rest nur aus gesättigten, nicht hydroxylhaltigen Säuren bestehen. Dieselben sind sämtlich, oder doch zum grössten Theile flüssig und liefern auch kein festes Destillat, sind also vorläufig für die Technik unbrauchbar.

Untersuchung des Rohdestillates.

Die unter vermindertem Druck destillirte Masse gab nach dem Waschen mit Wasser folgende Zahlen:

Säurezahl	126·3
Verseifungszahl	188·1
Aetherzahl	61·8
Acetylsäurezahl	127·0
Acetylverseifungszahl	189·0
Acetylzahl	62·0
Jodzahl	47·1
Unverseifbares	$\frac{13·6^0}{0}$

Die Menge des unverseifbaren Antheiles wurde einerseits direct durch Extraction der alkoholischen Seifenlösung mit Petroleumäther und Wägen des Rückstandes, andererseits aus der Differenz bestimmt, indem die extrahirte Seife mit Salzsäure zerlegt, und das abgeschiedene Fett wieder gewogen wurde.

Der unverseifbare Antheil bildet ein leicht bewegliches, hellgelbes Oel, welches nicht mehr aus Anhydriden, sondern, wie die Elementaranalyse lehrt, aus Kohlenwasserstoffen besteht, denen geringe Mengen sauerstoffhaltiger Körper beigemischt sind ($C = 84·10$, $H = 13·70$, $O = 2·20$).

Die Jodzahl des Unverseifbaren ist 74·1.

Die Zusammensetzung des Rohdestillates ergibt sich aus den oben angeführten Zahlen, wie folgt:

Der Aetherzahl 61·8 entsprechen 31 Proc. Stearolacton.

Da die Aetherzahl gleich ist der Acetylzahl, ist keine Oxystearinsäure vorhanden.

An der Jodzahl participiren die Oelsäuren und das Unverseifbare.

13·6 Proc. Unverseifbares mit der Jodzahl 74·1 absorbiren 10·08 Proc. Jod.

Somit bleiben für die Oelsäuren $47·1 - 10·08 = 37·02$ Proc. Jod. Der Gehalt an Oelsäure und Isoölsäure beträgt demnach 41·13 Proc.

Die Zusammensetzung des Rohdestillates ist demnach:

Unverseifbares . . .	13·6	$\frac{0}{10}$
Oelsäure und Isoölsäure	41·1	
Stearolacton	31·0	
Gesättigte Fettsäuren .	14·3	
		$\frac{100·0}{10}$

Auch hier ist die Anwesenheit gesättigter Fettsäuren durch die Säurezahl angezeigt, da dieselbe weit höher ist (126·3), als der ermittelten Oelsäuremenge (41·1 Proc., beziehungsweise Säurezahl 82) entspricht.

Die wesentlichsten, durch die Destillation bedingten Veränderungen sind somit einerseits der Zerfall des flüssigen Oxystearinsäureanhydrides, andererseits die Umwandlung der gewöhnlichen Oxystearinsäure in Isoölsäure und Oelsäure.

Untersuchung des festen Antheiles des Destillates.

(Kerzenmasse.)

In der Praxis wird das Rohdestillat durch kaltes und warmes Abpressen von den flüssigen Antheilen befreit, im Laboratorium wird diese Trennung durch Aufstreichen auf poröse Platten bewirkt.

Der vollkommen trockene Rückstand erstarrt nach dem Zusammenschmelzen zu einer ganz harten, krystallinischen Masse, welche auf Papier keinen Fettfleck macht und höchstens noch Spuren von flüssiger Oelsäure enthalten kann. Ihr Schmelzpunkt liegt meist bei 41⁰—42⁰ C.

Die Untersuchung ergab:

Säurezahl	53·3
Verseifungszahl	204·3
Aetherzahl	151·0
Acetylverseifungszahl .	205·0
Jodzahl	14·0

Daraus berechnet sich nach den früher aufgestellten Grundsätzen die Zusammenstellung des Kerzenmaterials:

Stearolacton	75·8	$\frac{0}{10}$
Isoölsäure	15·7	
Gesättigte Fettsäuren .	8·5	
		$\frac{100·0}{10}$

Und weiter:

Säurezahl der Kerzenmasse . . .	53·3
Säurezahl von 15·7 ⁰ / ₀ Isoölsäure	31·2
Säurezahl von 8·5 ⁰ / ₀ Fettsäuren	22·1

Da 8·5 Proc. der gesättigten Fettsäuren 22·1 Säurezahl liefern, so käme diesen Fettsäuren im isolirten Zustande die Säurezahl 260 und nach der Formel

$$M = \frac{56 \cdot 1 \times 1000}{260}$$

das mittlere Moleculargewicht 216 zu, vorausgesetzt, dass dieselben nicht auch Dicarbonsäuren enthalten.

Sachregister.

(Die beigeetzten Ziffern bedeuten die Seitenzahlen.)

- A**bietinsäure 39, 212.
Absorptionspectren 370.
Abwägen 67.
Acetin 44, 354.
Acetinverfahren 349.
Acetyl-Säurezahl 147.
Acetyl-Verseifungszahl 147.
Acetylzahl 146, 147.
Acetylzahlen der Oele 403.
Acrolöin 33.
Adikafett 538.
Aethal 35.
Aether 46.
Aetherische Oele 60.
Aetherische Oele in Seifen 267.
Aetherprobe 532.
Aetherzahl 135.
Aetherzahl, constante 180.
Aixer Oel 446.
Aldepalmitinsäure 544.
Alkaliblauf 8.
Alkali in Seifen 248.
Alkohol 46.
Alkohol in Seifen 264.
Alkohol, Reinigung 46.
Aluminiumoxyd 119, 123.
Ammon, stearinsäures 15.
Anhydride, unverseifbare 648.
Anilinprobe 533.
Aprikosenkernöl 462.
Arachin 4.
Arachinsäure 2, 4, 5, 16, 478.
Arachisöl 477.
Arachisöl in Olivenöl 456.
Aräometer 88.
Arsenige Säure in Glycerin 325.
Ausdehnungscoefficient 88.
- B**anknussöl 441.
Barytsalze 21.
Barytzahl 144.
Baseoil 51.
Bassiaöl 537.
Basswood-Oel 497.
Bandouin'sche Probe 474.
Baumöl 445.
Baumwollsaamenöl s. Cottonöl.
Behenöl 482.
Behensäure 2, 4, 5, 16.
Beispiele 646.
Benzoësäurecholesterinester 38.
Benzoësäure - Isocholesterinester 40.
Bicuhyabfett 538.
Bienenwachs 624.
Bilsenkrautsaamenöl 443.
Blei, Bestimmung 120.
Bleiglycerinate 32.
Bleioxyd, Nachweis 119, 120.
Bleipflaster 269.
Blown oil 51, 302.
Bockstalg 587.
Brassicäsäure 2, 22.
Brassidinsäure 22.
Braunfischthran 509.
Brechungsexponenten der Oele 371.
Brechungsexponenten verschiedener Harzöle und Mineralöle 207.
Brom, Verhalten gegen 52.
Bucheckernöl 481.
Butter 543.
Butterarten 1.
Butterbohnen 536.
Butterfarben 552.
Butterfett 543.
- Buttersäure 2, 4, 6, 10.
Butyryl 44.
- C**acaobutter 530.
Candlennussöl 441.
Caprinsäure 2, 5, 6, 11.
Capronsäure 2, 4, 6, 11.
Caprylsäure 2, 6, 11.
Carapafett 542.
Carnaubasäure 2, 4.
Carnaubawachs 623.
Carnaubawachs in Wachs 641.
Cerotinsäure - Cerylester 53.
Casëin 549.
Celosiaöl 445.
Ceresin 209, 244.
Ceresin in Wachs 636.
Ceresinkerzen 242.
Cerotinsäure 2, 5, 16.
Cerylalkohol 3, 36.
Cerylessigsäureester 36.
Cetin 53.
Cetylalkohol 3, 35.
Cetylbenzoësäureester 36.
Cetylessigsäureester 36.
Chemische Eigenschaften der Fette und Wachsen 41.
Chinesischer Talg 535.
Chinesisches Wachs 643.
Chlor 113.
Chlorjodstearinsäure 52.
Chlornatrium in Fetten 550.
Chloroform 46, 151.
Chlorschwefel 384, 409.
Chlor, Verhalten gegen 52.
Chlorzink, Einwirkung auf Oelsäure 647.

- Chocladenbutter 532.
 Cholesterinacetat 38.
 Cholesterin 3, 37, 209, 391.
 Coccerylalkohol 37.
 Cocosbutter, Cocosnussöl,
 Cocosöl 527.
 Cocosnussöl in Talg 586.
 Cohäsionsfiguren 375.
 Colophen 212.
 Colophonium s. Harz.
 Colzaöl 465.
 Constante Aetherzahl 180.
 Cottonöl 482.
 Cottonöl in Olivenöl 456.
 Cottonöl in Schweinefett
 597.
 Cottonölmargarin 490.
 Crotonöl 498.
 Crotonölsäure 499.
 Curcasöl 497.
 Curcasöl in Olivenöl 456.
- D**achsfett 615.
 Daturinsäure 2, 13.
 Daturinsäure 4.
 Degras 304.
 Degrasbildner 309.
 Delphinthran 509.
 Destillation im Vacuum
 128.
 Destillationsglycerin 322.
 Destillations-Oleïn 228.
 Destillirtes Stearin 228.
 Dextropimarsäure 213.
 Diacetin 34.
 Dierucin 43, 466.
 Diglyceride 43, 165.
 Dikafett 538.
 Dioxybehensäure 28.
 Dioxyfettsäure 28.
 Dioxystearidinsäure 28.
 Dioxystearinsäure 28, 126.
 Distearin 43.
 Döglingsäure 5, 22.
 Döglingthran 522.
 Dorschleberthran 49, 511.
 Dynamitglycerin 322.
- E**igenschaften der Fette
 und Oele 45.
 Eigenschaften des Colo-
 phoniums 211.
 Eisenoxyd 119, 122.
 Eisessig 34.
 Eisessig, Lösungsvermö-
 gen 378.
 Eläomargarinsäure 2, 5, 24.
- Eläostearinsäure 24.
 Elaidinprobe 382, 410, 453.
 Elaidinsäure 21.
 Elain, technisches 227, 236.
 Elektrisches Leitungsver-
 mögen 375.
 Elementaranalyse 112.
 Erdnussöl s. Arachisöl.
 Erdwachs 242.
 Erhitzungsgrad 407.
 Erstarrungspunkt, Be-
 stimmung 99.
 Erstarrungspunkt fester
 Fette 421.
 Erstarrungspunkt flüs-
 siger Fette 367.
 Erucasäure 2, 5, 22.
 Essigsäurecholesterinester
 32.
 Extractionsapparate 61, 63.
- F**aktis 354.
 Farbenreactionen 413.
 Farbstoffe in Fetten 41,
 552.
 Feste Fette 1.
 Feste, unverseifbare Be-
 standtheile der Fette
 208.
 Feste Fette, Untersuchung
 417.
 Fett in Mineralölen 198.
 Fettalkohole, Bestimmung
 und Nachweis 187, 188,
 209.
 Fettgehalt 60.
 Fettsäuregehalt 157.
 Fettsäuren 3.
 Fettsäuren, Abscheidung
 66.
 Fettsäuren, Bestimmung
 der flüchtigen 165.
 Fettsäuren, Bestimmung
 der flüssigen und festen
 171.
 Fettsäuren, Bestimmung
 der löslichen 165.
 Fettsäuren, Bestimmung
 der nicht flüchtigen 165.
 Fettsäuren, Bestimmung
 der unlöslichen 165,
 166.
 Fettsäuren, freie in Seifen
 258.
 Fettsäuren, Gesamtaus-
 beute 161.
 Fettsäuren, Prüfung auf
 Unverseiftes 67.
- Fettsäuren, Trennung
 durch die Bleisalze 166.
 Fettsäuren, Untersuchung
 der flüchtigen 125.
 Fettsäuren, Untersuchung
 der nicht flüchtigen
 126.
 Fettschwefelsäuren, Be-
 stimmung 273.
 Fichtenharz s. Harz.
 Fichtensamenöl 442.
 Firniss 432.
 Fischöl in Rüböl 467.
 Flüssige Fette 1, 361.
 Flüssige Wachse 380, 520.
 Freie Fettsäuren 157.
 Freie Fettsäuren in Seifen
 258.
- G**äidinsäure 18.
 Gänsefett 613.
 Galambutter 536.
 Gartenkressenöl 469.
 Geblasene Oele 51.
 Gefrierpunkt 102.
 Gehalt an unverseifbarer
 Substanz 193.
 Gelatine, flüssige 293.
 Gemammtfett von Seifen
 252.
 Gewichtsanalytische Be-
 stimmung des Fett-
 säuregehaltes 157.
 Gewichtsanalytische Be-
 stimmung des Gehaltes
 an unverseifbarer Sub-
 stanz 193.
 Gewichtsanalytische Be-
 stimmung des Stearo-
 lactons 193.
 Glycerin 3, 29, 181.
 Glycerinarsenit 32.
 Glycerin, Gehaltsbestim-
 mung 332.
 Glycerin, Untersuchung
 321.
 Glycerin in Seifen 263.
 Glyceringehalt der Fette,
 Bestimmung 182.
- H**aferöl 493.
 Hammelklauenöl 504.
 Hammeltalg 227, 588.
 Hanföl 437.
 Hartriegelöl 464.
 Harz 211.
 Harz in Seifen 263.

Harz in Wachs 642.
 Harzöl 201.
 Harzöl in Schmierölen 290.
 Harzsäuren 39.
 Harzseifen 246.
 Haselnussöl 491.
 Hasenfett 614.
 Hederichöl 469.
 Hohner'sche Zahl 144.
 Hohner'sche Zahlen fester Fette 425.
 Hexaoxystearinsäuren 29.
 Hirschtalg 589.
 Höllenöle 447.
 Holzöl 443.
 Hühnerfett 614.
 Hyenasäure 2, 4.
 Hypogäasäure 2, 5, 18.

Illipeöl 537.
 Insectenwachs 643.
 Isobuttersäure 5.
 Isobutyllessigsäure 2, 4.
 Isocerylalkohol 3.
 Isoceitinsäure 2, 4, 5, 12.
 Isocholesterin 3, 40, 209.
 Isoglycerin 34.
 Isolinolensäure 3, 23, 24.
 Isolinusinsäure 25, 29, 127.
 Isoölsäure 21.
 Isotrioxystearinsäure 28.
 Isovaleriansäure 2, 4, 5, 11.

Jamboöl 469.
 Japantalg, Japanwachs 539.
 Japanwachs in Wachs 640.
 Jecoleinsäure 2, 5, 22.
 Jecorinsäure 3, 5, 25.
 Jod in Leberthran 516.
 Jodzahl 148.
 Jodzahlen der festen Fette 425.
 Jodzahlen der flüssigen Fette 399.
 Jodzahlen für reine, ungesättigte Fettsäuren 155.
 Jungferöl 446.

Kaffeebohnenöl 494.
 Kältepunkt 102.
 Kalk 119.
 Kalkverseifung 227.
 Kapoköl 496.

Benedikt, Fett-Analyse.

Kerzen 227.
 Kerzenmaterial 236.
 Kiefern Samenöl 442.
 Kieferöle 509.
 Kinnbackenthrene 509.
 Kirschkerneöl 463.
 Kirschlorbeeröl 464.
 Klauenöle 504.
 Knochenfett, Knochenöl 227, 609.
 Köttstorfer'sche Zahl 133.
 Kohlenwasserstoffe, Nachweis 192.
 Kohlsaotöl 465.
 Kritische Lösungstemperatur in Alkohol 375.
 Kürbiskerneöl 503.
 Kupfer 119, 120.

Lackmus 9.
 Lactinöl 9.
 Lactine 529.
 Lactone 180.
 Lävopimarsäure 213.
 Lallemantiaöl 439.
 Lanolin 620.
 Lanolinalkohol 3, 37.
 Lanolinsäure 3, 37.
 Laugenglycerin 322.
 Laurin 4.
 Laurinsäure 2, 4, 5, 12.
 Laurostearin 4.
 Leberthran 511.
 Lecithin 42.
 Leindotteröl 471.
 Leinöl 428.
 Leinölfirnis 432.
 Leinölsäure 23.
 Leinölsäure in technischer Oelsäure 238.
 Lichtbrechungsvermögen 104.
 Lichtdrehungsvermögen der Oele 374.
 Lignocerinsäure 2, 4, 5, 16, 478.
 Linolensäure 3, 5, 23, 24.
 Linoleum 435.
 Linolsäure 2, 5, 23.
 Linusinsäure 24, 29, 127.
 Lipochrome 39.
 Livache, Probe nach 387.
 Lorbeerfett 542.
 Löslichkeit der Fette 46.
 Löslichkeit fester Fette 424.
 Löslichkeit flüssiger Fette 376.

Macassaröl 541.
 Madaöl 440.
 Mafuratalg 541.
 Mahwabutter 537.
 Maisöl 492.
 Malabartalg 227, 536.
 Mandelöl 458.
 Margarin 240.
 Margarinsäure 13.
 Maumené's Probe 390, 404, 431.
 Medullinsäure 3.
 Meerschweinethran 509.
 Melissinsäure 2, 5, 17.
 Melissylalkohol 3, 36.
 Menhadenthren 510.
 Metalloxyde in Fetten 119.
 Metallseifen, unlösliche 268.
 Methylorange 7.
 Mikroskopische Untersuchung 86.
 Mineralöle 201, 281.
 Mineralschmieröle 281.
 Moëllon 305.
 Mohöl 436.
 Moleculargewicht der Fettsäuren 157, 163.
 Monoglyceride 43.
 Monooxystearinsäure 27.
 Monostearin 43.
 Moringasäure 3.
 Muscatbutter, Muscatnussfett 533.
 Mutterkornöl 493.
 Myricawachs 535.
 Myricin 53.
 Myricylalkohol 3, 36.
 Myristin 4.
 Myristinsäure 2, 4, 5, 6, 12.
 Myrthenwachs 535.
Nachtviolenöl 472.
 Neutralfett, Bestimmung 157.
 Neutralfett in Seifen 259.
 Neutralfette, Eigenschaften 42.
 Nichtfette 59.
 Nichttrocknende Oele 48.
 Nierenfett 581.
 Nigeröl 441.
 Nitronaphtalin 303.
 Nussöl 438.
Ochsenklauenöl 504.
 Oelbürette 170.
 Oelfirnisbaumöl 443.

Oelkuchen 318.
 Oelsäure 2, 6, 18.
 Oelsäure, Bestimmung 172.
 Oelsäure, technische 236.
 Oelsäuremesser 300.
 Oelsäurereihe 2.
 Oelsamen 318.
 Oxidised oil 51.
 Oktodekylalkohol 3, 36.
 Olein 45, 236.
 — technisches 227.
 Oleomargarin 240.
 Oleorefractometer 106.
 Olivenkernöl 50, 458.
 Olivenöl 445.
 Organoleptische Methoden 361.
 Oxydirte Oele 51.
 Oxyfettsäuren, Bestimmung 177.
 Oxystearinsäure 27.
 Oxystearinschwefelsäure 271.
 Ozokerit 242.
Palmitin 44.
 Palmitinsäure 2, 5, 6, 12, 174.
 Palmitinsäure, Bestimmung 172, 174.
 Palmitinsäure - Cetylester 53.
 — -Myricylester 53.
 Palmkernöl, 526.
 — in Talg 586.
 Palmöl 50, 227, 523.
 Pannelo 458.
 Paraffin 209.
 Paraffin in Schmierölen 294.
 — in Wachs 636.
 Paraffinkerzen 240.
 Paranussöl 496.
 Petroleum 46.
 — in Seifen 266.
 Pferdefett 50, 611.
 Pferdefussöl 504.
 Pfirsichkernöl 461.
 Pflanzenbutter 529.
 Pflanzentalg 536.
 Pflaumenkernöl 463.
 Phenolphthalein 8.
 Phosphor, Bestimmung 118.
 Physetölsäure 2, 5, 18.
 Phytosterin 40, 391.
 Pimarsäure 39, 213.
 Pineyaltg 536.

Pistazienöl 495.
 Premier jus 582.
 Presstalg 227.
 Probenahme 57.
 Propionsäure 5.
 Provenceröl 446.

Qualitative Reactionen 410.
Quantitative Reactionen 130.

Rancidität 48.
 Ranciditätsgrade 317.
 Ranzigwerden 48.
 Rapinsäure 5, 26, 466.
 Rapsöl 465.
 Refractometer 104, 108, 109.
 Reichert-Meisslsche Zahl 136.
 Reichert'sche Zahlen der festen Fette 425.
 Reichert'sche Zahlen der flüssigen Fette 397.
 Reisöl 493.
 Repsöl 465.
 Resedadasamenöl 445.
 Resinate 214.
 Rettigöl 468.
 Ricinelaidsäure 26.
 Ricinisolsäure 3, 5, 26.
 Ricinolsäure 3, 5, 26.
 Ricinolschwefelsäure 270.
 Ricinusöl 499.
 — auflösbares 302.
 Ricinusölsäure 25.
 Rindermark 591.
 Rindertalg 227, 583.
 — in Schweinefett 606.
 — in Rindschmalz 556.
 Robbenthrane 507.
 Rohglycerin 321.
 — Gehaltsbestimmung 349.
 Rothrepsöl 444.
 Rüböl 465.
 — in Olivenöl 455.
 Rübölsäure 26.
 Rübsenöl 465.

Säuregehalt der Schmieröle 300.
 Säuregrade 132, 300.
 Säurezahl 132, 180.
 Salicylsäure in der Butter 551.

Saponifications - Glycerin 321.
 — -Olein 228.
 Sardinenfett 510.
 Sativinsäure 29, 123.
 Sauerstoff, Einwirkung auf Oele 386.
 Sawarrifett 540.
 Scheinbare Dichtigkeit 95.
 Schmalzöl 608.
 Schmelzbutter 556.
 Schmelzpunkt, Bestimmung 96.
 Schmelzpunkte fester Fette 421.
 Schmelz- und Erstarrungspunkte von Fettsäuren 5, 367.
 Schmidt's Kerzenmasse 653.
 Schmieröle 276.
 Schwarznussöl 444.
 Schwarzsenföl 470.
 Schwefel, Bestimmung u. Nachweis 116.
 Schwefelsäure Nachweis 117.
 Schweinefett, Schweineschmalz 591.
 Seifen 245.
 Senföl 470, 471.
 Sesamöl 472.
 — deutsches 471.
 — in Olivenöl 456.
 Sheabutter 536.
 Silvinsäure 39.
 Soluble Castor oil 302.
 Sojabohnenöl 495.
 Sonnenblumenöl 439.
 Spezifisches Gewicht, Bestimmung 86.
 Spezifisches Gewicht der flüssigen Fette 363.
 Spezifisches Gewicht der festen Fette 418.
 Specköl 608.
 — in Olivenöl 457.
 Spektroskopische Untersuchung 86.
 Speisefette 316.
 Spermacet 644.
 Spermacetiöl 520.
 Spinprobe 67.
 Stärke in Fetten 59.
 Stärke in Seifen 262.
 Stearin 44, 227.
 Stearinkerzen 227.
 Stearinpech 239.
 Stearinsäure 2, 5, 6, 13

- Stearinsäure - Cholesterin-
 ester 53.
 Stearinsäure - Isocholesterin-
 ester 53.
 Stearinsäure in Wachs
 641.
 Stearinsäure in Walrat
 645.
 Stearolacton 27.
 Stillingiatalg 535.
 Suif d'épluchures 582.
 Sumachwachs 539.
- T**abaksamenöl 445.
 Talg 580.
 — chinesischer 535.
 — in Wachs 640.
 — vegetabilischer 535.
 Talgöl 582.
 Talgtiter 231, 582.
 Tannensamenöl 442.
 Taririfett 541.
 Taririnsäure 2, 5, 24.
 Terapinsäure 3, 5.
 Tetraoxystearinsäure 29.
 Theeröle 201.
 Theesamenöl 494.
 Theobrominsäure 3.
 Thermelaemeter 407.
 Thermoregulator 64.
 Thieröle 504.
 Thier- und Pflanzenfette,
 Unterscheidung 391,
 417.
 Thrane 1, 380, 505.
 Tiglinsäure 2, 5, 18.
 Tournantöl 458.
 Train oil 508.
 Traubenkernöl 503.
- Triacetin 34, 44.
 Tributyrin 44.
 Triolein 43, 45.
 Trioxystearinsäuren 28.
 Tripalmitin 43, 44.
 Tristearin 43, 44.
 Trocknen der Fette 64,
 156.
 Trocknende und nicht
 trocknende Oele 381.
 Türkischrothöl 269.
- U**cuabafett, Ucuhubafett
 538.
 Umbellulsäure 2, 4, 11.
 Ungnadiaöl 495.
 Unverseifbares, Nachweis
 und Bestimmung 201.
 Unverseifbares in Wach-
 sarten, Bestimmung 197.
 Unschlitt 580.
 Urucabafett 538.
- V**aleriansäure 5.
 Vaporimeter 340.
 Vateriafett 536.
 Vegetaline 529.
 Verhältniszahl 629.
 Verseifung 54.
 Verseifungsäquivalent
 135.
 Verseifungszahl 133.
 Verseifungszahl, constante
 180.
 Verseifungszahlen der
 festen Fette 425.
 Verseifungszahlen der flüs-
 sigen Fette 394.
- Viscosimeter 72.
 Viscosität 71.
- W**achs 56.
 Wachs, aufgeschlossenes
 633.
 Wachs, chinesisches 643.
 Wachsorten, Untersuchung
 1, 417.
 Wachse, flüssige 380, 520.
 Wachskerzen 245.
 Walfischthran 508.
 Walkseifen 267.
 Walrat 644.
 Walratöl 520.
 Wasseraufnahmefähigkeit
 620.
 Wasserbestimmung in
 Fetten 58.
 Wasserbestimmung in
 Seifen 246.
 Wassergehalt 58.
 Wasserlösliche Bestand-
 theile 60.
 Wauöl 445.
 Weingeist, Reinigung 47.
 Weissgerberdegras 305.
 Weissenföhl 471.
 Wollfett in Degras 313.
 Wollschmälzöle 314.
 Wollschweissfett 616.
 — in anderen Fetten 587.
 Wollspickmittel 314.
- Z**iegentalg 587.
 Zink 119, 123.
 Zucker in Glycerin 326,
 331.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden

der

Gross-Industrie, der Versuchsstationen und Handelslaboratorien.

Herausgegeben von

Dr. Friedrich Böckmann.

Zwei Bände.

Mit 194 in den Text gedruckten Abbildungen.

Dritte vermehrte und umgearbeitete Auflage.

Preis M. 32,—; in Halbfranz gebunden M. 36,—.

Anleitung zur chemisch-technischen Analyse.

Für den Gebrauch an Unterrichts-Laboratorien

bearbeitet von

Prof. F. Ulzer und Dr. A. Fraenkel

Leiter der Versuchsstation f. chem. Gewerbe Adjunct
am k. k. technolog. Gewerbemuseum in Wien.

— *Mit in den Text gedruckten Abbildungen.* —

In Leinwand gebunden Preis M. 5,—.

Anleitung zur quantitativen Bestimmung

der

organischen Atomgruppen.

Von

Dr. Hans Meyer

Assistent für analytische Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

Mit in den Text gedruckten Abbildungen.

Gebunden Preis M. 3,—.

Taschenbuch für die Mineralöl-Industrie.

Von

Dr. S. Aisinman.

— *Mit 50 Abbildungen im Text.* —

In Leder geb. Preis M. 7,—.

Taschenbuch

für die

Soda-, Pottasche- und Ammoniak-Fabrikation.

Herausgegeben im Auftrage des Vereins Deutscher Sodafabrikanten

und unter Mitwirkung

der Commissions-Mitglieder J. Stroof (Griesheim), Vorsitzender, Dr. Jacobsen (Ludwigshafen),
Dr. E. Richters (Saarau), Dr. L. C. Schwab (Bernburg), Dr. Sierman (Buckau)

von Dr. G. Lunge,

Professor der techn. Chemie am eidgenöss. Polytechnikum in Zurich.

Zweite, umgearbeitete Auflage.

Mit 14 in den Text gedruckten Figuren.

In Leder geb. Preis M. 7,—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Die Fabrikation der Kartoffelstärke.

Von

Prof. Dr. O. Saare,

Vorsteher des Laboratoriums des Vereins der Starke-Interessenten
in Deutschland.

Mit zahlreichen in den Text gedruckten Abbildungen und 5 Tafeln.

In Leinwand gebunden Preis M. 15,—.

Physikalisch-chemische Tabellen

VON

Dr. Hans Landolt, und Dr. Richard Börnstein,

Professor an der Universität Berlin. Professor der Physik,
Direktor des II. chemischen Instituts. a. d. Landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.

Herausgegeben unter Mitwirkung der Herren

Barus, Blaschke, Heilborn, Kayser, Less, Löwenherz, Marckwald, Neumayer, Rimbach Scheel,
Schönrock, Schütt, H. Traube, W. Traube, Weinstein.

Zweite, stark vermehrte Auflage.

Gebunden Preis M. 24,—.

Die Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit.

Von

Dr. C. Krauch.

Dritte, gänzlich umgearbeitete und sehr vermehrte Auflage.

In Leinwand gebunden Preis M. 9,—.

Grundlagen der Koks-Chemie.

Von

Oscar Simmersbach,

Hütteningenieur.

Preis M. 2,40.

Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ des Vereins Deutscher Chemiker.

Herausgeber: Prof. Dr. Ferd. Fischer.

Erscheint monatlich zweimal.

Preis für den Jahrgang M. 20,—.

Im Buchhandel auch Vierteljahres-Abonnement à M. 5,—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

	Seite
rifett, Macassaröl, Mafuratalg 541. Lorbeerfett, Carapafett 512.	
2. Feste thierische Fette	543
Butterfett 543. Talg 580. Rindertalg 583. Hammeltalg 588. Hirschtalg 589. Rindermark 591. Schweinefett 591. Knochenfett 609. Pferdefett 611. Gänsefett 613. Hühnerfett, Hasenfett, Dachsfett 614. Wollschweissfett 616. Lanolin 618.	
3. Wacharten des Pflanzenreiches	623
Carnaubawachs 623.	
4. Wacharten des Thierreiches	624
Bienenwachs 624. Insectenwachs 643. Walrat 644.	
XIII. Beispiele	646
Tournanteöl 646. Product der Einwirkung von Chlorzink auf Oelsäure 647.	
Sachregister	655

Berichtigung.

Seite 354	lies statt	5.	Acetin		K.	Acetin
„ 354	„	6.	Faktis		L.	Faktis
„ 358	„	7.	Geblasene Oele		M.	Geblasene Oele.
