

Analyse
der
Fette und Wachsorten

von
Dr. Rudolf Benedikt

Zweite Auflage

Analyse der Fette und Wachsarten.

Von

Dr. Rudolf Benedikt,

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

Zweite Auflage.

Mit in den Text gedruckten Holzschnitten.



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

1892.

ISBN 978-3-662-38641-5
DOI 10.1007/978-3-662-39497-7

ISBN 978-3-662-39497-7 (eBook)

Softcover reprint of the hardcover 2nd edition 1892

Vorwort.

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 Inhaltes 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. Schweissing, Eduard Valenta und allen Andern, die mich mit ihrem Rath unterstützten, sage ich meinen besten Dank.

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

Die Fette. Nach Theod. Chateau bearbeitet und mit Zusätzen vermehrt von Dr. Hugo Hartmann. Leipzig. Wolfgang Gerhard 1864.

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

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

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

Wien, October 1891.

Dr. Rudolf Benedikt.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Bestandtheile der Fette und Wachsarten	1
A. Säuren	3
Vorkommen 3. Schmelzpunkte 5. Siedepunkte 5. Löslichkeit 5. Reaction 6.	
1. Säuren der Reihe $C_n H_{2n} O_2$	8
Buttersäure 8. Isovaleriansäure 9. Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure 10. Myristinsäure, Palmitinsäure, Margarinsäure 11. Stearinsäure 12. Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure 14. Theobrominsäure 15.	
2. Säuren der Reihe $C_n H_{2n-2} O_2$	15
Hypogäasäure, Phisetölsäure, Oelsäure 15. Elaidinsäure 17. Isoölsäure 18.	
3. Säuren der Reihen $C_n H_{2n-4} O_2$ und $C_n H_{2n-6} O_2$	18
Leinölsäuren 18.	
4. Säuren der Reihe $C_n H_{2n-2} O_3$	20
Ricinusoelsäure 20. Rapinsäure 21.	
5. Oxystearinsäuren	21
Oxystearinsäure 21. Stearolacton, Dioxystearinsäure, Trioxystearinsäuren 22. Tetraoxystearinsäure, Hexaoxystearinsäuren 23.	
B. Alkohole	23
1. Alkohole der Reihe $C_n H_{2n+2} O_3$	23
Glycerin 23. Isoglycerin 28.	
2. Alkohole der Reihe $C_n H_{2n+2} O$	28
Cetylalkohol, Cerylalkohol, Myricylalkohol 29.	
3. Alkohole der aromatischen Reihe	30
Cholesterin 30. Phytosterin, Isocholesterin 32.	
II. Physikalische und chemische Eigenschaften der Fette und Wachsarten	33
1. Fette	33
Palmitin, Stearin, Olein 36.	

	Seite
2. Wachsarten	42
3. Verhalten der Fette bei der Verseifung	42
III. Bestimmung der nicht fettähnlichen Beimengungen und Vorbereitung der Substanz zur Analyse	46
Probenahme 46. Wassergehalt 47. Nichtfette 48. Fett- gehalt 49. Vorbereitung zur Analyse 52. Gewinnung der in einem Fette enthaltenen unlöslichen Fettsäuren für die Analyse 54. Das Abwägen für die Analyse 56.	
IV. Methoden zur Ermittlung der physikalischen Eigenschaften der Fette	58
1. Bestimmung des Grades der Consistenz	58
2. Spectroskopische Untersuchung	67
3. Mikroskopische Untersuchung	68
4. Bestimmung des specifischen Gewichtes	68
5. Bestimmung des Schmelzpunktes und des Erstarrungspunktes	78
6. Bestimmung des Lichtbrechungs- und Drehungsvermögens .	84
7. Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens	86
V. Elementaranalyse der Fette	87
Schwefel 87. Phosphor 89. Anorganische Basen 96. Kupfer 91. Blei 92.	
VI. Qualitative wissenschaftliche Untersuchung eines Fettes von bekannter Herkunft	93
VII. Allgemeine Methoden zur Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung von Fetten und Fettgemischen	98
A. Quantitative Reactionen	98
1. Die Säurezahl	99
2. Die Verseifungszahl	101
3. Die Aetherzahl	103
4. Die Reichert-Meissl'sche Zahl	103
5. Die Hehner'sche Zahl	111
6. Die Acetylzahl	113
7. Die Jodzahl	115
B. Quantitative Bestimmung einzelner Bestandtheile der Fette	120
1. Freie Fettsäuren, Neutralfett und mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren	121
2. Diglyceride	129
3. Lösliche und unlösliche, flüchtige und nichtflüchtige Fettsäuren	129
4. Flüssige und feste Fettsäuren in den unlöslichen Fettsäuren	130

	Seite
5. Bestimmung des flüssigen und festen Antheils der freien unlöslichen Fettsäuren	135
6. Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure in Mischungen, welche sonst keine anderen, nicht flüchtigen Fettsäuren enthalten	135
7. Oxyfettsäuren	140
8. Lactone	142
9. Glycerin	144
10. Fettalkohole	150
VIII. Nachweis und quantitative Bestimmung solcher fremder Beimengungen, welche in der Fettsubstanz gelöst oder mit ihr zusammengeschmolzen sind.	154
A. Bestimmung des Gehaltes an unverseifbarer Substanz	155
B. Nachweis kleiner Fettmengen in Mineralölen	160
C. Untersuchung der unverseifbaren Bestandtheile	162
Flüssige unverseifbare Bestandtheile 162. Unterscheidung von Mineralöl, Theeröl und Harzöl 163. Feste unverseifbare Bestandtheile 168.	
D. Nachweis und Bestimmung von Fichtenharz und Colophonium in Fett	171
IX. Untersuchung von Materialien und Produkten der Fettindustrie	182
A. Kerzen	182
1. Stearinkerzen	182
Technische Oelsäure 190. Oleomargarin 193.	
2. Paraffinkerzen	193
3. Ceresinkerzen	195
4. Wachskerzen	196
B. Seifen	197
1. Analyse der reinen Seifen	198
Wasser 198. Alkali 199. Gesamtfett 203. Freie Fettsäuren 207. Neutralfett 208.	
2. Analyse von Seifen, welche fremde Beimengungen enthalten. In Alkohol unlöslicher Theil 209. Glycerin 211. Harz 211. Alkohol 212. Petroleum 213.	209
3. Prüfung von Kernseifen, welche zum Walken verwendet werden sollen	214
4. Bleipflaster.	215
C. Türkischrothöl	215
D. Schmieröle	222

	Seite
1. Mineralöle	223
2. Fette Oele	228
3. Mischungen aus Mineralöl und fettem Oel	231
E. Degras	232
F. Wollspickmittel	239
G. Speisefette	240
H. Oelsamen und Oelkuchen	242
I. Glycerin	244
Qualitative Untersuchung 245. Quantitative Bestimmung der Beimengungen 249. Gehaltsbestimmung wässriger Glycerinlösungen 252. Rohglycerin 268.	
X. Untersuchung der flüssigen Fette	271
A. Anwendung der physikalischen Methoden	273
Die specifischen Gewichte der Oele 273. Schmelz- und Er- starrungspunkte 276. Optisches Verhalten 278. Andere physikalische Eigenschaften 281.	
B. Die verschiedene Löslichkeit der Oele als Mittel zu ihrer Unterscheidung	282
C. Anwendung der chemischen Methoden	285
1. Flüssige Wachse	285
2. Thrane	285
3. Trocknende und nicht trocknende Oele	286
Elaidinprobe 286. Verhalten gegen Chlorschwefel 288. Auf- nahmsvermögen für Sauerstoff 289. Jodzahl und Maumené's Probe 291.	
4. Thier- und Pflanzenöle	292
5. Unterscheidung der einzelnen Oele von einander	293
Verseifungszahlen 293. Reichert'sche Zahlen 296. Jod- zahlen 297. Acetylzahlen 301. Temperaturerhöhung mit Schwefelsäure 301, mit Chlorschwefel 305. Elaidinreac- tion 305. Qualitative Reactionen 305.	
XI. Untersuchung der festen Fette und Wachsarten	311
Specifische Gewichte 312. Schmelz- und Erstarrungspunkte 314. Verhalten gegen Lösungsmittel 316. Hehner'sche, Reichert'sche, Verseifungs- und Jodzahl 317.	
XII. Beschreibung der einzelnen Fette und Wachsarten	319
A. Flüssige Fette	319
1. Trocknende Oele	319
Leinöl 319. Mohnöl 323. Hanföl 324. Nussöl 325. Lalle- mantiaöl 326. Sonnenblumenöl 326. Madiaöl 327. Candle- nussöl 327. Nigeröl 328.	

	Seite
2. Nicht trocknende und schwach trocknende Pflanzenöle . . .	328
Olivenöl 328. Olivenkernöl 337. Mandelöl 338. Pfirsich-	
kernöl 340. Aprikosenkernöl 340. Rüböle 341. Hede-	
richöl 343. Senföl 344. Sesamöl 344. Arachisöl 347.	
Bucheckernöl 350. Behenöl 351. Cottonöl 352. Hasel-	
nussöl 357. Leindotteröl 357. Maisöl 357. Curcasöl 358.	
Crotonöl 358. Ricinusöl 359.	
3. Thieröle	363
Eigentliche Thieröle	363
Klauenöle 363.	
Thrane	363
Fette Thrane 365. Robbenthran 365. Walfischthran 366.	
Delphinthran 366. Meerschweinethran 367. Menhadenthran	
368. Sardinenfett 368. Dorschleberthran 368.	
Flüssige Wachse	375
Spermacetiöl 375.	
B. Feste Fette	376
1. Pflanzenfette	376
Palmöl 376. Palmkernöl 378. Cocosöl 378. Cacaobutter	
380. Muscatbutter 383. Myricawachs 384. Chinesischer	
Talg 384. Malabartalg 385. Sheabutter 385. Illipeöl 386.	
Dikafett 386. Uchubafett 387. Japanwachs 387. Baum-	
wollenstearin 389.	
2. Feste thierische Fette	390
Butterfett 390. Talg 414. Rindertalg 415. Hammeltalg 420.	
Rindermark 421. Schweinefett 421. Knochenfett 426.	
Pferdefett 428. Gänsefett 428. Wollschweissfett 428.	
Lanolin 429.	
3. Wachsarten des Pflanzenreiches	431
Carnaubawachs 431.	
4. Wachsarten des Thierreichs	433
Bienenwachs 433. Insectenwachs 450. Walrat 450.	
XIII. Beispiele	452
Tournanteöl 452. Product der Einwirkung von Chlorzink	
auf Oelsäure 453.	

I.

Bestandtheile der Fette und Wachsarten.

Unter der Bezeichnung der natürlichen „Fette und Wachsarten“ versteht man alle vom pflanzlichen oder thierischen Organismus gebildeten Substanzen, welche ihrer Hauptmasse nach aus Glycerin- oder anderen Aethern der höheren Glieder der Fettsäurereihen, 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 basirnde 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 Wachsorten constituirenden Glyceride und Aether lassen sich durch Erhitzen mit Basen, mit verdünnten Säuren oder auch mit überhitztem Wasserdampf in Fettsäuren und Glycerin, respective in Fettsäuren und einatomige Alkohole zerlegen, „verseifen“. Mit Hilfe dieses weiter unten eingehender besprochenen Processes sind aus den Fetten und Wachsorten folgende Säuren und Alkohole gewonnen worden:

A. Säuren.

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

- $C_4 H_8 O_2$ Buttersäure
- $C_5 H_{10} O_2$ Isovaleriansäure
- $C_6 H_{12} O_2$ Capronsäure (Isobutyllessigsäure)
- $C_8 H_{16} O_2$ Caprylsäure
- $C_9 H_{18} O_2$ Pelargonsäure
- $C_{10} H_{20} O_2$ Caprinsäure
- $C_{12} H_{24} O_2$ 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
- $C_{21} H_{42} O_2$ Medullinsäure
- $C_{22} H_{44} O_2$ 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
- $C_{30} H_{60} O_2$ Melissinsäure
- $C_{64} H_{128} O_2$ Theobrominsäure.

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

- $C_5 H_8 O_2$ Tiglinsäure
- $C_{16} H_{30} O_2$ Hypogäasäure
- $C_{16} H_{30} O_2$ Phytetölsäure
- $C_{18} H_{34} O_2$ Oelsäure
- $C_{19} H_{36} O_2$ Döglingsäure
- $C_{22} H_{42} O_2$ Eruca- oder Brassicasäure.

3. Säuren von der Zusammensetzung $C_n H_{2n-4} O_2$
 $C_{17} H_{30} O_2$ Eläomargarinsäure
 $C_{18} H_{32} O_2$ Linolsäure.
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.
5. Säuren von der Zusammensetzung $C_n H_{2n-2} O_3$
 $C_{18} H_{34} O_3$ 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 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 oben verzeichneten Fettsäuren sind durchaus nicht im gleichen Masse an der Zusammensetzung der Fette theilhaft. Das Vorkommen von Fettsäuren, deren Formeln eine ungerade Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten (Isovaleriansäure, Pelargonsäure, Isocetinsäure, Medullinsäure, Tiglinsäure) ist sehr 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 be-

stehen. 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%) in der Kuhbutter vor.

Isovaleriansäure findet sich an Glycerin gebunden im Meer-schwein- und Delphinthran.

Von den Capronsäuren bildet die Isobutylessigsäure 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, Capron-säure, Caprylsäure und Caprinsäure) 1—2 Procente, so kann dies als charakteristisches Merkmal zur Erkennung dienen. So enthält die Kuhbutter circa 8, das Cocosnussfett 4—5 Procente der Glyceride der genannten Säuren.

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,
Datarsäure im Oel von *Datura stramonium*,
Arachinsäure als Glycerid (Arachin) im Erdnussöl.

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

Die Cerotinsäure bildet im freien Zustande neben Melissin-säure einen Hauptbestandtheil des Bienenwachses und als cerotin-saurer Ceryläther des chinesischen Wachses.

Wieder als Glycerinäther kommen vor die Theobrominsäure in der Cacaobutter¹⁾ und von den Gliedern der Oelsäurereihe die Tiglinsäure im Crotonöl, die Hypogäasäure im Erdnussöl, Phyetölsäure im Walrathöl, Döglingsäure im Döglingthran und Erucasäure in Rüböl.

Das Vorkommen grösserer Mengen der Glyceride der Linol-säure und der beiden Linolensäuren ist für die trocknenden

¹⁾ Graf konnte in der Cacaobutter keine Theobrominsäure auffinden.

Oele characteristisch, Ricinolsäure und Ricinolsäure bilden den Hauptbestandtheil der Fettsäuren des Ricinusöles, das Glycerid der Rapinsäure 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.	Cerotinsäure . . .	78·0° C.
Laurinsäure . . .	43·6 -	Theobrominsäure	72·2 -
Myristinsäure . . .	53·8 -	Tiglinsäure . . .	64·5 -
Palmitinsäure . . .	62·0 -	Hypogäasäure . . .	33 -
Stearinsäure . . .	69·2 -	Physetölsäure . . .	30 -
Arachinsäure . . .	75·0 -	Erucasäure . . .	33—34 -
Behensäure . . .	73·0 -	Eläomargarinsäure	48·5 -
Lignocerinsäure . . .	81·0 -		

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

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 Fettsäurereihe von der allgemeinen Formel $C_n H_{2n} O_2$ 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 ganz 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.

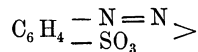
Destillirt man wässrige Lösungen der flüchtigen Fettsäuren hinreichend lange, eventuell unter Ersatz des verdampften Wassers, so kann man sie vollständig in das Destillat bringen, und zwar um so leichter, je höher der Siedepunkt der Säure liegt, so dass z. B. bei Gemengen von Buttersäure und Capronsäure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

In heissem Alkohol sind sämtliche Fettsäuren löslich.

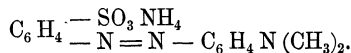
Reaction der Fettsäurelösungen. Bei der technischen Untersuchung der Fette werden häufig Titrirungen der freien Fettsäuren vorgenommen, es ist deshalb wichtig zu wissen, wie dieselben auf die verschiedenen Indicatoren einwirken.

Von den zahlreichen Indicatoren, welche dem Analytiker gegenwärtig zur Verfügung stehen, kann man für die Analyse der Fette und der daraus dargestellten Produkte das Phenolphthalein und Methylorange (Tropäolin 00) auswählen, womit man unter Beibehaltung der Lackmüstinctur oder des dafür in jüngster Zeit als Ersatz empfohlenen Lackmoïds vollständig ausreicht.

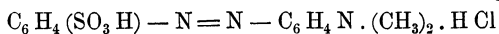
Das Methylorange wird aus Diazobenzolsulfosäure



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



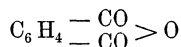
bildet. In sehr verdünnten Lösungen ist der Uebergang von der gelblich-weissen Farbe der neutralen Lösung in Roth ein sehr scharfer.

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. Die unlöslichen Fettsäuren z. B. Stearinsäure oder Oelsäure bringen 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.

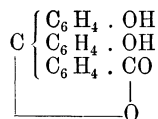
Zur Herstellung der Indicatorlösung löst man 0·2—0·4 g Farbstoff in 1 Liter Wasser.

Phenolphtaleïn 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 Phenolphtaleïn hat die Formel



Die Indicatorlösung enthält 0·5—1 g Phenolphtaleïn 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 Phenolphtaleïn titriren lassen. Ammoniak bringt in alkoholischer Phenolphtaleïn-lösung keine Röthung hervor und ist daher zur Titrirung von Fett-

säuren ungeeignet. Zur Titrirung der wasserlöslichen Fettsäuren ist es ebenso brauchbar wie Lackmus, welcher Indicator jedoch für diesen Zweck noch von Einigen vorgezogen wird.

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's¹⁾, 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 Lackmoïd²⁾ 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 Thomson³⁾ 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. Säuren der Reihe $C_n H_{2n} O_2$.

Buttersäure $[C_4 H_8 O_2]$.

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° und erstarrt bei -19° blättrig. 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.

¹⁾ Journal f. prakt. Chem. 224. 519.

²⁾ Benedikt und Julius, Monatshefte für Chemie 1884. 534. Traub und Hock, Berl. Ber. 17. 2615.

³⁾ Chem. News 52. 18. 29.

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.

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 ätherificirt sich ein Theil der Buttersäure.

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° C. dargestellte gesättigte Lösung enthält 1 Th. Salz in $3\frac{1}{2}$ Theilen Wasser. Sie gibt schon beim Erwärmen auf 30° 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 $(C_4H_7O_2Ag)$ löst sich in 200 Th. Wasser von 14° . 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 $[C_5H_{10}O_2]$

ist eine bei 173.7 siedende, nach faulem Käse riechende Flüssigkeit, welche bei 20° 0.931 specifisches Gewicht hat. Sie löst sich in 23.6 Theilen Wasser von 20° .

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°. Sie erstarrt noch nicht bei -18° und siedet bei $199\cdot7^\circ$.

Caprylsäure [$C_8 H_{16} O_2$]

ist ebenfalls flüssig, erstarrt beim Abkühlen auf $+12^\circ$ zu einer krystallinischen Masse, die bei $16\cdot5^\circ$ schmilzt. Sie siedet bei 236 bis 237° , hat das spec. Gewicht 0·914 bei 20° C. und verbreitet einen intensiven Schweissgeruch. 1 Th. Caprylsäure bedarf 400 Theile siedenden Wassers zur Lösung.

Caprinsäure [$C_{10} H_{20} O_2$]

bildet bei gewöhnlicher Temperatur feine Blättchen, die bei $31\cdot3$ bis $31\cdot4^\circ$ schmelzen und einen Bocksgeruch verbreiten. Das spec. Gewicht der geschmolzenen Säure ist bei 37° 0·93, sie siedet bei 268 — 270° . 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 viel siedendem Wasser löst.

Laurinsäure [$C_{12} H_{24} O_2$]

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

Sie schmilzt bei $48\cdot6^\circ$ und hat bei 20° das specifische 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 in's 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 $53\cdot8^\circ$. Das spec. Gewicht der bei $53\cdot8^\circ$ geschmolzenen Säure ist 0·8622.

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. Sie ist bei ca. 350° C. zum grossen Theile unzersetzt destillirbar, bei einem auf 100 mm erniedrigten Druck siedet sie bei $268\cdot5^\circ$, bei 15 mm Druck schon bei 215° .

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

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

Verdünnte 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. Ihr Silbersalz lässt sich nach F. Krafft krystallisirt erhalten, indem eine weingeistige ammoniakalische Palmitinsäurelösung mit ebensolcher Silberlösung vermischt allmählig stark glänzende Blättchen von palmitinsäurem Silberoxyd ausscheidet.

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.

Stearinsäure [$C_{18}H_{36}O_2$].

Reine, aus Alkohol krystallisirte Stearinsäure, besteht aus weissen glänzenden Blättern, welche bei 69.2° zu einer vollkommen farblosen Flüssigkeit schmelzen und beim Abkühlen zu einer krystallinischen durchscheinenden Masse erstarren. Beim Erhitzen auf 360° beginnt sie unter theilweiser Zersetzung zu sieden, unter vermindertem Druck lässt sie sich unverändert destilliren. Bei 100 mm Druck siedet sie bei 291° . Auch bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf geht sie unverändert über.

Ihr specifisches Gewicht ist bei 11° 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 geschmolzenen Säure ist 0.8454 .

Die Stearinsäure ist geruch- und geschmacklos, fühlt sich nicht fettig an und macht im geschmolzenen oder gelösten 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 Theil Stearinsäure löst sich in 40 Theilen absoluten Alkohols. Aether löst sie leicht auf, bei $23^{\circ} C.$ löst 1 Theil Benzol 0.22 Theile, Schwefelkohlenstoff 0.3 Theile Stearinsäure.

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 mit wässrigen Lösungen von kohlenurem 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 und den Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Die Alkalisalze sind im reinsten Zustande krystallisirt.

Gegen Wasser zeigen sie ein auch für die Alkaliseifen anderer Fettsäuren charakteristisches Verhalten. In kaltem Wasser sind sie ziemlich schwer löslich, beim Kochen mit einer nicht zu grossen Menge Wasser lösen sie sich klar auf, geben aber beim Erkalten eine trübe zähe Masse (Seifenleim). Mit viel Wasser liefern sie keine klare Lösung, sondern eine trübe Flüssigkeit, welche beim Schütteln einen starken Schaum gibt, der ziemlich lange stehen

bleibt. Die Trübung der verdünnten Flüssigkeit rührt davon her, dass sich die normalen Salze in saure Salze und freies Alkali zerlegen.

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

Alkohol nimmt die 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 $C_{17}H_{35}.COOK$ bildet fettglänzende Krystalle, die sich in 6·6 Theilen kochenden Alkohols lösen. Versetzt man seine heisse wässrige Lösung mit viel Wasser, so fällt in Wasser unlösliches, saures stearinsäures Kali $C_{18}H_{35}KO_2.C_{18}H_{36}O_2$ in perlglänzenden Schuppen aus.

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

Stearinsäures Ammon giebt 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, welches letzteres bei 125° ohne Zersetzung schmelzbar ist.

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 werden¹⁾.

Arachinsäure [$C_{20}H_{40}O_2$].

Die Arachinsäure schmilzt bei 75°. 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 90 procentigen Weingeists lösen bei 15° 0·022 Theile, bei 20° 0·045 Theile Arachinsäure²⁾. Stearinsäure ist weit leichter löslich.

Behensäure [$C_{22}H_{44}O_2$]

bildet bei 73° schmelzende Nadeln.

Lignocerinsäure [$C_{24}H_{48}O_2$]

schmilzt bei 80·5° 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 [$C_{27}H_{54}O_2$].

Die aus dem Bienenwachs oder dem chinesischen Wachs nach den gewöhnlichen Methoden dargestellte rohe Cerotinsäure bildet eine wachsartige Masse, deren Schmelzpunkt zwischen 78 und 82° 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. Beim Kochen mit kohlensaurem 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.

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

²⁾ Renard. Zeitschrift f. analyt. Chemie 12. 231.

Die Cerotinsäure ist nach Schalfew keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge verschiedener Säuren, was aber bei der Analyse der Wachsorten nicht in Betracht kommt.

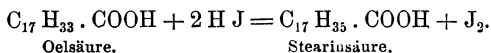
Theobrominsäure $[C_{64}H_{128}O_2]$.

Mikroskopische, bei $72\cdot2^{\circ}$ schmelzende Nadeln.

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

Die Säuren dieser Reihe, welche Oelsäurereihe oder nach ihrem Anfangsgliede Acrylsäurereihe 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 Substitutionsprodukte übergehen.

Erhitzt man z. B. Oelsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure (bei Gegenwart von Phosphor) auf $200-210^{\circ}$, so gibt sie Stearinsäure:



Die hierher gehörigen Fettsäuren sind in Alkohol weit leichter löslich als die Glieder der Essigsäurereihe von gleichem Kohlenstoffgehalte.

Hypogäasäure $[C_{16}H_{30}O_2]$.

Weisse bei 33° 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° schmelzende Gärdinsäure über. (Vgl. Erdnussöl.)

Physetölsäure $[C_{16}H_{30}O_2]$

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° .

Oelsäure $[C_{18}H_{34}O_2]$.

Ganz reine Oelsäure ist nur sehr schwer erhältlich, sie bildet in diesem Zustande ein farb- und geruchloses Oel, welches bei 4° erstarrt und erst bei 14° wieder schmilzt. Ihr spezifisches Gewicht ist 0.898 bei $14^{\circ}C.$, 0.876 bei 100° , für sich allein ist sie bei gewöhnlichem Druck nicht destillierbar, geht aber bei 250° mit überhitztem Wasserdampf

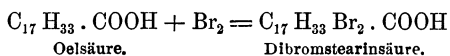
unzersetzt über. Nach Krafft und Nördlinger¹⁾ siedet Oelsäure unter einem Quecksilberdruck von 10 mm bei 223°, von 15 mm bei 232·5°, von 30 mm bei 249·5°, von 50 mm bei 264° und von 100 mm bei 285·5—286°. In ganz reinem Zustande soll sie Lackmuspapier nicht röthen, dagegen entfärbt auch die reine Oelsäure durch ein Tröpfchen Alkali geröthete alkoholische Phenolphthaleinlösung.

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

Die Oelsäure ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in kaltem Alkohol, selbst wenn er verdünnt ist; durch Zusatz grösserer Mengen 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 Trennungsvorgehen für Fettsäuregemenge zu begründen versucht.

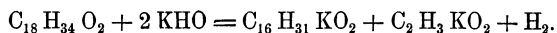
Leitet man Luft durch auf 200° erhitzte Oelsäure, so wird dieselbe zum grössten Theil in Oxyölsäure übergeführt²⁾.

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

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



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° (s. technische Stearinsäure). Durch alkalische Permanganatlösung wird sie zu Dioxystearinsäure oxydirt.

¹⁾ Berl. Ber. 22. 818.

²⁾ Benedikt und Ulzer. Zeitschrift f. d. Chemische Industrie 1887. Heft 9.

Erhitzt man Oelsäure nach P. de Wilde und Reichler³⁾ mit 1% Jod mehrere Stunden in Autoklaven auf 270—280°, so gibt sie eine bei 50—55° 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 bis 70% Stearinsäure.

Die Salze der Oelsäure verhalten sich in Bezug auf ihre Löslichkeit in Wasser denen der festen Fettsäuren ähnlich, indem nur die Alkalisalze löslich sind. Dagegen sind alle anderen Salze in Alkohol und einige auch in Aether löslich, zu den letzteren gehört das Bleisalz. Das Silbersalz der Oelsäure ist in Aether unlöslich.

Die Alkalisalze (Oelsäureseifen) scheiden sich aus ihren wässrigen Lösungen bei Zusatz von überschüssigem Alkali, Chlornatrium etc. aus. Viel Wasser zerlegt sie wie die stearinsäuren Alkalien in saure Salze und freies Alkali. Alle Salze der Oelsäure sind weicher als die der festen Fettsäuren und meist unzersetzt schmelzbar.

Oelsaures Natron $C_{18}H_{33}NaO_2$ kann aus absolutem Alkohol krystallisirt erhalten werden. Es löst sich in 10 Theilen Wasser von 12°, 20·6 Theilen Alkohol von der Dichte 0·821 bei 13° und in 100 Theilen siedenden Aethers.

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

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

Das bei gewöhnlicher Temperatur pulverige Bleisalz schmilzt bei 80° zu einem gelben Oele.

Elaidinsäure [$C_{18}H_{34}O_2$].

Lässt man salpetrige Säure auf Oelsäure einwirken, so erstarrt dieselbe nach kurzer Zeit vollständig und ist nun in Elaidinsäure umgewandelt, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in bei 45° schmelzenden Tafeln erhalten werden kann. Sie ist fast unzersetzt destillirbar und siedet unter einem Quecksilberdruck von 10 mm bei 225°, von 15 mm bei 234°, von 30 mm bei 251·5°, von 50 mm bei 266° (Krafft und Nördlinger).

³⁾ Bull. Soc. Chim. 1889. 1. 295.

Isoölsäure [$C_{18}H_{34}O_2$].

Isoölsäure wird nach Saytzeff¹⁾ 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 in die Zinksalze überführt und diese mit siedendem 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 44—45° 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 Döglingsäure $C_{19}H_{36}O_2$ ist noch wenig studirt, sie ist ein der Oelsäure ähnliches gelbes Oel, welches bei 4° erstarrt.

Die Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$ oder Brassicasäure krystallisirt in Nadeln, die bei 33—34° schmelzen. Sie verhält sich im Allgemeinen der Oelsäure ziemlich ähnlich, vereinigt sich zum Beispiele mit 2 Atomen Brom, gibt mit salpetriger Säure die isomere Brassidinsäure, unterscheidet sich aber von ihr durch die Schwerlöslichkeit ihres Bleisalzes in kaltem Aether. Sie siedet unter einem Druck von 10 mm bei 256°, von 15 mm bei 265°, von 30 mm bei 282° (Krafft und Nördlinger).

3. Säuren der Reihen $C_n H_{2n-4} O_2$ und $C_n H_{2n-6} O_2$.**Leinölsäure.**

Die flüssige Fettsäure des Leinöls, die sogenannte Leinölsäure ist von Hazura als ein Gemisch dreier Säuren, der Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$, 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 von specifischem Gewichte 0.9206 bei 14°. Sie reagirt schwach sauer und ist leicht löslich in Alkohol und Aether.

Mit salpetriger Säure gibt sie kein krystallinisches Produkt (Unterschied von den Säuren der Oelsäurereihe). Sie nimmt weit

¹⁾ J. f. prakt. Chemie. 145. 269.

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 Oxyoleinsäure genannt wird, und schliesslich in einen neutralen, in Aether unlöslichen Körper, Linoxyn über¹⁾.

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.

Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ wurde von Hazura²⁾ aus den flüssigen Fettsäuren des Hanföles dargestellt. Aus denselben lässt sich ein bei 114—115° schmelzendes Tetrabromid abscheiden, welches durch Zink und alkoholische Salzsäure zu Linolsäure reducirt wird. Sie liefert bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung ausschliesslich Sativinsäure, eine Tetraoxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_6$.

Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ hat Hazura³⁾ aus dem bei 177° 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's⁴⁾, 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 Linolensäureglycerid nur 173 Proc. Jod addiren könnte. Nun besteht aber Leinöl nicht ausschliesslich aus Glyceriden flüssiger Fettsäuren, sondern enthält gegen 20 Proc. Tristearin, Tripalmitin und Trimyristin, wodurch die Jodzahl beträchtlich herabgedrückt wird.

Bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung geht die Linolensäure in Linosinsäure, eine Hexaoxystearinsäure über.

Isolinolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ ist noch nicht isolirt, sie ist nach

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

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

3) Monatshefte f. Chemie VIII. 266.

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

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

Es unterliegt kaum einem Zweifel, dass auch noch andere Säuren dieser Reihen häufig in den Oelen vorkommen, jedoch bietet ihre Isolirung in Folge ihrer leichten Verharzbarkeit an der Luft grosse Schwierigkeiten. Bisher ist nur noch eine hieher gehörige Säure, die Eläomargarinsäure $C_{17}H_{30}O_2$, dargestellt worden und zwar aus dem Oel der Samen von *Elaeococca vernicia*. Sie bildet rhombische, bei 48° schmelzende Tafeln, die an der Luft bald verharzen.

In alkoholischer Lösung dem Lichte ausgesetzt geht sie in die isomere Eläostearinsäure über, die bei 71° schmilzt.

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

Ricinusölsäure [$C_{18}H_{34}O_3$].

Die Ricinusölsäure (Ricinolsäure) ist bei 15° C. ein dickes Oel vom specifischen Gewichte 0.9400, welches beim Abkühlen auf -6 bis -10° vollständig erstarrt und sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischt. Sie ist unzersetzt flüchtig.

Ihrer Formel nach ist sie eine Oxyölsäure. Sie nimmt aus der Luft keinen Sauerstoff auf, gibt bei der Elaïdinreaction die bei 50° schmelzende Ricinelaïdinsäure und vereinigt sich mit Brom zu Ricinolsäuredibromid $C_{18}H_{34}Br_2O_3$.

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° .

Nach Hazura und Grüssner²⁾ besteht die Ricinusölsäure aus zwei isomeren Säuren, der Ricinolsäure und der Ricinisölsäure. Die erstere liefert bei der Oxydation Trioxystearinsäure (Schmelzpunkt: $140-142^\circ$), die letztere Isotrioxystearinsäure (Schmelzpunkt $110-111^\circ$).

F. Krafft³⁾ hat die rohen Ricinusölsäuren in der Kälte erstarren lassen und bei einer allmählig auf $10-12^\circ$ gesteigerten Temperatur abgepresst. Er erhielt auf diese Weise reine „Ricinolsäure“, welche nach dem Umkrystallisiren eine harte, blendend weisse, bei $16-17^\circ$

¹⁾ Monatshefte f. Chemie IX. 180.

²⁾ Monatshefte f. Chemie 9. 475.

³⁾ Berl. Ber. 21. 2730.

schmelzende Krystallmasse liefert. Geschmolzen erstarrt sie erst beträchtlich unter der Schmelztemperatur. Ihr Triglycerid ist fest. Die daraus erhältliche Ricinelaidsäure schmilzt bei 52—53°.

Die öligen, abpressbaren Beimengungen hält Krafft für Produkte der oxydirenden Einwirkung der Luft, sie könnten aber wohl auch aus der von Hazura vermutheten isomeren Ricinisolsäure bestehen. Darüber könnte die Oxydation mit Permanganat sicheren Aufschluss geben.

Rapinsäure [$C_{18}H_{34}O_3$].

Die flüssige Rübölsäure ist nach Reimer und Will¹⁾ 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 Glycidsäure 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°.

5. Oxystearinsäuren.

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

Oxystearinsäure²⁾ $C_{18}H_{35}O_2(OH)$.

Diese Oxystearinsäure entsteht beim Vermischen von Oelsäure oder Triolëin mit concentrirter Schwefelsäure neben Stearinschwefelsäure und Stearolacton (vergl. Türkischrothöl). Sie besteht aus weissen Krystallen, welche bei 81—81,5° schmelzen und in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Beim Erhitzen für sich allein oder mit Chlorzink auf 200° geht sie in eine nach dem Erkalten dickflüssige Masse über, welche neben ihrem Anhydrid auch Oelsäure

¹⁾ Berl. Ber. 22. 2135.

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

zu enthalten scheint. Das Anhydrid geht bei längerem Kochen mit Kalilauge wieder in die Säure über. Oxystearinsäure giebt im Vacuum destillirt Isoölsäure und Oelsäure neben unveränderter Oxystearinsäure.

Stearolacton¹⁾ $C_{18}H_{34}O_2$.

Stearolacton bildet sich nach Geitel neben Oxystearinsäure beim Vermischen von Oelsäure mit Schwefelsäure. In grösserer Menge entsteht es beim Erhitzen von Oelsäure mit 10 Proc. 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° schmelzen und nahezu unzersetzt destillirbar sind. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether und Petroleumäther.

Dioxystearinsäure²⁾ $[C_{18}H_{34}O_2(OH)_2]$.

Dioxystearinsäure entsteht bei der Oxydation alkalischer Oelsäurelösungen mit Permanganat. Sie krystallisirt in rhombischen Tafelchen, 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°, der Erstarrungspunkt bei 119—122°.

Trioxystearinsäuren³⁾ $[C_{18}H_{38}O_2(OH)_3]$.

Bei der Oxydation von Ricinusölsäure bilden sich zwei isomere Trioxystearinsäuren.

Trioxystearinsäure entsprechend der im Ricinusöl enthaltenen Ricinolsäure schmilzt bei 140—142°, 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 entsteht aus Ricinisölsäure. Sie unterscheidet sich von der Trioxystearinsäure durch ihren Schmelzpunkt,

¹⁾ Geitel, Journ. f. prakt. Chemie [2] 37. 53 und R. Benedikt. Monatshefte f. Chemie 11. 94.

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

³⁾ Hazura und Grüssner. Monatshefte f. Chemie 9. 475.

welcher bei 110—111° liegt, und namentlich durch die leichte Löslichkeit in Aether.

Tetraoxystearinsäure¹⁾ $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$.

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°, löst sich in 2000 Theilen siedenden Wassers, ist unlöslich in kaltem Wasser, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Eisessig und in heissem Alkohol.

Hexaoxystearinsäuren $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$.

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

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

B. Alkohole.

1. Alkohole der Reihe $C_nH_{2n+2}O_3$.

Glycerin $[C_3H_8O_3]$.

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° wieder schmilzt. Es fühlt sich schlüpfrig wie Oel an und bringt

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

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

³⁾ Hazura. *ibid.* 9. 180.

schon auf der Haut, besonders aber auf den Schleimhäuten das Gefühl von Wärme hervor, indem es den Geweben Wasser entzieht.

Bei gewöhnlicher Temperatur verdampft es ausserordentlich langsam, bei 100° 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° vollständig getrocknet werden, ohne dass merkliche Mengen Glycerin entweichen, die Abnahme beträgt in je 2 Stunden 1 bis höchstens 2·2 Milligramm. Bei 290° lässt es sich fast unzersetzt destilliren. Im Grossen wird es bei 180—200° 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 Produkt ansammelt.

Reines Glycerin kann in einer Schale bei ca. 150—200° 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 Acrolöindämpfen.

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 Gewicht²⁾ des Glycerins seien angeführt:

1·26358 bei 15° bezogen auf Wasser von 0°, oder 1·26468 bezogen auf Wasser von 15° (Mendelejeff), 1·2653 bei 15° (Wasser von 15° = 1, Gerlach), 1·262 bei 17·5° (Strohmer).

Nicol³⁾ hat die spec. Gewichte des reinen Glycerins und wässriger Glycerinlösungen bei 20° im Sprengel-Rohr genau bestimmt:

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

²⁾ S. auch Abschnitt IX.

³⁾ Pharm. Journ. and Trans. 1887, 8, 297.

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% Wasser auf. Es lässt sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen, dabei tritt Volumverminderung und Temperaturerhöhung ein. Die grösste Erwärmung, nämlich um 5° tritt ein, wenn man 58 Gewichtstheile Glycerin mit 42 Theilen Wasser mischt, die grösste Contraction beträgt ca. 1·1% (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 kohlsaures Ammon, 20 Theile Chlorammonium, 10 Theile Chlorbaryum, 8 Theile Natriumcarbonat, 7·5 Theile Quecksilberchlorid und 3·5 Theile chlorsaures 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 ölsaure Magnesia und 1·18 Theile ölsauren Kalk (Asselin).

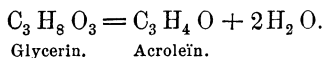
Verbindungen des Glycerins mit Basen. Glycerin löst Kalihydrat, alkalische Erden und Bleioxyd auf. Kalk, Strontian und Baryt werden aus solchen Lösungen durch Kohlensäure bis auf einen geringen Rest ausgefällt.

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° 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 $130 - 140^\circ$ 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.

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 Auslöschen 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:



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

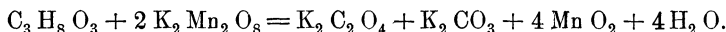
Eine mit Glycerin oder mit glycerinhaltiger Flüssigkeit befeuchtete Boraxperle färbt die Flamme grün.

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 sehr schwer vollständig oxydirt. So wurden nach Versuchen von Lenz¹⁾ beim Kochen verdünnter, mit Schwefelsäure angesauerter 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:



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

Erwärmt man Glycerin mit Silberlösung in kochendem Wasserbade und setzt einige Tropfen Ammoniak hinzu, so wird Silber ausgeschieden. Bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak findet keine Reduction statt, nach Zusatz von Kali oder Natron scheidet sich jedoch sofort Silber aus. Eine Lösung von Platinechlorid in überschüssigem Aetznatron scheidet beim Erhitzen mit Glycerin Platin ab.

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

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° 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 Produkte 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 Benedikt und Grüssner¹⁾ ermöglichen würde, haben bisher zu keinem Resultate geführt.

Isoglycerin. Wanklyn und Fox²⁾ meinen gefunden zu haben, dass in den Fetten nicht ausschliesslich Glyceride, sondern 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 $C_n H_{2n+2} O$.

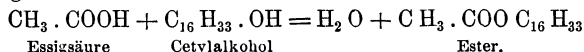
Die aus den Wachsorten oder wachsartigen Bestandtheilen einiger Fette darstellbaren einatomigen Alkohole, wie Cetyl-, Ceryl- und Myricylalkohol sind sämmtlich feste, weisse, krystallisirbare Substanzen, welche unzersetzt schmelzen. Verdünnten Basen und Säuren gegen-

¹⁾ Chemiker Zeitung 13. 872.

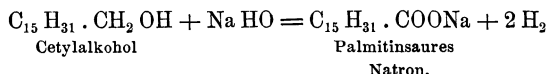
²⁾ Chemical News 48. 49.

über 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 Essigsäurecetylster 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 $\text{C}_{16} \text{H}_{34} \text{O}$. Diese auch Aethyl genannte Verbindung ist eine weisse, krystallinische Masse ohne Geschmack und Geruch, die bei 50° schmilzt und bei 344° siedet. Der Cetylalkohol ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und sehr leicht löslich in Aether und Benzol. Kocht man ihn mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure, so gibt er Cetylaldehyd $\text{C}_{16} \text{H}_{32} \text{O}$, welcher durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether in glänzenden Blättchen erhalten werden kann.

Der Essigsäure-Cetyläther schmilzt bei 18.5° , der Benzoësäure-Cetyläther bei 30° .

Cerylalkohol $\text{C}_{27} \text{H}_{56} \text{O}$ bildet eine wachsähnliche, bei 79° schmelzende, nicht ganz unzersetzt destillirbare Masse. Er gibt beim Erhitzen mit Natronkalk Cerotinsäure.

Myricylalkohol (Melissylalkohol) $\text{C}_{30} \text{H}_{62} \text{O}$. Kleine, seidenglänzende Nadeln, die bei 85° schmelzen und sich bei der

¹⁾ Liebig's Annalen 223. 269.

Destillation zum Theil zersetzen. In kaltem Alkohol ist der Myricylalkohol fast unlöslich, leicht löslich in der Wärme. Mit Natronkalk erhitzt gibt er Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$.

3. Alkohole der aromatischen Reihe.

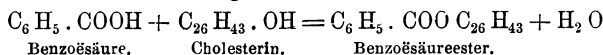
Cholesterin [$C_{26}H_{44}O$].

Die Molecularformel der Cholesterine ist noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt. Reinitzer¹⁾ 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 $C_{27}H_{46}O$.

Cholesterin krystallisirt aus Chloroform in wasserfreien Nadeln von 1.067 spec. Gewicht, welche bei 147° schmelzen. Aus heissem Alkohol scheidet es sich in Blättchen mit 1 Molekül Krystallwasser ab, welches schon beim Stehen über Schwefelsäure, rascher beim Trocknen bei 100° 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 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 Additionsprodukt, Cholesterindibromid $C_{26}H_{44}O \cdot Br_2$.

Erhitzt man es durch 30 Stunden im zugeschmolzenen Rohr mit Benzoësäureanhydrid auf 200° , so gibt es Benzoësäure-Cholesteryläther nach der Gleichung:



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

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

¹⁾ Monatshefte für Chemie IX. 421.

²⁾ Journal für praktische Chemie 115. 164.

1. Dampft man eine Spur Cholesterin mit einem Tropfen concentrirter Salpetersäure auf einem Tiegeldeckel vorsichtig zur Trockne 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 in's Bläuliche sich ziehende Färbung an.

3. Eine sehr empfindliche und charakteristische Reaction hat Hager angegeben, dieselbe wird von Salkowski¹⁾ in folgender Weise ausgeführt:

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 von Cholesterin, sondern von Farbstoffen aus der Reihe der Lipochrome her, wie solche im Leberthran, Eidotterfett, Palmöl und im geringeren Grade in der Kubutter nachgewiesen sind. Doch macht dieselbe bald der Rothfärbung Platz.

Cholesterin findet sich namentlich in den Leberthranen und im Wollfett in grösserer Menge.

¹⁾ Ztschrft. f. analyt. Chemie 11. 44 und 26. 568.

Nagelvoort¹⁾ erhielt aus einer Leberthransorte nadelförmig zugespitzte Krystalle, welche mit ziemlich langen, schmalen und abgestumpften vermischte waren. Sie hatten das Aussehen von Phytosterin, färbten sich aber mit concentrirter Schwefelsäure wie Cholesterin röthlichbraun, nach Wasserzusatz schmutzig grün.

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 $132-134^{\circ}$, Cholesterin bei $146-147.5^{\circ}$.

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 $137-138^{\circ}$ 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-Isocholesteryläther bildet feine Nadeln, welche bei $190-191^{\circ}$ 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.

¹⁾ Chem. Zeitung 1889. Rep. 327.

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 sind in den Fetten gelöst und 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.

Töpler fand z. B. in Erbsenfett 1·17 Proc. Phosphor entsprechend 34·5 Proc. Lecithin, in Weizenfett 0·25 Proc. Phosphor oder 6·5 Proc. Lecithin.

Frische animalische Fette enthalten meistens keine freien Fettsäuren. Nach Fr. Hofmann¹⁾ geben sie aber schon beim Erwärmen auf 100° ganz geringe Mengen saurer Zersetzungsprodukte. 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 frisches Baumwollensamenöl, weil es bei der Raffinirung mit Kalilauge geschüttelt wird.

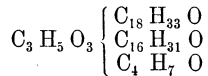
Darstellung und Eigenschaften der reinen Glyceride.

Die Gesammtmenge der in einem Fett enthaltenen Triglyceride, also der normalen Glycerinfettsäureäther wird als Neutralfett 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 anzusehen sein.

¹⁾ Rechenberg, Journal f. prakt. Chemie 24. 512.

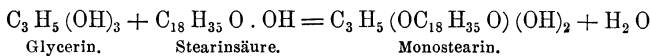
Dafür spricht der Umstand, dass die flüssigen Fette beim Stehen Tristearin, Tripalmitin etc. entweder im reinen Zustande oder gemischt abscheiden. Doch scheint es auch Fette zu geben, in welchen sich gemischte Ester des Glycerins vorfinden, wie dies Bell namentlich für die Butter wahrscheinlich gemacht 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.

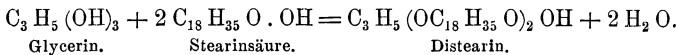
Erhält man z. B. gleiche Gewichtstheile Stearinsäure und Glycerin 26 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 200°, so wird ein Theil des Röhreninhaltes nach folgender Gleichung in „Monostearin“ umgewandelt.



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 1/4 Stunde auf 100° und extrahirt schliesslich mit siedendem Aether.

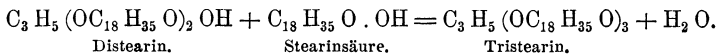
Das Monostearin krystallisirt in mikroskopischen Nadeln, welche bei 61° schmelzen.

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

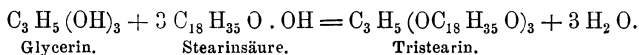


Es schmilzt bei 58°.

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



Oder auf Glycerin und Stearinsäure bezogen:



Palmitin (Tripalmitin) $[C_3 H_5 (O \cdot C_{16} H_{31} O)_3]$.

Palmitin 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 $50\cdot5^\circ$ schmilzt, bei weiterem Erwärmen aber wieder erstarrt, und erst bei $66\cdot50^\circ$ C. neuerdings schmilzt.

Stearin (Tristearin) $[C_3 H_5 (O \cdot C_{18} H_{35} O)_3]$.

Das Stearin ist dem Palmitin 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 $71\cdot6^\circ$, die andere bei 55° C. schmilzt.

Das aus Aether umkrystallisirte Stearin schmilzt bei $71\cdot6^\circ$ und erstarrt bei 70° zu einer undeutlich krystallinischen Masse; erhitzt man es jedoch mindestens 4° über seinen Schmelzpunkt, 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 $71\cdot6^\circ$ schmelzende über.

Für geschmolzenes (nicht ganz reines) Stearin wurde bei $65\cdot5^\circ$ das spezifische Gewicht 0·9245 gefunden.

Oleïn (Trioleïn) $[C_3 H_5 (OC_{18} H_{33} O)_3]$.

Oleïn 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 Oleïn unter denselben Umständen in eine isomere feste Verbindung, das Elaïdin, über.

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

Eigenschaften der Fette.

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

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 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.

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 2. 409.

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 95 procentigen 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 Alkohol 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 eine Prise 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 Trockne 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.

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

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 250° können sie meist unverändert erhitzt werden, dann zersetzen sie sich unter Bildung einer Anzahl von flüchtigen Produkten, unter denen sich besonders das aus dem Glycerin stammende, scharf und unangenehm riechende Acrolein bemerkbar macht (s. S. 26).

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 Schichten auf Glas, Holz etc. aufgestrichen, zu Firniss ein, d. i. eine durchscheinende, gelbliche, geschmeidige, in Wasser und Alkohol unlösliche Substanz. Dabei nehmen sie an Gewicht zu (vergl. Abschnitt X. Probe Livache).

Diese Umwandlung erfolgt noch weit rascher, wenn das Oel mit gewissen Metallen, insbesondere Blei oder Kupfer in inniger Berührung ist. In chemischer Beziehung sind die trocknenden Oele von den 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“. Dabei bilden sich geringe Mengen flüchtiger Fettsäuren (Buttersäure, Capronsäure etc.), 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. „Ranzig“ sind somit nicht alle Fette, welche überhaupt freie Säuren enthalten, sondern nur jene, die einen Ueberschuss daran haben, welcher erst durch Oxydation im Oel entstanden ist (Nördlinger).

Da die Neutralfette im chemisch reinen Zustande nicht ranzig werden, so schreibt man diese Veränderung der natürlichen Fette kleinen Verunreinigungen zu, welche nach Art von Fermenten wirken sollen.

Bei festen Fetten, namentlich bei den thierischen, geht 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.

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., bezw. von 12·17 auf 10·95 Proc.), der Sauerstoffgehalt nimmt zu. Der Gehalt an unlöslichen Fettsäuren vermindert sich um 5 Proc., während sich die Menge der löslichen Fettsäuren steigert.

In verschlossenen Gefässen halten sich die meisten Fette längere Zeit unverändert. Doch hat Langbein³⁾ gefunden, dass Fette, welche 10 Jahre in verschlossenen Gefässen 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 Molekulargewicht 324·8 berechnet. Die Erhöhung des Molekulargewichtes wird z. Th. durch die Bildung von Oxyfettsäuren erklärt, deren Anwesenheit durch die hohe Acetylzahl 59·1 constatirt wurde.

¹⁾ Zeitschrift für angew. Chemie 1890. 482.

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

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

In Uebereinstimmung mit Langbein fand auch Wachtel¹⁾, 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 Baumwollensamenöl Produkte, welche dem Ricinusöl in Dichte und Viscosität ähnlich sind und unter den Namen „geblasene“ oder „oxydirte“ Oele (Blown oil, oxidised oil, base oil) als Schmieröl Verwendung finden (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.

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 trocknenden Oele bleiben unverändert, die nicht trocknenden werden fest oder butterartig, je nach der Menge des in ihnen enthaltenen Oleins, welches sich in Elaëdin verwandelt.

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 Substitutionsprodukte, ferner die Triglyceride von Säuren der Oelsäure- und Leinölsäurereihe auch Additionsprodukte 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 Con-

¹⁾ Chemiker Zeitung 1890. 14. 304.

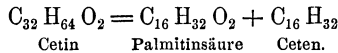
sistenz, die sich bald unter Jodabscheidung bräunt. Die Produkte, welche bei der Einwirkung von alkoholischer Jod-Quecksilberchloridlösung auf Fette entstehen, sind dickflüssige oder firnissartige Massen, die sich im Allgemeinen ähnlich verhalten, wie das ursprüngliche Fett.

2. Wachsarten.

Auf die charakteristischen Unterschiede zwischen Fetten und Wachsarten ist schon S. 1 hingewiesen worden. 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, sei beispielsweise das aus dem Walrathe leicht im reinen Zustande erhältliche Cetin beschrieben.

Palmitinsäure-Cetyläther (Cetin) $C_{15}H_{31} \cdot COOC_{16}H_{33}$ wird durch wiederholtes Umkrystallisiren des Walraths aus Aether in weissen Krystallen erhalten, die bei 53.5° schmelzen und in kaltem Alkohol fast unlöslich sind, sich dagegen in siedendem Alkohol auflösen. Im Vacuum ist das Cetin unzersetzt flüchtig. Bei der Destillation bei 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:

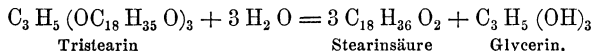


3. Verhalten der Fette und Wachsarten bei der Verseifung.

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

In der Analyse der Fette wird nur die Verseifung mit Basen angewendet. Für viele Zwecke, insbesondere aber zur Glycerinbestimmung wäre es sehr vortheilhaft, wenn man dazu solche Basen verwenden könnte, die leicht in unlöslichem Zustande abgeschieden werden können, wie Bleioxyd, Kalk, Baryt. Es hat sich aber gezeigt¹⁾, dass die Verseifung vieler Fette (Talg, Cacaobutter etc.) mit diesen Basen keine ganz vollständige ist, dass also immer ein Theil des Neutralfettes unangegriffen bleibt. Desshalb muss die Verseifung, wenn sie analytisch brauchbare Werthe 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 öfters umschüttelt. Dagegen hat Thum²⁾ 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

¹⁾ Vergl. von der Becke, Zeitschrift f. analyt. Chemie 19. 291.

²⁾ Zeitschrift f. angew. Ch. 1890. 482.

und darauf folgende Trennung der Seife von den freien Säuren ist demnach nicht möglich.

Kohlensaure 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 Wein- geist 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° erhitzten Talg, eine Mischung von 40 ccm Natronlauge von 36° Bé. und 33 ccm 95procentigem Alkohol unter Umrühren ein, u. s. w.

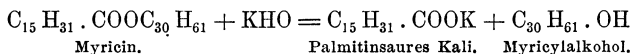
Becker¹⁾ nimmt bei schwer verseifbaren Fetten die Behandlung mit alkoholischer Kalilauge unter Druck vor, indem er die Probe mit der zwölfwachen Menge alkoholischer $\frac{1}{2}$ - oder $\frac{1}{1}$ Normalkalilauge eine halbe Stunde auf dem Wasserbade in einem Kolben erhitzt, in dessen Mündung mittelst 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. Kuhbutterfett 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 Fettsäureaethylestern.

Wird ein Wachs dem Verseifungsprocesse unterworfen, so werden die in ihm enthaltenen Aether in Fettsäuren und einatomige

¹⁾ Correspondenzbl. des Vereines analyt. Chemiker 2. 57.

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 oben aufschwimmen 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 Produkte 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. Dagegen gelingt die Verseifung leicht, 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.

¹⁾ D.R.P. 55 057 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 Parthie 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 sämmtliche 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 Parthien 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 Parthie 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 verhindern, 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 verbunden, welche erst bei der Untersuchung der eigentlichen Fettmasse aufgefunden und ihrer Quantität nach bestimmt werden können.

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° 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, 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 Röhrchen 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.

Henzold²⁾ empfiehlt namentlich zur Bestimmung des Wassergehaltes der Kuhbutter 20 g frisch ausgeglühten, im Exsiccator 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° zu trocknen.

Manchmal sind feste Fette, z. B. Talg, mit etwas Pottasche versetzt, indem sie dadurch die Fähigkeit erhalten, grössere Quan-

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

²⁾ Milchzeitung 1891. 20. 71.

titäten Wasser aufzunehmen. In diesem Falle lässt sich das Fett durch Trocknen auf 100° nicht wasserfrei erhalten, man bestimmt dann am besten den Gehalt an Fettsubstanz, Verunreinigungen und Pottasche und findet den Wassergehalt aus der Differenz.

Nichtfette. (Feste Substanzen: Hautfragmente, Pflanzentheile, Schmutz etc.) 10—20 g Fett werden 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° 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 (Stärkemehl, 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 von Fett befreien, so dass das Gewicht des getrockneten Rückstandes nach Abzug der Asche nicht genau dem Stärkegehalte 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.

Fettgehalt. 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—6fachen Menge reinen, fein gemahlten Gypses mischt, bei 100° trocknet und sodann in einen Extractionsapparat bringt, wie deren zahlreiche für die Zwecke der Fettanalyse construirt worden sind.

Gantter¹⁾ empfiehlt statt des Gypses mit Petroleumäther extrahirten Sulfitstoff. Man bringt 3 g Sulfitstoff 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.

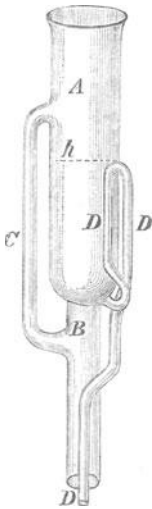


Fig. 1.

Die zu extrahirende Substanz kommt in eine Hülse aus Filtrirpapier, welche man durch einfaches Herumbiegen des Papiers um ein cylindrisches Holzstück herstellt. 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)



Fig. 2.

beschiedet hat, dann bringt man in den Extractionszylinder so viel 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 Erwärmens in der Stunde etwa

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

²⁾ Dingler's polyt. Journal 232. 461.

20—30mal wiederholt. Filter, auf welchen sich zu extrahierende Niederschläge befinden, werden einfach zusammengebogen und in den Apparat gebracht.

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.

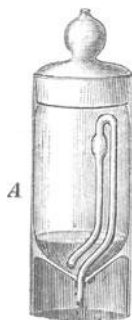


Fig. 3.

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 vollständigen 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 gleichzeitig 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 Apparates gleicht. In den durch einen umgelegten Glasring ver-

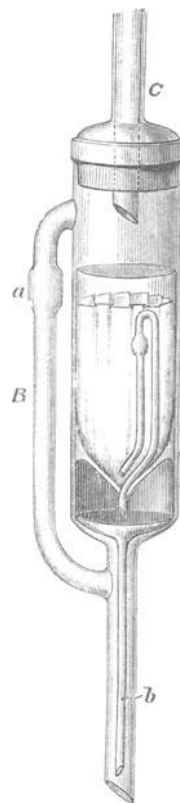


Fig. 4.

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

stärkten 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 Probirrhöhre 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 100—110° bis zur annähernden Gewichtskonstanz. Man darf dabei weder zu lange, noch bei einer zu hohen Temperatur trocknen, weil sich einerseits flüchtige Fettsäuren verflüchtigen können, andererseits aber eine Gewichtszunahme durch Oxydation eintreten kann (s. Oelsamen und Oelkuchen Cap. IX).

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

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 Lufttrockenkasten 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. 5) hat folgende Einrichtung:

In ein unten zu dem Quecksilbergefässe C und oben zu einem cylindrischen Ansatz erweitertes Thermometerrohr ist das Gasflussrohr A luftdicht eingeschliffen. Dasselbe reicht bis an die Stelle,

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

bei der die Erweiterung der Thermometerröhre 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 Thermometerröhre 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 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.

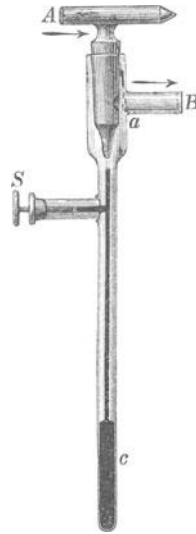


Fig. 5.
1/4 natürl. Grösse.

Die Temperatur für das Filtriren wird nicht zu hoch, etwa 20° 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 direkt 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. 50 zur quantitativen Fettbestimmung empfohlenen Extractionsapparate, oder für grössere Substanzmengen des Apparates Fig. 6, dessen Construction aus der 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.

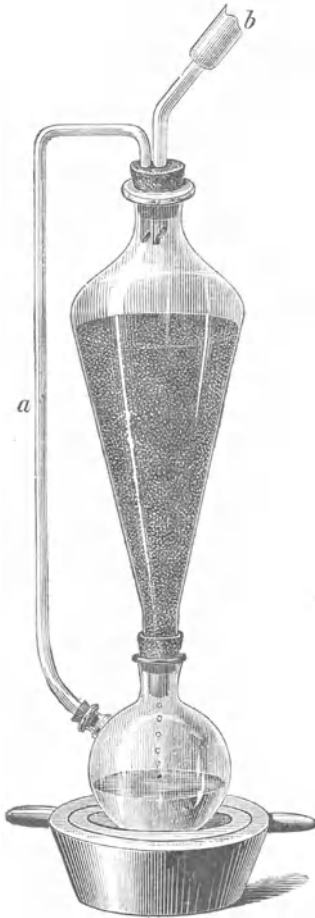


Fig. 6.

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. 44 angeführten Vorschriften mit alkoholischer Kalilauge verseift, z. B. 50 g des Fettes mit 40 ccm Kalilauge von 1.4 specifischem Gewicht 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

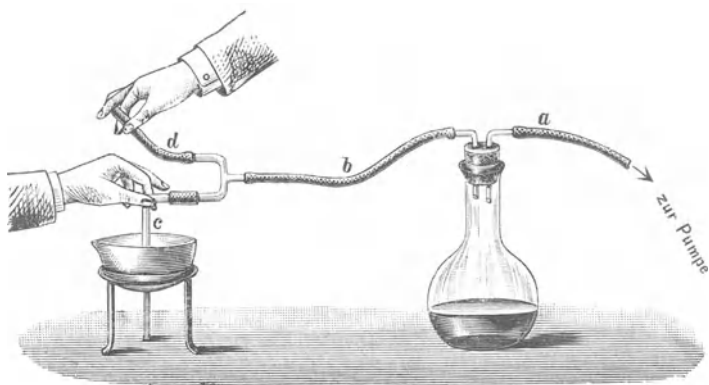


Fig. 7.

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 abhebt. Dazu bedient man sich eines dickwandigen, etwa 2 Liter fassenden Kolbens (Fig. 7), 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.



Fig. 8.

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 herabrinrende 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 im geschmolzenen 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 Glasröhrchen von etwa 4 cm Länge und 1 cm Weite einzubringen. Zum bequemen Abwägen flüssiger Fette bedient sich Mangold einer kleinen Pipette

(Fig. 8), 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.

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,
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.

1. Bestimmung des Grades der Consistenz.

Eine genauere Vergleichung der Härte fester Fettmassen wird nur selten vorgenommen. Legler erkennt die Reinheit des Olivenöles an dem Grade der Härte der daraus dargestellten Elaïdinmasse, Serra Carpi aus der Härte des auf -20° abgekühlten Oeles (s. Olivenöl).

Weit wichtiger ist die Bestimmung des Grades der Zähflüssigkeit (Viscosität) der Oele, welche in der Weise ermittelt wird, dass man gleiche Volumina der zu vergleichenden Flüssigkeiten unter genau denselben Bedingungen durch eine enge Oeffnung ausfließen lässt und die dazu notwendige 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 Schübler¹⁾ 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 Auslaufszeit bei 20° C. gleich 100 setzt. Aus einem Viscosimeter fliessen z. B. 30 ccm Rüböl von 20° in 396'', 30 ccm eines Mineralöles bei 50° in 130'' aus. Die Viscosität des letzteren bei 50° auf Rüböl bezogen ist sodann

$$\frac{130 \times 100}{396} = 32.83.$$

Die folgende Uebersicht bildet einen Auszug der Schübler'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
Winterrübsenöl	159	204	17.6	22.6
Bucheckernöl	158	237	17.5	26.3
Senfööl (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
Senfööl (vom schwarzen Senf)	141	175	15.6	19.4
Sommerrübsenöl	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
Wallnussöl	88	106	9.7	11.8
Leinöl	88	104	9.7	11.5
Hanfööl	87	107	9.6	11.9
Destillirtes Wasser	9	9	1.0	1.0

¹⁾ Musspratt's Chemie. 3. Aufl. II. Bd. 1474.

Zur genaueren Vergleichung des Viscositätsgrades zweier Flüssigkeiten sind mehrere Apparate construirt worden¹⁾, welche ihren Zweck mehr oder minder vollkommen erfüllen. Einer der besten ist der von C. Engler²⁾ construirte, welchen C. Desaga, Werkstätte für chemische Apparate in Heidelberg, ausführt.

Die bei Anwendung von Apparaten verschiedener Construction oder auch von Apparaten derselben Construction aber von verschie-

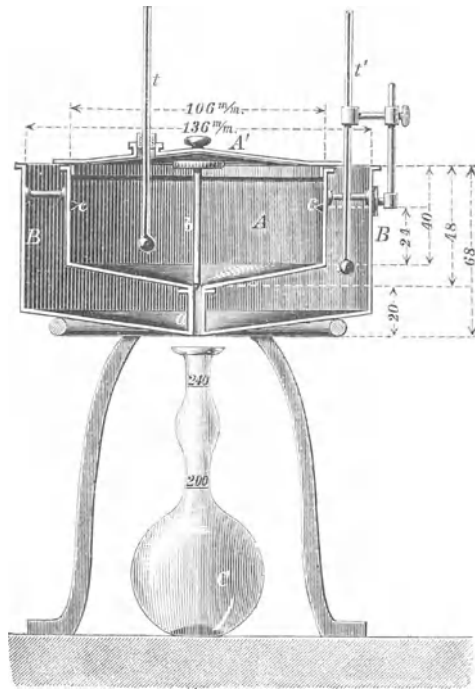


Fig. 9.

denen Dimensionen der einzelnen Theile gefundenen Viscositätsgrade differiren sehr voneinander, auch hat die Temperatur, bei welcher gemessen wird, einen sehr grossen Einfluss. Engler macht daher

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 neuen Princip basirt der Apparat von Traube Ch. Z. 1887. 94.

²⁾ Chemiker Ztg. 9. 189.

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. 9) angegeben sind. An den konisch verlaufenden Boden schliesst sich das 20 mm lange, in einer Weite von möglichst genau 3 mm durchbohrte Ausflussröhrchen a, welches für genaue Normalbestimmungen aus Platin, für gewöhnliche Zwecke jedoch aus Messing angefertigt ist. Dasselbe kann vermittelst des unten schwach konisch zugespitzten Ventilstiftes b verschlossen und geöffnet werden. Vier Niveaumarken c 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 100—150° dient. Damit die Oele sich während des Auslaufs nicht zu sehr abkühlen, muss dieser Mantel das ganze Auslaufrohr a umhüllen; t' ist das Thermometer für die im Mantel befindliche Flüssigkeit. Ein Dreifuss dient als Träger des Ganzen. Endlich ist unmittelbar unter dem Auslaufröhrchen 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 lange 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 Sekunden, welche 200 ccm Wasser von 20° gebrauchen, um aus der bis zu den Niveauspitzen gefüllten Kapsel auszufliessen. Zu diesem Behufe wird die Kapsel nacheinander mit etwas Aether, 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°. Dies geschieht dadurch, dass man das in dem äusseren Behälter BB befindliche Wasser oder schwere Mineralöl so lange auf der gleichen Temperatur erhält, bis das innere Thermometer genau 20° zeigt und das äussere nur unmerklich davon differirt. Den Messkolben lässt man mittlerweile mindestens eine Minute lang austropfen, 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 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. 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° 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 mittelst des Messkolbens einmessen) und bringt die Temperatur durch Erhitzen des Mineralölbades auf die gewünschte Höhe, auf welcher man vor dem Auslaufenlassen mindestens drei Minuten lang erhält. Die Bestimmung der Auslaufzeit geschieht dann genau wie bei der Aichung des Apparates.

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.

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°, Cylinderöle bei 150° 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 von Engler im Vereine mit Künkler¹⁾ durch ein „Viscosimeter zur Prüfung von Oelen bei constanter Temperatur“ ersetzt.

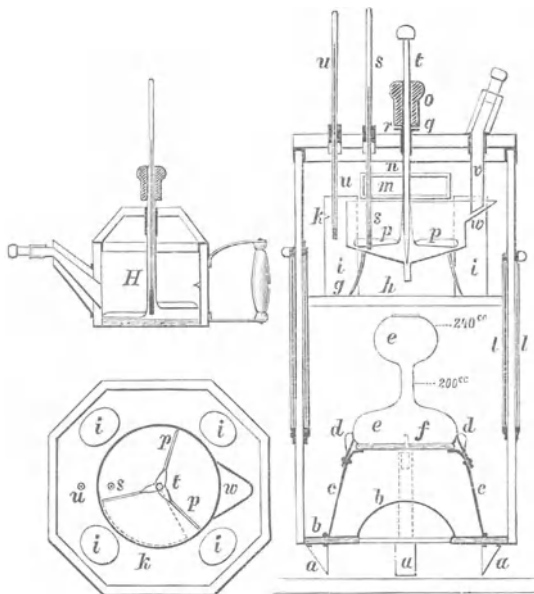


Fig. 10—12.

Der Apparat (Fig. 10—12), 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 Kastens auf den Füßen, die in ihrer Richtung mit den Niveaumarken 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

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

kupferne Heizboden b mit einer starken Wölbung in der Mitte für die Bunsenflamme aufgeschraubt und durch eine dazwischen gelegte Asbestplatte möglichst isolirt. Ueber der Wölbung des Bodens steht das Fussgestell c und auf diesem zwischen seitlichen Stützen d das Messgefäß e, welches durch die doppelte Asbestscheibe f vor direkter Wärmestrahlung des Heizbodens geschützt ist. Ueber dem Messgefäße 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 doppelten Scheiben l lassen das Ausfließen der Flüssigkeit beobachten, während zwei kleinere, an anderen Seiten des Apparates liegende Fenster m am oberen Theile einen Einblick in das Viscosimeter zur Beobachtung der Niveaumarken 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 Apparats 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 zunächst 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,

66 IV. Methoden zur Ermittlung der physik. Eigenschaften der Fette.
das Messgefäß bis zur Marke 200 ccm gefüllt wird. Das Oel giesst

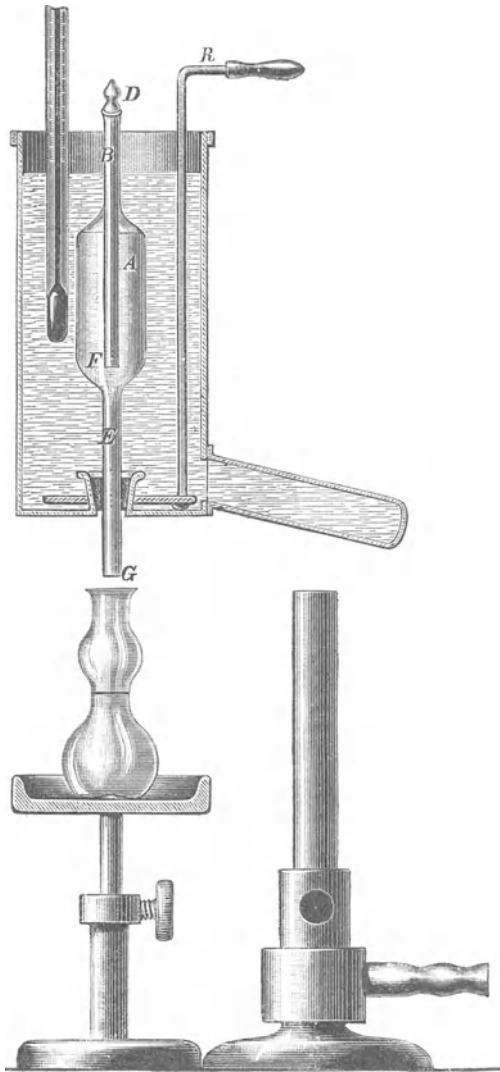


Fig. 13.

man zweckmässig mit einer um $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}^{\circ}$ 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 Temperatur ist auch das Reischauer'sche Viscosimeter in der von Edmund Schmid²⁾ 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, 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 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° 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.

Einen Apparat zur Bestimmung der Viscosität bei 0°, wodurch auf die Kältebeständigkeit der Schmieröle geprüft werden soll, hat Künkler³⁾ 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 Hülfe des Spectro-

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

²⁾ Chemiker-Zeitung 9. 1514.

³⁾ Dingler's Journal 279. 137.

skopes 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 vorge schlagen worden. Man löst das Fett in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Petroleumäther auf und lässt einen Tropfen der Lösung auf dem Objectglas verdunsten. Nach Long¹⁾ 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 Oele füllt. Wägt man bis auf Decigramme genau, so erhält man das specifische Gewicht bis zur vierten Decimale.

Poupe²⁾ verwendet zu dieser Bestimmung ein eigenes Oelpiknometer (Fig. 14). 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

¹⁾ Bul. of the Chicago Ac. of Sciences 1885. I No. VII.

²⁾ Chemiker Zeitung 1890. 14. Rep. 105.

das Oel durch Herausblasen und wiederholt 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



Fig. 14.

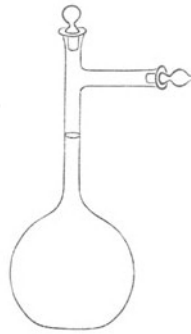


Fig. 15.

Rest verdunsten und wägt. Beim Justiren mit Wasser verfährt man ebenso, nur taucht man zuerst in Alkohol, dann in Aether. Der Inhalt beträgt ca. 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. 15.) Beide Oeffnungen sind durch eingeschlifene Stöpsel verschliessbar. Man füllt eine Gaspipette mit weitem Ablaufrohr mittelst einer rasch wirkenden Saugpumpe mit

¹⁾ Berl. Ber. 1891. 24. 182.

der Substanz, schiebt ein 2 cm langes Kautschukrohr über den vertikalen 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 Aussaugen.

Allen¹⁾ 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° das spec. Gewicht 0·9207, wie gross ist das spec. Gewicht bei 15·5°? 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°.

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 und der den Instrumenten beigegebenen Tabellen leicht durchzuführen ist.

¹⁾ Commercial Organic Analysis. London 1886.

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.	$s = \frac{144·3}{144·3 - n}$	$s = \frac{144·3}{134·3 + n}$
Baumé	17·5° C.	$s = \frac{146·78}{146·78 - n}$	$s = \frac{146·78}{136·78 + n}$
Beck	12·5° C.	$s = \frac{170}{170 - n}$	$s = \frac{170}{170 + n}$
Brix	$\left\{ \begin{array}{l} 12·5° \text{ R.} \\ 15·625° \text{ C.} \end{array} \right.$	$s = \frac{400}{400 - n}$	$s = \frac{400}{400 + n}$
Cartier	12·5° C.		$s = \frac{136·8}{126·1 + n}$
Fischer	$\left\{ \begin{array}{l} 12·5° \text{ R.} \\ 15·625° \text{ C.} \end{array} \right.$	$s = \frac{400}{400 - n}$	$s = \frac{400}{400 + n}$
Gay-Lussac	4° C.	$s = \frac{100}{n}$	$s = \frac{100}{n}$
E. G. Greiner	$\left\{ \begin{array}{l} 12·5° \text{ R.} \\ 15·625° \text{ C.} \end{array} \right.$	$s = \frac{400}{400 - n}$	$s = \frac{400}{400 + n}$
Stoppani	$\left\{ \begin{array}{l} 12·5° \text{ R.} \\ 15·625° \text{ C.} \end{array} \right.$	$s = \frac{166}{166 - n}$	$s = \frac{166}{166 + n}$

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. 16 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,

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.

dann mit Wasser gefüllt, entleert und trocknet es und giesst nun so viel von dem geschmolzenen und filtrirten Fett ein, dass eine 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 in der Luft, dann in Wasser

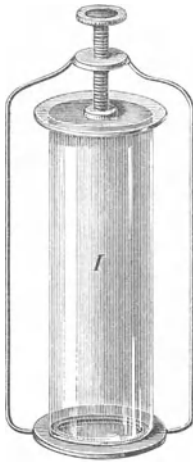


Fig. 16 A.



Fig. 16 B.

von 15°, ermittelt dann den Gewichtsverlust, welchen das Gläschen für sich allein in Wasser erleidet, und berechnet aus diesen Daten das specifische Gewicht.

R. Wagner²⁾, 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 100° liegenden Temperatur, erwärmt die Ausgussstelle des Gefässes

¹⁾ The Analyst 5. 76.

²⁾ Dingler's polyt. Journal 187. 52.

³⁾ Pharm. Centralhalle 20. 132.

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 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 hinzuge-mischt, bis die Kügelchen in der in Rotation versetzten Flüssigkeit gerade schwimmen. Endlich wird durch Glaswolle abgegossen 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.

¹⁾ Helfenberger Annalen 1886.

Gewicht von 0.960, 0.961 u. s. w. bis 0.967, lässt die Wachsperlen der Reihe nach in diesen Flüssigkeiten bei 15° schwimmen und beobachtet, in welcher sie schweben. Einzelne lufthaltige Perlen, welche sich von der Majorität 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 Dichtenbestimmung 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 und bei denen die festen Fette geschmolzen sind.

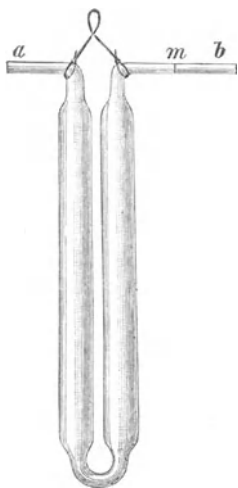


Fig. 17.

Dazu verwendet man am besten das Sprengel'sche Rohr¹⁾ (Fig. 17). 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 Kugelrohr 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

¹⁾ Sprengel, Poggendorfs Annalen 150. 459

steht, lässt erkalten, reinigt das Rohr von aussen und wägt. Dann wiederholt man den Versuch mit Wasser, welches man entweder auf 15° (in England auf 15.5°) oder auf dieselbe Temperatur bringt, wie das Fett.

Archbutt nimmt die Bestimmung bei 100° 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

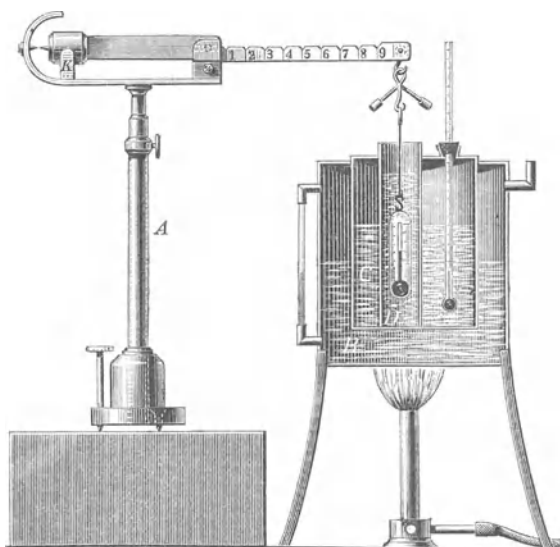


Fig. 18.

aufnehmen. Man bedeckt den Kolben mit einem Uhrglase, bringt das Wasser lebhaft zum Kochen und verfährt sonst wie oben.

Bell¹⁾ und Wolkenhaar benützen die Westphal'sche Wage zur Bestimmung des specifischen Gewichtes geschmolzener Fette. Die von Bell benutzte Anordnung ist aus Fig. 18 ersichtlich.

A ist eine Westphal'sche Wage, deren Thermometersenkörper in eine Probirröhre taucht, welche das geschmolzene Fett enthält. Die Scale des Thermometers im Senkkörper muss für diesen Zweck bis zu 100° reichen. B ist der verticale Durchschnitt eines Wasser-

¹⁾ Chem. Centralblatt 1879. 127.

bades, 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 das Paraffin die gewünschte Temperatur erreicht hat und bestimmt das spezifische Gewicht in gewöhnlicher Weise. Will man die Bestimmung bei 100° vornehmen, so kann man eine das Fett enthaltende Eprouvette in ein gewöhnliches Wasserbad (etwa wie das in Fig. 19 abgebildete)

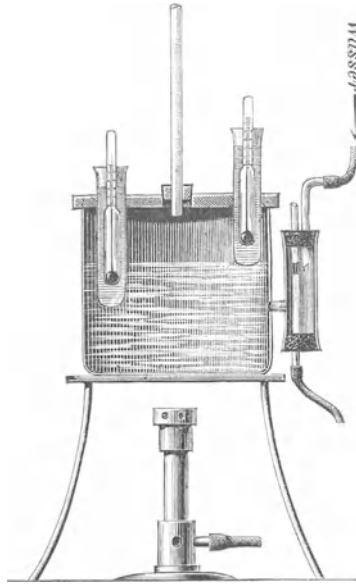


Fig. 19.

einsetzen. Die Gewichte der Westphal'schen Wage können dann auch so justirt sein, dass sie das spezifische Gewicht des Fettes bezogen auf Wasser von 100° angeben.

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

Königs²⁾ hat das ursprünglich von Escourt angegebene Verfahren verbessert und verwendet zu dessen Ausführung den in Fig. 19 abgebildeten Apparat:

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

²⁾ Chem. Centralblatt 1879. 127.

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 eingefasste 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, 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° “ durch „scheinbare Dichtigkeit bei 100° “ zu ersetzen, indem der erstere uncorrect ist, weil man Fette von 100° mit Wasser von 15° vergleicht. Man filtrirt das auf dem Wasserbade geschmolzene Fett, füllt es in ein Piknometer bis fast zum Rande und erwärmt es im Koch'schen Brütöfen, welcher die Constanthaltung jeder Temperatur ermöglicht, zwei bis drei Stunden auf die gewünschte Temperatur, z. B. bei Butterfett auf 35° . 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° 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 abgespült und entweder das Piknometer oder das herausgeflossene Fett gewogen.

Die Werthe sind genauer als die mit dem Aräometer ermittelten. Zum Vergleich verschiedener Fette und namentlich zum Nachweis

¹⁾ Repert. anal. Chemie 1887. 6.

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, wobei die einzelnen Methoden häufig von einander abweichende Resultate geben, was seinen Grund vornehmlich darin hat, dass eine Unsicherheit darüber besteht, ob die Temperatur, bei welcher das Fett flüssig zu werden beginnt, oder jene, bei welcher es vollkommen klar wird, als Schmelztemperatur zu bezeichnen sei. 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 Schmelzpunktbestimmung, 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 er-

¹⁾ Wiener Akademie-Berichte 6. 587.

wärmt, und beobachtet den Punkt, bei welchem sich am unteren Ende der Kugel ein Tropfen geschmolzenen Fettes zeigt.

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 bis 2 cm in ein Capillarröhrchen einsaugen, das Ende des Capillarröhrchens zuschmelzen und dasselbe so an einem Thermometer mit langgezogenem Quecksilbergefass 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. 20, 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 zugeschnitten ist (Fig. 21), 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 Betröpfeln 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 lang-

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.

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

Die Unregelmässigkeiten, welche die Schmelzpunkte der Fette zeigen (vergl. reines Palmitin und Stearin S. 36), und die Nothwendig-

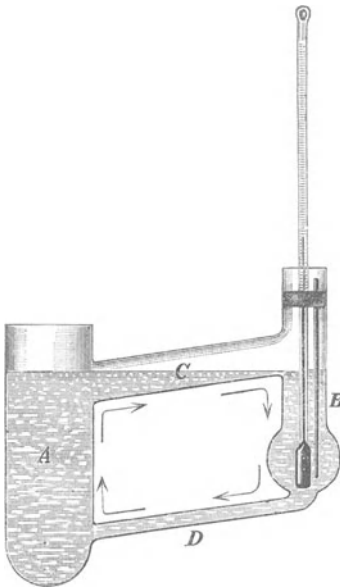


Fig. 20.

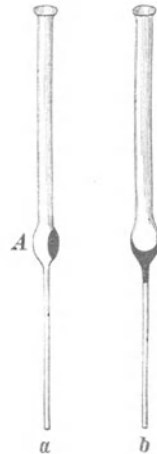


Fig. 21.

keit, die umgeschmolzenen 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.

Ueber den Erstarrungspunkt der Fette hat Rüdorff¹⁾ eingehende Beobachtungen angestellt. Die Fette wurden geschmolzen,

¹⁾ Poggendorff's Annalen 145. 279.

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 Werthe 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. In dieser Art verhält sich 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 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 desshalb ebenso wie bei der Schmelzpunktbestimmung 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 Reagensrohr 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 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

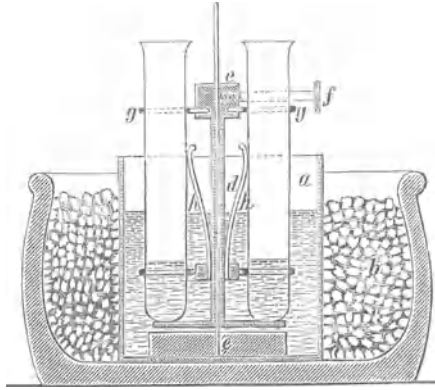


Fig. 22.

Gefäße sind unten zugeschmolzene Glascylinder 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 Achse, respective Mitte des Gefäßes ein-

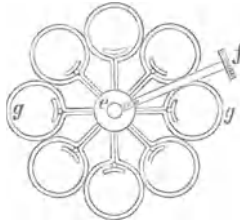


Fig. 23.

gesetzt. Der Erstarrungspunkt wird stets etwas höher als nach Dalican gefunden.

Zur Bestimmung des Erstarrungs- oder Gefrierpunktes von Oelen kann man das Oel in ein Reagensglas bringen, in dessen

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

Mündung man mittelst 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. Hoffmeister 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 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. 22 u. 23.) 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 Gefäss a steht in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz im irdenen Gefässe b.

Als Salzlösungen zum Füllen des Gefässes a dienen:

Zur Erzeugung		Name des Kälteüberträgers	Theile Salz in 100 Th. Wasser
von	oder nahezu		
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 Salz-

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

²⁾ *ibid.* 1889. 24.

lösungen 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 zurück versetzt 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 sind noch sehr darüber getheilt, ob die optischen Methoden verlässliche Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Reinheit eines Fettes zu geben im Stande sind. Namentlich Strohm¹⁾ ist der Ansicht, dass die Brechungsexponenten der Oele zu stark von ihrem Alter und der Art der Gewinnung abhängig sind.

Dagegen empfehlen Alexander Müller²⁾ und Skalweit³⁾ die Anwendung des Refractometers zur Butteruntersuchung, und in jüngster Zeit legen Amagat und Jean⁴⁾ dieser Untersuchungsmethode für die Untersuchung der flüssigen und festen Fette und namentlich auch der Butter, wie es scheint, mit Recht grosse Bedeutung bei.

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.

Skalweit und Strohmer haben ihre Bestimmungen mit den von Jedermann leicht zu handhabenden Refractometern von Abbe durchgeführt, über deren Einrichtung und Gebrauch die Broschüre „Neue Apparate zur Bestimmung des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens fester und flüssiger Körper. Von Prof. Dr. E. Abbe, Jena, Manke's Verlag, 1874“¹⁾ genauen Aufschluss giebt, und an welchen direkt die Brechungsexponenten abgelesen werden können.

Amagat und Jean haben ein eigenes Oleorefractometer¹⁾ (Fig. 24) mit willkürlicher Skale, deren Theilstriche sie als Grade bezeichnen, construiert. Sie geben von ihrem Instrumente folgende Beschreibung:

„Die zu prüfende Substanz wird in einen kleinen, aufrecht stehenden Metallcylinder A gefüllt, welcher mit im Winkel von 107°

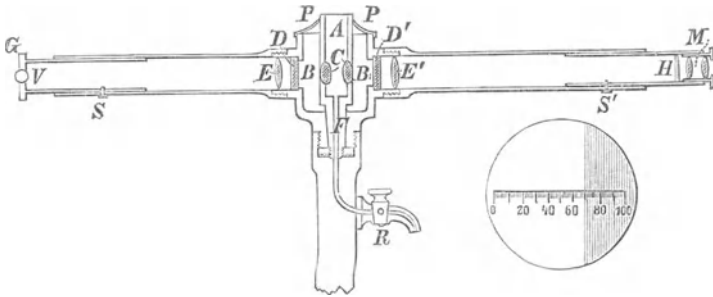


Fig. 24.

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 vertikal stehenden Rand eines Schiebers entworfen, welcher das Gesichtsfeld in eine dunkle und eine helle Parthie theilt. Der Apparat wird durch einen zur Entleerung des Prismas dienenden Hahn R und

¹⁾ Verfertigt von A. Dubosc in Paris.

durch ein als Bad dienendes Umhüllungsgefäß vervollständigt, welches zur Temperaturregulierung benutzt 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 den ringförmigen Raume eingefüllt, so erhält man, je nachdem dieses Oel ein grösseres oder geringeres Brechungsvermögen hat als das Normalöl, Ablenkungen nach rechts oder nach links oder positive oder negative Grade am Oleo-Refractometer. Als Normalöl wird Olivenöl verwendet.

Das Oleo-Refractometer 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.

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

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

Bishop³⁾ und Peter⁴⁾ haben das Polarimeter zur Prüfung der flüssigen Fette herangezogen. Sie verwenden das Saccharimeter von Laurent und geben die Rotation in Saccharimetergraden an. Für wenig gefärbte Oele ist auch jedes andere Instrument verwendbar. Trübe Oele werden filtrirt, zu dunkle durch Thierkohle entfärbt. S. Flüssige Fette (Cap. X).

7. Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens.

Palmieri⁵⁾ 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.

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

²⁾ Ausgeführt von Max Wolz in Bonn.

³⁾ J. Pharm. Chin. 16, 300.

⁴⁾ Chem. Zeitung 1887, Reg. 267.

⁵⁾ Chem. Zeitung 6, 1157.

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	Stearin	Olein	Linolein
	$C_{51}H_{98}O_6$	$C_{57}H_{110}O_6$	$C_{57}H_{104}O_6$	$C_{57}H_{98}O_6$
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.

Wichtiger für die Prüfung und Unterscheidung der Fette, vornehmlich der flüssigen, ist die qualitative und quantitative Bestimmung ihres Schwefelgehaltes, welcher ihnen entweder, wie bei den Cruciferenölen, eigenthümlich sein, oder bei der Extraction mittelst Schwefelkohlenstoff in sie hineingekommen sein kann.

Qualitative Prüfung auf Schwefel.

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, giebt etwas Wasser hinzu, trennt die Seifenlösung und prüft dieselbe mit Bleilösung.

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

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 (vergl. Türkischrothöl).

Quantitative Schwefelbestimmung.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, eingäschert, die Asche in den Tiegel zu der Hauptmasse des schwefelsauren Baryts zurückgebracht, und dieser neuerdings geglüht und gewogen.

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

Nach Allen¹⁾: Allen verwendet zur Bestimmung des Schwefelgehaltes von Oelen den beigezeichneten Apparat (Fig. 25). 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 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

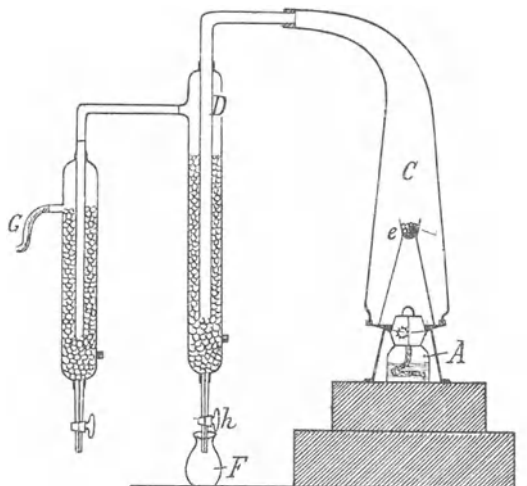


Fig. 25.

Kühler verbunden, welcher durch das 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.

Bestimmung des Phosphorgehaltes.

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

¹⁾ Analyst 1888, 43 durch Ztschrift. für angew. Chem. 1888, 24.

Magnesiumsolution. Der gefundene Gehalt an Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5) mit 11.366 multiplicirt giebt den Gehalt an Lecithin ($C_{44}H_{90}NPO_9$).

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

Auffindung und Bestimmung anorganischer Basen.

Die Fette 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, Kupferoxyd und Eisenoxyd.

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

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 wird der Rückstand eingeäschert, die Asche in verdünnter Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit abfiltrirt und mit Ammoniak und oxalsauren 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, filtrirt dann ab, trocknet den Rückstand und glüht ihn, nachdem man das Filter eingeäschert und die Asche mit der Hauptmasse vereinigt hat, vor dem Gebläse bis zur Gewichtsconstanz, wobei er in Calciumoxyd übergeht, welches endlich gewogen wird.

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; desshalb 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 ange-

säuertem 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) und Kaliumchromat (gelbe, in Kalilauge lösliche Fällung) auf Blei. Zur Auffindung von Eisenoxyd in Oelen, namentlich in Tour-nanteöl, wird das Oel in einem graduirten Cylinder mit schwefelsäurehaltigem Wasser geschüttelt, welchem einige Tropfen Ferro-cyankaliumlösung beigemischt sind, dann wird Aether hinzugefügt und neuerdings geschüttelt. Das Oel löst sich im Aether und diese Lösung trennt sich scharf vom schwefelsäurehaltigen 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 vergleichen¹⁾. Ist Eisenoxyd in einiger-massen erheblicher Menge vorhanden, so äschert man ein und bestimmt den Eisengehalt der Asche nach den gewöhnlichen Methoden. In der Färberei und zur Lederbearbeitung verwendete Fette sollen möglichst eisenfrei sein.

Quantitative Bestimmung des Kupfers.

Der beim Verbrennen einer grösseren Menge gewogenen Fettes verbleibende 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, geglüht und gewogen.

Man kann das Fett auch mit warmer verdünnter Salzsäure digeriren und die wie oben vom Fett getrennte, fast bis zum Sieden

¹⁾ Emdé, Ztschrft. f. angew. Chemie 1888, 362.

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 ge- glüht. Dadurch wird das Kupfersulfid in Kupfersulfür (Cu_2S) über- geführt, welches gewogen wird.

Quantitative Bestimmung des Bleis.

1. Die nach einem der oben beschriebenen Verfahren herge- stellte salpetersaure Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure ver- setzt 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 (Pb SO_4) auf Bleioxyd oder Blei um.

2. Einige Gramm der Probe werden in einem gewogenen Por- zellanschälchen vorsichtig verbrannt und der Rückstand, welcher nach dem Glühen ein Gemenge von Bleioxyd und Blei ist, ge- wogen. 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 Ge- wichte des Tiegelinhaltes bei der ersten und zweiten Wägung ist die Menge des im Glührückstande enthalten gewesenen Bleioxydes, welches man auf Blei umrechnet und zu dem Gewichte des direct erhaltenen Bleis addirt.

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 Destillation 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 Wiederholung dieses Verfahrens mit dem Destillate und dem Rückstände kann man endlich reine Fractionen der einzelnen Säuren erzielen.

¹⁾ Annalen f. Chemie u. Pharm. 71. 355.

Erlenmeyer und Hell¹⁾ trennen die flüchtigen Fettsäuren durch fractionirtes Fällen mit kohlensaurem 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 über²⁾.

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 kaltgesättigten alkoholischen Lösung mit Baryum- oder Magnesiumacetatlösung³⁾ oder mit alkoholischer Bleizuckerlösung⁴⁾. 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 Oxydationsprodukte auf die im Fett enthaltenen flüssigen Säuren schliessen. Dioxy-stearinsäure entsteht aus Oelsäure, 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 1/2 procentigen Kalium-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 160. 296.

²⁾ Fitz, Berliner Ber. 11. 46. — Hecht, Ann. Chem. Pharm. 209. 319.

³⁾ Heintz, Journal f. prakt. Chemie 66. 1.

⁴⁾ Pebal, Ann. Chem. Pharm. 209. 319.

⁵⁾ Monatshefte für Chemie 1887, 147, 156, 260; 1888, 180, 198, 469, 478, 941, 947; 1889, 190.

permanganatlösung 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 Oxydationsprodukte (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 (S. 22) indentificirt. Der in Aether unlösliche Antheil wird wiederholt mit viel Wasser ausgekocht. Bei Anwesenheit von Sativinsäure (S. 23) 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 (S. 23), endlich kann man die Säurezahl und Acetylzahl bestimmen. Will man die beiden Linusinsäuren von einander trennen, so krystallisirt man das Produkt 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.

F. Krafft¹⁾ benutzt zur Reinigung und Isolirung der unge-

¹⁾ Berl. Ber. 15. 1692 und 22. 816.

sättigten, bei gewöhnlicher Temperatur nicht unzersetzt flüchtigen Fettsäuren die Destillation unter vermindertem Druck. Der geeignetste 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 Apparat¹⁾, 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, welche durch das

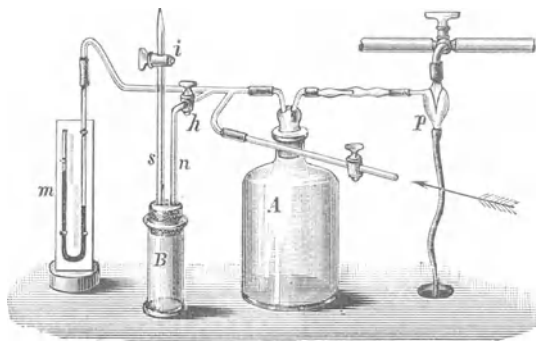


Fig. 26.

mit dem Glashahn 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 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 evacuir. 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.

¹⁾ Zu beziehen durch C. Gerhardt in Bonn.

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 Benzoësäureäther) 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 Mass für den Gehalt eines Fettes an bestimmten Körpergruppen. Man bestimmt mit ihrer Hilfe:

1. Die Säurezahl, als Mass für den Gehalt an freien Fettsäuren.
2. Die Verseifungszahl, als Mass für die Sättigungscapazität der gesammten Fettsäuren.
3. Die Aetherzahl, als Mass für den Gehalt an Triglyceriden und anderen Fettsäureestern.

4. Die Reichert-Meissl'sche Zahl als Mass für den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren.
5. Die Hehner'sche Zahl, das ist die in Procenten ausgedrückte Ausbeute an unlöslichen Fettsäuren.
6. Die Acetylzahl, als Mass für den Gehalt an Oxyfettsäuren.
7. Die Jodzahl, als Mass für den Gehalt an ungesättigten Fettsäuren.

1. Die Säurezahl.

Die Säurezahl giebt 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 Mass 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 Lauge²⁾. Merz verwendet Curcuma als Indicator, Geissler Rosolsäure, am geeignetsten ist aber Phenolphaleïn.

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 Titrirung 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. 38) 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 $\frac{1}{10}$ -Kalilauge unter Zusatz von Phenolphaleïn genau neutralisirt sein.

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 17. 390.

²⁾ Gröger, Dingler's Journal 244, 307. Mayer ibid. 247. 305 u. A.

Bei flüssigen Fetten genügt es, dieselben mit säurefreiem Alkohol zu übergießen und nach Zusatz von Phenolphthaleïn mit wässriger Lauge in einer Flasche unter starkem Schütteln zu titrieren. Man verwendet z. B. ca. 25 ccm Oel, 100 ccm Alkohol und $\frac{1}{2}$ -Normal-lauge, 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 $\frac{1}{2}$ -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 $\frac{1}{10}$ -Lauge entspricht 0.00561 g KHO, somit ist die Säurezahl

$$S = \frac{0.00561 \times 3.5}{3.254} \cdot 1000 = 6.3.$$

2. Für 25 ccm Olivenöl von 0.017 spec. Gewicht sind 9.4 ccm einer Lauge verbraucht worden, von welcher 1 ccm 0.02570 g Kalihydrat enthält. 25 ccm des Oeles wiegen somit $25 \times 0.917 = 22.925$ g und

$$S = \frac{0.02570 \times 9.4}{22.925} \cdot 1000 = 10.5.$$

Der Säuregehalt wird häufig auch in anderer Weise ausgedrückt (s. Schmieröle). Zur Umrechnung der verschiedenen Masse für den Säuregehalt kann nebenstehende Tabelle dienen, in welcher nur die Burzty'n'schen Säuregrade fehlen, welche sich nicht auf Gewichts-theile, 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⁾ giebt an, wie viel Milligramm Kalihydrat zur vollständigen Verseifung von 1 g Fett erforderlich sind, d. i. die zur Verseifung des Fettes nothwendige 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 Kautschuckstopfen verschlossen ist. In die Bohrung wird eine 25 ccm Pipette eingesetzt, welche oben ein Stück Schlauch mit Quetschbahn 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. 38) 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

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chem. 21. 394.

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, 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 titriert nach Zusatz von 1 cmm weingeistiger Phenolphthaleinlösung mit $\frac{1}{2}$ -Normalsalzsäure zurück.

Da der Titer der Kalilösung etwas veränderlich ist, indem der Gehalt an freiem Kalihydrat durch die Oxydation des Weingeists 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 Titirung ohne vorhergehendes Erwärmen beträgt ca. $\frac{1}{10}$ ccm $\frac{1}{2}$ -Normalsalzsäure.

Schwefelsäure ist zu diesem Zwecke nicht verwendbar, weil sich in Alkohol unlösliches Kaliumsulfat bildet, wodurch die Endreaction weniger deutlich wird.

Die Differenz zwischen der angewandten und der durch Zurücktitiren gefundenen Anzahl Milligramme Kalihydrat wird auf 1 g Fett umgerechnet, das Resultat ist die Verseifungs-Zahl.

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 Zurücktitiren 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. $9·8 \times 0·0301 \text{ g} = 294·9 \text{ mg}$ für 1·532 g Oel oder $294·9 : 1·532 = 192·5 \text{ mg}$ Kalihydrat für 1 g Oel. Somit hat das untersuchte Oel die Verseifungszahl 192·5.

Allen schlägt vor, statt der Verseifungszahl das „Verseifungsäquivalent“ anzugeben, d. i. die durch 1 Äquivalent oder 56·1 Theile

¹⁾ Corresp. Blatt d. Ver. analyt. Chemiker 2. 57.

Kalihydrat verseifbare Fettmenge. Man erhält diese Zahl, wenn man 56 100 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. 99), die „Aetherzahl“ 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 zurücktitirt, etc.

4. Die Reichert-Meissl'sche Zahl¹⁾.

a) Verfahren, bei welchem 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 Sättigungscapazität 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.

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 18. 68.

Hier sei die Vorschrift Meissl's¹⁾ 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 Schwefelsäure (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 Uberspritzen 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 (Phenolphthaleïn) 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 Controle-Versuch ohne Fett vornehmen und verwendet am besten über Kalihydrat destillirten oder nach Waller (pag. 38) gereinigten Weingeist.

Nach Schweissinger²⁾ bringt die Verwendung nicht gereinigten Alkohols in Folge der Bildung von Essigsäure beim Kochen mit Kalihydrat beträchtliche Fehler mit sich. Der beste Spiritus des

¹⁾ Dingler's polyt. Journal 233. 229.

²⁾ Pharm. Central-Halle 8. 320, Chem. Zeitg. 1887. 174.

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, die zumeist ganz unwesentlich sind und keinerlei Vortheile bieten.

So hat z. B. Muniers's¹⁾ Vorschlag, statt mit Schwefelsäure mit Phosphorsäure zu destilliren, keinen Anklang gefunden; die Reichert'schen Zahlen fallen dann überdies, wie Cornwall²⁾ nachgewiesen hat, sehr häufig viel zu niedrig aus.

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 Wollny³⁾: 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 Kohlensäure-Abschluss aufbewahrt und abgemessen wird, und 10 ccm Alkohol von 96 Volumprocenten hinzu und erwärmt unter zeitweiliger Bewegung des Kolbens eine viertel Stunde lang auf dem siedenden Wasserbade am Rückflusskühler. Sodann destillirt man den Alkohol aus geschlossenem Kolben ab, wobei letzterer mindestens eine halbe Stunde lang in kochendem Wasserbade liegen muss, giebt darauf mittelst Pipette

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 21. 394.

2) Chemical News 53·20.

3) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1889. 28. 721.

100 ccm destillirtes Wasser in den Kolben, welcher danach gegen Kohlensäurezugang geschützt, noch eine viertel Stunde im Wasserbade verbleibt, so dass die Seife vollständig gelöst ist. Die klare Lösung wird dann durch über den Kolben laufendes Wasser auf 50—60°, 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 etwa 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 Messkolben, leert in ein Becherglas um, fügt 1 ccm Phenolphthaleinlösung (0·5 g auf 1 l 50 procentigen Weingeist) hinzu und titrirt mit $\frac{1}{10}$ -Normalbarytlösung. Wenn Rothfärbung eingetreten ist, giesst man den Inhalt des Becherglases in den Kolben zurück, bringt die entfärbte Flüssigkeit wieder in's Becherglas und titrirt 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

¹⁾ Arch. f. Hygiene S. 422.

und das Destillat mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Barytwasser und Phenolphthaleïn titriert. Die Abweichung gegenüber Wollny beträgt höchstens 2.4%, nach Wollny wird meist etwas weniger Barytwasser verbraucht als nach Meissl.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, das Reichert'sche Verfahren so abzuändern, dass man nicht nur einen aliquoten Theil, sondern die Gesamtmenge der flüchtigen Fettsäuren 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 giebt 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 Goldmann²⁾: 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 Kohlensäure-Abschluss 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

¹⁾ Arch. f. Hygiene 1888. 8. 407.

²⁾ Chem. Zeitung 12. (1888.) 308.

den zwei rechtwinklig gebogene Schenkel führen. Der eine dieser 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 conc. 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.

b) Verfahren, bei welchen die flüchtigen Fettsäuren nicht abdestillirt werden.¹⁾

Bei den hieher 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.

¹⁾ Bondzyński & Rufi, Zeitschrift f. analyt. Chemie 1890. 1.

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 titirt. 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 25.3.

Zweites Verfahren.

Morse und Burton¹⁾, Planchon²⁾, Bondzyński und Ruffi³⁾ 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-Kalilauge titirt. Die auf 5 g Substanz bezogene Anzahl Cubikcentimeter giebt 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 Bestimmung der Verseifungszahl verseift man in gewöhnlicher Weise mit alkoholischer $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ -Normal-Kalilauge, titirt mit ebenso starker Salzsäure zurück, verdünnt mit Wasser, kocht den Alkohol ab und setzt nun noch genau soviel $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure hinzu als nothwendig ist, um die Fett-

¹⁾ Amer. Chem. J. 1888. 10. 322.

²⁾ Mon. Scient. 1888. 1096.

³⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie 1890. 1.

säuren 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.

Drittes Verfahren.

G. Firtsch¹⁾ und später J. König und F. Hart²⁾ 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. In beiden Fällen dürfte es schwer sein, vollständige Verseifungen aller Fette zu erzielen.

König und Hart wägen etwa 5 g des Fettes in einem 300 ccm-Kolben ab, fügen 60 ccm Alkohol hinzu, erwärmen auf dem Wasserbade, fügen bei schräg gehaltenem Kolben 40 ccm heisser Barytlauge (17.5 g Barythydrat in 100 ccm Wasser) und einige Stückchen Bimsstein hinzu und kochen 3—3½ 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 tüchtigem Durchrühren mit 250 ccm destillirtem Wasser und filtrirt 200 ccm ab. Das Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt 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 giebt somit die Anzahl Milligramme Baryt (Ba O) an, die in den löslichen Barytsalzen enthalten ist, welche 5 g Fett liefern können. Es ist kaum zu erwarten, dass dieses noch wenig studierte Verfahren von Vortheil für die Fettanalyse sein wird.

¹⁾ Dingler's pol. J. 278. Heft 9.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 30. 292.

5. Die Hehner'sche Zahl.

Die Hehner'sche Zahl giebt die Ausbeute an unlöslichen Fettsäuren an, welche 100 Theile Fett liefern können. Die Bestimmung erfolgt in folgender Weise:

a) Nach Hehner¹⁾. 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 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° 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.

Fleischmann und Vieth²⁾ 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,

¹⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie 16. 145.

²⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie 17. 287.

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°. 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 Oelsäure, sich zu oxydiren, die zweite liegt in der, wenn auch nur sehr geringen Flüchtigkeit dieser Säure.

b) Nach Dalican¹⁾. 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 bis 30 Minuten auf dem Wasserbade, bis das Fett ganz klar und durchsichtig oben aufschwimmt und sich kein weisser Punkt mehr darinnen zeigt. Man nimmt 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. 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 100—110° und wägt zuerst nach einer Stunde,

¹⁾ Moniteur scientif. 12. 989.

dann nach weiteren 20 und 15 Minuten bis zur annähernden Gewichtskonstanz.

c) Nach Hager¹⁾. 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-Knights²⁾. Dieses Verfahren unterscheidet sich wesentlich von dem Hehner'schen, indem es sich 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 machen, soweit die bisherigen Untersuchungen reichen, nur Butter mit durchschnittlich 87,5, ferner Cocosfett und Palmkernöl.

6. Die Acetylzahl.

Die Acetylzahl gestattet die quantitative Bestimmung des Hydroxygehaltes einer Substanz und liefert demnach ein Mass für den Gehalt eines Fettes, Fettgemisches oder Bestandtheils eines Fettes an Oxyfettsäuren oder Fettalkoholen.

Zur Bestimmung der Acetylzahl von Fettsäuren verfährt man nach Benedikt und Ulzer³⁾ wie folgt:

¹⁾ Pharm. Central-Blatt 9. Band.

²⁾ Zeitschrift f. analytische Chemie 20. 466.

³⁾ Monatshefte f. Chemie VIII. 40.

20—50 g der nach S. 55 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. 55) 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 fuselfreiem Weingeist auf, setzt Phenolphthalein hinzu und titirt mit $\frac{1}{2}$ -Normallauge bis zur Rothfärbung, dann fügt man einen Ueberschuss derselben 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 zufließen gelassen. Nach dem Kochen wurde mit 14·3 ccm $\frac{1}{2}$ -Normalsalzsäure zurücktitrit. Somit verbleiben zur Absättigung der abgespaltenen Essigsäure $32·8 - 14·3 = 18·5 \text{ ccm}$ $\frac{1}{2}$ -Normalkalilauge oder $18·5 \times 0·02805 = 0·5189 \text{ g}$ Kalihydrat, woraus sich die Acetylzahl $518·9 : 3·379 = 153·5$ ergibt.

7. Die Jodzahl.

Die Jodzahl giebt 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 nimmt je ein Molekül 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 Allen¹⁾, ferner von Mills im Vereine mit Snodgrass²⁾ und mit Akitt³⁾ angestellt worden. Ferner haben sich Levallois⁴⁾, Halphen⁵⁾ und Schlagdenhaufen und Braun⁶⁾ mit dieser Methode beschäftigt.

Mills löst 0.1 g des trockenen Fettes in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff und lässt eine titrirte Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff hinzufließen. Nach 15 Minuten wird der Ueberschuss des Broms mit einer Lösung von β -Naphthol in der gleichen Flüssigkeit zurücktitrirt, wobei sich Monobromnaphthol 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 den Werth 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

¹⁾ Journ. of the Soc. of Chem. Industrie 1884. 65.

²⁾ ibid. 1883.

³⁾ ibid. 1884.

⁴⁾ J. Pharm. Chim. 1887. I. 333.

⁵⁾ J. Pharm. Chim. 1889. 20. 247.

⁶⁾ Mon. Scient. 1891. 591.

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 parthienweise 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 10 ccm einer verdünnten Jodkaliumlösung und mit Stärkekleister und titirt mit Hyposulfit.

Die Methode von Hübl's¹⁾, nach welcher die durch die Fette zum Verschwinden gebrachte Menge freien Jods gemessen wird, giebt 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 giebt 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-Additionsprodukten (s. S. 33) 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—12 stündigem 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 Kautschuckpfropfen versehenen Flasche aufbewahrt, in welchen eine 25 ccm Pipette eingesetzt ist, die oben ein Stückchen Kautschuckschlauch mit Quetschhahn trägt.

¹⁾ Dingler's polyt. Journal 253. 281.

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 Glaskappe, 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 Stöpselflasche, 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 kräftigen 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 10-procentiger 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 brauchbar¹⁾.

¹⁾ Statt des Chloroforms darf nicht Aether verwendet werden, da der-

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 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 1½—2 Stunden noch stark braun gefärbt erscheint. Nach dieser Zeit ist die Reaction vollendet, doch lässt man vorsichtshalber noch 3—4 Stunden stehen, versetzt mit 15 bis 20 ccm Jodkaliumlösung, schwenkt um und fügt 3—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 titrirt. 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 nicht

selbe häufig Wasserstoffsperoxyd enthält und Jod ausscheidet (s. Brunner, Chem. Ztg. 1889, Rep. 46).

unter 30 Procent der angewandten Jodmenge betragen¹⁾. Das Resultat ist unabhängig von der Concentration und einem Ueberschusse von Quecksilberchlorid, nur muss auf 2 Atome Jod mindestens 1 Molekül Quecksilberchlorid vorhanden sein. Nach v. Hübl ist es gleichgültig, ob die Titrirung nach zwei- oder achtundvierzigstündigem Stehen vorgenommen wird, doch soll man der Sicherheit halber die Titration erst nach 4—6 Stunden vornehmen.

Für die reinen 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. 55 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 abgetrennten Fettsäuren einander nicht proportional sein müssen.

Man kann die Jodlösung direct auf die Fettsäuren einwirken lassen, vorbergehendes 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, Zeitschrift f. d. chem. Industrie 1887. Heft 8.

²⁾ Dingler's Journal 258. 41.

B. Quantitative Bestimmung einzelner Bestandtheile der Fette.

In allen Fällen, in welchen man Fette oder Bestandtheile derselben oder von 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° 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. 47).

Aus den zahlreichen Angaben, welche die Literatur über die Gewichtsveränderung von Fettsäuren enthält, seien die von Tatlock¹⁾ gemachten hervorgehoben:

Erhaltungsdauer bei 90° C.	Fettsäuren aus:					
	Olivensöl	Ricinusöl	Rüböl	Cottonöl	Leinöl	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.

¹⁾ Chem. Zeitung. Rep. 1890. 159.

2. Diglyceride.
3. Nichtflüchtige und flüchtige Fettsäuren.
4. Gesättigte und ungesättigte Fettsäuren.
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 Gramm der Probe mit heissem Alkohol, setzt Phenolphthalein 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. 99). 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 trocknen 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:

¹⁾ Dingler's polytechn. Journal 258. 39.

²⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie 20. 133.

³⁾ ibid. 17. 392, 19. 116, 20. 134.

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 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 kohlensaurem Kali gefällt. Man sammelt das kohlensaure 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.

¹⁾ Chem. News 44. 299.

b) Massanalytische Bestimmung des Gehaltes an freien Fettsäuren¹⁾.

Erstes Verfahren.

Hat man nach S. 99 die Säurezahl s eines Fettes ermittelt, so lässt sich aus dieser der Gehalt f des Fettes an freien Fettsäuren berechnen, sobald man das mittlere Molekulargewicht m der freien Fettsäuren kennt. Es ist dann nämlich

$$56 \cdot 1 : m = \frac{s}{10} : f$$

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 Seite 121. 1 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. 96-procentigen Weingeists unter gelindem Sieden gelöst und nach Zusatz von Phenolphthaleïn mit alkoholischem Normalalkali titirt, 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, titirt 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

$$m = \frac{56100}{k} \dots \dots \dots (2)$$

¹⁾ Hausamann, Dingler's J. 240. 62. — Gröger *ibid.* 244. 303. — Yssel de Schepper und Geitel *ibid.* 245. 295.

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. 121 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. 55 gegebenen Vorschrift die Gesamtfettsäuren aus und titirt davon 2—5 g in alkoholischer

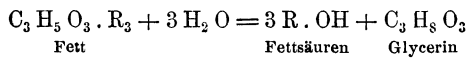
¹⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1890. 482.

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 Hülfe 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).

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

$$\varphi = \frac{h}{100} = \frac{3m}{3m + 38} \quad \gamma = \frac{92}{3m + 38} \cdot \dots \cdot (6)$$

N Procente Fett geben daher bei der Verseifung folgende Mengen von Fettsäuren (f_1) und Glycerin (G) in Procenten:

$$f_1 = \varphi N = \frac{3m}{3m + 38} N \cdot \dots \cdot (7)$$

$$G = \gamma N = \frac{92}{3m + 38} N \cdot \dots \cdot (8)$$

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

$$F = f + f_1 \cdot \dots \cdot (9)$$

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. α 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		F	G	α
		der Fettsäuren	der Triglyceride			
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	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	$C_8H_{16}O_2$	116	386	90·16	23·830	232·7
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	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:

$$G : \frac{d}{10} = 92 : 3 \times 561$$

somit

$$G = \frac{92 d}{3 \times 561} = 0.05466 d \dots \dots \dots (10)$$

Die Ausbeute an Fettsäuren (F) ist demnach in Procenten:

$$F = 100 - \frac{38}{92} G$$

oder

$$F = 100 - \frac{38 d}{3 \times 561} = 100 - 0.02258 d \dots \dots (11)$$

In 1000 mg Fett sind demnach $1000 - \frac{38 d}{3 \times 561}$ mg Gesamtfettsäuren enthalten, welche zu ihrer Absättigung k Milligramm Kali-

hydrat benöthigen, somit ist für das mittlere Moleculargewicht der Fettsäuren (m):

$$1000 - \frac{38 d}{3 \times 56.1} : k = m : 56.1$$

$$m = \frac{168300 - 38 d}{3 k} \dots \dots \dots (12)$$

Das Fett enthält nach Gleichung (1) an freien Fettsäuren:

$$f = \frac{(188300 - 38 d) s}{1683 k} \dots \dots \dots (13)$$

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 Werthe 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 Hehnerschen Methode oder durch massanalytische Bestimmung nach S. 125.

Es ist dann leicht verständlich, dass

$$N : f = \frac{100}{95.6} b : a$$

$$N : N + f = \frac{100}{95.6} b : a + \frac{100}{95.6} b$$

und da $N + f = 100$ und $100 : 95.6 = 1.046$

$$N = \frac{104.6 b}{a + 1.046 b} \dots \dots \dots (14)$$

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:

$$M = \frac{168300 - 38d}{3k}$$

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):

$$\frac{h}{100} = \frac{3m}{3m + 38}$$

folglich

$$m = \frac{38h}{3(100 - h)} \dots \dots \dots (15)$$

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) Seite 130 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

$$\mu = \frac{\lambda(mM)}{mF - Mf} \dots \dots \dots (16)$$

Das mittlere Moleculargewicht der flüchtigen oder löslichen Fettsäuren lässt sich ferner aus der nach Bondzynski und Ruffi (S. 109) ermittelten Reichert-Meissl'schen Zahl berechnen. Sei x die zur Absättigung der in 1 g Fett enthaltenen flüchtigen Fettsäuren nothwendige Menge Kalihydrat in Milligrammen, so ist

$$\mu = \frac{561 \lambda}{z} \dots \dots \dots (17)$$

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 %, so ist zunächst

$$z = \frac{32 \times 5.61}{5} = 35.904$$

und

$$\mu = 116.2.$$

2. Diglyceride.

Bisher ist Dierucin das einzige Diglycerid, welches in natürlichen Fetten, nämlich in Rübölstearin, gefunden wurde. Zur Bestimmung des Gehaltes von Fetten an Diglyceriden wird wahrscheinlich die Acetylzahl des Fettes (nicht der Fettsäuren) dienen können¹⁾.

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 $C_2 H_2 O$ 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 Hehnerzahl (h) ausgedrückt.

¹⁾ Benedikt und Cantor, Zeitschrift f. angewandte Chemie 1888. 460.
Benedikt, Fett-Analyse. 2. Aufl.

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:

$$\lambda = 100 - 0.02258 d - h \dots \dots \dots (19)$$

Beispiel: Ein Kuhbutterfett zeige die Hehnerzahl 87.5, die Verseifungszahl 227 und die Säurezahl 3. Es ist dann $d = 224$ und

$$\lambda = 100 - 5.06 - 87.5 = 7.44\%.$$

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 benutzt 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 unlöslich sind. Das Verfahren gibt keine ganz scharfen Resultate, da, wie schon Mulder 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. Von den diesbezüglichen Vorschriften seien die folgenden angeführt.

1. Nach Oudemans¹⁾. Die aus dem Fette in gewöhnlicher Weise hergestellten Fettsäuren werden mit einem Ueberschusse von kohlenurem 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 essigsäuren 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 Kremel²⁾. 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 Menge Aetzkali und 10 ccm 95procentigen 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

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie 99. 407.

²⁾ Pharm. Centralhalle 5. 337.

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 benutzte 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 benutzte 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. 92, 2 und zieht ihn von dem Gewichte des Rückstandes der Aetherlösung ab. Die Differenz giebt 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 Röse¹⁾. Röse hält die Methoden von Oudemans und von Kremel für zu umständlich und langwierig, da sich die Fettsäuren dabei z. Th. 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 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

¹⁾ Repert. f. analyt. Chemie 1886. 684.

auf dem Wasserbade, verdünnt mit 80 ccm 95 procentigem Alkohol und wägt auf tarirtem Filter nach dem Trocken bei 100°.

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

$$i = \frac{100 J}{p}.$$

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 Koningh¹⁾. 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 Phenolphthalein 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 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 übergossen. Der Rest des Niederschlages wird mit Aether nachgewaschen, so dass man ungefähr 120 ccm Flüssigkeit erhält.

Man lässt unter öfterem Schütteln 12 Stunden stehen, welche

¹⁾ The Analyst 1889. 61. Asboth Chem. Zeitung 1890. 14. 93.

Zeit zur Lösung des Bleioleates genügt, filtrirt in eine Oelbürette (Fig. 27) und wäscht mit Aether so lange 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, giebt Wasser bis zur

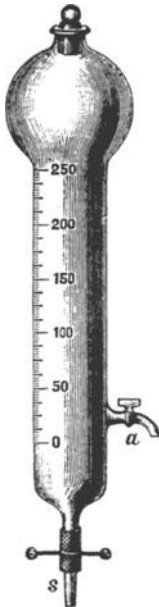


Fig. 27.

Marke hinzu und wiederholt dies bis zum Verschwinden der sauren Reaction. Sodann giebt 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 $\frac{1}{10}$ -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 bei-
läufig 0.5 g Fettsäure entspricht. Man stellt die Flasche in lauwarmes Wasser, verdunstet den Aether im starken Kohlensäurestrom und verfährt mit dem Rückstand nach v. Hübl. Die Kohlensäure soll aus Marmor und Salzsäure entwickelt, mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen und durch Chlorcalcium getrocknet sein.

5. Nach Allen. Zur Untersuchung von Fetten und Fettsäuren mit sehr geringem Gehalt an festen Fettsäuren kann man das S. 130 zur qualitativen Prüfung empfohlene Verfahren benutzen, 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. 121 ff. die freien Fettsäuren vom Neutralfett getrennt, so kann man nach S. 130 ff. in jedem dieser beiden Antheile 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 gelöschten Kalk versetzt und unter zeitweiligem Umrühren 24—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 titriren 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

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 1890. 1.

achten, dass Destillatstearin beträchtliche Mengen der festen Isoölsäure enthält, welche eben so viel Jod addirt als die Oelsäure. Bei Gegenwart von Isoölsäure stellt somit in den unterstehenden Formeln O 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 Gehalt an Oelsäure auch auf andere Art als durch Extraction der Bleisalze mit Aether (S. 130) 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 Olein ist 86·20.

Wurde somit für ein Fett eine Jodzahl i gefunden, so kann man seinen Oleingehalt O und die aus ihm gewinnbare Oelsäuremenge E in Procenten aus folgenden Formeln berechnen:

$$O = \frac{100}{86.20} i \qquad E = \frac{100}{90.07} i$$

oder

$$O = 1.1601 i \qquad E = 1.1102 i.$$

Ist i' die Jodzahl der freien Fettsäuren, so ist ebenso ihr Oelsäuregehalt:

$$E' = 1.1102 i'.$$

Nach David²⁾. 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 benutzte Flüssigkeit wird in folgender Weise bereitet:

¹⁾ Chem. Zeitung 8. 93.

²⁾ Compt. rendus 86. 1416.

In einen in $\frac{1}{10}$ ccm getheilten Cylinder giebt 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.

Man mischt nun Alkohol und Essigsäure in dem ermittelten Verhältniss (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° in einem luftdicht verschlossenen Kölbchen unter öfterem Schütteln mit der Alkohol-Essigsäuremischung aus und lässt 24 Stunden bei 15° 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 gesammelt hat, lässt man erkalten, giesst das Wasser ab, trocknet bei 100° 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 direkt 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. 127 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

$$\begin{aligned} x + y &= 100 \\ \frac{x}{m_1} + \frac{y}{m_2} &= \frac{100}{m} \end{aligned}$$

und daraus

$$\begin{aligned} x &= 100 \frac{m_1(m - m_2)}{m(m_1 - m_2)} \\ y &= 100 \frac{m_2(m_1 - m)}{m(m_1 - m_2)}. \end{aligned}$$

Hat man z. B. für 5 g eines Palmitin-Stearinsäuregemenges 37.75 ccm $\frac{1}{2}$ -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 der Probe enthalten somit:

$$\begin{aligned} &34.08 \text{ Theile Stearinsäure} \\ &65.92 \quad - \quad \text{Palmitinsäure.} \end{aligned}$$

Diese im Principe sehr einfache Methode, welche zuerst von Hausmann und dann von Zulkowsky vorgeschlagen worden ist, giebt 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 ccm Normallauge bei Anwendung von 5 g Substanz schon einen Fehler bis nahe an 3 Procente giebt.

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:

Stearinsäure in Procenten	Palmitinsäure in Procenten	Schmilzt bei	Erstarrt bei
100	0	69·2 ^o 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 bestimmen²⁾. 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

$$x = \frac{m(1001100 - 923 O) - 2562806}{987 m}$$

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 Re-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 92. 295.

²⁾ Leopold Mayer, Chemiker Zeitung 8. 1667.

sultat mit Tabellen verglichen, welche zu diesem Zwecke auf empirischem Wege ausgearbeitet worden sind und die Schmelz- oder Erstarrungspunkte für alle Verhältnisse von Stearin und Olein enthalten. Die für ein Fett, z. B. Talg, gefundenen Zahlen sind dabei nicht ohne Weiteres auf ein anderes, 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.)

7. Oxyfettsäuren.

Die Acetylzahl bildet ein Mass für den Gehalt eines Fettsäuregemisches an Oxyfettsäuren. Enthält die Mischung nur eine Oxyfettsäure, deren Moleculargewicht M man kennt, so kann man den Gehalt an dieser Oxyfettsäure aus der Acetylzahl berechnen¹⁾.

Es sei

ξ der Procentgehalt der nicht acetylierten Fettmasse an durch Acetyl ersetzbarem Wasserstoff,

a die Anzahl der durch Acetyl ersetzbaren Wasserstoffatome,

X deren Procentgehalt an einer Oxysäure vom Moleculargewicht M ,

c die reine Acetylzahl,

b diejenige Menge Wasserstoff, welche dem in Procenten ausgedrückten 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

$$\xi : b = 100 + 42 \xi : 100$$

$$\xi = \frac{100 b}{100 - 42 b} \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (1)$$

Da die Acetylzahl die zur Abspaltung des Essigsäurerestes nothwendige Menge Kalihydrat in Zehntelprocenten angibt, so ist die dem Acetyl entsprechende Wasserstoffmenge

$$b = \frac{c}{10} : 56.1 = \frac{c}{561}.$$

¹⁾ Benedikt, Monatshefte f. Chemie 1890. 95.

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

$$X = \frac{100 c M}{\alpha (56100 - 42 c)} \quad (2)$$

Beispiel. Ein oxystearinsäurehaltiges Fettsäuregemisch zeige die Acetylzahl 30. Das Moleculargewicht der Oxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_3$ 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 exakt sein¹⁾. Die Acetylsäurezahlen oxyfettsäurehaltiger Gemische werden nämlich meist niedriger gefunden, als der Theorie entspricht. Ricinusöl hat z. B.:

Acetylsäurezahl	142·8
Acetylverseifungszahl	296·2
Acetylzahl	153·4.

Die Verseifungszahl der nicht acetylrten Säuren ist 177·4, es findet somit eine Erniedrigung der Säurezahl um $177 \cdot 4 - 142 \cdot 8 = 34 \cdot 6$ 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

¹⁾ Benedikt, Chemiker Zeitung 1890. 14. No. 51.

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 Acetyloxyssäure, da die Acetyl- respektive die Aetherzahlen für beide Verbindungen selbst nicht allzu weit differieren. 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 142·8, während sie nach der Rechnung ca. 168 sein sollte, es wären demnach ca. 15 Proc. der Ricinusölsäure der Acetylierung entgangen und anhydritisirt 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 übrigens aus der Acetylzahl und Acetylsäurezahl erschlossen und mit in Rechnung gezogen werden, so dass auch diese Differenz vollständig verschwindet.

8. Lactone.

In einigen Produkten der Fettindustrie, namentlich im Türkischrothöl und in 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 erfolgen¹⁾.

Massanalytische Bestimmung des Stearolactons. Bei

¹⁾ Benedikt, Monatshefte für Chemie 11. 71.

den aus einem Fett nach S. 55 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 $5000 : 198 \cdot 9 = 26 \cdot 12\%$ 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.

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 austitriren.

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 titrieren. 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 Produkt mittelst der S. 26 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° hat. Die Methode von David¹⁾, welche diese Fehlerquelle vermeidet, giebt ebenfalls meist zu niedrige Glycerinausbeuten, weil die vorgeschriebene Verseifung mit Barythydrat selten vollständig ist.

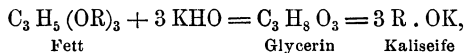
Die Glycerinbestimmung durch Titrieren mit Aetzkali giebt sehr gute Resultate, wenn das Fett ganz frei von wachsartigen Bestandtheilen ist. Dagegen ist das von Benedikt und Zsigmondy angegebene Permanganat-Verfahren in allen Fällen anwendbar und giebt befriedigende Zahlen. Lewkowitsch empfiehlt hingegen das 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. 101).

Bei der Verseifung eines Neutralfettes mit Aetzkali sind 3 Moleküle Kalihydrat einem Molekül Glycerin äquivalent. Bezeichnet R ein beliebiges Fettsäureradical, so besteht die Gleichung:

¹⁾ Compt. rend. 94. 1477.



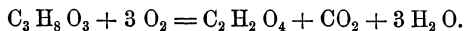
somit entsprechen 168.3 g Kalihydrat 92 g Glycerin oder 1 g Kalihydrat 0.5470 g Glycerin¹⁾.

Man hat somit die Aetherzahl d, das ist die Differenz der Verseifungszahl und der Säurezahl zu bestimmen und hat dann

$$G = 0.05470 d.$$

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 Zsigmondy²⁾, 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 zu bringen. Man filtrirt in einen geräumigen Kolben, wäscht gut nach, neutralisirt nach Zusatz eines Tropfens Phenolphthalein mit Kalilauge und setzt noch 10 Gramm 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

¹⁾ Zulkowsky, Berliner Berichte 16. 1140. 1315.

²⁾ Chemiker Zeitg. 9. 975.

³⁾ ibid. 9. 66.

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—1000 ccm Flüssigkeit, welche nun bis nahe zum Sieden erhitzt und mit 10 ccm einer 10—12 procentigen Lösung von Chlorcalcium oder essigsaurem 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 deshalb 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 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 Gesamtmenge 10 ccm beträgt, erwärmt auf 60° und titirt 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

¹⁾ Commercial organic Analysis. London 1886.

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 fällbare Säure, so dass ihre Gegenwart die Glycerinbestimmung nicht beeinflusst.

Dies ist auch für Buttersäure neuerlich constatirt worden, welche nach Johnston 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 mit Essigsäure an, so findet selbstverständlich keine Einwirkung mehr statt.

Herbig¹⁾ hat das Verfahren noch wesentlich vereinfacht, indem er einen geringen Ueberschuss von Permanganat anwendet und mit Wasserstoffhyperoxyd reducirt.

Mangold²⁾ 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 soviel von einer 5 proc. Kaliumpermanganatlösung zuffliessen 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

¹⁾ Inaugural-Dissertation. Leipzig 1890.

²⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, Heft 13.

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° abkühlen gelassen und nach Zusatz von Schwefelsäure mit Chamäleon titrirt.

Die nachstehende Uebersicht enthält die Vergleichung der Resultate einiger Glycerinbestimmungen, wie sie von von der Becke durch Wägen des in Substanz dargestellten Glycerin und von Benedikt und Zsigmondy durch Oxydation mit Permanganat erhalten worden sind, mit jenen Glycingehalten, 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 <i>a</i> berechnet	^c Glycerin Benedikt und Zsigmondy	^d Glycerin v. d. Becke
Olivenöl	191·8—203·0	10·49—11·10	$\left. \begin{array}{l} 10\cdot15 \\ 10\cdot38 \end{array} \right\}$	6·41
Leinöl	188·4—195·2	10·24—10·66	$\left. \begin{array}{l} 9\cdot45 \\ 9\cdot97 \end{array} \right\}$	6·20
Cocosöl	270—275	14·76—14·83	$\left. \begin{array}{l} 13\cdot3 \\ 14\cdot5 \end{array} \right\}$	—
Talg	196·5	10·72	$\left. \begin{array}{l} 9\cdot94 \\ 9\cdot98 \\ 10\cdot21 \end{array} \right\}$	7·84
Kuhbutter	227	12·51	11·59	10·59

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. Leinölfirniss).

c) Glycerinbestimmung durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

Diese Methode ist von Legler, Burghardt, Cross und Bevan und von Hehner empfohlen worden und giebt nach dem Letztgenannten Resultate, welche mit den nach dem Acetinverfahren

erhaltenen gut übereinstimmen. Planchon verwendet eine ähnliche Methode, bei welcher mit Permanganat in saurer Lösung oxydirt wird.

Bei diesem Verfahren wird das Glycerin zu Kohlensäure und Wasser oxydirt und aus der dazu verbrauchten Sauerstoffmenge auf den Glyceringehalt geschlossen. Enthält die Glycerinlösung noch andere oxydable Stoffe, so wird die Bestimmung fehlerhaft, was bei dem Permanganat-Verfahren von Benedikt und Zsigmondy nur dann der Fall ist, wenn neben Glycerin noch Substanzen vorhanden sind, welche bei der Oxydation in alkalischer Lösung Oxalsäure liefern, was jedenfalls viel seltener vorkommt.

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 Titirmethode, bearbeitet von A. Classen.

d) Glycerinbestimmung nach dem Acetinverfahren.

Lewkowitsch²⁾ giebt der Glycerinbestimmung nach dem Acetinverfahren (s. Rohglycerin) auch bei der Untersuchung von Fetten den Vorzug. Dass Fett wird verseift, die Seife mit Schwefelsäure zersetzt, die Fettsäuren abfiltrirt, das Filtrat mit Baryumcar-

¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1889. 8. 4, The Analyst 12. 44.

²⁾ Chemiker Zeitung 1889. 659.

bonat 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, Cerylalkohol etc.) werden meist nach den im folgenden Abschnitt beschriebenen 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 Wachsarten 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 direkt 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. 29).

Hell erhitzt die Substanz in einem Luftbad (Fig. 28), in welches mittelst Kork das Rohr i und ein Thermometer eingesetzt sind. Die mit Natronkalk innig gemischte Substanz wird in das Rohr i

¹⁾ Liebig's Ann. 223. 269.

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 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 bis 310°, 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 geglühten Natronkalks bringt.

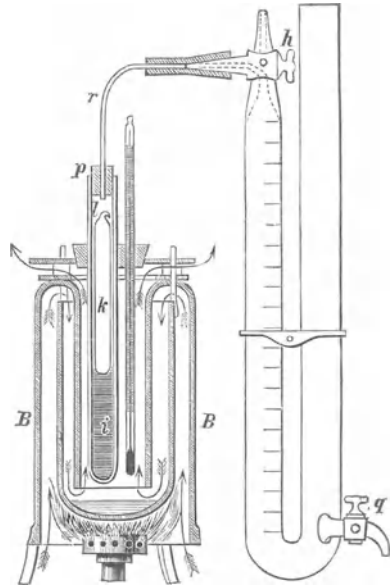


Fig. 28.

A. und P. Buisine¹⁾ haben constatirt, dass die Reaction nicht quantitativ ist, wenn man das Wachs direkt mit Kalikalk (1 Theil Kali, 2 Theile Kalk) erhitzt. Um eine bessere Mischung des Waxes mit dem Kali zu bewirken, schmilzt man das Wachs (2 bis 10 g) zuerst in einem kleinen Porzellantiegel und fügt das gleiche Gewicht

¹⁾ Mon. Scient. 1890. 1127.

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.

Das Gemisch wird in eine Proberöhre oder einen kleinen birnförmigen Kolben eingefüllt und dieser in einen eisernen mit Quecksilber gefüllten Kessel eingesetzt. Der Deckel desselben enthält drei Oeffnungen, durch die eine wird das die Substanz enthaltene Kölbchen, durch die zweite ein Thermometer mittelst Kork ein-

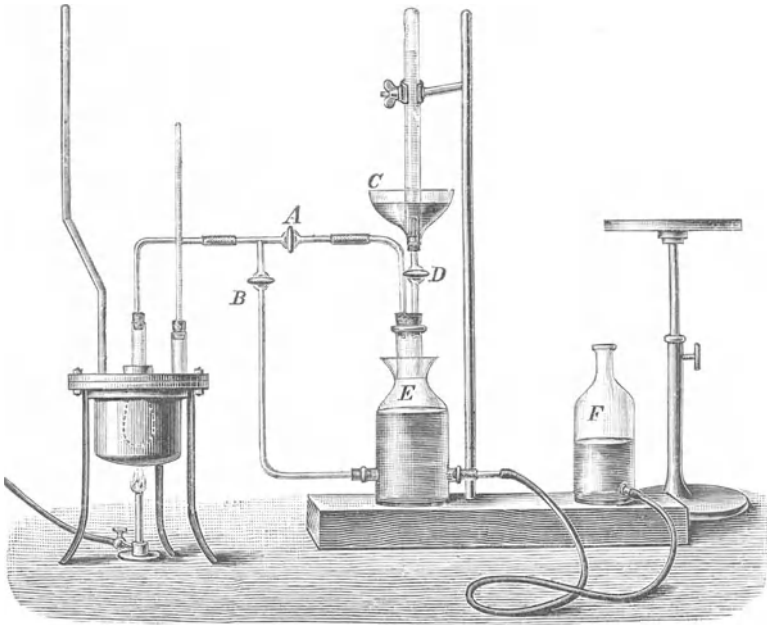


Fig. 29.

gesetzt. 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 angegebene Vorrichtung. Mit Hülfe 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 geringes 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 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° . Man steigert die Temperatur auf 250° 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, 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° 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° bewirkt keine Vermehrung des Gasvolumens. Doch soll man nicht über 250° 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 zusammenge- schmolzen sind.

Wenn man von den Verunreinigungen absieht, welche durch die vorbereitenden Operationen des Filtrirens und Trocknens leicht entfernt werden können, so bleiben 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—4 Tropfen Oel zusetzt, eine Minute kocht und mit 3—4 ccm Wasser versetzt. Bei Gegenwart von Mineralöl (bis zu 1%) entsteht noch eine deutliche Trübung.

¹⁾ Mitth. a. d. k. techn. Versuchsanstalten Berlin 7. 75.

Ferner ist zu demselben Zweck die von Geitel zur Prüfung von Fettsäuren auf Neutralfett vorgeschriebene Reaction verwendbar (s. S. 56).

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° erhitzt, 40 g Alkohol, in welchem 40 g Aetznatron gelöst sind, zugiebt 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 abgossen und gewogen.

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 19, 114.

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.

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. Schwarz¹⁾, Neumann²⁾ 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 sammeln³⁾.

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 höchstens dem gleichen Volumen Wasser ausschüttelt.

Der zu diesem Zwecke 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 Thomson⁴⁾ dampfen 5 g Oel in einer Schale mit 25 ccm alkoholischer Natronlauge (80 g Aetznatron im Liter) bis

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 23, 368.

²⁾ Berl. Ber. 18, 3061.

³⁾ Vergl. z. B. Rödiger, Chemiker-Ztg. 6, 118.

⁴⁾ Chem. News 43, 267.

zum Festwerden ein, versetzten 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 3 mal mit frischem Aether aus, waschen die vereinigten Auszüge mit etwas Wasser, destilliren den Aether endlich ab und wägen den Rückstand.

Nitsche¹⁾ 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 Demski²⁾ werden 10 g des Oeles in einen 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 den gewogenen, so bleibt das Wasser zurück. Die einmal behandelte Flüssigkeit wird in derselben Weise bis zur Erschöpfung mit Petroleumäther ausgezogen.

Nach Gawalowski³⁾ 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 Th. Kalihydrat verseift, die Seife mit Wasser verdünnt, der

¹⁾ Dingler's Journ. 251, 335.

²⁾ Dingler's Journal 258. 39.

³⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie 26. 330.

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.

e) 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. 34 und 45). 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 einem Petroleumäther, welcher vollständig unter 80° C. flüchtig ist. Man destillirt denselben zuletzt ab und wägt den Rückstand.

Finkener¹⁾ 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 Glaszylinder, wird nach dem Erkalten mit 300 ccm Petroleumäther übergossen 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 3% Unverseifbares.

Zur Bestimmung des unverseifbaren Antheiles von Bienenwachs, Carnaubawachs und anderen Substanzen, welche Myricyl-

¹⁾ Mittheil. der k. techn. Versuchsanstalten in Berlin 4. 13.

alkohol 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 Grittner²⁾, 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 Alkalisifen 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 0·3% vom zugesetzten Paraffin.

2. Massanalytische Methoden.

Nach Lacombe⁴⁾. Die Frage, ob ein bekanntes Fett mit unverseifbaren Substanzen versetzt sei, lässt sich mit Hilfe der Ver-

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888. 458.

2) *ibid.*

3) Dingler's Journal 208. 305.

4) Jacobsen, Repertorium 18884. I. 243.

seifungszahl 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 Wachsorten nicht anwendbar.

Lacombe zieht vor, nicht das Fett direct, sondern die daraus dargestellten Fettsäuren zu titiren. Die Abscheidung der Fettsäuren geschieht besser als nach der umständlichen Vorschrift von Lacombe nach Hehner (S. 111) oder Yssel de Schepper und Geitel (S. 55), 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 Nitsche¹⁾. Schon vor Lacombe hat Nitsche ein ganz ähnliches Verfahren angegeben, welches zwar etwas umständlicher, jedoch einer weit umfassenderen Anwendung fähig ist, da es die Kenntniss 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. 157 verseift, wie dort mit Benzin extrahirt, die Fettsäuren aus der glycerinhaltigen 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. 155 beschriebenen Methoden

¹⁾ Dingler's Journal 251. 335.

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. 145 beschriebene Glycerinbestimmungsmethode, zu welcher man je nach dem vermutheten Fettgehalt 5—20 Gramm der Probe verwendet. Die mit 10 multiplicirte Glycerinausbeute giebt 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 Procente 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—210° 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 Probirrohren heraus, wischt das anhängende Paraffin ab und lässt abkühlen. Enthält die Probe auch nur 2 Proc. fettes Oel, so erstarrt das Oel dabei in dem einen oder anderen Röhrchen, in der Regel

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 24. 357.

aber in beiden, zu einer mehr oder minder zähen Gallerte. Man kann alsdann die Reagenscylinder umkehren, ohne dass etwas herausläuft, und nur bei starkem Aufschlagen lösen sich zusammenhängende Theile der gelatinirten Masse ab.

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 oder 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 Brennöle und Maschinenschmieröle in den Handel.

Mineralöle. Von Mineralölen kommen die bei 250—300° siedenden Antheile des Rohpetroleums, der Schieferöle etc. mit dem specifischen Gewichte 0·855 bis 0·900 als Vulcanöl, Lubricatingöl, ferner die von 300 bis 350° 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 240° C. zu sieden beginnt und die bis zu 350° 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 210° 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, 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 Proc. Verseifbares. 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 abscheiden²⁾.

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 desshalb die verseiften Fettsäuren, nachdem man das Unverseifbare mit Petroleumäther extrahirt hat, wieder abscheiden, ihren Harzgehalt z. B. nach Gladding (S. 179) bestimmen und zu dem in den Petroleumäther gegangenen Harzöl hinzuaddiren³⁾.

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

¹⁾ Renard, *Moniteur scient.* 1890. 469.

²⁾ Remont, *Zeitschrift f. analyt. Chemie* 20, 467.

³⁾ Morawski, *Dingler's Journal* 1886. 260, 542.

nicht schon an sich, so tritt die Erscheinung beim Schütteln mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure, in manchen 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, indem 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 Storch¹⁾. 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, Elain 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.

¹⁾ Ber. d. österr. Gesellschaft z. Förderung d. chemischen Industrie 1887. 93.

²⁾ Mitth. des Technol. Gewerbe-Museums in Wien.

³⁾ Mitth. der Königl. Versuchsanstalten Berlin 1888. 88.

Holde¹⁾ 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 Schüttelcylinder von ca. 15 mm Lichte 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 gelb. Dagegen setzt sich die Oelschicht 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—90 proc. Alkohol tüchtig durch. Ist die Alkoholschicht 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 Proberöhre, 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.

2. Beim Vermischen von 10 bis 12 Tropfen Harzöl mit 1 Tropfen wasserfreiem Zinnchorid 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 Zinnspläne fließen, die in einer gut gekühlten Flasche liegen.

3. Bei der Elaëidinprobe giebt Harzöl eine schöne dunkelrothe klare Flüssigkeit, Mineralöl bleibt unverändert (Hager)³⁾.

4. Auch die Jodzähl giebt nach Valenta⁴⁾ einen Anhaltspunkt zur Unterscheidung von Harzölen und Mineralölen, jedoch nur, wenn

¹⁾ Mitth. d. Königl. techn. Versuchsanstalten Berlin 1890. 8. 19.

²⁾ Moniteur scientif. 14. 724.

³⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 19. 115.

⁴⁾ Dingler's Journal 253. 420.

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.

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° 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.

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 Mineralöl¹⁾.

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. unlöslich²⁾.

8. Harzöl dreht die Polarisationsebene 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

¹⁾ Morawski und Demski, Dingler's Journal 258. 39.

²⁾ Finkener, Zeitschrift f. analyt. Chemie 1887. 652.

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 $1\cdot2^{\circ}$ wahrgenommen. Nach Bishop¹⁾ 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.

Zur Unterscheidung von Theerölen und Mineralölen reicht die Bestimmung des specifischen Gewichtes vollständig aus. In Gemischen kann man Theeröl mit Hilfe von Salpetersäure entdecken²⁾, indem reines Mineralöl beim Behandeln mit Salpetersäure von $1\cdot45$ spec. Gewicht nur eine sehr schwache Temperaturerhöhung giebt, während theeröhlaltiges 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 $7\cdot5$ ccm der Probe in ein bis 20 ccm graduirtes Rohr, bringt auf 15° C., giesst $7\cdot5$ 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 erkannt, 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. Schmieröle.

¹⁾ J. Pharm. Chem. 1887. 16. 300.

²⁾ Brenken, Zeitschrift f. analyt. Chemie 18. 546.

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 giebt nur geringe Anhaltspunkte, indem Paraffin oder Ceresin dieselben Schmelzpunkte zeigen können wie Cetylalkohol (50°), Cerylalkohol (79°) und Myricylalkohol (85°) und ausserdem geringe Verunreinigungen die Schmelzpunkte sehr bedeutend verändern. Nur reines Cholesterin (145—146°) und Isocholesterin (137—138°) 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-Cholesteryläther wieder nahezu vollständig aus. Die Lösung der Ester der Fettalkohole in Alkohol oder das Filtrat vom auskrystallisirten Cholesterylester 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.

Zur Entdeckung von Cholesterin, Phytosterin und Isocholesterin dienen die S. 30 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-Cholesteryl- und Isocholesterylester $C_{26}H_{43}O \cdot C_7H_5O$ 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 Cholesterylester schmilzt bei 150—151°, der Isocholesterylester bei 190—191°.

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 und Farbenreactionen weiter untersucht werden (Schulze)¹⁾.

Ueber die Auffindung von Phytosterin in Oelgemischen vergl. 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 Ver-

¹⁾ Journal f. prakt. Chem. 115, 163.

seifungszahl (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 Werthen.

	Verseifungszahl des Essigsäureesters.
Paraffin	0
Cetylalkohol	197·5
Cerylalkohol	128·1
Myricylalkohol	116·7
Cholesterin	135·5

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.

Bei Abwesenheit von Cholesterinen kann man den unverseifbaren Antheil auch nach A. und P. Buisine (S. 151) mit Kalikalk erhitzen. Die Menge des entwickelten Wasserstoffes giebt ein Mass 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—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° 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 Destillation giebt es Harzspiritus und Harzöl (S. 163).

Colophonium ist in Wasser unlöslich, in Alkohol dagegen leicht löslich, indem sich 1 Th. schon in 10 Th. 70 proc. Alkohols löst. Die Flüssigkeit reagirt sauer.

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), lichtetes 163·2, dunkles 151·1, amerikanisches 173, englisches 169·1 (Kremel), Verseifungszahl 167·1, Aetherzahl 21·1 (Schmidt und Erban), Jodzahl 115·7, Methylzahl 0·0.

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 Perrenoud¹⁾ 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 der isomeren Pimarsäure. Die Formel beider Säuren ist $n(C_{10}H_{14}O)$, die der Pimarsäure speciell $C_{40}H_{56}O_4$. Beide Säuren drehen die Polarisationsebene nach links, die Abiëtinsäure besitzt ein spezifisches Drehungsvermögen von 48° , die Pimarsäure von 56° . Ausserdem enthält Colophonium nach Jean 15.2 Proc. unverseifbare Bestandtheile.

Die Abiëtinsäure $C_{44}H_{64}O_5$ (Maly) oder $n(C_{10}H_{14}O)$ (Perrenoud) kann man in reinem Zustande und krystallisirt erhalten, wenn man 1 Theil grob gepulvertes Colophonium mit 2 Theilen 70grädigen Alkohols schüttelt und auf 50 bis $60^\circ C$. erwärmt. Es bildet sich ein Krystallpulver, welches man aus 3 Theilen siedenden Weingeistes von derselben Concentration umkrystallisirt. Oder man leitet in die alkoholische Colophoniumlösung Salzsäuregas ein, wobei sich reine Abiëtinsäure ausscheidet.

Versetzt man eine alkoholische Colophoniumlösung mit Wasser, so wird unreine Abiëtinsäure 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 abgiessen 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. Die Abiëtinsäure bildet im reinen Zustande Blättchen oder kleine Krystalle, die bei 165° schmelzen und sich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig lösen. Durch Erhitzen geht sie nicht in das Anhydrid über. Sie ist eine zweibasische Säure.

Erwärmt man Colophonium mit verdünnten Alkalien, so bilden sich abiëtinsaure Alkalien (Resinate), die mit den Seifen eine so grosse Aehnlichkeit besitzen, dass sie „Harzseifen“ genannt werden.

¹⁾ Chemiker Zeitung 9. 1590.

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; auf 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 eine Arbeit Jean's¹⁾ von Interesse, durch welche der Nachweis geführt wird, dass Colophonium ausser seinem Hauptbestandtheile, der Abiëtinsäure, noch zwei andere harzartige Körper enthält.

Kocht man nämlich Colophonium mit der doppelten Menge Natronlauge von 15° B^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° B^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.

¹⁾ Chem. News 26. 207.

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 schellack-ähnliche Substanz von schwach saurer Reaction abgiebt. 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 Fett kann man seine Löslichkeit in Weingeist und in kohlen-saurem Natron benutzen.

Erwärmt man die Probe wiederholt mit 70procentigem 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 Benzin ganz kurze Zeit tüchtig geschüttelt. Die wässrige, die Harzseife enthaltende Schicht wird abgezogen, mit etwas heissem Wasser verdünnt, mit überschüssigem festen Kochsalz versetzt, mit Salzsäure angesäuert und gekocht. Die etwas fett- und benzinhaltige Harzsäure schwimmt oben auf. Man zieht sie mit dem Scheidetrichter ab und trocknet sie bei 100° bis zum Verschwinden des Benzingeruchs.

¹⁾ Chemiker Zeitung 5. 498.

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 Benzinlösung 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. 55) zu verseifen, die Fettsäuren zusammen mit dem Harz abzuscheiden und dann nach einer der folgenden Methoden zu trennen.

b) Die Mischung besteht aus Harz und freien Fettsäuren.

Zum 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 Werthe sind.

1. Nach Morawski¹⁾ ist Storch's Reaction (S. 164) in vielen Fällen auch zum Nachweis von Harz geeignet. Die Fettsäuren werden in einer geringen Menge Essigsäureanhydrid aufgelöst, abgekühlt und dann mit Schwefelsäure von 1·53 spec. Gewicht vorsichtig versetzt. Es entstehen intensive roth- bis blaviolette 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 Nachweise eines Harzgehaltes im Bienenwachs verwendbar.

¹⁾ Mittheil. des k. k. Technolog. Gewerbe-Museums in Wien.

2. Sutherland¹⁾ 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. Vohl²⁾ 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.

4. Zum raschen Nachweise von Harz in Seifen empfiehlt sich das Verfahren von Gottlieb. 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 Phenolphthaleïn neutralisirt werden kann.

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 Magnesianiederschlages hat, so dass ihm die harzsaure Magnesia nur schwer entzogen werden kann.

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 6. 259.

²⁾ Dingler's Journal 204. 53.

5. Barfoed empfiehlt ferner, das Gemenge von Harz und Fettsäuren in der Wärme in 80procentigem Alkohol zu lösen und mit alkoholischer Chlorcalciumlösung (1 Theil Chlorcalcium 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.

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 ölsaurer Baryt mit in Lösung geht und weil sich schon gleich zu Anfang das ölsäure Natron nicht vollständig ausscheidet.

¹⁾ Chem. News 26. 207. — Chem. Central-Bl. 1872. 821.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 20. 469

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 70 procentigem 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. 12-procentiger Sodalauge, 5 Vol. Wasser und 2 Vol. 93-procentigen Alkohols und kühlt unter fleissigem Umschütteln ab, bis sich das palmitinsäure und stearinsäure Natron als dicke aber doch lose Niederschläge 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 z. Th. etwas umständlicheren Methoden der quantitativen Trennung vorzüglich geeignet.

2. Quantitative Untersuchung eines Harz-Fettsäuregemenges.

1. Nach Barfoed¹⁾: Man löst die Probe bei 100° in verdünnter Natronlauge (1 Th. Natronlauge von 1·1 spec. Gewicht, 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° bis zur Gewichtsconstanz, wozu oft einige Tage nothwendig sind. Die Wägungen werden im 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° getrocknet und gewogen.

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 14. 29.

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 Trockne, 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 giebt 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 95 pro-

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 21. 585.

centigen 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°, 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 Thompson 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.:

Fettsäuren	Milligramme Fettsäuren in 10 ccm 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 giebt nach Wright und Thomson somit nur dann scharfe Resultate, wenn die Natur der Fettsäuren bekannt ist.

3. Nach v. Hübl und Stadler. Dieses Verfahren ist eine Modification des Gladding'schen und hat vor diesem den Vorzug, dass es seine Hauptfehlerquellen, welche in den wiederholten Ablesungen an den cubicirten Gefässen und in dem Verdunsten des Aethers liegen, vermeidet.

0.5 bis 1 g des Harzfettsäuregemenges werden mit ca. 20 ccm Alkohol in einer verschlossenen Flasche bis zur vollständigen Lösung auf dem Wasserbade erwärmt und unter Zusatz von Phenolphthalein mit Lauge neutralisirt. Dann bringt man die Flüssigkeit in ein Becherglas, spült mit Wasser nach, verdünnt auf etwa 200 ccm und setzt nun soviel Silbernitratlösung hinzu, dass Alles ausgefällt ist. Der Niederschlag wird, vor Sonnenlicht geschützt, abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, bei 100° 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 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 des bei 100° getrocknete Harz.

4. Nach Grittner und Szilasi¹⁾. Die Lösung der harzhaltigen Fettsäuren oder Seifen in 80 procentigem Alkohol wird mit Ammoniak neutralisirt und mit einer 10 procentigen 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.

¹⁾ Chem.-Zeitg. 10. 325.

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 Elain, welche zum grössten Theile der Fabrikation von Seifen und Wollschmelzöl zugeführt werden, und in Glycerin. Auf dem Continente werden vornehmlich Rinder- und Hammeltalg, Palmöl und Knochenfett zur Kerzenfabrikation 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 Proc. seines Gewichtes Aetzkalk erhitzt und dadurch in ein Gemenge von freien Fettsäuren, deren Kalkseifen und Glycerin zerlegt, welches 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 endlich noch mit verdünnter Schwefelsäure und sodann einige Male

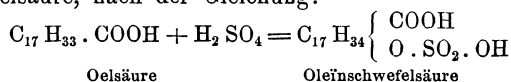
mit Wasser umgeschmolzen, „geläutert“ und bildet dann die technische Stearinsäure, welche in der Praxis den Namen Stearin führt.

Aus dem von den Warmpressen ablaufenden Oel setzen sich weitere Mengen Stearin ab, die durch Filtration gesammelt, umgeschmolzen und neuerdings gepresst werden.

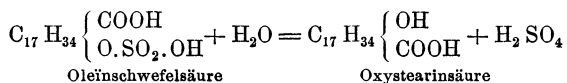
Die abgepressten flüssigen Fettsäuren führen den Namen Olein, und speciell beim Kalkverseifungsprocess saponificirtes Olein oder Saponificat-Olein.

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 (6 bis 12 Procente) auf 120°, giesst sie in Wasser, erwärmt die Mischung auf 100°, sammelt die aufschwimmenden Fettsäuren und reinigt sie durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf (von 300° C.). Das Destillat wird durch Abpressen in destillirtes Stearin und Destillat-Olein getrennt.

Das Schwefelsäureverfahren giebt eine grössere Ausbeute an festen Fettsäuren als die Kalkverseifung, indem dabei ein grosser Theil der Oelsäure in feste Isoölsäure (s. S. 18) übergeführt wird¹⁾. 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 in Isoölsäure über.

Die Mehrausbeute an festen Fettsäuren beträgt nach Stas 15—17 Proc.

3. Verseifung mit Wasser unter Hochdruck. Die Fette können auch durch Erhitzen mit Wasser unter Hochdruck (10 bis 15 Atmosphären) verseift werden. Oder man lässt überhitzten Wasserdampf direct auf die Fette einwirken, welche sich in Destillir-

¹⁾ Benedikt, Monatshefte für Chemie 9. 518.

apparaten befinden, wobei sie verseift werden, und die Fettsäuren und das Glycerin gleichzeitig überdestilliren.

Gewinnung von Kerzenmaterial aus Oelsäure: Da die Oelsäure ein minderwerthiges Nebenprodukt der Kerzenfabrikation ist, sind mannigfache Versuche angestellt worden, dieselbe in feste 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 Aetzkalkalien 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.

Max v. Schmidt erhitzt 10 Theile Oelsäure mit 1 Theil Chlorzink auf 180°, 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 Kerzenmaterial²⁾ enthielt 75·8 Proc. Stearolacton, 15·7 Proc. Isoölsäure und 8·5 Proc. gesättigte Fettsäuren.

Die Einwirkung von Chlorzink auf Oelsäure verläuft derjenigen von Schwefelsäure analog. Es bilden sich offenbar zwei isomere Chlorzinkadditionsprodukte, 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 Einwirkungsprodukt 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 die Oxystearinsäure Isoölsäure liefert.

¹⁾ Bull. soc. chim. (3) 1. 295.

²⁾ Benedikt, Monatshefte für Chemie 1890. 90.

Prüfung der Rohmaterialien. Die Werthbestimmung der zur Kerzenfabrikation 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. 46 beschriebenen Weise ausgeführt.

Die Wasserbestimmung wird nach A. Norman Tate¹⁾ in der Weise vorgenommen, dass man 50 g des Fettes in einem Porcellan- oder besser in einem Silbertiegel 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. 48 bestimmt. Dabei ist zu erwähnen, dass Knochenfett, welches Leim und Kalkseifen enthält, verschiedene Resultate giebt, 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 (Talgtitler). 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. 81 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 Kerzenfabrikation. 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 abgeschiedenen 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 Proc. (entsprechend 4 Proc. Glycerinrest C_3H_2), und der Gehalt an Feuchtigkeit und Verunreinigungen zu 1 Proc. angenommen.

¹⁾ The Examination of Tallow, Liverpool 1888.

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 Stearinkerzenfabrik, Tabellen zu entwerfen, aus welchen man die zu erwartende

¹⁾ Dingler's Journ. 245. 295.

Ausbeute an festem Kerzenmaterial aus dem Erstarrungspunkt erschliessen kann. Die Zahlen sind jedoch nur für die in der betreffenden Fabrik eingehaltene Fabrikationsmethode massgebend, da abweichende Verfahren, wie schon aus dem bei der Schwefelsäure-Verseifung 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 Elaïn 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. 188 ist von Yssel de Schepper und Geitel für das in der Kerzenfabrik zu Gouda in Holland geübte Verfahren entworfen. In derselben sind die Ausbeuten an Stearinen von verschiedenen Schmelzpunkten angegeben, 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° schmelzenden Stearine sich vornehmlich durch einen grösseren Isoölsäuregehalt von den bei 55·4° (Palmöl) und 54·8° (Talg) schmelzenden unterscheiden, doch mögen sie auch noch etwas Oel-säure enthalten.

Die zu erwartende Glycerinausbeute wird nach S. 144 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 Verhältniss 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 Kerzenfabrikation benutzten Neutralfette 95 Theile Fettsäuren liefern, so ergibt sich das Verhältniss von freier Fettsäure (f) zum Neutralfett (N) im Moment der Probenahme aus der Proportion:

$$f : N = s : 1\cdot053 (k-s)$$

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	—	—	—	—

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 benutzen 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 (s. S. 187) entworfen, indem nämlich Olein von 5.4° Erstarrungspunkt mit eben solchem Stearin von 48° C. Erstarrungspunkt in bestimmten Verhältnissen zusammengeschmolzen und die Erstarrungspunkte der Mischungen bestimmt wurden.

Erstarrungspunkt des Fettsäuregemisches	Procente gemischten Stearins von 48°	Erstarrungspunkt des Fettsäuregemisches	Procente gemischten Stearins von 48°	Erstarrungspunkt des Fettsäuregemisches	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 und Carnaubawachs.

Die qualitative Prüfung auf Neutralfett und Kohlenwasserstoffe wird nach Geitel's Vorschrift S. 56 vorgenommen.

Neutralfett kann in den Kerzen in Folge einer unvollständigen

Verseifung oder als absichtlicher Zusatz enthalten sein. Wenn in geringer Menge vorhanden, so giebt 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. 145 vornimmt und die Glycerinausbeute mit 10 multiplicirt. Oder man bestimmt das Neutralfett nach VII. S. 121.

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. 155 ff.

Carnaubawachs erhöht den Schmelzpunkt des Stearins sehr bedeutend und zwar ein Zusatz von nur 5 Proc. 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.

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. 143) zeigt.

Der ungefähre Palmitinsäuregehalt lässt sich nach S. 138 aus der Verseifungszahl berechnen, der Oelsäuregehalt müsste nach S. 130 bestimmt werden.

Technische Oelsäure (Elaïn, Oleïn).

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 Proc.), 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 löslichen Fettsäuren, festen Fettsäuren, Neutralfett und Kohlenwasserstoffen geprüft werden.

Die Gegenwart einer mehr als normalen Menge von Oxydations- und secundären Producten sauren Characters 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. 130 ff.

Hat man ein Interesse daran zu erfahren, ob das Elaïn aus reinem Talg oder unter Mitanderwendung 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 Valser¹⁾ sind die aus Presstalg erhältlichen Fettsäuren schwer zu pressen und zu reinigen, wesshalb der Presstalg vor der Verseifung mit Leinöl versetzt wird, wobei 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.

Hazura²⁾ weist diese Verfälschung unter Benutzung der S. 94 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

¹⁾ Journ. Pharm. Chim. 1889. 19. 232.

²⁾ Zeitschrift f. angewandte Chemie 1889. 283.

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° , so ist die Leinölsäure zweifellos nachgewiesen.

Hat man eine grössere Menge des über 160° 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 Jean¹⁾ erkennen den Leinölsäuregehalt mittelst ihres Oleorefractometers, in welchem die Elaine folgende Ablenkungen zeigen:

Oelsäure aus Talg oder aus Talg und Palmöl	—	36° bis	—	34°
Oelsäure mit 10 Proc. 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°
" mit 10 Proc. Wollschweissfettsäure	—	28°
" " 20 " "		— 23°
" " 30 " "		— 17°
" " 40 " "		— 11°
" " 50 " "		— 5°
Wollschweissfettsäuren	—	25°

¹⁾ Mon. Scient. 1890. 346.

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).

Jodzahl 55·3 (Hübl), 50·0 (Moore). — Hehner'sche Zahl 95·56, Verseifungszahl 195 und 197·4, Reichert'sche Zahl 0·4—0·6 (Cornwall), 0·99 (Sell).

Zur Fabrikation von Oleomargarin wird nur frisches, nicht ausgelassenes Rindernierenfett verwendet (s. Talg). Das Oleomargarin wird entweder direct als Speisefett benutzt oder vorher mit etwas Oel und Milch zu Kunstbutter verarbeitet.

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.

Die Schmelz- und Erstarrungspunkte der verschiedenen Paraffinsorten (weiches und hartes Paraffin) variiren sehr, ebenso die specificischen Gewichte. Sauerlandt¹⁾ giebt z. B. den Erstarrungspunkt des Paraffins zu 38—82° C., das specificische Gewicht zu 0·869—0·943 an. Je höher der Erstarrungspunkt, desto höher das specificische Gewicht. Man bezeichnet das Paraffin nach seinem Erstarrungspunkt als 38 grädiges, 82 grädiges etc. Paraffin.

Für den Handel ist der Schmelzpunkt massgebend, je höher derselbe liegt, desto werthvoller 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. 78 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:

¹⁾ Chemiker-Zeitung 7. 388.

„Ein kleines, mit Wasser gefülltes Becherglas von ungefähr 7 cm Höhe und 4 cm Durchmesser wird bis ungefähr 70° 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.“

Nach Engler giebt diese Methode sehr unsichere Resultate, wenn man nicht noch weitere, besondere Vorsichtsmassregeln 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 Erkalten 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 Probe- nahme 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. 79. Nach Weinstein geben die Capillarmethode, die Hallenser und die amerikanische gleiche Resultate, wogegen die schottische unsicher ist.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Paraffins haben Paw-

¹⁾ Chem.-Zeitung 1887. 784.

lewski und Filemonewicz¹⁾ eingehend untersucht. 1 g Ozokeritparaffin vom Schmelzpunkt 64—65°, Erstarrungspunkt 61—63° und specifischem Gewicht 0·9170 bei 20° C. bedurfte zur vollständigen Lösung bei 20° C. Gramme Schwefelkohlenstoff 7·6, Benzin (bis 75° C. siedend, spec. Gew. 0·7233) 8·5, Chloroform 41·3, Benzol 50·3, Aether 50·8, Aceton 378·7, Alkohol von 99·5° Tr. 453·6, Methylalkohol 1447·5, Eisessig 1668·6, Essigsäureanhydrid 3856·2, Alkohol von 75° 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 wird er aber, zum mindesten auf dem Continente, ausschliesslich auf Ceresin verarbeitet.

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°, 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 giebt nur eine Proberaffination sicheren Aufschluss über den Werth eines Ozokerites. B. Lach²⁾ führt dieselbe im kleinen Masstabe 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

¹⁾ Berl. Berichte 21. 2973.

²⁾ Chem.-Zeitung 9. 105.

Rühren behandelt, bis keine schweflige Säure mehr entweicht. Dann ist die Schwefelsäure vollständig aufgebraucht. Die durch Zurückwägen constatirte Gewichtsabnahme giebt den Verlust durch Verflüchtigung an.

In die heisse Masse rührt man 10 Proc. ihres Gewichtes Entfärbungspulver (Blutlaugensalzrückstände) ein, welches man vorher bei 140° 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° siedendem Petroleumbenzin extrahirt. Aus dem nach dem Abdestilliren des Benzins und Trocknen bei 180° C. verbleibenden Rückstand berechnet man die Ausbeute an gebleichter Waare. Je nachdem man auf gelb, weiss oder extrafein arbeitet, kann man den Zusatz an Schwefelsäure dem Grossbetriebe anpassen.

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 oder Paprika 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 Gegenwart von Ceresin 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 benutzt 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 ist neutrales fettsaures Kali oder Natron. Die Kaliseifen sind weich, wesshalb 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 giebt. 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 Gewichtszunahme dienen, somit als Verfälschungen zu betrachten sind (Kreide, Schwerspath, Thon, Stärke etc.), oder dazu bestimmt sind, dem Pro-

duct ein gefälliges Aussehen zu geben, dasselbe zu parfümiren oder bestimmten kosmetischen Zwecken dienen. Hierher sind Farbstoffe unorganischer und organischer Natur, ätherische Oele, Nitrobenzol, Alkohol, Zucker und Glycerin zu rechnen.

Will man ein Urtheil über den Werth 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 „Gesammtfett“ 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 andern Bestimmungen soll die zur Untersuchung bestimmte Probe nicht der Oberfläche der Seife entnommen, sondern aus der Mitte des Stückes (z. B. mit Hilfe eines Korkbohrers) herausgeschnitten sein.

Viele Seifen können nicht direct bei 100° 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—70°, dann bei 100—105° bis zum constanten Gewicht. Die Operation kann zweckmässig 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 (Löwe¹⁾.

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, giebt etwa 25 ccm Alkohol hinzu und erwärmt unter zeitweiligem Umrühren auf dem Wasserbade und zuletzt

¹⁾ Wagner's Jahresbericht 1879. 512.

im Trockenkasten bei 110° bis zur Gewichtsconstanz. Der Gewichtsverlust ist Wasser (Gladding¹⁾).

3. Am raschesten und für technische Zwecke hinreichend genau kommt man in folgender Weise zum Ziele: 5—10 g der fein zerteilten 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 Smith²).

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, er ergibt sich nach Bestimmung der andern Bestandtheile aus der Differenz.

4. Simand³) hält zur Wasserbestimmung in Seifen durch Erhitzen auf 105° 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° 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.

b. Bestimmung des Alkaligehaltes.

α) 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 Draper⁴) diese Eigenschaft nach dem Filtriren. Oder man zerreibt nach Stas die Seifenlösung mit Calomel, welches bei Gegenwart von freiem Alkali durch die Bildung von Quecksilberoxydul

¹⁾ Chem. Zeitung 7. 568.

²⁾ Journ. Soc. Dyers & Colourists I. 31.

³⁾ Der Gerber 1891. No. 388—391.

⁴⁾ Chemiker-Zeitg. 1887. Reg. 119.

geschwärzt wird. Nach Stein¹⁾ 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 giebt. Die Reaction ist empfindlicher als mit Quecksilberchlorid und im Gegensatz zu dieser auch bei Harzseifen anwendbar.

Zur quantitativen Bestimmung des freien Alkalis löst man nach Hope²⁾ ca. 30 g der Seife in 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 Phenolphthaläin 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 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.

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 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.

¹⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie 5. 292.

²⁾ Chem. News 43. 219.

Dieterich¹⁾ löst nämlich 1 g Seife je nach ihrer Art in 20 bis 50 ccm Wasser, versetzt mit so viel Chlornatrium, 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 titrirt 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, titrirt 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 titrirt unter Anwendung von Methylorange als Indicator. Nach F. M. Horn²⁾ giebt diese Methode nur dann richtige Resultate, wenn die Seife vorher unter den S. 198. 1 angegebenen Vorsichten und zuletzt bei 120° getrocknet wurde, weil sonst der Wassergehalt der Seife den Alkohol verdünnt und auch Carbonate in Lösung gehen. Noch genauere Resultate giebt die directe Kohlensäurebestimmung, bei welcher die Seife mit Salzsäure zerlegt, die Kohlensäure im Natronkalkrohr aufgefangen und gewogen wird.

Oder man verfährt in folgender Weise³⁾:

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

¹⁾ Helfenberger Annalen 1887. 1888. 1889.

²⁾ Zeitschrift f. d. Chem. Industrie 1887. 85.

³⁾ Graeger, Polyt. Notizblatt 12. 177.

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.

γ) Gesamttalkaligehalt.

Die Summe des freien, des an Kohlensäure und des an Fettsäuren gebundenen Alkalis bildet das Gesamttalkali.

Man löst 30 g Seife in heissem Wasser, setzt 50 ccm Normalschwefelsäure 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 zweckmässig Methylorange als Indicator verwendet.

Das an Fettsäuren gebundene Alkali wird gefunden, wenn man das freie und das an Kohlensäure 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 Gewichtsverhältniss 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 und Natron aus diesen Daten.

Im Allgemeinen verzichtet man jedoch auf die Bestimmung des quantitativen Verhältnisses von Kali und Natron und rechnet die Resultate der Titrirung, 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 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, oben aufschwimmen. Man kann mit dieser Bestimmung die des Gesamtalkaligehaltes 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 (S. 45).

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 hinzuzuzählen.

Rasch und für die Zwecke der Praxis mit genügender Genauig-

keit 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.

Andere, z. B. Bolley³⁾, Hope⁴⁾, Pinchon⁵⁾, Schulze⁶⁾ 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

¹⁾ Chemiker-Zeitung 1888. 355.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 24. 219.

³⁾ Dingler's Journal 125. 385.

⁴⁾ Chem. News 43. 218.

⁵⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 23. 100.

⁶⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie 26. 27.

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 hinzugiebt und neuerdings im Wasserbade trocknet.

Pinchon beschickt eine verschliessbare Bürette mit 5 ccm Normalsalzsäure, giebt 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 zurückeritirt.

In das Resultat der Analyse darf 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 Proc. 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. abgedehnten 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 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

¹⁾ Dinger's Journal 159. 308.

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 Wagner¹⁾. 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's²⁾, welcher statt des Benzols Terpentinöl 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 Werthbestimmung der Seifen verwendet werden.

γ) Massanalytische Methoden.

Nach Pons³⁾. 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 Marseilleseife, bestehend aus:

Natron	6 Proc.
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 Chlorcalciumlösung ein gleiches Volumen der Seifenlösung hinzufliessen, so bildet sich beim

¹⁾ Wagner's Jahresbericht 1860. 248.

²⁾ Polyt. Centralblatt 1855. 667.

³⁾ Wagner's Jahresbericht 1865. 320.

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. 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 Schulze¹⁾. 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 Soda-lösung 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 Phenolphthalein nicht röthet, so kann, namentlich wenn die Seife aus Oelsäure bereitet war, freie Fettsäure vorhanden sein, welche sodann durch Titration mit Natronlauge bestimmt wird.

¹⁾ Dingler's Journal 191. 245.

²⁾ Berliner Ber. 1874. 1742.

Ueber das gleichzeitige Vorkommen von freier Fettsäure und freiem Alkali s. S. 200.

e) Bestimmung des Gehaltes an Neutralfett.

Das in den Seifen enthaltene unverseifte Fett (Neutralfett) kann zusammen mit etwa vorhandenen unverseifbaren Bestandtheilen nach den S. 121 und S. 156 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° siedenden Antheilen von Benzin oder Petroleumäther vorgenommen wird, indem 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. 156 mit Petroleumäther, so muss dieselbe bei Anwesenheit freier Fettsäure vorher mit Natronlauge und Phenolphthaleïn 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—7fachen 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.

Nach Wolff¹⁾ tritt bei den gewöhnlichen Methoden der Extraction des Neutralfettes, wenn davon nur geringe Mengen neben grossen Quantitäten von Seifen vorhanden sind, eine Verseifung des Fettes (eventuell auch der Harze) ein, welche die genaue quantitative Trennung verhindert. Man erhält jedoch gute Resultate, wenn man mit Anilin extrahirt, welches weder Benzol noch Nitrobenzol enthalten darf und am besten aus reinem Anilinsalz dargestellt wird.

Die möglichst zerkleinerte Probe wird mit 10 bis 20 Theilen Anilin unter stetem Umrühren und Zerquetschen der harten Theilchen

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 18. 570.

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 verdunstet und der Rückstand gewogen.

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 100° trocknet, mit der 8 bis 10fachen Menge absoluten Alkohols übergiesst und auf dem Wasserbade mässig erwärmt. Das Unlösliche wird mit Alkohol gewaschen, bei 100° 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.

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, 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, in-

dem 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.

Wasserglashaltige Seife giebt an Weingeist freies Alkali ab, die Kieselsäure bleibt gallertig zurück.

Chlornatrium und Gaubersalz. Man bestimmt in aliquoten Theilen des Wasserauszugs 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° 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°, wägt, äschert ein und wägt wieder. Die Differenz giebt 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 kohlensaurem 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 giebt 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. 26 auf Glycerin geprüft.

Zur quantitativen Bestimmung giebt dieses Verfahren weit weniger genaue Resultate als die Glycerinbestimmung mit Permanganat (S. 145). Man löst je nach dem vermutheten Glyceringehalte 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.

Das Glycerin ist nicht immer absichtlich zugesetzt, indem 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 benutzt man die S. 175 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. 178 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 sie zugleich Oelsäure, so ist diese Methode nicht anwendbar, weil das ölsaure Kali in der Aethermischung ziemlich löslich ist.

Nach Jean¹⁾ giebt Harzseife bei dreimaligem Ausschütteln mit Aether 15·2 Proc. von dem zu ihrer Bereitung verwendeten Harz an nicht verseifbaren Bestandtheilen ab. Man erfährt demnach den Harzgehalt einer Seife, wenn man den Aetherextract wägt und mit $100 : 15 \cdot 2 = 6 \cdot 58$ multiplicirt.

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 cm 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 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, bewirkt. 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

¹⁾ Les corps gras ind. 13. 208

²⁾ Chem. Central-Blatt 1881. 107.

³⁾ Jacobsen's Repertorium 1884. I. 244.

zuerst bei 110°, dann bei 120° 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° und giebt so viel einer mit Jod gesättigten 16—20 procentigen Jodkaliumlösung hinzu, dass die Flüssigkeit gelbbrünlich 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 nach einigem Stehen gelbe Krystalle von Jodoform aus, die unter dem Mikroskope als sechsstrahlige Sterne oder sechseckige Tafeln erscheinen.

e) Bestimmung von Petroleum in Seifen.

Nach Livache¹⁾ 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.

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 unlöslich in Seifen, hat man aber die Seife unter Zusatz von Carnaubawachs hergestellt, so löst es sich darin auf und zwar durch Vermittlung des bei der Verseifung des Carnaubawachses entstandenen Myricylalkoholes. Derselbe löst sich sowohl für sich allein als mit Petroleum zusammen vollständig in Seifen.

Im Allgemeinen kann Petroleum durch jeden Körper in die Seifen gebracht werden, welcher sich sowohl in ihm, als in Seifen löst. So kann man den Seifen mit etwas Holzgeist oder Amylalkohol bis zu 50 Proc. Petroleum einverleiben.

In solcher Weise dargestellte Petroleumseifen sind in Wasser vollständig löslich.

Aehnliche Regeln gelten für die Löslichkeit von leichtem Steinkohlentheeröl, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl etc. in Seifen.

Die Harzseifen verhalten sich wie die Fettseifen.

¹⁾ Comptes rendus 87. 249.

f) 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.

Ueber die Natur des Oeles giebt der Geruch Aufschluss.

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 zu bilden im Stande ist.

Da jeder Seifenleim bei höheren Temperaturen eine dünnflüssige, zur Verfilzung der Wollhaare ungeeignete Beschaffenheit hat, so wird derjenige Leim der bessere sein, welcher noch bei einer höheren Temperatur, als sie bei der Walke vorkommen kann, die relativ grössere Zähigkeit hat.

Die 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 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

¹⁾ Dingler's Journal 257. 530.

schnellerem Grade ab, als dieser. Die Spinntemperatur einer Talgkernseife, deren Fettsäuren bei 43.5° schmolzen, war 43° , während das Spinnen einer Marseillerseife vom Schmelzpunkte 26° der Fettsäuren erst bei 4° eintrat. Der Wassergehalt der Seife ist ohne Einfluss.

Durch den in den Tuchfabriken gebräuchlichen Sodazusatz (z. B. 8.9 Th. Seife mit 25 Proc. 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 ccm 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	—	8.5	1 g Kochsalz	54

4. Bleipflaster.

Die Bestimmung des Bleigehaltes erfolgt nach S. 92.

Zur Prüfung 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, aus Schweinefett 40—50 Proc. Rückstand.

C. Türkischrothöl.

Türkischrothöl²⁾ ist ein beim Färben und Bedrucken der Baumwolle benutztes 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

¹⁾ Pharm. Post 20. 190.

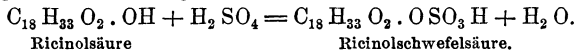
²⁾ Müller-Jacobs, Dingler's Journal 251. 449 und 547, 253. 473, 254. 302. — Liechti und Suida, Mittheilungen des technologischen Gewerbemuseums in Wien I. 31 und 59. — Schmid, Dingler's Journal 254. 346. — Scheurer-Kestner, Bul. Soc. Ind. Mulh. 1891. 53. — Julliard, Arch. des sciences phys. et natur. de Genève. 1890. 134.

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.

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.

Durch die Untersuchungen von Benedikt und Ulzer¹⁾ ist festgestellt, dass der lösliche Theil des Türkischrothöls aus Ricinolschwefelsäure, einer Aetherschwefelsäure besteht, 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 sammelt sich als schweres Oel auf dem Boden der Gefässe aus. Schüttelt man sodann mit Aether, so erhält man drei Schichten, indem die Säure in Aether schwer löslich ist und sich stark ätherhaltig als Mittelschichte absondert. Mit Blei-, Kupfer-, Kalk-, Barytsalzen giebt sie schmierige Niederschläge.

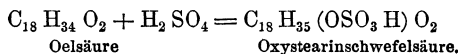
Ricinolschwefelsäure zersetzt sich nicht beim Kochen ihrer wässrigen oder alkalischen Lösungen, spaltet sich aber leicht in Ricinolsäure und Schwefelsäure, wenn man sie mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure kocht.

Kobert hat darauf hingewiesen, dass das Türkischrothöl giftige Eigenschaften besitzt.

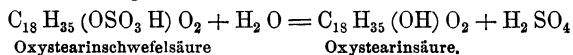
Der unlösliche Theil des Türkischrothöles besteht zum grössten Theil aus freier Ricinolsäure und enthält daneben meist noch etwas Neutralfett und vielleicht Anhydride der Ricinolsäure.

¹⁾ Zeitschrift f. d. chem. Industrie 1887. 298.

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 Olivenöltürkischrothöl 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. 21 und 22).

Die Türkischrothöle des Handels sind mehr oder weniger dickflüssig, sie sind durchsichtig, in dünneren Schichten gelb, in dickeren braun gefärbt.

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 mustergiltig 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 druckt Dampfrosa auf und macht die Farben in bekannter Weise durch Seifen, Aviviren etc. fertig.

Das Probefärben giebt nur in sehr geübten Händen verlässliche Resultate, als massgebend können eigentlich nur die in einer Fabrik in grösserem Massstabe 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 ergiebt den Gehalt an Türkischrothöl.

Beide Verfahren liefern zu hohe Resultate, das von Stein deshalb, weil die Natron- oder Ammonseife wasserhaltig vom Wachs

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 21. 448.

²⁾ Berliner Berichte 12. 1174.

aufgenommen wird und beim blossen Tröcknen über Schwefelsäure das Wasser nicht vollständig abgiebt.

Man erhält dagegen stets genaue Resultate, wenn man wie folgt verfährt:¹⁾

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 Wasserbade 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. Guthrie²⁾.

Nach Breindl³⁾ giebt ein von Finsler herrührendes Verfahren

¹⁾ Benedikt: Zeitschrift f. d. Chem. Industrie 1887. 325.

²⁾ Chem. News 1890. 61. 52.

³⁾ Mitth. des Technolog. Gewerbe-Museums in Wien.

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 langen Halse benutzt. Der unterste Theilstrich des Halses entspricht einem Kolbeninhalte von 150 ccm, der oberste 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 Parthien 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 übergangener 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° und wägt.

3. Lösliche Fettsäuren (Fettschwefelsäuren). 5 bis 10 g der Probe werden in einem Druckfläschchen in 25 ccm Wasser gelöst, mit 25 ccm rauchender Salzsäure versetzt und im Oelbade eine Stunde auf 130—150° 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, aufgekocht und wieder erkalten gelassen hat. Im Filtrat wird die Schwefelsäure durch Fälln mit Chlorbaryum bestimmt, davon die in Form von Sulfaten vorhandene, nach 5 ermittelte Schwefelsäuremenge 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 Sandbade) 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 zurücktirt.

5. Schwefelsäure. Zur Bestimmung der in Form von schwefelsaurem Ammon oder Natron vorhandenen Schwefelsäure wird das in Aether gelöste Oel einige Male mit wenigen Kubikcentimetern einer gesättigten, schwefelsäurefreien Kochsalzlösung ausgeschüttelt, die Auszüge vereinigt, verdünnt, filtrirt und mit Chlorbaryum gefällt.

Auch kann man den Gesamtschwefelgehalt des Oeles nach Liebig (S. 88) 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 bedeutend 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 erstellt 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
der Fettmasse	
	} Fettsäuren
Gesamtfett	
Ammoniak	1.8 -
Gesamt-Schwefelsäure	4.6 -

D. Schmieröle.

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.

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 spezifische Gewicht (nach S. 68), die Viscosität oder den Flüssigkeitsgrad (nach S. 58) und, wenn das Oel im Laufe seiner Verwendung auch der Winterkälte ausgesetzt werden kann, auch den Kältepunkt (nach S. 83). Eisenbahnverwaltungen, Maschinenfabriken, grössere Versuchsstationen bestimmen überdies noch die Schmierfähigkeit. Die Apparate, welche hiezu dienen, gestatten entweder den Reibungscoefficienten direct oder die Temperaturerhöhung zu ermitteln, welche unter genau vorgeschriebenen Versuchsbedingungen an einer bestimmten Stelle des Apparates durch die Reibung hervorgebracht werden. Eine ausführliche Beschreibung einiger solcher Vorrichtungen findet sich in: Julius Post, Chemisch-technische Analyse. Braunschweig. Fr. Vieweg & Sohn. 1889.

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. Bach¹⁾ prüft die Schmieröle nach einer von Fox²⁾ zuerst angewendeten Methode direct auf ihr Verhalten gegen Sauerstoff

¹⁾ Chem.-Zeitung 1889. 905.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 23. 434.

und ermittelt dadurch, in welchem Grade ein Oel verharzt oder säuert. Eine abgemessene oder gewogene Oelmenge (3—5 ccm) wird in mittelst eines bis an den Boden gehenden Rohres mit Sauerstoff gefüllten und dann zugeschmolzenen Röhren von 100—125 ccm Inhalt durch 10 Stunden auf 110° 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 -	Rüböl	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 Maumené und Livache (s. Abschnitt X.) massgebender.

1. Mineralöle.

Ausser den schon erwähnten Prüfungen auf physikalischem Wege prüft man Mineralöle noch auf den Entflammungspunkt (Flammpunkt) und Entzündungspunkt (Zündpunkt).

Der Entflammungspunkt wird in der Praxis meist in der Weise bestimmt, dass man das Oel mit eingetauchtem Thermometer 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 Leuchtgas) die Mischung von Luft und Dampf zur Explosion bringt. Da es sich dabei lediglich darum handelt, zu constatiren, ob das Oel feuergefährlich ist, so ist eine genaue Bestimmung überflüssig. Genauere Angaben erhält man mit dem zu diesem Zwecke von A. Martens¹⁾ veränderten Abel-Pensky'schen Apparat.

¹⁾ Mittheilungen der k. technischen Versuchsanstalten zu Berlin.

Holde¹⁾ constatirt, dass ein auch sehr geringer Wassergehalt die Flammpunktsbestimmung in erheblichem Maasse beeinflussen kann. Die Oele sind daher bei der Probenahme in ganz trockene Gefässe zu füllen und vor dem Versuch auf ihren Wassergehalt zu prüfen. Ergiebt 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 benutzt werden.

Als unterste Grenze für den Flammpunkt kann man bei der Prüfung im offenen Tiegel für Maschinenschmieröle etwa 140°, für Cylinderöle 180° annehmen.

Zur Bestimmung des Entzündungspunktes²⁾ (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 Brennen des Oels stattfindet. Zur Abhaltung der Luftströmungen ist es empfehlenswerth, an der Zugseite vor dem Apparat einen Pappschirm aufzustellen und vor dem jedesmaligen Zündversuch die Gasflamme fortzuziehen.

Wassergehalt. Die Gegenwart von Wasser verräth sich durch starkes Schäumen beim Erwärmen auf 100°. 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.

Säuregehalt. Mineralöle sind meist ganz säurefrei. Von der Raffination zurückgebliebene Schwefelsäure wird durch Schütteln mit warmem Wasser unter Zusatz von Methylorange entdeckt. Die wässrige Schichte darf sich nicht röthen.

¹⁾ Mitth. d. königl. techn. Versuchsanstalten z. Berlin 1889. 64.

²⁾ A. Martens. *ibid.* 1889. Ergänzungsheft V.

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 titirt. Die saure Reaction der wässrigen Schichte 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 Chlorcalciumbade.

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 vergleichweisen Anhaltspunkt über die Quantität dieser Stoffe sowie von Brandharzen zu bekommen, kann man den „Harzgehalt“ in folgender Weise bestimmen.

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 Proc. vom Volumen des Oeles, und soll nicht über 4 ccm steigen.

Schädler¹⁾ und auch Martens schütteln gleiche Raumtheile Oel und Schwefelsäure von 1·53 spec. Gewicht 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 schwach gefärbt, so wird der Versuch wiederholt und das die Probe enthaltende Glas im Wasserbade auf 100⁰ erwärmt, wobei ebenfalls keine Bräunung eintreten darf.

Um ein Urtheil über die Abstammung der Mineralöle zu bekommen, wird die Probe nach Engler destillirt und die zurück-

¹⁾ Technologie der Fette und Oele S. 1025.
Benedikt, Fett-Analyse. 2. Aufl.

bleibende Asphaltmenge bestimmt. Ausserdem misst man das bis 320° übergehende Destillat.

Demski und Morawski¹⁾ 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 für 100 ccm getheilten, trockenen Mischeylinder werden 50 ccm der Probe mit 25 ccm reinem Aceton wiederholt geschüttelt und längere Zeit ruhig hingestellt. Von der Acetonschichte werden sodann 10 ccm abpipettirt, das Aceton wird verdunstet und der Rückstand gewogen. Derselbe beträgt bei kaukasischen und wallachischen Oelen beiläufig 1 g, bei amerikanischen und galizischen Oelen nicht ganz 2 g.

Die durch das Aceton extrahirten Oeltheile zeigen, nach der Hager'schen Methode (S. 72) 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 (S. 166) 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. 161).

Mischungen von Mineralölen und fetten Oelen s. S. 231.

Nach Marquardt²⁾ werden den Mineralölen kleine Mengen fettsaurer Thonerde beigemischt, wodurch sie dickflüssiger werden, beim Gebrauch aber die Maschinen verschmieren. Eine 10 procentige Lösung von fettsaurer Thonerde kommt als „flüssige Gelatine“ in den Handel und dient als Zusatz zu Mineralölen.

Die flüssige Gelatine giebt mit Wasser vermisch 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 wässrigen Schichte. Die Oelschichte wird zur Extraction der Fettsäuren mit Natronlauge ausgeschüttelt, die Fettsäuren mit Salzsäure ausgefällt und gewogen.

¹⁾ Dingler's Journal 1885. 258. 82.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 25. 160.

Zum qualitativen Nachweis von Harzöl und Theeröl benutzt man die S. 163 ff. beschriebenen Reactionen.

Harzöl wird nach Storch¹⁾ in folgender Weise quantitativ bestimmt:

10—15 g der Probe, welche keine fetten Oele enthält, werden mit dem fünffachen Gewicht 96 procentigem Alkohol 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 procentigem Alkohol umgeschwenkt (nicht geschüttelt), diese in das zweite Kölbchen gebracht und auf schwach siedendem Wasserbade erwärmt, wobei man das Kölbchen mit einem abgesprengten Becherglase umgiebt. 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 nämlich 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 wiege 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 Proc. 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 Filemonewicz²⁾ in folgender Weise:

Man schüttelt 5—20 ccm der Probe mit 100—200 ccm 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 Mischcylinders, so löst man es in Aether.

¹⁾ Ber. d. österr. Gesellsch. z. Förderung der chem. Industrie 1887. 93.

²⁾ Berliner Ber. 21. 2973.

Blauöle brauchen 25—50, Grünöle 30—60, Paraffin 1668 Theile Eisessig zur Lösung.

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.

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 nicht durch Rüböl, wenig durch Olivenöl, am meisten durch Cottonöl, Kupfer stark durch Spermöl, am meisten durch Talgöl.

Durch die unter S. 99 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 giebt beim Schütteln mit dem gleichen Volumen einer gesättigten Lösung von kohlen saurem 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

¹⁾ The Engineer 1886, 189.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 9, 417.

milchig trübe, nach oben nicht scharf, nach unten locker und flockig abgegrenzt und besteht hauptsächlich aus Seife¹⁾ (Hager).

Merz²⁾ 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 1/2 Stunden auf ein Wasserbad, lässt noch mindestens 1/2 Stunde in der Kälte liegen und beobachtet sodann das Aussehen von Zink und Oel. Gutes Provençeröl mit 3·5 Burstyn'schen Säuregraden (S. 230) lässt das Zink blank und bleibt selbst unverändert.

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 Wiederhold³⁾ übergiesst man Kupferasche mit dem zu prüfenden Oel und erwärmt mässig. 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. 99 ermittelte Säuregehalt wird in den Analysenausweisen in verschiedener Weise angeführt. (Vergl. auch S. 101).

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 Gewichts-

¹⁾ Zeitschrift für analytische Chemie 19, 117.

²⁾ ibid. 17, 391.

³⁾ ibid. 17, 392.

procente „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“.

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 ccm Inhalt mit Marken bei 100 und bei 200 ccm und einem kleineren Cylinder von ca. 100 ccm 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°) 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 Titrirungen der weingeistigen

Auszüge mit Phenolphthaleïn entworfen. Da aber nicht die ganze Säuremenge in den Weingeist geht, sondern ein grosser Theil, und zwar bis zu 60 Proc., 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 Werth, 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 spezifische 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. 55 gewonnenen Fettsäuren leicht entdecken können.

¹⁾ Zeitschrift f. d. chem. Industrie 1887. 244.

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 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.

E. Degras¹⁾.

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 lohgaren Leders Verwendung findet.

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 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.

Weissgerberdegras²⁾). 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

¹⁾ Jean. Mon. Scient. 15. 889. — Simand. Der Gerber 1891. No. 388 bis 391.

²⁾ Privatmittheilung des Herrn Ferd. Simand.

Degras werden die Häute durch Abstreichen mit einem halbscharfen 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 Unterlage getrennt, das Product mit dem durch Abschaben der Häute erhaltenen Antheil vereinigt und als Weissgerberdegas 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 Weissgerberdegas. Mit Thran oder festen Fetten (Talg, Palmkernöl) gemischt, liefert das Moëllon eine Art Secunda-Degras, auch Degras schlechweg 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-, Sardinien- oder japanesischem Thran hergestellte Producte in den Handel, denen häufig noch Talg, Harz, Oelsäure zugesetzt sind.

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 Emulsionierungsvermögen 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 giebt, 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 Thranen noch nicht vor, sondern bildet sich erst beim Sämischgerben.

Simand nennt diese harzähnliche Substanz „Degrasbildner“ Sie ist im reinem 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, was jedoch Fabrion¹⁾ bestreitet. Letzterer hält den Degras für ein Gemisch von Oxyfettsäuren.

Die meisten Degras enthalten aus den Thranen stammende unverseifbare Substanzen. So giebt z. B. Degras aus Pottwalthran viel Cetylalkohol, Degras aus Leberthran eine ölige nicht verseifbare Masse, von welcher der unveränderte Leberthran 6 Proc. 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, Weissgerberdegas 3—4 Proc., auf wasserfreie Substanz berechnet. Der grössere Seifengehalt giebt im Vereine mit den Lederfasern dem Weissgerberdegas seine vogel-leimartige Consistenz..

Echtes Degras ist mit festen organischen Stoffen, Haut- und Membrantheilchen, verunreinigt, deren Summe jedoch nicht 5 Proc. übersteigen soll.

Das specifische Gewicht des entwässerten Degras (0·945—0·955) ist grösser als das des zu seiner Bereitung verwendeten Thranes (0·927—0·930).

¹⁾ Zeitschrift f. angewandte Chemie 1891. 172.

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 Proc. 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).

Simand wägt 25 g Degras in eine mit einem kurzen, als Glasstab zu benutzenden Thermometer tarirte Porzellanschale ein, wägt 50—100 g vorher durch Erhitzen auf 105° getrockneten Thran oder fettes Oel hinzu und erwärmt unter Rühren auf dem Drahtnetze auf 105°, bis keine Dampfblasen mehr entweichen. Der Gewichtsverlust ist Wasser. Der Wassergehalt schwankt bei den Producten nach französischer Methode von 15—25 Proc. und bei Weissgerberdegras zwischen 20—40 Proc.

Fett und unlösliche Substanzen. 20 g der Probe werden mit Petroleumäther verdünnt und durch ein, mit einem Baumwollwappfropf verschlossenes, vorher getrocknetes und gewogenes Röhrchen filtrirt. Das Filtrat wird abdestillirt, der Rest in eine Schale gebracht, abgedunstet, bei 120° getrocknet und gewogen. Zur Bestimmung des ungelösten Antheiles trocknet man das Filtrerröhrchen 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 benutzt es als Docht zum Verbrennen des Fettes. Der Rückstand wird schliesslich eingeäschert. Degras nach französischer Methode enthält einige Hundertel Proc. Asche, Weissgerberdegras bis 3 Proc. 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 $\frac{1}{2}$ l einprocentiger Oxalsäurelösung auf 100 k verbessern.

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, eingeäschert und das Gewicht der Asche vom Gesamtgewicht abgezogen.

Unverseifbare Substanz. Die Untersuchung kann nach den S. 155 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 überschüssigen 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 oben auf 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° getrocknet hat. Man extrahirt sodann wiederholt mit 100 bis 120 ccm Petroleumäther, 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. benutzt 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 bis 17 Proc. steigen. Die Methode ist auf 0·5 Proc. genau.

Freie Fettsäuren. Man titirt 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 bis 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

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 0.949 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°, die aus Leberthran bei 18.5° und die aus japanischem Thran bei 30.8° C. schmelzen.

Beigemengtes Harz findet man durch Extrahiren mit Petroleumäther, welcher die harzartige Substanz nicht löst.

Simand nimmt bei der Untersuchung künstlicher Degras ausser auf Asche und Wasser Rücksicht auf 1. 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 15 fachen Menge kochenden Alkohols gelöst. Beim Erkalten scheidet sich Essigsäure-Cholesterylester in Krystallen aus. Derselbe wird noch zweimal aus der 15 fachen 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. Cholesterylester. Multiplicirt man das Gewicht des rohen Cholesterylesters 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 Cholesterylessigester 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. 156), 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 v. Hübl und Stadler (S. 181).

F. Wollspickmittel.

Schafwolle wird vor dem Verspinnen mit „Wollspickmitteln“, „Wollschmelzölen“ 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 z. Th. 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.

Das verwendete Oel ist meist Olivenöl, welches allerdings häufig mit Rüböl und anderen Oelen verfälscht ist. Gegenwärtig verwendet man auch viel Oelsäure, obwohl dieselbe die Kratzenbeschläge angreift.

Nach Morawski¹⁾ haben sich auch die aus den Walkwässern gewonnenen Walkfette als brauchbare Spickmittel erwiesen. Ein Mineralölgehalt 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 Schmelzmittel 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

¹⁾ Mitth. des Technol. Gewerbe-Museums in Wien 1888. 2. 14.

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.

Die Literatur enthält noch wenig Angaben über die Analyse von Wollschmelzölen.

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.

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 Verwendung.

Ein grosser Theil der vegetabilischen Oele, und zwar vornehmlich Oele der ersten Pressung, wird zu Speiseölen verwendet. So Olivenöl, Sesamöl, Baumwollensamenöl, 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 Fabrikation von Pflanzenbutter aus Cocosöl und Palmkernöl zu nehmen.

¹⁾ Dingler's polyt. Journ. 271. 29.

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 kann¹⁾. 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.

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, wesshalb vielen Speisefetten etwas Buttersäure zugesetzt wird.

Nach Nördlinger²⁾ enthalten die Speiseöle, mit Ausnahme des säurefreien Cottonöles, nicht unter 0·44 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.

Stockmeier³⁾ findet, dass Butter mit einem auf Oelsäure berechneten Säuregehalt von 2·256 Proc. schon Aufstossen und Sodbrennen bewirkt, Butter mit 1·4 bis 1·7 Proc. 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. Halenke, sowie auch Schweissing⁴⁾ haben jedoch gefunden, dass Butter mit weit höherem Säuregehalte noch

¹⁾ Vergl. Sell. Arbeiten aus d. Kais. Reichsgesundheitsamte I. 494.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie.

³⁾ Vierteljahrsschrift Nahr.- und Genussmittel 1889. 428.

⁴⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1890. 696.

wohlschmeckend sein kann, wogegen Besana¹⁾ den Gehalt an freier Säure überhaupt nicht für proportional mit dem Ranciditätsgrade ansieht, weil Butter mit niedriger Säurezahl schon stark ranzig schmecken kann (s. auch Butter).

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. 50 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 Klopsch²⁾, dass ein 3 Stunden bei 94—96° im Wassertrockenkasten getrocknetes Leinkuchenfett 8·97 Proc. Fett lieferte, während nach der sechsständigen Trocknung bei 110° nur 2·55 Proc. und nach zwölfständiger Trocknung bei 94—96° nur 7·89 Proc. Fett extrahirt werden konnten.

Klopsch schlägt deshalb vor, das gepulverte Material nur durch 3 Stunden im Wassertrockenkasten zu erwärmen. Bässler³⁾ trocknet im Vacuum über Schwefelsäure oder im Wasserstoffstrom, rectificirt den Aether über Natrium und verschliesst das Kühlrohr des Aetherextractionsapparates mit einem Chlorcalciumrohr. Wrampelmeyer⁴⁾ trocknet 3 g des zur Extraction bestimmten Fettes in den zur Extraction bestimmten Hülsen eine Stunde bei der Temperatur des siedenden Wassers im Leuchtgasstrom.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1891. 15. 410.

²⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie 1888. 27. 452.

³⁾ Landw. Versuchsst. 1888. 25. 341.

⁴⁾ Landw. Versuchsst. 36. 287.

Zu hoch getrocknete Oele geben harzartige braune Auszüge. Die Analyse ist nur dann richtig, wenn das Extract wie frisches Leinöl aussieht.

Bei Anwendung von Petroleumäther ist nach Nördlinger¹⁾ das vorhergehende Trocken überflüssig.

Angaben über den Oelgehalt von Samen und Oelkuchen finden sich in der Literatur reichlich vor. Aus denselben sollen nur die von Nördlinger ermittelten Daten hervorgehoben werden, weil sie interessante Aufschlüsse über das Verhältniss des Gesamtfettes zu den freien Fettsäuren geben. Die freien Fettsäuren sind auf Oelsäure berechnet.

S a a t g a t t u n g	100 Th. Saat enthalten		100 Th. Gesamt-
	freie Fettsäuren	Gesamtfett	fett enthalten freie Fettsäuren
Rüben (Brassica rapa) . . .	0·42	37·75	1·10
Kohlreps (Brassica campestris)	0·32	41·22	0·77
Mohn (Papaver somniferum) .	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

Das Verhältniss 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 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	{ 39·0 kg Speiseöl mit 0·75 kg freien Fettsäuren	
	{ 2·5 - techn.Oel - 0·38 - - -	
Summe	41·5 kg Oel	mit 1·13 kg freien Fettsäuren
In den Kuchen verbleiben	5·4 - -	2·07 - - -

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 1889. 183 und 1890. 6.

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 Fabrikation 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 Presskuchmehl 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 sind¹⁾:

1. Die Saponifications-Glycerine: Sie bilden ein Nebenproduct der Kalkverseifung bei der Stearinfabrikation, 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 Bleiessig 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 herkommend, haben einen scharfen, adstringirenden Geschmack, riechen, zwischen den Händen zerrieben, unangenehm und geben bis zu 3·5 Proc. Asche. Bleiessig giebt einen sehr voluminösen Niederschlag, Salzsäure eine weissliche Trübung, beim Er-

¹⁾ Filsinger. Chem.-Ztg. 1890. 14. 1729.

hitzen ölartige, schwärzliche Abscheidungen. Der Siedepunkt des Glycerins von 28° Bé übersteigt selten 125°, ist aber oft niedriger.

3. Die Laugenglycerine haben sehr verschiedene Zusammensetzung: Sie enthalten Kochsalz, ferner häufig Leim, Harzsäure, Proteinkörper, Kohlenwasserstoffe (aus Benzin- Knochenfett), Aetznatron, kohlensaures 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.

Die wichtigsten Handelssorten des gereinigten Glycerins sind:

1. Chemisch reines Glycerin. Dasselbe enthält meist noch 6—10 Proc. Wasser, jedoch kommt unter dem Namen „krystallisiertes 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 essigsauerm 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 Glycerin ist farblos, jedoch nicht ganz so rein wie Dynamitglycerin.

4. Kalkfreies, gelbes Glycerin unterscheidet sich vom Dynamitglycerin durch sein geringeres specifisches Gewicht, welches 28° Bé entspricht.

Endlich kommen noch

5. die Rückstände von der Glycerindestillation in den Handel. Sie dienen zur Fabrikation von Stiefelwixse 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 giebt sich durch eine Trübung zu er-

kennen, die beim Versetzen der verdünnten Probe mit oxalsaurem Ammon eintritt.

Nichtflüchtige organische Substanzen. Bleiessig fällt alle nichtflüchtigen organischen Verbindungen des normalen (nicht absichtlich mit Zucker etc. versetzten) Glycerins, wie Fettsäuren, Eiweiss, Harz, Farbstoffe, 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 giebt, enthält somit beträchtliche Mengen organischer Beimengungen, wodurch es zur Dynamitfabrikation untauglich wird¹⁾.

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 herührenden 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. Nach Crismer³⁾ giebt aldehydhaltiges Glycerin mit einer stark alkalischen Lösung von Jodkalium und Quecksilberchlorid einen braunen bis schwarzen Niederschlag.

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 fünfprocentigen Silbernitratlösung geträpelt werden, wobei die Flüssigkeit innerhalb fünf Minuten weder gefärbt noch irgendwie verändert werden darf.

¹⁾ Champion und Pellet. Zeitschrift f. analyt. Chemie 14. 391.

²⁾ *ibid.* 9. 269.

³⁾ Chem.-Zeitg. 1889. Rep. 199.

Nach Heller¹⁾, Lüttke²⁾, Jaffé³⁾ u. A. ist die Probe, welche vornehmlich die Gegenwart von arseniger Säure anzeigen soll, vollständig werthlos. 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 giebt auch reines Glycerin reichliche Silberausscheidung, wenn man mit nur wenigen Tropfen Ammoniak erhitzt.

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. Vulpius⁴⁾ prüft mittelst der Gutzeit'schen Reaction in folgender Weise:

2 ccm Glycerin werden in einem Reagensrohr 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 Filtrirpapier, welches man mit einer 50 procentigen Silbernitratlösung befeuchtet hat. Es darf auch nach 15 Minuten kein gelber Fleck entstehen.

Reines Glycerin muss sich in Alkohol klar lösen (Abwesenheit von Dextrin).

Zur Vorprüfung des Glycerins für die Zwecke der Dynamitfabrikation 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 Chlor-natrium 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 Pohl⁵⁾ kann das Glycerin mit Rohrzucker, mit weissem Syrup, welcher Rohrzucker und unkrystallisirbaren Zucker enthält,

¹⁾ Seifenfabr. 1890. 587.

²⁾ Apoth. Ztg. 1890. 692.

³⁾ Chemiker-Ztg. 1890. 14. 1493.

⁴⁾ Apoth. Ztg. 4. 389.

⁵⁾ Journal für praktische Chemie 84. 169.

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°. Ist die Flüssigkeit dann noch immer rechtsdrehend, so ist das Glycerin mit Traubenzucker versetzt, ist sie linksdrehend geworden, mit Rohrzucker.

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 giebt beim Erwärmen mit einer Mischung von 1 Volumen Schwefelsäure und 4 Volumen Wasser sofort eine rothgelbe Lösung.

Mit Traubenzucker versetztes Glycerin giebt 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. 28).

Barfoed nimmt die qualitative Prüfung auf Zucker und Glycerin erst vor, nachdem er beide Substanzen vorher getrennt hat.

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 16. 508.

²⁾ ibid. 20. 383.

Dazu wendet er zwei Methoden an, von denen sich die eine auf die Unlöslichkeit des Zucker 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 abgiessen. Das Glycerin enthält noch eine Spur Zucker, welche seinen Nachweis nicht stört und überdies durch eine zweite Behandlung mit Aether-Alkohol entfernt werden kann.

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, als 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 kohlenurem 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 kohlenurem Natron neutralisirt und abgedampft. Der Rückstand giebt 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

¹⁾ Chemiker-Zeitung, 1889. 213 aus J. Soc. Chem. J. 1889. 8. 4.

nicht in's 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 Vizern¹⁾ 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 wenig Wasser. Das Filter wird sammt Inhalt in der Platinschale verascht, was nun leicht gelingt, das Filtrat in die Schale gegossen, abgedampft, der Rückstand mässig erhitzt und getrocknet.

Bei Abschlüssen in Seifenlaugenglycerin ist meist ein Minimum von 80 Proc. Glycerin und ein Maximum von 10·5 Proc. Asche bedungen.

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 Hülfe der Resultate des ersten Versuches die verflüchtigte Chlornatriummenge und addirt sie hinzu.

Nichtflüchtige organische Substanzen. Nach Champion und Pellet²⁾ und nach Sulman und Berry wird die Gesamtmenge an Eiweiss, Harz, Farbstoffen, nichtflüchtigen Fettsäuren 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—105° 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 giebt die organische Substanz, sie beträgt bei destillirtem Glycerin selten mehr als 0·5—1·0 Proc.

¹⁾ Chem.-Ztg. Rep. 1889. 339 aus J. Pharm. Chim. 20. 392.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Chem. 14. 391.

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 150—200° 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.

In ähnlicher Weise wird in den Laboratorien der Dynamit-Actiengesellschaft in Hamburg¹⁾ annähernd auch der Glycerin- und Wassergehalt bestimmt. In einem tarirten, mit eingeschlifftem Stöpsel versehenen Kölbchen werden 20 g Glycerin 8—10 Stunden auf 100° 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° 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

¹⁾ Filsinger. Chem.-Ztg. 1890. 14. 1730.

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 oxalsäuren Kalk, indem man mit Ammoniak neutralisirt, mit Essigsäure schwach ansäuert und Chlorcalcium hinzufügt.

Zur näherungsweise quantitativen Bestimmung von Zucker kann man die bei der qualitativen Prüfung beschriebenen Methoden von Barfoed benutzen. Oder man bestimmt die Quantität des Zuckers nach Pohl¹⁾ durch Polarisation.

Rohrzucker. Man verdünnt 25 ccm Glycerin mit 25 ccm Wasser und 5 ccm concentrirter Salzsäure, erwärmt in einem Glaskölbchen, 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 im Mitscherlich'schen Apparate. 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

$$p = \frac{4.401 (D + 0.025 D [15-t])}{S}$$

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.

$$p^1 = \frac{3.894}{S} D.$$

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 ge-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie 84. 170.

geben worden, am genauesten sind wohl die von Lenz¹⁾, Strohm²⁾, Gerlach³⁾, Skalweit⁴⁾ und Nicol⁵⁾. Die Angaben der drei ersteren sind in der untenstehenden Tabelle zusammengestellt. Morawski⁶⁾ hat einige Stellen dieser Tabellen durch die Elementaranalyse controlirt und gefunden, dass die von Lenz aufgestellten Werthe im Allgemeinen etwas zu niedrig sind, die Tabellen von Gerlach und Skalweit untereinander und mit den Verbrennungen am besten stimmen, und die aus Strohm's Tabelle berechneten Glyceringehalte etwas zu hoch sind. Die Messung des specifischen Gewichtes geschieht nach den gewöhnlichen Methoden mittelst Aräometers, Pyknometers 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 pyknometrischen Bestimmung entfernt man sie am besten durch Auspumpen.

Hehner 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, Strohm 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 Glycerin für Differenzen von nur je 1 Procent Glycerin. Die diesbezüglichen Zahlen finden sich in der Tabelle auf S. 257.

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 19. 302.

2) Monatshefte für Chemie 5. 61.

3) Die chemische Industrie 7. 281.

4) S. S. 259.

5) Pharm. J. and Transact. 1887. 8. 297.

6) Chem.-Zeitung 1889. 13. No. 27.

Specifiche Gewichte der Glycerinlösungen.

Gewichts- Procente Glycerin	Lenz	Strohmer	Gerlach	
	Spec. Gew. bei 12 bis 14° Wasser von 12° = 1	Spec. Gew. bei 17·5° Wasser von 17·5° = 1	Spec. Gew. bei 15° Wasser von 15° = 1	Spec. Gew. bei 20° Wasser von 20° = 1
100	1·2691	1·262	1·2653	1·2620
99	1·2664	1·259	1·2628	1·2594
98	1·2637	1·257	1·2602	1·2568
97	1·2610	1·254	1·2577	1·2542
96	1·2584	1·252	1·2552	1·2516
95	1·2557	1·249	1·2526	1·2490
94	1·2531	1·246	1·2501	1·2464
93	1·2504	1·244	1·2476	1·2438
92	1·2478	1·241	1·2451	1·2412
91	1·2451	1·239	1·2425	1·2386
90	1·2425	1·236	1·2400	1·2360
89	1·2398	1·233	1·2373	1·2333
88	1·2372	1·231	1·2346	1·2306
87	1·2345	1·228	1·2319	1·2279
86	1·2318	1·226	1·2292	1·2252
85	1·2292	1·223	1·2265	1·2225
84	1·2265	1·220	1·2238	1·2198
83	1·2238	1·218	1·2211	1·2171
82	1·2212	1·215	1·2184	1·2144
81	1·2185	1·213	1·2157	1·2117
80	1·2159	1·210	1·2130	1·2090
79	1·2122	1·207	1·2102	1·2063
78	1·2106	1·204	1·2074	1·2036
77	1·2079	1·202	1·2046	1·2009
76	1·2042	1·199	1·2018	1·1982
75	1·2016	1·196	1·1990	1·1955
74	1·1999	1·193	1·1962	1·1928
73	1·1973	1·190	1·1934	1·1901
72	1·1945	1·188	1·1906	1·1874
71	1·1918	1·185	1·1878	1·1847
70	1·1889	1·182	1·1850	1·1820
69	1·1858	1·179	—	—
68	1·1826	1·176	—	—
67	1·1795	1·173	—	—
66	1·1764	1·170	—	—

Gewichts- Procente Glycerin	Lenz	Strohmer	Gerlach	
	Spec. Gew. bei 12 bis 14° Wasser von 12° = 1	Spec. Gew. bei 17·5° Wasser von 17·5° = 1	Spec. Gew. bei 15° Wasser von 15° = 1	Spec. Gew. bei 20° Wasser von 20° = 1
65	1·1733	1·167	1·1711	1·1685
64	1·1702	1·163	—	—
63	1·1671	1·160	—	—
62	1·1640	1·157	—	—
61	1·1610	1·154	—	—
60	1·1582	1·151	1·1570	1·1550
59	1·1556	1·149	—	—
58	1·1530	1·146	—	—
57	1·1505	1·144	—	—
56	1·1480	1·142	—	—
55	1·1455	1·140	1·1430	1·1415
54	1·1430	1·137	—	—
53	1·1403	1·135	—	—
52	1·1375	1·133	—	—
51	1·1348	1·130	—	—
50	1·1320	1·128	1·1290	1·1280
45	1·1183	—	1·1155	1·1145
40	1·1045	—	1·1020	1·1010
35	1·0907	—	1·0885	1·0875
30	1·0771	—	1·0750	1·0740
25	1·0635	—	1·0620	1·0610
20	1·0498	—	1·0490	1·0480
15	1·0374	—	—	—
10	1·0245	—	1·0245	1·0235
5	1 0123	—	—	—
0	1·0000	—	1·0000	1·0000

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 giebt die Volumveränderungen von 10 zu 10° und zwar von 0° bis 100° C., andere Werthe können durch Interpolation gefunden werden. Der folgende Auszug enthält nur die Werthe von 0° bis 30° C.

Volumveränderungen wässriger Glycerinlösungen durch die Wärme. Das Volumen bei 0° C. = 10 000

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°, nahe liegen, kann man das spezifische Gewicht mit hinreichender Näherung überdies auch aus der Tabelle auf S. 254 berechnen. Es sei:

s_1 das spezifische Gewicht der Glycerinlösung bei 15°, bezogen auf Wasser von 15°,

s_2 das spezifische Gewicht bei 20°, bezogen auf Wasser von 20°,

s_t das spezifische 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.

Lenz¹⁾, Strohmeyer²⁾ 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 spezifischen Gewichtes und hat ausserdem den Vortheil, dass nur ein Tropfen der Flüssigkeit benöthigt wird. Nach Lenz stimmen

¹⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie 19. 302.

²⁾ Monatshefte für Chemie 5. 61.

³⁾ Repertor. d. analyt. Chemie 5. 18.

die Beobachtungen an dem grossen Refractometer (No. 7 in Abbe's Mittheilung, s. S. 85) 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

Wasserfreies Glycerin	Specificches Gewicht bei 12° — 14° C.	Brechungsindex bei 12.5° — 12.8° C.	Wasserfreies Glycerin	Specificches Gewicht bei 12° — 14° C.	Brechungsindex bei 12.5° — 12.8° C.	Wasserfreies Glycerin	Specificches Gewicht bei 12° — 11° C.	Brechungsindex bei 12.5° — 12.8° 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 specifische Gewicht und den Brechungsindex wässriger Glycerinlösungen. Nach Stroher.

Gewichtsprocente Glycerin	Specificches Gewicht bei 17.5° C.	Brechungsindex bei 17.5° C.	Gewichtsprocente Glycerin	Specificches Gewicht bei 17.5° C.	Brechungsindex bei 17.5° C.	Gewichtsprocente Glycerin	Specificches Gewicht bei 17.5° C.	Brechungsindex bei 17.5° 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 Brechungs-
exponenten wässriger Glycerinlösungen. Nach Skalweit.

Procente Glycerin	Spec. Gew. bei 15° C.	n (D) bei 15° C.	Procente Glycerin	Spec. Gew. bei 15° C.	n (D) bei 15° C.	Procente Glycerin	Spec. Gew. 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 Brechungsindex 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	Gewichts- procente Glycerin	D _n Glycerin -D _n Wasser	Gewichts- procente Glycerin	D _n Glycerin -D _n Wasser	Gewichts- procente Glycerin	D _n Glycerin -D _n Wasser	Gewichts- procente 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 direkt angeben.

D_n ¹⁾ Glycerin - D_n Wasser	Gewichts- procente Glycerin	D_n Glycerin - D_n Wasser	Gewichts- procente Glycerin	D_n Glycerin - D_n Wasser	Gewichts- procente Glycerin	D_n Glycerin - D_n Wasser	Gewichts- procente 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	7
0.0616	46	0.0424	33	0.0251	20	0.0083	6
0.0601	45	0.0411	32	0.0238	19	0.0071	8
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 Glycingehalte anzeigt.

Der Apparat²⁾ (Fig. 30) 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 konischen Metallring H fest an den Glaszylinder angeedrückt 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 Glasrohr und hängt das Instrument an der am unteren Ende des Skalen-

¹⁾ Chemische Industrie 7. 277.

²⁾ Zu beziehen von F. Müller, Dr. Geissler's Nachfolger in Bonn.

lineales angebrachten Drahtschlinge, also umgekehrt auf. Sodann schwenkt man F mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gut aus

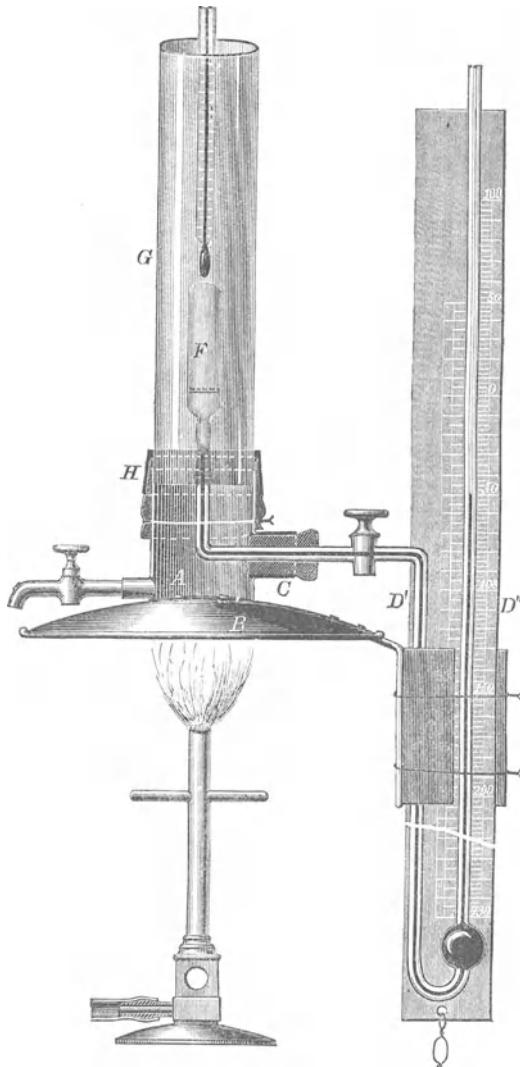


Fig. 30.

und füllt so viel Quecksilber ein, dass es genau bis zu 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 eingeschliffene 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 hinzuaddirt werden muss. Bei jedem Instrumente ist nun angegeben, welche Erhöhung der Quecksilberfaden von 0—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 mm

Somit berechnet sich die Erhöhung des Quecksilber-
standes im Fläschchen für 492 mm aus der Pro-
portion $500 : 21 = 492 : x$, 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 Glas-
rohr mit Gummischlauch an und saugt. Dann geht die Dampfbil-
dung genügend vor sich. Nur bei reinem Glycerin versagt auch
dieses Mittel.

Specifische Gewichte und Siedepunkte der Glycerinlösun-
gen, sowie die Spannkraft der Dämpfe dieser Lösungen
bei 100° C. Nach Gerlach.

Gewichts- theile Glycerin in 100 Theilen der Lösung	Gewichts- theile Glycerin bei 100 Theilen Wasser	Specifisches Gewicht der Glycerinlösungen		Siede- temperatur bei 760 mm Barometer- stand	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 Barometer- stand
100	Glycerin	1·2653	1·2620	Celsius 290°	mm 696	mm 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

Gewichts- theile Glycerin in 100 Theilen der Lösung	Gewichts- theile Glycerin bei 100 Theilen Wasser	Specifisches Gewicht der Glycerinlösungen		Siede- temperatur bei 760 mm Barometer- stand	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 Barometer- stand
				Celsius	mm	mm
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
74	284·615	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 Glycerin Gehalt reiner wässriger Lösungen durch Eindampfen über Bleioxyd, wodurch eine Verflüchtigung des Glycerins verhindert wird, indem sich Glycerinmonoplumbat (s. S. 26) bildet.

In einen geräumigen Porzellantiegel wird ein kurzes Glasstäbchen

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie 22. 416 u. Chemik. Zeit. 1889. 13. No. 27.

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 gleichmässig mischen lässt. Die Tiegel werden in einen Vacuum-Wasserbadtrockenkasten eingesetzt und dann erst im Lufttrockenkasten bei 120—130° C. bis zur Gewichtconstanz getrocknet, mit einem gut passenden Uhrglase, welches mit einem Ausschnitt für den Glasstab versehen ist, bedeckt und gewogen. Die Gewichtszunahme mit $1.2432 \left(= \frac{C_3H_8O_3}{C_3H_6O_2} = \frac{92}{74} \right)$ multiplicirt giebt die Menge des im untersuchten Glycerin enthaltenen reinen Glycerins. Eine solche Bestimmung dauert 3—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. 251).

e) Durch Oxydation.

Diese Methoden sind S. 145 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 Proc. genau bestimmen.

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 zehncprocentiger 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° getrockneten Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, im Filter bei 100° 2—3 Stunden

¹⁾ Zeitsch. f. physiolog. Chemie. 11. 472.

lang getrocknet, gewogen und aus dem Gewicht der Benzoate durch Multiplication mit 0.385 der Glyceringehalt berechnet. Die Methode giebt für die Zwecke der Fett- und Glycerinanalyse ganz unbefriedigende Resultate, indem sich wechselnde Gemenge von Di- und Tribenzoaten 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 in Ueberschuss und lässt auf Kupferoxyd gestellte Cyankaliumlösung bis zur Entfärbung 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 Wirkungswerth 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.

Champion und Pellet³⁾ prüfen das für die Dynamitfabrikation 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 60° Bé. nach den für die Nitroglycerindarstellung geltenden Vor-

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.

schriften behandelt, das erhaltene Nitroglycerin gewaschen, über Chlornatrium filtrirt und gewogen. Die Temperatur beim Nitriren soll nicht über 30° C. steigen. Dabei geben 100 Theile reines Glycerin 194 Theile Nitroglycerin, während die theoretische Ausbeute 246·74 Theile beträgt.

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. $\frac{1}{2}$ - 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 bequemerens 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 mittels 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

¹⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1888. 460.

²⁾ Monit. scientif. 1889. 429.

Essigsäureanhydrid und etwa 3 g vollständig entwässertes Natriumacetat hinzu und kocht 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden am Rückfluskkühler. 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 Rückfluskkühler 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 Phenolphthaleïn 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 Titirens soll so rasch als möglich durchgeführt werden.

Beispiel: 1.324 g Glycerin.

25 ccm Lauge neutralisiren	60.5 ccm Norm.-Salzs.
Zum Zurücktitiren verbraucht	21.5 - - -
Zur Zerlegung des Triacetins verbraucht	39.0 ccm Norm.-Salzs.
1 ccm Normalsalzsäure entspricht	$0.092 : 3 = 0.03067$ g Glycerin.

Somit enthielt die Probe:

$$0.03067 \times 39 = 1.1960 \text{ g Glycerin oder } 90.3 \text{ Proc.}$$

Nach Filsinger kann das Verfahren der Dynamit-Actiengesellschaft in Hamburg (S. 251) als Controle des Acetin-Verfahrens dienen, indem es annähernd gleiche Resultate liefert.

b) Bichromatverfahren.

Ungefähr 1·5 g Rohglycerin werden in einem 100 ccm-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 ccm des Filtrates werden in einem vorher mit Schwefelsäure und Bichromat gewaschenen Becherglas mit 50 ccm titrirter Bichromatlösung und sodann mit 15 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt und zwei Stunden im siedenden Wasserbad erwärmt, wobei man das Gefäß mit einem Uhrglas bedeckt hält (vergl. S. 148).

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.

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 sämmtliche 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 mehr 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, Lein-dotteröl 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 (vgl. 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 abgeschiedenen Fettsäuregemisches am brauchbarsten. In letzter Zeit legt man auch den optischen Methoden grösseren Werth 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 massgebend 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. Hieher gehören z. B. alle Farbenreactionen. In vielen Fällen geben aber auch diese Methoden werthvolle Anhaltspunkte.

A. Anwendung der physikalischen Methoden zur Erkennung der einzelnen Oele und Prüfung auf ihre Reinheit.

1. 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°. Nach Allen.

A. Spec. Gew. unter 0·883.	1. Flüssige Wachse (von Seethieren). Spermacetiöl 0·875—0·883 Oel des grossnasigen Wales 0·876—0·880 2. Unbekannter Constitution. Haifischthran 0·865—0·867 Afrikanischer Fischthran 0·867
B. 0·883—0·912.	Oel aus der Gehirnhöhle des grossnasigen Wales, Gemenge eines flüssigen Waxes mit Glyceriden 0·908
C. 0·912—0·920.	1. Nicht 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 2. Oele von Seethieren: Keines. 3. Oele von Landthieren. Specköl 0·915

¹⁾ Dingler's Journal 174. 78.

²⁾ Mon. scient. 14. 725.

Talgöl	0.916
Ochsenfussöl	0.914—0.916
Knochenöl	0.924—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	

2. Oele von Landthieren: Keines.

Tabelle der specifischen Gewichte der Oele bei 15° C.¹⁾

Mandelöl	0.917	Olivenöl (Jungfernöl)	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

¹⁾ Bericht des Pariser städtischen Laboratoriums für 1884.

Allen¹⁾ hat ferner die specifischen Gewichte einiger Oele bei 98—99° C. bestimmt, mit den specifischen Gewichten bei 15·5° verglichen und daraus die Ausdehnungscoefficienten 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
Baumwollsamensöl	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	0·8803	0·8274

Nimmt man die Dichtenbestimmung bei einer anderen als bei der Normaltemperatur vor, so reducirt man nach S. 70 auf dieselbe.

Ranzige Oele haben ein etwas anderes specifisches Gewicht als frische. So giebt Allen an, dass je 5 Proc. freie Fettsäuren das specifische Gewicht des Olivenöles um 0·0007 erniedrigen. 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 zum Theil fest, deshalb wird die Bestimmung nach der S. 75 beschriebenen Methode bei 100° C. vorgenommen.

¹⁾ Commercial organic Analysis by Alfred H. Allen. London 1886.

Fettsäuren aus	Spec. Gewicht bei 100° C., bezogen auf Wasser von 100°.
Olivenöl	0·8758 und 0·8739
Rapsöl	0·8758
Baumwollsamensöl	0·8816
Nigeröl	0·8886
Leinöl	0·8925
Thran	0·8922
(Palmöl) ¹⁾	0·8701
(Talg) ¹⁾	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.

2. Die Erstarrungspunkte der Oele und die Schmelz- und Erstarrungspunkte der daraus dargestellten Fettsäuren.

Im Berichte des Pariser städtischen Laboratoriums sind folgende Erstarrungspunkte der Oele angegeben²⁾.

	Erstarrt bei:		Erstarrt bei:
Olivenöl	+ 2 °C.	Buheckernöl	— 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 Glässner³⁾:

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.

¹⁾ Bei gewöhnlicher Temperatur fest.

²⁾ Vergl. auch Chateau-Hartmann: Die Fette S. 194.

³⁾ Arch. d. Pharm. 249. 201.

Einschlägige Bestimmungen sind von Bach¹⁾, Bensemänn²⁾, Herz³⁾, Allen und Dieterich⁴⁾ gemacht worden.

Bach fand folgende Werthe:

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 Probir-
röhrchen, 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 Quecksilbergefass Wolken zu bilden anfangen, als Erstarrungs-
punkt.

Bensemänn findet unter Anwendung seines S. 79 beschriebenen
Verfahrens zur Schmelzpunktbestimmung folgende Werthe:

	Anfang des Schmelzens des Fettes.	Anfang des Schmelzens der Fettsäuren.	Ende
Butterfett	34—35° C.	42—43° C.	45—46° C.
Sesamöl	—	25—26 -	29—30 -
Cottonöl	—	39—40 -	42—43 -
Baumöl	—	23—24 -	26—27 -
Rüböl	—	18—19 -	21—22 -
Erdnussöl	—	31—32 -	34—35 -
Cacaofett	25—26° C.	48—49 -	51—52 -
-	28—29 -	49—50 -	52—53 -

Weitere Angaben über die Schmelz- und Erstarrungspunkte der
Fettsäuren s. Abschnitt XII.

Der Schmelzpunkt der Säuren aus Cottonöl liegt bemerkens-
werth hoch.

¹⁾ Chemiker-Zgt. 7. 356.

²⁾ Repertor. f. analyt. Chemie 3. 165.

³⁾ ibid. 1886. 605.

⁴⁾ Helfenberger Annalen.

Die Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes der Fettsäuren hat jedoch wenig Werth für die Oelanalyse, da Dieterich nachgewiesen hat, dass damit selbst 25 Proc. fremder Zusätze meist nur mit geringer Sicherheit zu erkennen sind.

3. Optisches Verhalten.

a) Absorptionsspectren.

Das verschiedene Verhalten der Oele im Spectralapparate ist von Nickels, Mylius und zuletzt von Doumer und Thibaut zu ihrer Unterscheidung benutzt 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.

Doumer¹⁾ 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.

b) Lichtbrechung.

Leone und Longi²⁾ haben zuerst Verfälschungen von Olivenöl mit Sesamöl und Baumwollsamöl an dem geänderten Lichtbrechungsvermögen erkennen wollen. Strohm³⁾ 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 Brechungsvermögen haben als die nicht-trocknenden. Das Brechungsvermögen ist abhängig vom Alter des Oeles und seiner Gewinnung. Die Bestimmung desselben soll nach

¹⁾ Chemiker-Zeitung 9. 534.

²⁾ Gazz. chim. 16. 393.

³⁾ Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1889. 189.

Strohmer nur in den seltensten Fällen von Werth für die Fettanalyse sein.

Zur Erläuterung der Tabelle sei noch bemerkt, dass die Columne d die Differenzen zwischen den Brechungsexponenten der Oele und des Wassers giebt, 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 als der des Wassers.

Tabelle der Brechungsexponenten der Oele.
Nach Strohmer.

O e l oder Fettsorte	B e m e r k u n g	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	raffinirt, 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
Leinöl	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	—	1·4735	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
Mineralschmieröl	russisch, spec. G. 0·9058 bei 15°	—	—	1·4942	0·1612
Mineralschmieröl	spec. Gew. 0·9066 bei 15°	—	—	1·4943	0·1613

Nach Amagat und Jean¹⁾ bietet hingegen 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. 85).

Jean²⁾ giebt folgende Zahlen, wobei die Ablenkung nach rechts als positiv, die Ablenkung nach links als negativ verzeichnet ist:

Schafpötenöl	0°	Cottonöl	+ 20°
Pferdefussöl	— 12	Maisöl	+ 27
Walrathöl	— 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		

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 von Leent³⁾ 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
Ricinusöl (Java)	+ 37	- + 43 bis 46
- (aus der Apotheke)	+ 40	- + 43·5
Sesamöl	+ 45	- + 17 bis 18
Mandelöl	+ 7	- + 6

c) Wirkung auf polarisirtes Licht.

Bishop⁴⁾ und Peter⁵⁾ prüfen flüssige Fette im Polarimeter von Laurent im 20 cm langen Rohre bei 13—15° C. Trübe Oele

¹⁾ Compt. rend. 109. 616.

²⁾ Journ. Pharm. Chim. 20. 337.

³⁾ Rev. internat. des fals. 1891. 4. 81 durch Chem. Ztg. 1891. 15. Rep. 72.

⁴⁾ Journ. Pharm. Chim. 16. 300.

⁵⁾ Chem.-Zeitung 1887. 267. Rep.

werden vorher filtrirt, dunkle mit Thierkohle entfärbt. Bishop hat die folgenden Oele untersucht:

	Saccharimetergrade		Saccharimetergrade
Süssmandelöl	— 0·7 ^o	Olivenöl	+ 0·6 ^o
Erdnussöl	— 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. 166) 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 Drehungsvermögen von Crotonöl (+ 43^o am Saccharimeter) und Ricinusöl (+ 40·7^o).

4. Andere physikalische Eigenschaften der Oele, welche zu ihrer Erkennung benutzt 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 Werth, indem dieselben die Flüssigkeitsoberfläche stark irisirend machen.

Auf das verschiedene Leitungsvermögen für Electricität hat zuerst Rousseau, dann Palmieri ein Verfahren zur Unterscheidung des Olivenöles von allen anderen Oelen gegründet.

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 4. 252.

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 verhältnissmässig 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. Hiebei lösen sich:

1. Vollkommen bei gewöhnlicher Temperatur (14 bis 20° C.): Olivenkernöl und Ricinusöl.

2. Vollkommen oder fast vollkommen bei Temperaturen von 23° bis zum Siedepunkte des Eisessigs: Palmöl, Lorbeeröl, Muscatbutter, Cocosnussöl, Palmkernöl, Illipeöl, Olivenöl, Cacaobutter, Sesamöl,

¹⁾ Dingler's Journal 252. 297.

Kürbiskernöl, Mandelöl, Cottonöl, Rüllöl, Arachisöl, Aprikosenkernöl, 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 Cacao-butter 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 Tabelle auf S. 284 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 werthvolle Dienste leisten können.

Man vermeidet die genannte Fehlerquelle, wenn man nach Bach²⁾ nicht die Löslichkeit der Oele, sondern die ihrer Fettsäuren untersucht.

Als Lösungsmittel wird die genau nach der Vorschrift von David (S. 136) bereitete Alkohol-Essigsäure benutzt. Man versetzt dieselbe mit 1 bis 2 g Stearinsäure und verwendet die überstehende klare Lösung. Man giebt 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° 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° zu einer weissen Gallerte. Aehnlich verhalten sich Sesamöl und Arachisöl. Die Fettsäuren aus Sonnenblumenöl lösen sich,

¹⁾ Journal chem. Ind. 1887. 22.

²⁾ Chemiker Zeitung 7. 356.

Tabelle über die Löslichkeit der Fette in Eisessig.

Namen des Fettes	Die Lösung in gleichen Theilen Eisessig (spec. Gew. = 1'0562) trübt sich bei:	
	Nach Valenta	Nach Allen
Olivenöl, gelb	111 ⁰	—
Olivenöl, grün, von der zweiten Pressung .	85	—
Mandelöl, aus süßen Mandeln	110	—
Erdnussöl	112	87 ⁰
Aprikosenkernöl	114	—
Sesamöl	107	87
Baumwollsamensöl	110	90
Nigeröl	—	49
Leinöl	—	57—74
Kürbiskernöl	108	—
Rüllöl	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 (Illipeöl)	64·5	—
Cacaobutter	105	Unlöslich
Rindstalg	95	—
Amerikan. Knochenfett	90—95	—
Presstalg (Schmelzpunkt 55·8 ⁰)	114	—
Schweinefett	—	96·5
Butterfett	—	61·5
Oleomargarine	—	96·5

scheiden aber beim Stehen bei 15° einen körnigen Niederschlag aus, bei Rüböl findet gar keine Lösung statt, die ganze Oelschicht schwimmt auf der Oberfläche. Ricinusölfettsäuren verhalten sich wie die Olivenölfettsäuren.

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 zu firnissartigen Massen ein und geben kein Elaïdin.

4. Nicht trocknende Oele. Sie enthalten viel Oleïn, trocknen an der Luft 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 Proc. Fettsäuren, während die anderen Oele 95 Proc. geben. Ihre Verseifungszahlen sind in Folge dessen sehr niedrig. Der unverseifbare Theil ist fest und besteht aus einatomigen Fettalkoholen. Ihr, nach S. 145 zu ermittelnder Glycerin-gehalt, ist sehr gering. Das specifische Gewicht ist auffallend niedrig (vergl. z. B. Spermacetöl).

2. Thrane.

Die Thrane werden an den intensiven Färbungen, welche sie mit Natronlauge, Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure geben, von den Oelen leicht unterschieden.

Am charakteristischsten ist die Reaction mit Phosphorsäure, welche in der Weise ausgeführt wird, dass man 5 Vol. Oel mit 1 Vol. syrupöser Phosphorsäure erwärmt. Dabei geben sämtliche Thrane, ob sie nun rein oder mit anderen Oelen vermischt sind, intensive rothe, braunrothe oder braunschwarze Färbungen.

Die meisten Thrane werden durch einen Chlorstrom geschwärzt, doch geben nicht alle Thrane diese Reaction (z. B. Robbenthran). Pflanzenöle werden durch Chlor leicht entfärbt (Fauré).

Die eigentlichen Thrane, mit Ausschluss der flüssigen Wachse, haben durchwegs Jodzahlen über 120. Vermuthlich wird die Prüfung nach Hazura (S. 94) Aufschluss über die Natur der in ihnen enthaltenen, bisher noch nicht bekannten, flüssigen Fettsäuren liefern.

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 gefunden, 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 giebt, doch erhält man auch auf diese Weise keine so verlässlichen Resultate, wie bei Befolgung einer der unten beschriebenen Methoden.

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.

Nach dem noch jetzt sehr allgemein geübten Poutet'schen Verfahren sind im Pariser städtischen Laboratorium folgende Resultate gewonnen worden:

10 g Oel, 5 g Salpetersäure von 40 bis 42° Bé und 1 g Quecksilber wurden in ein Reagenrohr gebracht, und das Quecksilber durch 3 Minuten andauerndes starkes Schütteln gelöst, dann wurde stehen gelassen und nach 20 Minuten wieder eine Minute lang geschüttelt. Von diesem Zeitpunkte an zeigten die Oele 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.			
Hammelfussöl war nach 2 Stunden fest.			
Leinöl bildete einen rothen, teigigen Schaum.			
Leberthran wurde teigig, roth und schäumend.			
Walfischthran ebenso.			
Hanföl blieb unverändert.			

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 Reagenrohr gebracht 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 Epruvette 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 verwendet statt der salpetrigen Säure auch 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.

Olivenöl, Erdnussöl und Schmalzöl geben die härtesten Elaïdine. Zur Schätzung der verschiedenen Festigkeit der Elaïdinmassen hat Legler einen Apparat construirt (s. Olivenöl).

b) Verhalten gegen Chlorschwefel.

Nach E. Bruce Warren geben trocknende Oele mit Chlorschwefel in Schwefelkohlenstoff unlösliche Massen, 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 benutzt.

Der Chlorschwefel wird durch Destillation des käuflichen gelben Chlorschwefels bereitet, wobei der über 137° C. siedende Antheil benutzt 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 verschlossen. 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 eingeschlossenen 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.

¹⁾ Chem. News 1888. 57. 113.

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 wird sehr beschleunigt, wenn man das Oel nach Livache¹⁾ 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 giebt 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 bemerkenswerthe Ausnahme.

Namen des Oeles	Gewichtszunahme		
	des Oeles nach		der Fettsäuren nach
	2 Tagen	7 Tagen	
Leinöl	14.3%	—	11 %
Nussöl	7.9 -	—	6 -
Mohnöl	6.8 -	—	3.7%
Cottonöl	5.9 -	—	0.8 -
Buheckernöl	4.3 -	—	2.6 -
Colzaöl	0.0 -	2.9%	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 -

¹⁾ Moniteur Scient. 13. 263. 299. und 1885. 1185.

Zur Beurtheilung der Trockenfähigkeit eines Oeles ist abgesehen von der Gewichtszunahme auch die zur Oxydation nothwendige Zeit wichtig.

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 %	2·45 %
- - 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.

Namen des Oeles	Sauerstoff- aufnahme direkt bestimmt	Sauerstoff aus der Jodzahl be- rechnet
Leinöl	14·3 %	11·0 %
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 trockner Luft (unter einer Glasglocke neben Schwefelsäure) betragen die Gewichtszunahmen:

Walfischthran	8·266 Procente
Japanischer Thran	8·194 -
Leberthran	6·383 -
Menhadenthran	5·454 -
Spermacetiöl	1·629 -

¹⁾ Monit. Scient. 15. 891.

Fox¹⁾ hat diese Probe in der Weise modificirt, dass er ca. 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 (s. S. 222).

van Kerkhoff²⁾ 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 nichttrocknenden Oelen kommen, wie die Tabelle auf S. 297 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 Vermischen mit Schwefelsäure nach Maumené unterscheiden sich die trocknenden von den nichttrocknenden Oelen (vergl. S. 301).

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 23. 434.

²⁾ Chateau, Fette.

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 Salkowski¹⁾: 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 Pflanzenölen²⁾, so erhält man nahezu reines bei 132—134° schmelzendes Phytosterin. Aus reinem Thran erhält man bei 146° schmelzendes Cholesterin, bei mit Pflanzenöl verfälschtem bei 139—140° schmelzende Gemenge, welche noch mikroskopisch und mit der Schwefelsäureprobe weiter untersucht werden können (vergl. S. 31).

2. Nach Muter und de Koningh³⁾: Falls ein Oelgemisch keine Thrane enthält, was durch die Farbenreactionen leicht constatirt

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.

werden kann, giebt 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. 131 ff. beschriebenen Methoden die Jodzahl des flüssigen Antheiles der Fettsäuren. Dieselbe wird bei reinen Thierfetten nicht höher als bei 90, der Jodzahl der reinen Oelsäure, bei Pflanzenölen stets weit höher gefunden werden (vergl. Schweinefett, Nachweis von Cottonöl).

3. Nach Benedikt und Hazura¹⁾: Man oxydirt die Fettsäuren nach S. 94 und beobachtet, ob sich Sativinsäure bildet. Ist dies der Fall, so ist vegetabilisches Fett vorhanden, da animalische Fette keine Linolsäure enthalten, während alle bisherigen Untersuchungen vegetabilischer Fette dieselben als linolsäurehaltig erwiesen.

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 das Jodadditionsverfahren am werthvollsten ist.

a) Verseifungszahlen der Oele.

In der untenstehenden Tabelle finden sich die von Valenta²⁾, Allen³⁾, Moore⁴⁾ 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.

¹⁾ Monatshefte f. Chemie 1889.

²⁾ Dingler's Journal 249. 271.

³⁾ Moniteur scient. 14. 714.

⁴⁾ Chem. News 50. 268.

Verseifungszahlen der flüssigen Fette.

Namen des Oeles	1 Gramm Oel bedarf zur Verseifung Kalihydrat in Milligrammen:		
	Minimum	Maximum	Mittel
Aprikosenkernöl	—	—	192·9
Arachisöl	190·1	197	193·5
Bittermandelöl	194·5	196·6	195·5
Cottonöl	191·0	210·5	195
Curcasöl	—	—	230·5
Delphinthran	—	—	197·3
- flüssiger Theil	—	—	290·0
Haifischthran	—	—	84·5
Hanföl	—	—	193·1
Hederichöl	—	—	174·0
Kürbiskernöl	—	—	189·5
Lallemantiaöl	—	—	185·0
Leberthran	171	213·2	185
Leinöl	187·4	195·2	193
Maisöl	188·1	189·2	188·6
Mandelöl	187·9	196·1	192
Meerschweinthran vom Kiefer	—	—	143·9
- flüssiger Theil	253·7	272·3	263
Menhadenthran	—	—	192
Mohnöl	192·8	194·6	193·7
Nigeröl	189	191	190
Nussöl	—	—	196·0
Oelkuchenöl	—	—	188·6
Olivenkernöl	—	—	188·5
Olivenöl	185·2	196	193
Pilchardthran	186	187·5	186·7
Rapsöl	—	—	177·0
Ricinusöl	176	181·5	180
Robbenthran	191	196	193·5
Rüböl	175	179	177
Rüllöl	—	—	186·0
Senföl	—	—	174
Sesamöl	187·6	192·2	190
Sonnenblumenöl	—	—	193
Specköl	191	196	193·5
Spermacetiöl	130	134·4	132·2
Walfischthran	190	191	190·5

Wie sich aus der Tabelle ergibt, zeigen die von verschiedenen Autoren angegebenen Verseifungszahlen der einzelnen Oele noch keine sehr scharfe Uebereinstimmung, und es würde noch grösserer Versuchsreihen bedürfen, um zu ermitteln, in welchen Grenzen diese Zahlen für jedes einzelne Fett schwanken.

Allen theilt die Oele auf Grund der Ergebnisse seiner Untersuchungen in drei Gruppen:

1. Verseifungszahl 189—196: Specköl, Olivenöl, Nigeröl, Cottonöl, Leinöl, Walfischthran, Robbenthran.
2. Verseifungszahl 175—189: Rüböl, Rapsöl, Leberthran, Pilchardthran, Ricinusöl.
3. Verseifungszahl unter 175: Spermacetiöl, Haifischthran.

Auch Valenta unterscheidet 3 Gruppen von Oelen:

1. Mittlere Verseifungszahl 193·0: Aprikosenkernöl, Mandelöl, Bittermandelöl, Arachisöl, Cottonöl, Olivenöl und Sesamöl.
2. Mittlere Verseifungszahl 188·1: Kürbiskernöl, Olivenkernöl und Rüllöl.
3. Mittlere Verseifungszahl 177·1: Rüböl, Rapsöl, Hederichöl und Ricinusöl.

Die Verseifungszahl kann somit zur Unterscheidung der Cruciferenöle (Rüböl, Rapsöl, Hederichöl) von den anderen Oelen, insbesondere denen der ersten Gruppe dienen. Von dem in derselben Gruppe stehenden Ricinusöl unterscheiden sie sich durch die Schwerlöslichkeit in Alkohol. Ferner kann man das Verfahren zur Erkennung der flüssigen Wachsarten benutzen, welche auffallend niedrige Verseifungszahlen haben. Durch sehr hohe Verseifungszahlen zeichnen sich die als feinste Schmieröle benutzten flüssigen Antheile des Meerschwein- und Delphinthrans aus.

Die niedrige Verseifungszahl der Oele aus Valenta's dritter Gruppe hat ihren Grund in dem grossen Gehalt dieser Oele an Säuren von hohem Moleculargewichte, z. B. Brassicasäure im Rüböl und Ricinusölsäure im Ricinusöl.

Valenta schlägt vor, nicht die Verseifungszahlen der Oele, sondern 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 (Brassicäure etc.), 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 wechseln, 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'sche Zahlen der Oele.

Einige Fischthrane haben in Folge ihres Gehaltes an Isovaleriansäure auffallend hohe Reichert'sche Zahlen.

Moore¹⁾ fand die Reichert'sche Zahl 2·08 für Meerschweinthran, 5·60 für Delphinthran. Die als Schmieröle verwendeten flüssigen Antheile dieser Thrane zeigen: Meerschweinthran 30·9 und 49·6, Delphinthran 32·8 Reichert'sche Zahl. Steenbuch²⁾ giebt die Reichert'sche Zahl für 5 g Fett für Meerschwein-Kieferöl zu 131·6, für gemeinen Meerschweinthran zu 46·9 an.

¹⁾ J. Amer. Chem. Soc. 1889. 11. 155.

²⁾ Zeitschrift f. ang. Chemie 1889. 64.

c) Jodzahlen der Oele.

Die folgende Tabelle enthält die von Hübl¹⁾ und von Moore²⁾ für die flüssigen Fette ermittelten Jodzahlen (S. 115).

Charakter des Oeles	Name des Oeles	Jodzahl nach	
		v. Hübl (Mittel)	Moore
I. Trocknend	Leinöl	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
IV. Nicht trocknend	Aprikosenkernöl	100	—
	Mandelöl (süss)	98·4	98·1
	Senföl	—	96·0
	Ricinusöl	84·4	—
	Olivenöl	82·8	83·0
	Olivenkernöl	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 sämmtlich 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 84·5 gefunden. Nur bei den trocknenden Oelen, namentlich bei Leinöl, ergeben sich grössere Differenzen, weil einerseits die Bestimmungen mit ungenügendem Jodüberschuss³⁾ vorgenommen wurden und andererseits die Jodzahlen älterer Oele geringer sind (s. Leinöl).

¹⁾ Dingler's Journal 253. 281.

²⁾ Amer. Journal 6. No. 6.

³⁾ Benedikt. Zeitschrift f. die chem. Chemie 1887. 213.

In Folgendem ist auf Grund der von v. Hübl, Moore, Dieterich, Wilson, Erban, Herz, Spüller, Horn, Richter, Kremel, Beringer, Benedikt u. A. publicirten Daten eine ausführliche Tabelle der Jodzahlen aufgestellt, wobei die Mittel aus sämtlichen Bestimmungen gezogen sind.

Jodzahlen der flüssigen Fette.

Namen des Fettes	Minimum	Maximum	Mittel
Leinöl, frisches	170	181	175
Leinöl des Handels	148	181	170
Lallemantiaöl	—	—	162
Hanföl	142	158	150
Nussöl	143	152	146
Mohnöl	134	142	138
Sonnenblumenöl	122	133	128
Röllöl	—	—	131
Curcasöl	—	—	127
Kürbiskernöl	—	—	121
Maisöl	—	—	120
Dorschleberthran	126	153	140
Sejthran	123	137	130
Robbenthran	127	128	127
Japan. Leberthran	—	—	120
Baumwollensamenöl	102	111	108
Sesamöl	103	112	108
Hederichöl	—	—	105
Rüböl	99	105	101
Aprikosenkernöl	99	102	100
Delphinthran	—	—	99·5
Mandelöl	96	102	98
Erdnussöl	87·3	103	96
Senföl	—	—	96
Ricinusöl	83	85	84·5
Olivenöl	81	84·5	82·8
Olivenkernöl	—	—	81·8
Ungnadiaöl	—	—	81·7
Meerschweinthran	—	—	76·8
Klauenöl	—	—	70·3
Knochenöl	66	70	68
Meerschweinthran (flüss. Theil)	30·9	49·6	40·2
Delphinthran (flüss. Theil) . .	—	—	32·8

Ueber die Jodzahlen der Fettsäuren aus Oelen liegen noch wenige und unter einander nicht sehr gut übereinstimmende Daten vor (vergl. S. 119).

Morawski und Demski fanden folgende Zahlen:

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 äussert sich über die Anwendbarkeit seines Verfahrens in folgender Weise:

„Die Jodadditionsmethode ermöglicht es, die Natur eines Fettes zu erkennen; sie giebt 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 Beurtheilung 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 giebt auch hier die Jodzahl, weitere Folgerungen erlauben der Schmelz-

punkt 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 verschiedenen Gruppen an, so lässt sich aus der Jodzahl ihr gegenseitiges Verhältniss annähernd berechnen. Bezeichnet x den Procentgehalt eines Fettes in der Mischung mit y Procenten 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 Werthe. Ist jedoch ein Oel durch lange Einwirkung von Licht und Luft dickflüssig und stark ranzig geworden, dann giebt 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.“

Aehnlich wie bei der Analyse fester Fette wird vielleicht auch die Jodzahl des flüssigen Antheils der unlöslichen Fettsäuren (s. 130) 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⁾ glaubt alle Gemengtheile eines Gemisches von drei der vier Oelen noch quantitativ mit Hülfe der Jodzahl ermitteln zu können, indem er sowohl die Jodzahl der Probe selbst und dann noch die Jodzahl des nach S. 288 erhaltenen, nach der Behandlung mit Chlorschwefel flüssigen Antheils bestimmt. Die auf die ursprüngliche Substanz bezogene Jodabsorption in Procenten

¹⁾ Chem. News. 1890. 62. 124.

nennt er die corrigirte Jodzahl des löslichen Antheils des bei der Einwirkung von Chlorschwefel entstehenden Breies.

d) Acetylzahlen der Oele.

Die Acetylzahl gestattet namentlich die Erkennung von Ricinusöl und „oxydirten Oelen“ in Oelgemischen. Benedikt und Ulzer¹⁾ haben folgende Oele auf ihre Acetylzahl geprüft:

Fettsäuren aus	Nicht acetylirt	Acetylirt		
	Säurezahl	Acetyl-Säurezahl	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

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, Casselmann²⁾, Allen³⁾ 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

¹⁾ Monatshefte f. Chemie 1887. 8. 41.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 6. 484.

³⁾ Moniteur scient. 14. 725.

arbeitet, welches man am besten mit einem schlechten Wärmeleiter umgiebt.

Nach Maumené¹⁾ giebt auf 320° C. erhitzte und sofort nach dem vollständigen Erkalten verwendete Schwefelsäure ganz andere Wärmeentwicklungen als die nicht erhitzte Säure (vergl. Leinöl).

Da nach Lunge und Naef Schwefelsäure von 96 und 99 Procent nahezu dieselbe Dichte hat, so soll man nach Allen die zur Maumené'schen Probe zu verwendende Schwefelsäure nicht nur durch die Dichtebestimmung, sondern auch durch Titration auf ihren Gehalt prüfen.

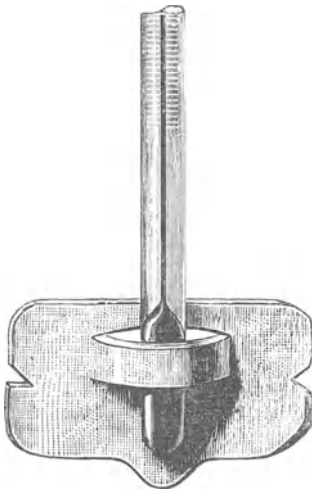


Fig. 31.

Man kann die Probe zweckmässig 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 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. 31) und rührt durch Drehen des Thermometers zwischen Daumen und Zeigefinger. Das Maximum der Temperatur, welches sich 1 bis 2 Minuten erhält, wird notirt.

Allen hat die folgende Zusammenstellung, betreffend die Temperaturerhöhungen der Oele mit Schwefelsäure veröffentlicht.

¹⁾ Compt. rend. 92. 721.

O e l	Temperaturerhöhung mit Schwefelsäure				
	Maumené	Baynes	Dobb	Archbutt	Allen
Olivenöl	42	40	39—43	41—45	41—43
Mandelöl	52—54	35	—	—	—
Rüböle	57—58	60—92	54—60	55—64	51—60
Erdnussöl	67	—	—	47—60	—
Buheckernöl	65	—	—	—	—
Sesamöl	68	—	—	65	—
Cottonöl, roh	—	84	61	70	67—69
- raff.	—	77	—	75—76	74—75
Mohnöl	74	—	—	86—88	—
Nigeröl	—	82	—	—	81
Hanföl	98	—	—	—	—
Nussöl	101	—	—	—	—
Leinöl	103	104—124	—	—	104—111
Cocosnuss-Oleïn	—	—	—	—	26—27
Ricinusöl	47	—	—	46	—
Specköl	—	—	—	—	41
Talgöl.	41—44	—	—	—	—
Klaunenöl	—	—	—	43	—
Pferdeklaunenöl	51	—	—	—	—
Walfischthran, a. d. Norden	—	—	—	—	91
- a. d. Süden	—	—	85—86	92	—
Meerschweinthran	—	—	—	—	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, Bishop¹⁾ mit Mineralöl. Die 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 Schwefel-

¹⁾ Journ. Pharm. Chem. 20. 302.

säure um 67° . 20 g Mineralöl allein erhitzen sich um 14° C. Somit ist die „wirkliche Erhitzung“ des Leberthrans $2(67-14) = 106^{\circ}$.

Bishop untersuchte folgende Oele:

	Wirkliche Erhitzung
Leberthran, farblos	100 ^o
- blond	102 ^o
- braun	102 ^o 5 ^o
Erdnussöl	66 ^o
Mischung von { 80 Th. blondem Leberthran } { 20 Th. Erdnussöl }	97 ^o
Mineralöl	14 ^o

Jean¹⁾ hat zur Ausführung der Maumené'schen Probe einen eigenen Apparat, das Thermelaeometer construirt. Der Oelbehälter A hat 4 cm Durchmesser, 6 cm Höhe und ist bei 15 ccm mit einer Marke versehen. In den Säurebehälter B ist der Stopfen D eingeschliffen, an diesen ist ein Rohr angeschmolzen, an welches ein Kautschuckschlauch 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° ist. Dann stellt man den Apparat in den mit Filz gefütterten Messingbehälter E ein, treibt die Säure

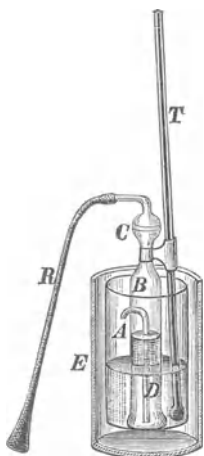


Fig. 32.

von B nach A, indem man in den Kautschuckschlauch 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° bestimmt. Trocknende Oele werden mit 5 ccm Mineralöl gemischt.

Jean fand folgende Erhitzungsgrade:

		Fettsäuren
Olivenöl	41·5 ^o	45 ^o
Leinöl	61 ^o	109 ^o
Colza, franz.	37 ^o	44 ^o
- indisches	37 ^o	44 ^o

¹⁾ Chem.-Zeitung 1889. Rep. 306.

Die Maumené'sche Probe kann in manchen Fällen dazu dienen, 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 ($S_2 Cl_2$) soll hell sein, indem dunkler gefärbter Schwefeldichlorid ($S Cl_2$) enthält, darf keine unter 130° destillirende Antheile enthalten und nicht mehr als 20 Procent Rückstand hinterlassen. Der Versuch ist nur für Ricinusöl schwer durchzuführen, weil dieses zu zäh ist (vgl. S. 288).

g) Die Elaïdinreaction.

Die Elaïdinprobe (S. 286) 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 grössten 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 Gintl²⁾ gezeigt, dass 14 Tage lang dem Sonnenlichte ausgesetztes Olivenöl die Elaïdinprobe nicht giebt.

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 zu Bestätigung der auf anderem Wege gewonnenen

¹⁾ Mon. scient. 1888. 381. — Girard. Mon. scient. 1889. 947.

²⁾ Chem.-Zeitung 1888. 12. 1641.

Reactionen der Oele

O e l e	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. 1'220
Olivenöl	schwachgelb	grün	grünlichweiss	blassgrün	grünlich	grünlich
Gallipoliöl	ebenso	ebenso	grau	braun	ebenso	ebenso
Arachisöl	dick und weiss	—	schmutzigweiss	hellbraun	—	—
Rüböl	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	schmutzig- 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
Walfischthran	dunkelroth	hellroth	roth	intensiv braun	schwach gelb	ebenso
Delphinthran	ebenso	ebenso	ebenso	ebenso	roth	hellroth
Leberthran	ebenso	purpur- roth	purpurroth	ebenso	—	—

nach Crace Calvert.

Salpetersäure 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. dunkel- 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 orangefarbige Masse flüssige orangefarbige Masse mit brauner Flüssigkeit darunter schmierige blassrosen- rothe Masse
schmutzig- grünlich- braun grün, dann braun gelblich- weiss hellbraun 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 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

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.

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 benutzte Salpeterschwefelsäure, Crace-Calvert syrupöse Phosphorsäure und Königswasser, Fauré (1839) Chlorgas und Ammoniak, Hauchecorne fand im Wasserstoffhyperoxyd 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. 306).

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⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 10. 235.

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.

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:

¹⁾ Arch. d. Pharm. 149. 201.

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:

Grün, mit braunen Streifen: Rüböl.

Gelb, beim Schütteln bräunlicholivengrün: Mohnöl, Ma-
diaöl.

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 20 fachen Volumen Schwefelkohlenstoff verdünnt, giebt
Thran beim Schichten mit Schwefelsäure eine prachtvoll violette,
rasch in Braun übergehende Färbung.

XI.

Untersuchung der festen Fette und Wachsarten.

Zur Unterscheidung der einzelnen festen Fette und Wachsarten von einander und zur Untersuchung 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 abgetrennten 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 werthvolle Aufschlüsse.

Viele butterartige oder feste Fette lassen sich durch Abpressen bei gewöhnlicher Temperatur oder mässiger 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 sicheres Urtheil über Verfälschungen zu (s. z. B. Rindertalg).

Die Auffindung von Thierfetten zugemischten Pflanzenfetten gelingt nach den S. 292 beschriebenen Methoden.

Benedikt und Hazura¹⁾ konnten aus den Oxydationsprodukten der flüssigen Palmölfettsäuren 0·6 Proc., aus Cacaobutter 0·5 Proc. Sativinsäure erhalten. Man verwendet bei der Prüfung fester Fette 50 g der flüssigen Fettsäuren, oxydirt dieselben mit Permanganat nach S. 94, fällt die Oxydationsprodukte durch Ansäuern, wäscht, trocknet, extrahirt mit Aether und kocht den Rückstand wieder

¹⁾ Monatshefte f. Chemie 1889. 10. 353.

holt 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. Spezifische Gewichte der festen Fette.

Die Angaben über die spezifischen 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:

Spec. 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 —
Ceresin (gelbes)	0·925—0·928
Japanwachs	0·977—0·978
- (sehr alt)	0·963—0·964
Wachs (weisses)	0·919—0·925
Ceresin (sehr rein weiss)	0·905—0·908
- (weiss)	0·923—0·924
Colophonium	1·100 —

¹⁾ Wagner's Jahresbericht 1879. 1160.

Spec. Gewichte der festen Fette bei 15° C. Nach Dieterich¹⁾.

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
Walrath	0·960
Colophonium, amerik.	1·108
- franz.	1·104—1·105
Cacaoöl	0·980—0·981
Paraffin, mittelhart	0·913—0·914
Fichtenharz, gereinigt	1·045
Rindertalg	0·952—0·953
Hammeltalg	0·961
Stearin	0·971—0·972

Aus den S. 74 angeführten Gründen ist es oft zweckmässiger, die specifischen Gewichte der festen Fette bei höherer Temperatur, also im geschmolzenen Zustande zu vergleichen. Einschlägige Bestimmungen haben z. B. Allen und Königs gemacht.

Spec. Gewichte der festen Fette bei 100° C. bezogen auf Wasser von 15° C.

Nach Allen²⁾ und Königs.

A. Fette die keine Glyceride niederer Fettsäuren enthalten:

1. Vegetabilische Fette.	Cacaobutter	0·857
	Palmöl	0·857
	Japanwachs	0·873
2. Thierische Fette.	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 specifische Gewicht der Glieder der Gruppe B ist grösser als das der Gruppe A.

¹⁾ Wagner's Jahresbericht 1882. 1028.

²⁾ Moniteur scient. 14. 722. — Die auf die thierischen Fette bezüglichen Zahlen rühren von Königs her.

Allen hat ferner die specifischen Gewichte geschmolzener Fette bei zwei weit auseinander liegenden Temperaturen bestimmt und daraus die Differenz für 1° C. berechnet, mit Hülfe 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. 70 den Ausdehnungscoefficienten berechnen.

Specifische Gewichte geschmolzener Fette bei 40—90° C. und bei 98—99° C. Nach Allen.

Namen 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. 78.)

Hier seien die von Wimmel¹⁾ und Rüdorff²⁾ gefundenen Werthe angeführt:

¹⁾ Wagner's Jahresbericht 1868. 718 u. 1871. 854.

²⁾ Poggendorff's Annalen 145. 286.

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.
Rindertalg, älterer	42·5 -	34 -	38° C.
Hammeltalg, frischer	47 -	36 -	40—41° C.
Hammeltalg, älterer	50·5 -	39·5 -	44—45 -
Schweineschmalz	41·5—42° C.	30 -	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.
Cocosöl	24·5° C.	20—20·5° C.	22—23° C.
Palmöl, frisches, weiches	30° C.	21° C.	21·5° C.
Palmöl, frisches, härteres	36 -	24 -	35 -
Palmöl, altes	42 -	38 -	39·5 -
Muscatbutter	43·5—44° C.	33 -	41·5—42° C.
Bienenwachs, gelbes	62—62·5 -	erstarren gleich unter dem Schmelz-	punkte ohne Erwärmung.
Walrath	44—44·5 -		

Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fette nach Rüdorff.¹⁾

	Schmilzt bei:	Erstarrt bei:	Die Temperatur steigt beim Erstarren auf:
Gelbes Wachs	63·4	61·5	—
		62·6	—
		62·3	—
Weisses Wachs	61·8	61·6	—
		49·6	—
Paraffin	52·5—54·0	49·6	—
		53·0	—
		52·9	—
		52·7	—
Walrath	43·5	43·4	—
		44·1—44·3	—
		44·2	—
Stearinsäure, technische	55·3	55·2	—
		56·2—56·6	—
		55·8	—
		56·0—56·4	—
Japanwachs	50·4—51·0	—	50·8
Cacaobutter	33·5	—	27·3
Muscatbutter	70—80	—	41·7—41·8
Hammeltalg	46·5—47·4	32—36	} um einige Grade
Rindertalg	43·5—45·0	27—35	

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 -

Bensemann¹⁾ giebt 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 -

Eine Uebersicht der Erstarrungspunkte der Fettsäuren aus talgartigen Fetten findet sich in Cap. XII, Rindertalg.

4. Verhalten gegen Lösungsmittel.

Das Verhalten der festen Fette gegen Lösungsmittel ist zur Analyse der Fette noch wenig benutzt worden.

Nach Dubois und Padé²⁾ kann man einige Fette an der verschiedenen Löslichkeit ihrer Fettsäuren in absolutem Alkohol unterscheiden:

¹⁾ Vergl. S. 79.

²⁾ Bull. soc. chim. 44. 189.

Fettsäuren aus:	100 g absol. Alkohol lösen		100 g Benzol lösen
	Gramm Fettsäuren bei:		
	0°	10°	12°
Hammeltalg	2·48	5·02	14·70
Ochsentalg	2·51	6·05	15·89
Kalbsfett	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

5. Hehner'sche, Reichert'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. Bei der Hehner'schen Zahl: Butter (im Mittel 87·5), Wachsorten (über 100).

2. Bei der Reichert'schen Zahl: Butter (14), Cocosfett (3·7).

3. Bei der Verseifungszahl: Butterfett (Mittel 227), Cocosöl (Mittel 255), Palmkernöl (257·6), sämtliche Wachsorten, z. B. Bienenwachs (97—107), Carnaubawachs (79), Walrath (108·1).

4. Die Jodzahlen der festen Fette sind in der folgenden Uebersicht nach den zuverlässigsten Angaben zusammengestellt:

Jodzahlen der festen Fette.

Namen des Fettes	J o d z a h l		
	Minimum	Maximum	Mittel
Baumwollenstearin	—	—	89·6
Gänsefett	—	—	71·5
Schweinefett	56	63	59
Macassaröl	—	—	53
Knochenfett des Handels . .	46·3	55·5	52
Palmöl	50·3	53·9	51
Oleomargarin	47·5	55·3	50
Sawarrifett	—	—	49·5
Lorbeeröl	—	—	49
Rindertalg	40	44	42

Namen des Fettes	J o d z a h l		
	Minimum	Maximum	Mittel
Hammeltalg	32·7	46·2	42
Wollschweissfett	—	—	36
Cacaobutter	34	37·7	36
Muscatbutter	—	—	31
Butterfett	19·5	38·0	30
Palmkernöl	10·3	17·5	14
Ucuhubafett	—	—	9·5
Cocosnussöl	7·9	9·4	9
Japanwachs	—	—	4·2

XII.

Beschreibung der einzelnen Fette und Wachsarten.

A. Flüssige Fette.

I. Trocknende Oele.

Die wichtigsten trocknenden Oele sind: Leinöl, Mohnöl, Hanföl, Nussöl, Sonnenblumenöl, Lallemantiaöl und Madaiaöl.

1. Leinöl.

Oleum Lin. — *Huile de lin.* — *Linseed oil*¹⁾.

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·9347 (Schübler), 0·9325 (Souchère), 0·932—0·937 (Allen). — Bei 18° C.: Rohes L. 0·9299, gekochtes 0·9411 (Stilurell). — Bei 12° C.: 0·939, bei 25°: 0·930, bei 50°: 0·921, bei 94°: 0·881 (Saussure). — Bei 99° (Wasser von 15·5° = 1): 0·8809 (Allen).

Specifisches Gewicht der Fettsäuren bei 15·5°: 0·9233, bei 99° (Wasser von 15·5° = 1): 0·8612 (Allen), bei 100° (Wasser von 100° = 1): 0·8925 (Archbutt).

Erstarrungspunkt des Fettes: Wird bei — 16° nach einigen Tagen fest (Gusserow), — 27° (Chateau), schmilzt bei — 16 bis — 20° (Glaessner).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 17·0° (Hübl), 24·0° (Allen), unter 13° (Dieterich).

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 13·3° (Hübl), 17·5° (Allen).

¹⁾ Die englischen und französischen Bezeichnungen der Fette sind fast durchwegs Dr. Carl Schädler's „Technologie der Fette und Oele“ entnommen.

Verseifungszahl: 189—195 (Allen), 195·2 (Moore), 187·6 (Dieterich). — 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). — Jodzahl der Fettsäuren: 178·5 (Williams).

Leinöl wird aus den Samen des Flachses oder Leines, *Linum usitatissimum*, gewonnen. 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. flüssige Glyceride. Nach Hazura bestehen die flüssigen Säuren aus 80 Proc. Linolen- und Isolinolensäure, etwas Linolsäure und Oelsäure.

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.

Leinöl wird mit Thran, Rüböl, Hanföl und Leindotteröl 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 weiter die Proben nach Livache (S. 289) und nach Maumené (S. 301) vor.

Leinöl ist specifisch schwerer als die Oele, welche zu seiner Verfälschung benutzt werden. Nach Allen soll rohes Leinöl kein geringeres specifisches Gewicht als 0·935 haben, wenn es ein gut trocknendes, raffiniertes Oel geben soll.

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 Jodzahl²⁾. 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

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 1889. 183.

²⁾ Schweissinger, Pharm. Centr. 1887. 146. — Dieterich, Helfenberger Annalen 1887. — Benedikt. Zeitschrift f. d. chem. Industrie 1887.

Benedikt 170—181. Die grossen Differenzen erklären sich daher, dass bei den niedrigen Jodzahlen ein zu geringer Ueberschuss an Jodlösung genommen wurde (vergl. S. 118).

Für frisches Leinöl dürfte die Jodzahl wohl meist über 170 liegen. Inwieweit das Jodabsorptionsvermögen bei längerem Stehen des Leinöls abnimmt, ist noch nicht constatirt. v. Hübl giebt zwar an, dass es sich dabei nur wenig ändert, indem ein fünfzehn Jahre altes Oel noch die Jodzahl 156 zeigte, aber die von v. Hübl für das Leinöl gegebenen Jodzahlen sind seitdem corrigirt worden. Zu Firniss gekochtes Leinöl hat eine geringere Jodzahl, ein Leinöl von der Jodzahl 156 hatte nach der Umwandlung in Firniss 148, wobei der Schmelzpunkt der Säuren auf 17.5° stieg (v. Hübl).

Auch das Verhalten gegen Schwefelsäure kann zur Prüfung des Leinöles dienen, indem man entweder die Temperaturerhöhung misst, welche beim Vermischen eintritt (S. 301), oder die Reaction beobachtet, welche stattfindet, wenn man 10 Tropfen Oel mit 3 Tropfen Schwefelsäure vorsetzt. Leinöl giebt dabei eine rothbraune Harzmasse. Waren fremde Oele beigemischt, so wird nur das Leinöl verharzt und die braunen Harzflocken schwimmen in den anderen Oelen.

Maumené fand beim Vergleiche einiger Leinölsorten, dass beim Vermischen von je 25 g der mit Olivenöl verdünnten Proben mit 5 ccm englischer Schwefelsäure Temperaturerhöhungen von 38.0 bis 66.2^{01} eintreten. Dieselben Proben unter genau denselben Bedingungen mit einer Schwefelsäure gemischt, welche auf 320° C. erhitzt und unmittelbar nach dem völligen Erkalten verwendet wurde, gaben Temperaturerhöhungen von 112 — 148° .

Der Werth eines Leinöles ist zum grössten Theil durch den Grad seiner Trockenfähigkeit bedingt, welche man am besten nach der Methode von Livache (S. 289) ermittelt.

Verfälschungen. Grössere Zumischungen fremder Oele lassen sich an der Verminderung des specifischen Gewichtes, der Jodzahl und des Trockenvermögens (nach Livache) erkennen. Rüböl erniedrigt die Verseifungszahl und macht, wenn es nicht gut raffinirt ist, das Gemisch schwefelhaltig (Nachweis nach S. 87), Baumwollensamenöl wird mittelst seiner qualitativen Reactionen nachgewiesen (s. dort).

¹⁾ Nach der Umrechnung auf reines Leinöl.
Benedikt, Fett-Analyse. 2. Aufl.

Ein Zusatz von Hanföl lässt sich nach Crace-Calvert (S. 309) mit Salpetersäure von 1:180 spec. Gewicht erkennen, indem sich reines Leinöl gelb, hanföhlhaltiges schmutzig grün färbt. Ferner giebt hanföhlhaltiges Leinöl mit concentrirter Salzsäure eine gelbgrüne, reines Leinöl eine gelbe Färbung.

Die Erkennung von Thranen gelingt leicht mit Hülfe der Farbenreactionen, ein Zusatz von Harz oder Harzöl wird nach den beschriebenen Methoden nachgewiesen.

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.

Leinölfirniss.

Ueber Leinölfirnisse liegt noch wenig analytisches Material vor. Nach Bauer und Hazura¹⁾ 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) übergeht, worauf dann vielleicht die Bildung von Anhydriden beginnt. Gekochtes Leinöl, Leinölfirniss und in dünnen Schichten eingetrocknetes Leinöl enthalten demnach noch beträchtliche Mengen Glycerin. Glycerin 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 Fox²⁾, man könne Leinöl von Leinölfirniss an dem mittelst des Permanganatverfahrens ermittelten Glycerin Gehalt unterscheiden, ist falsch, indem einerseits auch der Leinölfirniss Glycerin enthält und das Glycerin sich andererseits nicht in der genannten Weise nachweisen lässt.

Gekochtes Leinöl und Leinölfirniss unterscheiden sich von Leinöl durch ihre geringere Jodzahl und höhere Acetylzahl.

Nach E. Hahn³⁾ geben Leinöl und gebleichter, sogenannter

¹⁾ Monatshefte f. Chemie 1888. 9. 465.

²⁾ Chem.-Zeitung 1885. 9. 66.

³⁾ Pharm. Ztg. 1887. 449.

weisser Leinölfirnis mit Kalkwasser ein Liniment, während gleiche Theile Firnis und Kalkwasser kein Liniment liefern.

Finkener¹⁾ findet, dass ein Tropfen Leinöl, auf einer Glasplatte zu einer kreisförmigen Schicht von 4 cm Durchmesser mit dem Finger ausgebreitet, nach 24 Stunden schlüpfrig, Leinölfirnis 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 Firnis eine salbenartige Masse, das Leinöl zwei flüssige Schichten, von denen die untere wasserhell ist. Die Erkennung von 25 Proc. Leinölfirnis 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 proc. Alkohol von 0·925 spec. Gewicht und schüttelt mit 12 ccm Oel (Finkener).

Leinölfirnis ist specifisch schwerer als Leinöl.

Zum Nachweis von Bleioxyd, Manganoxydul, Zinkoxyd, Borsäure etc. schüttelt man den Firnis mit warmer, verdünnter Salzsäure aus und prüft die filtrirten Auszüge nach den gewöhnlichen Methoden qualitativ und quantitativ.

Zur Prüfung eines Leinöls auf seinen Werth für die Firnisfabrikation bestimmt man das specifische Gewicht, die Jodzahl und den Erhitzungsgrad nach Maumené oder die Oxydationsfähigkeit nach Livache.

Nach Allen soll rohes Leinöl nicht leichter als 0·935 sein, sonst giebt es kein gut trocknendes Oel. 3 Proc. fremder Beimischungen machen es schon zur Firnisbereitung unbrauchbar.

2. Mohnöl.

Oleum Papaveris. — *Huile d'oeillette, d'oliette, de pavot du pays, Huile blanche.*
— *Poppy oil, Poppy seed oil, Maw oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·924 (Souchère), 0·924 bis 0·937 (Allen), 0·9262 (Clarke), bei 18° C. 0·9245 (Stilurell).

Erstarrungspunkt: — 18° C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 20·5° C.

Erstarrungspunkt: 16·5° C. (Hübl).

¹⁾ Chem.-Ztg. 1887. 11. 905.

Hehner'sche Zahl: 95·38 (Dietzell u. Kressner). — Verseifungszahl: 194·6 (Valenta), 192·8 (Moore), 197·7 (Dieterich). — Jodzahl: 136 (Hübl), 134·0 (Moore), 137·6—143·3 (Dieterich).

Aus den Samen des Mohnes, *Papaver somniferum*. „Weisses Mohnöl“ ist farblos oder schwach goldgelb, das „rothe Mohnöl“ stammt von der zweiten Pressung her.

Rechenberg fand im Mohnöl 2·09, Salkowski 2·29 Proc. freie 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. Seine Auffindung in anderen Oelen (s. Olivenöl) wird durch sein hohes specifisches 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*.

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·9255 (Souchère), 0·925 bis 0·931 (Allen), 0·9276 (Fontenelle), 0·9270 (Chateau), 0·9255 (Massie).

Erstarrungspunkt: Wird bei — 15° C. dick, bei — 27·5° fest.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 19·0° C., Erstarrungspunkt 15·0° C. (Hübl).

Verseifungszahl: 193·1 (Valenta). — Jodzahl: 143 (Hübl), 157·5 (Benedikt). — Jodzahl der Fettsäuren: 122·2—125·2 (Morawski u. Demski).

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).

Charakteristische Farbenreactionen des Hanföls sind:

Beim Kochen mit Natronlauge (Spec. Gew. 1·340) giebt 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 giebt 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 giebt verfälschtes Hanföl nicht die Schwarzfärbung mit Salpeterschwefelsäure. Ueber seinen Nachweis in Leinöl s. dort.

4. Nussöl.

Wallnussöl. — *Oleum Juglandis*, *Oleum Nucum Juglandis*. — *Huile de noix.* — *Wal nut oil*, *Nut oil*.

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·926 (Souchère), 0·925 bis 0·926 (Allen), 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° zu einer weissen Masse.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 20·0° C.

Erstarrungspunkt: 16·0° (Hübl).

Verseifungszahl 196·0 (Valenta), 188·7 (Dieterich), Jodzahl 143·0 (Hübl), 147·9—151·7 (Dieterich).

Wird aus den Samen des Wallnussbaumes, *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.

Eine Verfälschung mit Leinöl erkennt man an der höheren Jodzahl und an der Schwefelsäureprobe, bei welcher Nussöl keine Harzmasse giebt.

5. Lallemantiaöl.¹⁾

Specificisches Gewicht bei 20—21° C.: 0·9336.

Erstarrt bei — 35° C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 22·2°. — Erstarrungspunkt 11·0° 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. 298 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° erhitzten sich mit 2 g concentrirter Schwefelsäure auf 120°.

Bei der Elaëdinprobe (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.*

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·9262 (Chateau), 0·924—0·926 (Allen), 0·9258 (Spüller), 0·936 bei 90° C.: 0·919 (Dieterich).

Erstarrt bei — 16° C. — Schmelzpunkt der Fettsäuren: 23·0°, Erstarrungspunkt: 17·0° (Bach), 18·0° C. (Dieterich).

Verseifungszahl: 193. — Jodzahl 129 (Spüller), 122·5—133·3 (Dieterich). — Hehner'sche Zahl: 95. — Verseifungszahl der Fettsäuren: 201·5. — Jodzahl der Fettsäuren: 134. — (Spüller).

Aus den Samen der gemeinen Sonnenblume, *Helianthus annuus*. Klar, hellgelb, angenehm riechend, von mildem Geschmack, langsam trocknend (Chateau).

¹⁾ Hanausek, Zeitschrift des österr. Apotheker-Ver. 1887. 30, — Richter, Landwirthsch. Versuchsst. 34. 382.

²⁾ Dingler's polyt. J. 264. 626.

Das Oel enthält 0·31 Proc. Unverseifbares und weder freie noch flüchtige Fettsäuren. Die Sauerstoffabsorption mit Kupfer nach v. Hübl (S. 290) betrug nach 2 Tagen 1·97, nach 7 Tagen 5·02 Proc., die Sauerstoffabsorption der Fettsäuren nach 2 Tagen 0·85, nach 7 Tagen 3·56, nach 30 Tagen 6·3 Proc. Die Temperaturerhöhung bei der Prüfung nach Maumené betrug 67·5° (Spüller).

7. Madiaöl.

Oleum Madae. — Huile de Madia. — Madia oil.

Spec. Gewicht bei 15° C.: Rohes Oel 0·9350, raffiniertes 0·9286.

Erstarrt bei — 10 bis — 11° (warmgepresst), bei — 25° (kaltgepresst).

Wird aus den Samen der Oelmadie (*Madia sativa*), einer Composite gewonnen. Dunkelgelb, von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruche (Chateau).

8. Candlenussöl.

Bankelnussöl. — Huile de noix de chandelle. — Candle nuts oil.

Das Oel wird aus den Samen von *Aleurites moluccana* Willd. gewonnen. 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. Candlenussöl ist stark trocknend, leicht verseifbar und hat nach Cloëz 0·923 specifisches Gewicht bei 15° C.

Eine von Lach¹⁾ untersuchte Candlenussölprobe, wohl ein Oel letzter Pressung oder vielleicht Candlenussstearin, war salbenartig, schmolz bei 24° und erstarrte bei 21°. 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°, Erstarrungspunkt: 56° C., Jodzahl 118°. Die Fettsäuren zeigten amorphes Gefüge. Demnach war das Fett zur Kerzenfabrikation unbrauchbar.

¹⁾ Chemiker-Zeitung 1890. 14. 871.

9. Nigeröl.

Specifisches Gewicht bei 15·5°: 0·9270, bei 99° C.: 0·8738 (Allen).

Specifisches Gewicht der Fettsäuren bei 100° C., bezogen auf Wasser von 100°: 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° rasch ein und soll als Ersatz des Leinöls und zur Verfälschung von Rüböl dienen.

II. Nicht trocknende und schwach trocknende Pflanzenöle.

Die wichtigsten nicht trocknenden Oele des Pflanzenreiches sind: Olivenöl, Mandelöl, Aprikosenkernöl, Rüböl, Colzaöl, Senföl, Hederrichöl, Sesamöl, Arachisöl, Bucheckernöl, Behenöl.

Schwach trocknende Oele sind: Cottonöl, Leindotteröl, Crotonöl und Ricinusöl.

1. Olivenöl.

Baumöl, Provenceröl, Aix'er Oel. — Oleum Olivarum. — Huile d'olive de Provence. — Olive, Sweet, Salad, Virgin oil.

Specifisches Gewicht des Oeles: Bei 15° C.: Bestes 0·9178, Gallipoli 0·9196 (Clarke), 0·914—0·917 (Allen), Jungferöl 0·9163, ordinäres 0·9160 (Pariser Labor.) — Bei 18° C.: Gelbgrünes 0·9144, blasses 0·9163, dunkles 0·9199 (Stilurell). — Bei 23° C. 0·912—0·914 (Dieterich). — Bei 12° C. 0·9192, bei 15° C. 0·9177, bei 25° C. 0·9109, bei 50° C. 0·8932, bei 94° 0·8625 (Saussure).

Specifisches Gewicht der Fettsäuren: Bei 100° C. (Wasser von 100° C. = 1): 0·8749 (Archbutt), bei 99° (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° (Allen), 22° C. (Pariser Labor.), Anfang des Schmelzens: 23—24°, Ende 26—27° (Benseman), Schmelzpunkt 26°, Erstarrungspunkt 21·2° C. (Hübl). Schmelzpunkt 26·5—28·5° C., Erstarrungspunkt nicht unter 22° C. (Bach), Schmelzpunkt 26—28·5°, Erstarrungspunkt 23·5—24·6 (Dieterich).

Verseifungszahl: 191·8 (Köttstorfer), 191·7 (Valenta), 191 bis 196 (Allen), 185·2 (Moor), Provenceröl 188·7—203·0, Baumöl 196—206 (Dieterich).

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). — Jodzahl der Fettsäuren: 86·1 (Morawski und Demski), 90·2 (Williams).

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 279·4 (Allen), 286 (Williams).

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 benutzt, die weniger feinen dienen zur Beleuchtung und Seifenfabrikation. Verschiedene aus den Pressrückständen gewonnene Produkte werden Nachmühlenöle, Höllenöle, Sottochiari etc. genannt.

Tournanteöl ist ein aus vergohrenen Oliven dargestelltes Produkt, 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. Sein Geschmack 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 unbeträchtliche Mengen Linolsäure 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 Oleïngehalt 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. freie 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. Nach Allen sind Olivenöle mit mehr als 5 Proc. freien Fettsäuren als Maschinenschmieröle unbrauchbar.

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 benutzt.

1. Das specifische 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 specifisches Gewicht, je 5 Proc. freie Fettsäuren erniedrigen dasselbe um ca. 0·0007. Ist das specifische 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 eigene Aräometer (Oleometer) construirt worden, so von Lefèbre, Goble, Fischer, Langlet und Anderen, die entweder die specifischen 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 (s. auch S. 70).

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

¹⁾ Moniteur scient. 11. 791.

auch für andere Oele sehr zweifelhaft. Trotzdem sei die von Souchère entworfene Tabelle hier angeführt.

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.

Namen 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

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 von einander, 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. 276 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 konisches Eisenstäbchen von 1 cm Länge und 2 mm Durchmesser darauf und beschwert es, bis es vollständig einsinkt. Dazu war bei reinstem Olivenöl eine Belastung mit 1700 g, bei weniger guten Sorten mit nicht ganz 1000 g, bei Baumwollensamenöl mit nur 25 g nothwendig. Auch der Apparat von Legler (S. 334) liesse sich hier verwenden.

3. Der Schmelzpunkt und der Erstarrungspunkt der Fettsäuren wird nach den S. 277 gegebenen Daten Anhaltspunkte zur Entdeckung von Cotton- und Arachisöl in Olivenöl bieten, doch dürfte es sich empfehlen, die gefundenen Werthe nicht mit den in den Tabellen enthaltenen zu vergleichen, sondern selbst noch Controleveruche mit reinen Oelen durchzuführen. Für Mischungen von Olivenöl mit anderen Oelen gab Bach folgende Schmelz- und Erstarrungspunkte der freien Fettsäuren an:

Fettsäuren aus:	Schmelzpunkt:	Erstarrungspunkt:
Reines 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 Werth 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°
75% Olivenöl 25% Erdnussöl	29	26
- - - Cottonöl	30	27·3
- - - Sonnenblumenöl	25	20·5
- - - Sesamöl	28	25
- - - Leinöl	24·5	19·5
- - - Rüböl	23·0	19

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 23. 566.

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 sicheren Schluss auf die Reinheit der Probe ziehen lässt. Palmieri hat zu diesem Zwecke ein leicht zu handhabendes „Diagometer“ construiert.

5. Olivenöl hat unter den Pflanzenölen den kleinsten Brechungs-exponenten, (Vergl. Tabelle auf S. 279), wesshalb Leone und Longi¹⁾ vorschlagen, das Oel durch Bestimmung desselben auf seine Reinheit, namentlich auf Beimengungen von Baumwollensamenöl und Sesamöl zu prüfen. Doch können auf diese Weise nur sehr grobe Verfälschungen entdeckt werden, welche sich auf anderem Wege weit sicherer nachweisen lassen.

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. 282) unterschieden werden. Wie man das Verhalten der freien Fettsäuren gegen Alkohol-Essigsäure zu seiner Prüfung benutzen kann, ist schon S. 283 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 giebt 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. Man kann auf diese Weise noch 5 Procente eines trocknenden Oeles und 15 Procent Cotton-, Sesam-, Arachis- oder Rüböl mit Sicherheit erkennen.

Die Elaïdinprobe hat Legler²⁾ so modificirt, dass sie zur Untersuchung von Olivenölproben dienen kann. Die Elaïdinmasse

¹⁾ Gazz. chim. 16. 393.

²⁾ Chemiker-Zeitung 8. 1657.

aus reinem Olivenöl ist sehr fest, die der anderen nicht trocknenden Oele schmierig, so dass sich bei der Messung des Härtegrades reiner oder verfälschter Oele sehr bedeutende Differenzen ergeben. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, verwendet Legler folgenden Apparat:

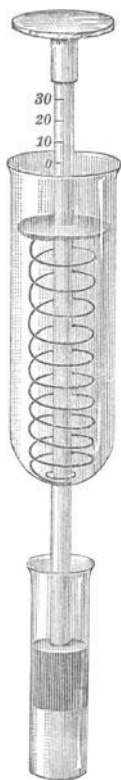


Fig. 33.

Ein Stück Verbrennungsrohr 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 endigt 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 Elaëdinmasse wird aus 10 ccm Oel, 10 ccm 25 procentiger 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 Elaëdinschicht 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. Zusätze von nur 1 Procent Terpenöl, $\frac{1}{4}$ Procent Lavendelöl, $\frac{1}{8}$ Procent Rosmarinöl, mit welchen das Oel zur Denaturierung versetzt wird, haben

keinen Einfluss auf die Festigkeit der Masse.

Nach Gintl wird 14 Tage lang dem Sonnenlichte ausgesetztes Olivenöl mit salpetriger Säure nicht mehr fest.

8. Phytosterinreaction. Nach Salkowski¹⁾ wird man

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 26. 565.

Samenöle (Cottonöl etc.) vielleicht an ihrem Phytosteringehalt (vergl. S. 292) 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 zur Bestätigung des auf anderem Wege gefundenen Resultates benutzt werden. Auf mit Rosmarinöl denaturirtes Baumöl sind die Farbenreactionen nach Gintl nicht anwendbar.

Ausser den S. 305 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 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 Proc. Samenöl bernsteingelb, bei grösserem Gehalt dunkler, bis dunkelorange. (Cottonöl, Erdnussöl, Sesamöl, Mohnöl, Rüböl, Leindotteröl, Leinöl). Haselnussöl bringt eine rothe mit weissen Streifen durchzogene Färbung hervor.

Brullé scheint dieser Methode selbst nicht sehr zu vertrauen, indem er in späteren Publicationen nach dem Beispiele Bechi'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 röthen sich zuerst etwas, werden aber bald intensiv grün. Baumwollenöl wird schwarz, Erdnussöl erst braunroth, dann grün und undurchsichtig, Sesamöl dunkelrothbraun, Rüböl und Mohnöl grünlichgelb und (im Gegensatze zu Olivenöl) trübe.

¹⁾ Compt. r. 106. 1017.

²⁾ Compt. r. 111. 397. 112. 105.

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. 90 nachweisen und quantitativ bestimmen.

Im Folgenden sind die Prüfungsmethoden auf jedes einzelne der am häufigsten zur Verfälschung des Olivenöles benutzten 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 Olivenölfabrikation durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff gewonnenes Oel, Sulfuröl, Pulpaöl in den Handel, welches ebenfalls die Schwefelreaction giebt. Diese Oele charakterisiren sich übrigens durch eine dunkle Farbe und einen unangenehmen Geruch und lösen sich in Alkohol leicht auf, ihre Jodzahl liegt etwas tiefer als die des Olivenöles (bei 79—80), während die des Rüböles bedeutend höher liegt.

Schneider²⁾ 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 giebt sie z. B.

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 18. 628.

²⁾ Dingler's Journal 161. 465.

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 spezifische 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. 292). Reines Olivenöl liefert kein Phytosterin, wogegen man aus mit anderen Pflanzenölen verfälschtem Olivenöl Phytosterin erhält.

Arachisöl. Mit Arachisöl verfälschtes Olivenöl besitzt eine höhere Jodzahl. Weitere Proben s. Arachisöl.

Curcasöl wird nach Hiepe¹⁾ in Portugal zur Verfälschung des Olivenöls benutzt. 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.

Specköl verändert die Viscosität, erhöht den Schmelzpunkt der Fettsäuren und verursacht Speckgeruch beim Erwärmen.

Trocknende Oele sind nach den bekannten Methoden leicht in Olivenöl zu entdecken. Eine qualitative Reaction ist in Chem. Zeitg. 9. 123 angegeben: Man bringt einen sauber geputzten Kupferdraht in eine Mischung von 2 ccm Salpetersäure und 5 ccm Oel und rührt mit einem Glasstabe um. War die Probe mit Leinöl versetzt, so zeigt sich der nach einer halben Stunde herausgenommene Draht rosa angelaufen.

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). — Säurezahl: 90.1 (Benedikt). — Jodzahl: 81.8 (Hübl). — Acetylzahl: 22.5 (Benedikt).

¹⁾ Repert. d. analyt. Chemie 5. 326.

Das aus Olivenkernen gepresste oder mit Schwefelkohlenstoff extrahierte Oel (Pannelo) unterscheidet sich vom Olivenöl durch seine dunkel-grünlichbraune Farbe und leichte Löslichkeit in Alkohol und in 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 Alkohol 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.

Olivenkernöl giebt eine sehr feste Elaïdinmasse und hat dieselbe Jodzahl wie Olivenöl.

3. Mandelöl.

Oleum Amygdalarum. — *Huile d'amandes.* — *Almond oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·917—0·920 (Chateau, Allen), 0·9186 (Valenta), 0·918 (Maben). Bei 12° C.: Aus bitteren Mandeln 0·9168, aus süssen Mandeln 0·9154 (Mills und Akitt).

Verhalten beim Abkühlen: Wird bei —20° C. trübe und weisslich, bei —25° fest.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 14·0° C., Erstarrungspunkt 5·0° (Hübl).

Hehner'sche Zahl: 96·2 (West-Knight). — Verseifungszahl: 195·4 (Valenta), 187·9 (Moore), 190·9 (Dieterich). — Jodzahl: 98·4 (Hübl), 96·6—99·2 (Beringer), 96·2—101·9 (Dieterich).

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.

Eine von Salkowski untersuchte Probe Mandelöl enthielt 0·75 Proc. freie Fettsäuren (auf Oelsäure berechnet).

Es wird hauptsächlich mit Mohnöl, Sesamöl, Nussöl, Pfirsich- und Aprikosenkernöl verfälscht. Nach Schädler erkennt man solche Zusätze am Geschmack.

Verfälschungen können ferner nach Allen durch die spectroscopische 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° ist Mandelöl opak und zähflüssig, Pfirsich- und Aprikosenöl noch ziemlich dünnflüssig. Specköl und Olivenöl geben schon feste Abscheidungen, wenn sie 20 Minuten bei -5° erhalten werden. Specköl verräth sich ferner durch den Geruch beim Erwärmen.

Besonders characteristisch 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 verhält sich wie Mandelöl, ist aber durch die Elaëdinprobe kenntlich.

Nussöl und Mohnöl erhöhen die Jodzahl in sehr auffälliger Weise, Sesamöl in geringerem Grade.

Bieber¹⁾, nach welchem das meiste „Mandelöl“ des Handels Pfirsichkernöl ist, weist die gebräuchlichsten Verfälschungen mit einer Mischung von gleichen Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure, rother Salpetersäure und Wasser nach. Davon wird 1 Theil mit 5 Theilen Oel gemischt.

Reines Mandelöl giebt 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 orange gelbes Liniment giebt.

Durch diese Reaction sollen sich noch Zusätze von 5 Procent Pfirsichkernöl oder Sesamöl erkennen lassen. Um diese beiden Oele von einander zu unterscheiden, mischt man mit Salpetersäure von 1.40 specifischem Gewichte, dabei giebt Mandelöl ein blassgelbes Liniment, Pfirsichkernöl ein rothes, Sesamöl ein schmutzig grünlichgelbes, später rothes Gemisch, Mohnöl und Nussöl ein ganz weisses Liniment.

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 17. 264.

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). Kremel¹⁾ bestätigt, dass sich bei dieser Probe die Gegenwart von Sesam-, Arachis-, Olivenkern- und Aprikosenöl 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 Vulp²⁾ 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 Maben³⁾ 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 wird purpurbraun, Aprikosenkernöl schmutzigbraun mit Purpurstich.

4. Pfirsichkernöl.

Oleum persicorum. — *Huile persique, de pêche.* — *Peach oil.*

Specifisches Gewicht bei 15·5° C.: 0·9232 (Maben). — Ist bei — 20° C. noch flüssig (Maben).

Aus den Kernen der Früchte des Pfirsichbaumes, *Amygdalus Persica*. Oel von gelblicher Farbe, dem Mandelöl ähnlich, zu dessen Verfälschung es dient (s. dort).

5. Aprikosenkernöl.

Marmottöl. — *Oleum Armeniacae.* — *Huile d'abricotier de Briançon, de marmotte.* — *Himalayan apricot oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·915 (Schädler), 0·9191 (Valenta), 0·9204 (Maben).

Erstarrt bei — 14° C.

¹⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie 23. 568.

²⁾ Arch. Pharm. 25. 29.

³⁾ Pharm. Journ. [3]. 16. 199.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 4·5° C.

Erstarrungspunkt: 0·0° C. (Hübl).

Verseifungszahl: 192·9 (Valenta). — Jodzahl: 100 (Hübl).

Dieses aus den Fruchtkernen von *Prunus armeniaca* (Aprikosenbaum) stammende Oel wird wie Mandelöl benutzt. 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 s. dort.

6. Rüböle.

Die Rüböle werden aus den Samen einiger Varietäten des zur Familie der Cruciferen gehörigen wilden Feldkohls (*Brassica campestris*) gepresst. Die Producte werden meist sämmtlich als Rüböl bezeichnet, man unterscheidet aber häufig in Rüböl und Kohlsaotöl, seltener in Rapsöl, Rübsenöl und Kohlsaotöl.

Schädler unterscheidet:

1. *Kohlsaotöl, Colzaöl* — *Oleum Brassicae*. — *Huile de Colza*. — *Coleseed, Colza oil*.

Von Brassica campestris, Kohlsaot.

2. *Rapsöl, Repsöl*. — *Oleum Napi*. — *Huile de navette*. — *Rape seed oil, Rape oil*.

Von Brassica campestris var. Napus, Raps.

3. *Rüböl, Rübsenöl*. — *Oleum Raparum*. — *Huile de rabette*. — *Rubsen seed oil, Rubsen oil*.

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). — Bei 18° C.: Rapsöl, weiss 0·9144, dunkelgelb 0·9168 (Stilurell). — Bei 23° C.: 0·910 (Dieterich). — Bei 99° C. (Wasser von 15·5° = 1): 0·8632 (Allen).

Specifisches Gewicht der Fettsäuren bei 100° (Wasser von 100° C. = 1): Rapsöl 0·8758 (Archbutt), bei 99° (Wasser von 15·5° = 1): 0·8438 (Allen).

Erstarrt bei — 2° bis — 10° C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 20·1° (Hübl), 18·3°, 19·5° (Allen), Beginn des Schmelzens 18—19°, Ende 21—22° (Bensemann), Erstarrungspunkt 12·2° C. (Hübl), 18·5° (Allen).

Hehner'sche Zahl: 95·10 (Bensemann), 95·0 (Dietzell und Kressner). — Verseifungszahl: 178·7 (Köttstorfer), 177 (Valenta),

175·3 (Dieterich) — Reichert'sche Zahl: 0·25 (Reichert), 0·3 bis 0·4 (Medicus und Scheerer). — Jodzahl: 100 (Hübl), 103·6 (Moore), 98·5—105·0 (Dieterich), 100·4—102·8 (Wilson). — Jodzahl der Fettsäuren: 96·3—99·02 (Morawski und Demski), 105·6 (Williams).

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 321·2 (Allen), 307 (Williams).

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 $C_{18}H_{34}O_2$ (s. S. 21). Der Gehalt an letzterer ist die Ursache der sehr niedrigen Verseifungszahl. Kugelige Fettmassen, welche sich aus einem Rüböle bei gewöhnlicher Temperatur abgeschieden hatten, zeigten nach Halenke und Möslinger¹⁾ bei einem Schmelzpunkte von $38\cdot5^\circ C$. die Verseifungszahl 161·76, die daraus abgeschiedenen Fettsäuren bei einem Schmelzpunkte von $34^\circ C$. die Verseifungszahl 160·05. Die Ausscheidungen bestanden daher aus dem fast reinen Glyceride der Erucasäure. Reimer und Will²⁾ 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° schmelzender Nadeln.

Rechenberg fand 6·64 Proc., Salkowski 4·28 Proc. freie Fettsäuren auf Oelsäure gerechnet, Nördlinger²⁾ in 3 Sorten gepresster Speiseöle 0·53—1·82, im Mittel 1·19 Proc., in 9 Sorten gepresster technischer Oele 0·52—6·26, im Mittel 2·88 Proc., in 2 extrahirten Oelen 0·77 und 1·10, im Mittel 0·93 Proc.

Die Rüböle werden mit Leinöl, Hanföl, Mohnöl, Leindotteröl, Hederichöl, 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

¹⁾ Berl. Ber. 19. 3320.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 1889. 183.

benutzten Oele, so dass die Viscositätsbestimmung eine vorzügliche Prüfungsmethode ist, namentlich, wenn man dabei mit anerkannt reinem Rüböl vergleicht.

Sehr charakteristisch für Rüböl ist ferner die Schwerlöslichkeit in Eisessig (vergl. S. 382).

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.

Zusätze von Leinöl, Hanföl und Mohnöl zum Rüböl verathen sich durch die höhere Jodzahl. Die Jodzahlen für reine Rüböle schwanken nach Hübl zwischen 97·0 und 105, die der raffirten Oele sind meist 2 bis 3 Einheiten niedriger, als die der rohen.

Thran wird durch die Reactionen mit Chlor und mit Phosphorsäure 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°, erstarren bei 19°, Verseifungszahl des Fettes 218, Jodzahl 142. 20 Proc. Fischöl lassen sich noch mit der Cholesterinreaction nach Salkowski (S. 292) nachweisen.

Zum Nachweis von Rüböl oder einem anderen Cruciferenöl in Oelgemischen sind die S. 87 beschriebenen Schwefelproben in der Praxis noch allgemein gebräuchlich. Doch kommen gut raffirte Rüböle in den Handel, welche keinen Schwefel enthalten, während andererseits mit Schwefelkohlenstoff bereitete Extractöle (Olivenkernöl etc.) schwefelhaltig sein können. Rüböl zeigt beim Erwärmen einen charakteristischen Geruch und erniedrigt die Verseifungszahl.

7. Hederichöl.²⁾

Huile de raphanistre. — Hedge radish oil.

Specifisches 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

¹⁾ Pharm. C. H. 1890. 11. 713.

²⁾ Valenta, Dingler's Journal 247. 36.

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.

8. Senföl.

Oleum Sinapis (nigri und albi). — *Huile de moutarde.* — *Mustard seed oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·9183 (Clarke), 0·9136 (Souchère), 0·914—0·920 (Allen). Schwarzsenföl 0·9170, Weissesenföl 0·9142 (Chateau).

Schwarzsenföl erstarrt bei—17·5° C., Weissesenföl bei—16·25° C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 16°, Erstarrungspunkt: 15·5°.

Jodzahl: 96 (Moore).

Aus den Samen des weissen und schwarzen Senfs, *Sinapis alba* und *nigra* (Familie der Cruciferen). Weissesenföl ist goldgelb, von scharfem Geschmack, Schwarzsenföl bräunlichgelb, milde schmeckend, nach Senf riechend.

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 Proc., auf Oelsäure berechnet.

9. Sesamöl.

Oleum Sesami. — *Huile de sésame.* — *Gingelly, Sesamé, Jinjili, Benné, Til, Teel oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·9225 (Souchère), 0·923 bis 0·924 (Allen). Bei 23° C.: 0·919 (Dieterich).

Erstarrt bei — 5° C.

¹⁾ Wiener Akad. Ber. 70. 2. 451.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 26°, Erstarrungspunkt 22·3° C. (Hübl), Schmelzpunkt 31·5°, Erstarrungspunkt 28·5° C. (Dieterich), Schmelzpunkt 23·0°, Erstarrungspunkt 18·5° (Allen), Beginn des Schmelzens 25—26°, Ende 29—30° C. (Bensemann).

Hehner'sche Zahl: 95·86 (Bensemann), 95·60 (Dietzell und Kressner).

Verseifungszahl: 190·0 (Valenta), 187·6—191·6 (Filsinger). — 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), 106·4—109 (Filsinger). — Jodzahl der Fettsäuren: 108·9—111·4 (Morawski und Demski).

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 286 (Valenta).

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 (s. S. 280). Es enthält eine geringe Menge eines harzartigen Körpers, welche ihm durch öfteres Schütteln mit Eisessig entzogen werden kann. Demselben Körper verdankt das Sesamöl auch seine anderen Farbenreactionen (Merkling).

Nördlinger fand in 14 Sorten gepressten Speiseöls 0·47 bis 5·75, im Mittel 1·97 Proc., 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 Proc. freie Fettsäuren auf Oelsäure berechnet.

Charakteristisch für Sesamöl ist die Reaction mit Zucker und Salzsäure.

Man übergiesst ein kleines Stückchen ($\frac{1}{2}$ —1 dg) Zucker mit Salzsäure von 23° 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 Schicht roth gefärbt (Baudouin¹⁾).

Den Einwurf Schneiders²⁾, dass Salzsäure und Zucker beim gelinden Erwärmen für sich allein dieselbe Färbung geben und Ricci-

¹⁾ Zeitschrift f. das chem. Grossgewerbe 1878. 771.

²⁾ Commentar zur österr. Pharmakopöe.

nusöl, Olivenöl, Mandelöl, Crotonöl sich ganz ähnlich wie Sesamöl verhalten und die Probe demnach gänzlich unbrauchbar sei, habe ich 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 Millian¹⁾ gelingt die Probe noch bei einem Zusatz von 1 Proc. 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 Domergue²⁾ geben die Olivenöle von Tunis und Algier mit Zucker und Salzsäure eine rosaroth Färbung, die bei 110° getrockneten Fettsäuren zeigen die Reaction nicht, die Millian'sche Probe giebt somit Aufschluss über eine Verfälschung mit Sesamöl.

Tocher³⁾ 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. Gew. und Salpetersäure von 1·33 spec. Gew.), so tritt Grünfärbung ein (Crace-Calvert).

Schwefelsäure von 1·72 specifischem Gewicht färbt das Oel zuerst bräunlich, beim Umrühren grün.

Eine Mischung aus gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser bringt eine blaugrüne Färbung hervor (Behrens).

Diese Reaction wird nach Flückiger⁴⁾ deutlicher, wenn man 5 Tropfen des Oeles auf 5 Tropfen des Säuregemisches giesst und

¹⁾ Compt. rend. 106. 550.

²⁾ Chem.-Zeitg. 1891. 15. Rep. 15.

³⁾ ibid. 1891. 15. Rep. 15 und 33.

⁴⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 10. 235.

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 Tambon¹⁾ schütteln 5 ccm Salpetersäure von 1·4 spec. Gew. 2 Minuten lang mit 15 ccm Oel. Bei Gegenwart von Sesamöl färbt sich die Säure gelb und giebt nach dem sorgfältigen Decantiren bei Zusatz von Wasser eine weisse Trübung.

Nach Bischoff²⁾ ist auch Salzsäure von 21—22° Bé ein Reagens auf Sesamöl. Nur frischgepresstes Oel giebt 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 Proc. Sesamöl in Olivenöl nachweisen, wobei man das Oel eventuell vorher einige Tage an einem hellen Orte stehen lässt.

Die Jodzahl des Sesamöles 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.

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 verfährt man wie beim Olivenöl, indem man die Arachinsäure isolirt.

10. Arachis- oder Erdnussöl.

Oleum Arachidis. — *Huile d'arachide, de pistache de terre.* — *Ground-nut, Earth-nut, Pea-nut oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·9163 (Chateau), 0·917 (Souchère), 0·922 (Allen), 0·9193 (Valenta). — Bei 23° C.: 0·917 bis 0·918 (Dieterich). — Bei 99° C. (Wasser von 15·5° = 1): 0·8673 (Allen).

¹⁾ Journ. Pharm. Chim. 1891. 23. 234.

²⁾ J. Pharm. Chim. 1889. 20. 244.

Specificisches Gewicht der Fettsäuren bei 100° C.: 0·8475 (Archbutt), bei 99° C. (Wasser von 15·5 = 1): 0·8460 (Allen).

Erstarrt bei — 3 bis — 7° C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 27·7° (Hübl), 27·8—29·5° (Allen), Anfang des Schmelzens 31—32°, Ende 34—35° (Bensemann). 35·5, farbloses Kronenöl 31·5, gelbes Kronenöl 32° C. (Dieterich).

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 23·8° (Hübl), 28·0° (Allen), 31°, farbloses Kronenöl 29°, gelbes 29·5° C. (Dieterich).

Hehner'sche Zahl: 95·86 (Bensemann). — Verseifungszahl: 191·3 (Valenta), 196·6 (Moore), 190·1—197·0 (Dieterich). — Mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren: 281·8 (Allen).

Jodzahl: 103 (Hübl), 87·3 (Moore), 95·0 (Erban), 87·3—90·0 (Dieterich), 96·7—98·7 (Filsinger).

Jodzahl der Fettsäuren: 95·5—96·9 (Morawski und Demski).

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 Seifenfabrikation verwendete Nachlauföl.

Der flüssige Theil des Erdnussöles besteht aus Triolein und ziemlich viel Trilinolein. Schön¹⁾ konnte im Gegensatz 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°) als Arachinsäure (Schmelzpunkt 74·5°). 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 Proc., in 12 Sorten gepressten technischen Oels

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.

3·58 bis 10·61, im Mittel 6·52 Proc., in 16 Sorten extrahirten Oels 0·95 bis 8·85, im Mittel 4·02 Proc. freie Fettsäuren, auf Oelsäure berechnet.

Die Gegenwart von Arachisöl in einer Oelprobe kann an seinem 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 90procentigem Weingeist und fällt mit Bleizucker. Der Niederschlag wird zur Entfernung des ölsauren Bleis mit Aether extrahirt und der aus palmitinsaurem und arachinsaurem Blei bestehende Rückstand mit Salzsäure zerlegt. Die Fettsäuren werden nun in 50 ccm Weingeist von 90 Proc. in der Wärme gelöst. Nach dem Erkalten scheiden sich bei Anwesenheit von Arachisöl reichlich Krystalle von Arachinsäure aus, die abfiltrirt und zuerst mit 90procentigem, 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 $\frac{1}{22}$ Arachinsäure enthält, so ergibt sich der Gehalt der Probe an Arachisöl, wenn man das gefundene Gewicht mit 22 multiplicirt.

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:

Suchère 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

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 23. 97.

und 500 g 90 procentigen 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 Arachisöl scheidet sich an den Wänden des Gefässes eine in Alkohol unlösliche, krümelige Krystallisation von arachinsäurem Kali aus. Ist viel Arachisöl zugesetzt, so wird die ganze Masse fest.

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.

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 Zuckerprobe (Sesamöl) und den bei den einzelnen Oelen beschriebenen Specialreactionen erkannt werden können.

11. Bucheckernöl.

Buchenkernöl. — *Oleum Fagi silvaticae.* — *Huile de faines, de fruits du hêtre.* — *Beech oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·9225 (Chateau), 0·920 (Souchère), 0·9225 (Schübler), 0·9205 (Massie).

Erstarrt bei $-17\cdot5^{\circ}$ C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 24° . — Erstarrungspunkt: 17° .

Hehner'sche Zahl: 95·16. — Verseifungszahl: 196·25. — Jodzahl: 104·4 (Girard).

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.

Es giebt bei einigen der Reactionen Chateau's, vornehmlich mit Chlorzink, Zinnchlorid, und salpetersaurem Quecksilberchlorid auffallende Farbenercheinungen.

¹⁾ Rep. analyt. Chemie 1886. 604.

12. Behenöl.

Benöl. — *Oleum Balaninum.* — *Huile de Ben.* — *Ben oil.*

Specificisches Gewicht bei 15° C.: 0·9120 (Chateau).

Erstarrt bei 0° C. vollständig, scheidet schon bei + 7° C. Krystalle aus.

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 Uhrenöl sehr geschätzt.

13. Cottonöl oder Baumwollensamenöl.

Oleum Gossypii. — *Huile de coton.* — *Cotton oil.*

Specificisches Gewicht bei 15° C.: 0·922—0·930 (Allen), 0·9228 (Valenta), bei 17°: 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).

Specificisches 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° bis — 1° C. fest.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 35·2°, erstarren bei 32° (Allen), 38·3°, erstarren bei 35·5° (Valenta), 35·0°, erstarren bei 30·5° (Hübl), 38·0°, erstarren bei 35° C. (Bach), 38·5°, erstarren bei 36° (Dieterich), Beginn des Schmelzens 39—40°, Ende 42—43° C. (Bensemann).

Hehner'sche Zahl: 95·87 (Bensemann. — Verseifungszahl: 191—196·5 (Allen), 195·0 (Valenta), 191·2 (Moore), 196·0 (Dieterich). — Verseifungszahl der Fettsäuren: 203·9 (Valenta), 208·0 (Dieterich). — Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 275 (Valenta), 289 (Williams). — Acetylzahl: 16·6. —

Jodzahl: 106 (Hübl), 108·7 (Moore), 102—108·5 (Dieterich), 106—110 (Wilson). —

Jodzahl der Fettsäuren: 110·9 — 111·4 (Morawski und Demski), 115·7 (Williams). —

Jodzahl des flüssigen Antheils der Fettsäuren: 136 (Muter und Koningh). —

Das Cottonöl wird aus den Samen der verschiedenen Arten der Baumwollenstaude (*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. freie Fettsäuren, auf Oelsäure berechnet, Nördlinger in einem Speiseöl 0·15, in zwei gepressten Oelen 0·42 und 0·50 Procente.

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, indem das Cottonöl in zwei Tagen 5·9 Proc. Sauerstoff aufnimmt, während die Fettsäuren nur 0·8 Proc. absorbiren (S. 289). Es gehört zu den schwach trocknenden Oelen, seine Fettsäuren verhalten sich aber wie die aus nicht trocknenden Oelen dargestellten.

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 Massstabe verwendet wird, ist eine ganze Reihe von Vorschlägen gemacht worden, über deren Werth noch immer grosse Meinungsverschiedenheit herrscht. Ich ziehe bisher die Salpetersäureprobe allen übrigen vor.

Prüfung mit Salpetersäure: Salpetersäure von 1·37 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 Elaïdprobe (Souchère, Zecchini).

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 Tröpfchen 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. Levy¹⁾ hält diese Probe für die beste, wenn es sich um den Nachweis von weniger als 25 Proc. Cottonöl handelt.

Prüfung mit Silbernitrat. Diese von Bechi aufgefundenene und in einer Reihe von Streitschriften vertheidigte Reaction soll in folgender Weise ausgeführt werden. Man löst 1 g krystallisirtes, schwach saures Silbernitrat in möglichst wenig Wasser und fügt 200 ccm 96 grädigen Alkohol hinzu. Ein weiterer Zusatz von 20 ccm Aether ist zweckmässig, 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—132°) mit 15 Theilen Colza- oder Rapsöl.

10 ccm der Oelprobe werden mit 1 ccm der alkoholischen Silberlösung und dann mit 8 bis 10 ccm der Mischung von Colzaöl und Amylalkohol versetzt, stark durchgeschüttelt und 5 bis 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 giebt unter den angegebenen Bedingungen Dunkelfärbung.

Die Rolle, welche das Colzaöl bei dieser Reaction spielt, erklärt Bechi in eigenthümlicher Weise. Während frische Cottonöle auf

¹⁾ Chem.-Zeitung 1888. Rep. 238.
Benedikt, Fett-Analyse. 2. Aufl.

Silbernitratlösungen einwirken, geben ältere, ranzige Oele und die Cottonölfettsäuren keine Reaction, welche aber bei Zusatz von Colzaöl sofort eintreten soll.

Diese „Erfahrung“ Bechi's ist von Millian, Hehner, Stock, Pattinson, Ritsert, Wesson, Bishop und Ingé und Anderen, welche die Probe vornehmlich zur Prüfung des Schweinefettes benutzten, nicht berücksichtigt worden, indem sie sämmtlich den Rübölzusatz fortlassen.

Hehner¹⁾ vereinfacht die Probe in der Weise, dass er das filtrirte Fett mit dem halben Volumen der nach Bechi bereiteten, sehr schwach angesäuerten Silberlösung eine Viertelstunde und nicht länger im Wasserbade erhitzt. Aus der Färbung soll man durch colorimetrische Vergleichung sogar die Quantität des Zusatzes erkennen können.

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 Proc. Cottonöl geben eine charakteristische cedernbraune Färbung.

Wesson³⁾ lässt die aus 2 g Silbernitrat, 200 ccm 95 procentigem 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 giebt einen Silberspiegel, 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 giebt eine purpurne Färbung mit geringer oder gar keiner Silberabscheidung. Cottonöl ist nur nachgewiesen, wenn sich metallisches Silber ausscheidet.

Pattinson⁴⁾ 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.

¹⁾ Analyst 1888. 13. 165.

²⁾ Compt. rend. 106. 550.

³⁾ Journ. Anal. Chem. 1889. 3. 361.

⁴⁾ J. Soc. Chem. Ind. 8. 30.

In wie weit die Silberprobe zuverlässig ist, ist noch sehr fraglich. Verfasser hat wiederholt Cottonöle in Händen gehabt, welche die Bechi'sche Probe mit oder ohne Zusatz von Colzaöl nicht gaben. Bechi selbst sagt, dass älteres Oel die Reaction nur nach Colzaöl-Zusatz giebt, und verurtheilt damit von Vorneherein die beschriebenen Modificationen.

Nach Wilson¹⁾ giebt 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.

Bechi'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. oben). Demnach scheint die Salpetersäure- oder die Elaïdinprobe der Silberprobe vorzuziehen zu sein.

Probe mit Goldchlorid. Nach Hirschsohn²⁾ 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. Dieterich³⁾ bestätigt diese Angaben und findet überdies, dass Arachis-, Behen-, Mohn-, Sesam- und Nussöl entgegen den Angaben Mörk's⁴⁾ die Reaction nicht geben. Doch verliert auch diese Probe dadurch an Werth, 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° erwärmten Lösung von 500 g Bleizucker in 1000 g Wasser und 5 ccm Ammoniak von 22° Bé und rührt mehrere Minuten bis zur Bildung einer ho-

1) Ch. News 59. 33.

2) Pharm. Zeitung Russl. 1888. 27. 721.

3) Helfenberger Annalen 1889. 106.

4) Chem.-Zeitung 1889. Repert. 84.

mogenen 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⁾ giebt älteres Oel bei dieser Reaction eine ausgeprägtere Färbung als frisches.

Dieterich³⁾ erhielt nach dem Verfahren von Deiss mit Baumwollensamenöl, 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 Baumwollensamenöl in Olivenöl für unbrauchbar.

Andere Proben: Perkins⁴⁾ 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.

Ueber die Auffindung von Cottonöl in Oelen und Fetten s. auch Olivenöl, Schweinefett, Talg.

Cottonöl wird seines niedrigen Preises halber nicht verfälscht.

1) Chem.-Zeitung 1888. 12. Rep. 191.

2) Journ. Pharm. Chim. 1888. 18. 348.

3) Helfenberger Annalen 1890. 79.

4) The Analyst. 1890. 15. 55.

14. Haselnussöl.

Huile de noisette.

Spec. Gewicht bei 15°: 0·9170 (Massie). — Erstarrt bei —20°. — Jodzahl 88 (Girard).

Dieses aus den Haselnüssen, den Früchten von *Coryllus avellana* L., gewonnene Oel ist goldgelb, durchsichtig und hat den specifischen Geruch der Haselnüsse.

Eine Verfälschung mit Olivenöl giebt sich durch den erhöhten Erstarrungspunkt zu erkennen.

15. Leindotteröl.

Deutsches Sesamöl. — *Oleum Camelinae, Oleum Myagri.* — *Huile de cameline.* — *Cameline oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·9329 (Clarke), 0·9228 (Schädler), 0·9259 (Massie).

Erstarrt bei —18 bis —19° C.

Jodzahl: 132·6 (Girard).

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, giebt es die Schwefelprobe.

Die Fettsäuren des Leindotteröls sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig.

Seines billigen Preises halber wird es nicht verfälscht, sondern im Gegentheil als Zusatz zu Rüböl benutzt, dessen Jodzahl es erhöht.

16. Maisöl.

Huile de maïs, de papetons. — *Maize oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·9215.

Erstarrt bei —10° C.

Verseifungszahl: 188·1—189·2. — Hehner'sche Zahl: 94·7. — Jodzahl: 119·4—119·9. — Reichert'sche Zahl (2·5 g): 0·33.

Verseifungszahl der Fettsäuren: 198·4. — Jodzahl: 125·0.

Das aus den Keimen von *Zea Mays* gewonnene Oel ist hellgelb bis goldgelb und ziemlich dickflüssig. Es zeigt keine Sauerstoffabsorption, enthält 1·35 Proc. Unverseifbares und keine freien Säuren. Bei der Probe nach Maumené erhitzt es sich um 56°

(Spüller¹⁾). Nach Schädler zeigt es beim Vermischen mit Schwefelsäure eine charakteristische dunkelgrüne Färbung, welche einige Minuten andauert.

17. Curcasöl.

Oleum infernale. — *Huile de pignon d'Inde.* — *Purgir nut oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·915—0·192.

Erstarrt bei 0°, bei + 9° setzen sich weisse Flocken ab.

Hehner'sche Zahl: 87·9. — Verseifungszahl: 230·5. — Reichert'sche Zahl: 0·65. — Jodzahl: 127.

Das aus den Samen von *Jatropha Curcas* Linn. gewonnene Oel ist gelblich, von schwachem eigenthümlichen Geruch, purgirender Wirkung und schwer verseifbar. Von Ricinusöl unterscheidet es sich durch die geringere Dichte, die Unlöslichkeit in Alkohol und die höhere Jodzahl (Horn²⁾). Es ist löslich in Petroleumäther.

Ueber seine chemische Zusammensetzung ist noch wenig bekannt, doch scheint es Ricinusölsäure zu enthalten.

18. Crotonöl.

Oleum Crotonis, Tiglii. — *Huile de croton, de tilly.* — *Croton oil.*

Specifisches Gewichtes bei 15° C.: 0·942. Aelteres Oel 0·9550.

Erstarrt bei — 16° C.

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 Kobert³⁾ giebt es Sorten von Crotonöl, die in Alkohol in jedem Verhältniss löslich sind. Die Löslichkeit verschiedener Sorten ist jedoch so ungleich, dass ein bestimmtes Verhältniss nicht festgestellt werden kann. Es ist löslich in Petroleumäther, wodurch es sich vom Ricinusöl unterscheidet. Nach Peter dreht es die Polarisationssebene stark nach rechts (s. S. 281).

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⁾ Dingler's polytechn. J. 264, 626.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Ch. 1888. 164.

³⁾ 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).

Das Crotonöl giebt kein Elaëdin. Concentrirte Schwefelsäure giebt 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).

19. Ricinusöl.

Oleum Ricini, Ol. Palmae Christi, Ol. kervinum. — Huile de ricin, de castor. — Palma christi oil, Castor oil.

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·960—0·966 (Allen), 0·9613—0·9736 (Valenta). — Bei 18° C.: 0·9667 (Stilurell). — Bei 23° C.: 0·964 (Dieterich). — Bei 12° C.: 0·9699, bei 15°: 0·9611, bei 25°: 0·9575, bei 94° C.: 0·9081 (Saussure), bei 99° C. (Wasser von 15·5° = 1): 0·9096 (Allen).

Specifisches Gewicht der Fettsäuren bei 15·5°: 0·9509, bei 98—99°: 0·8960 (Allen).

Verhalten beim Abkühlen: Erstarrt bei — 17 bis — 18° C., amerikanisches Oel schon bei — 10 bis 12° C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 13·0°, Erstarrungspunkt 3·0° C. (Hübl).

Verseifungszahl: 181·0 bis 181·5 (Valenta), 176—178 (Allen), 181·0 (Dieterich), 180—183 (Itallie).

Acetylzahl: 153·4, Acetylsäurezahl: 142·8, Acetylverseifungszahl: 296·2 (Benedikt und Ulzer).

Jodzahl: 84·4 (Hübl), 83·4 (Wilhson), 84·0—84·5 (Dieterich.) — Jodzahl der Fettsäuren: 86·6—88·3 (Morawski und Demski), 93·9 (Williams).

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 290—295 (Alder-Wright), 306·6 (Allen), 292 (Williams).

¹⁾ Schmidt und Berendes, Lieb. Ann. 191. 94. — Geutter u. Fröhlich. J.-B. d. Chemie 1870. 672.

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 ist es stark rechtsdrehend (S. 281).

Ricinusöl setzt in sehr kühlen Räumen nach Krafft¹⁾ 3 bis 4 Proc. 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. 20), wahrscheinlich ist die feste Säure Krafft's mit einer dieser beiden identisch.

Nördlinger fand in 9 Sorten gepressten Oels 0·68—14·61, im Mittel 9·28 Proc., in 5 Sorten extrahirten Oels 1·18 bis 5·25, im Mittel 2·78 Proc. freie 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 90 procentigen und in 4 Theilen 84 procentigen Alkohols. Nach v. Itallie²⁾ lösen sich 10 ccm Oel bei 20° in 24—29·4 ccm 90 procentigem Weingeist. 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).

Hager erklärt ein Ricinusöl, welches mit Petroleumäther eine trübe, mit 5 Vol. 90 procentigen Weingeists eine klare Mischung giebt, für rein.

¹⁾ Berl. Ber. 21. 2730.

²⁾ Chem.-Ztg. 1890. 14. 367.

Zur zolltechnischen Prüfung schüttelt Finkener¹⁾ 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° nicht verschwindet, zeigt noch 10 Proc. fremder Zusätze (Sesamöl, Leinöl, Rüböl, Cottonöl) an.

Klie²⁾ 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 Hülfe derselben sowohl seine Reinheit erkennen, als auch die Quantität der Zusätze ermitteln kann.

Characteristisch ist ferner seine niedrige Verseifungszahl, welche dem Rüböl nahesteht, und die sehr constante Jodzahl.

Ricinusöl giebt die Elaïdinreaction.

Ein Zusatz von Harzöl kann mit der Löslichkeitsprobe übersehen werden, doch entdeckt man einen solchen leicht mit Hülfe der quantitativen Reactionen und beim Schütteln mit dem gleichen Volumen Salpetersäure von 1·31 specifischem Gewicht, wobei harzöhlaltiges Ricinusöl fast schwarz wird (Gilbert).

Die aus Rüböl, Leinöl, namentlich aber aus Baumwollensamenöl 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 kohlenurem 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 Gedächtniss ruft (Draper³⁾).

¹⁾ Mitth. d. königl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin 1886. 141.

²⁾ Pharm. Rundschau 1888. 6. 159.

³⁾ Zeitschrift f. analytische Chem. 1. 116.

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 Proc. Ricinusöl in anderen Oelen sind auf diese Weise noch kenntlich. Nur Crotonöl giebt eine ähnliche, noch intensivere Erscheinung.

20. Traubenkernöl.¹⁾

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·9561.

Säurezahl: 16·2. — Verseifungszahl: 178·4. — Reichert-Meissl'sche Zahl: 0·46. — Jodzahl: 94. — Verseifungszahl der Fettsäuren: 187·4. — Jodzahl der Fettsäuren: 98·65. — Acetyl-Säurezahl: 137·1. — Acetyl-Verseifungszahl: 201·6. — Acetylzahl: 144·5.

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° leicht in Eisessig (Spec. Gew. 1·0562). Die Lösung trübt sich bei 66·5°. In Alkohol ist das Oel nur theilweise löslich.

Besonders charakteristisch ist die hohe Acetylzahl. Das Traubenkernöl wird als Brenn- und Speiseöl verwendet. Horn schlägt es als Ersatz des Ricinusöles bei der Türkischrothölbereitung vor.

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:

Robbenthrane, Delphinthrane, Walfischthrane, Leberthrane, Fischthrane.

b) Von Seethieren herrührende flüssige Wachse: Spermacetiöl, Haifischthran, Afrikanischer Fischthran.

¹⁾ Horn, Mitth. des Technol. Gewerbe-Museums 1891. 185.

A. Eigentliche Thieröle.

Klaunenöle.

Die Klaunenöle werden aus Rinder-, Schaf- oder Pferdefüssen gewonnen, danach unterscheidet man:

Ochsenklaunenöl. — *Oleum pedum tauri.* — *Huile de pieds de boeuf.*
— *Neats foot oil.*

Hammelklaunenöl. — *Oleum ovis pedum.* — *Huile de pieds de mouton.*
— *Sheeps foot oil.*

Pferdefussöl. — *Oleum pedum equorum.* — *Huile de pieds de cheval.*
— *Horses foot oil.*

Specificisches Gewicht bei 15° C.: Ochsenklaunenöl 0·914 bis 0·916 (Allen), Hammelklaunenöl 0·9175, Pferdefussöl 0·913 (Schädler). — Ochsenklaunenöl bei 18° C. 0·9142 (Stilurell), bei 99° (Wasser von 15·5° = 1): 0·8619 (Allen).

Jodzahl: 70—70·7 (Wilson).

Unter dem Namen Ochsenklaunenöl kommen meist Gemische der Klaunenöle von Rindern, Schafen, Pferden und Schweinen in den Handel. Angaben zur sicheren Unterscheidung dieser sehr ähnlichen Fette fehlen noch gänzlich.

Die Klaunenöle sind strohgelb, geruchlos, von angenehmem Geschmack, erstarren erst unter 0° C. und werden nicht leicht ranzig.

Verfälschungen mit Walfischthran, Mohnöl, Rüböl und Mineralöl sind leicht nachzuweisen. Von Chlor wird es 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. Die Stelle der in den anderen Oelen enthaltenen Oelsäure scheint hier zum Theil von der Phytetölsäure eingenommen zu werden. 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 15° 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 unangenehmen 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. (vergl S. 285 und 305 ff.)

Die meisten Thrane werden durch gasförmiges Chlor geschwärzt.

Schädler unterscheidet:

1. Robbenthrene. — Walrossthran, Robbenthran.
2. Walthrane. — 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. 131 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

	Rauchende Salpetersäure	Schwefelsäure Sp. Gew. = 1·65—1·70	Salpetersäure — Schwefelsäuregemisch (1 : 1)
Robbenthrene	Rothbraun	Rothgelb, dann röthlich braun, endlich braunroth	Röthlich, dann braun
Walthane	Bräunlich, dann braun, endlich schwarzbraun	braun, dann schwarzbraun	Gelb, dann röthlich, später schmutzigbraun
Leberthane	Blutroth, dann braunroth bis braun	violett bis schwarzviolett	Gelbroth, dann ziegelroth, zuletzt rothbraun mit violettem Anflug
Fischthane	Braun	Erst grünlich, dann braun, endlich ganz schwarz	Gelb, dann grünlich, später braun

vorliegt. Es sollen dabei nämlich die oben 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 Walthane auflösen soll.

a) Fette Thrane.

1. Robbenthrene.

Huile de phoque. — Seal oil, Dog fish oil.

Specificisches Gewicht bei 15° C.: 0·9155—0·930 (Schädler), bei 15·5°: 0·9240—0·9290, bei 99°: 0·8733 (Allen).

Verseifungszahl: 189—196 (Stoddard, Deering), Jodzahl: 91—95 (Mills).

Robbenthran wird aus den verschiedenen Arten der Robbe (*Phoca*) gewonnen. Er ist gelblich bis dunkelbraun, meist von unangenehmem Geruch.

2. Walfischthran.

Huile de baleine. — Whale oil.

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. Zuverlässige, zur analytischen Prüfung geeignete Daten liegen noch wenig vor. Allen giebt folgende Daten:

Specificisches Gewicht bei $15.5^{\circ} = 0.9307$, bei 98 bis 99° C.: 0.8725. — Verseifungszahl von „Northern whale oil“ 188.5—224.4, von „Southern whale oil“ 193.1. — Reichert'sche Zahl für 2.5 g: 3.7—12.5. — Jodzahl: 80.9.

3. Delphinthran.

Oleum Delphini. — Huile de Dauphin globicephale. — Black fish, Bottlenose oil.

Der aus dem ganzen Körper des schwarzen Delphins, *Delphinus globiceps* Lam., gewonnene Thran ist blassgelb, hat bei 15° C. 0.9180 specificisches Gewicht 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, *Black fish jaw oil*. Derselbe ist strohgelb, dünnflüssig, klar und 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.

Moore¹⁾ hat gewöhnlichen Delphinthran (*Blackfish body oil*) und Kinnbackenthran untersucht:

	Body oil	Jaw oil
Hehner'sche Zahl	93·07	66·28
Reichert's Zahl (2·5 g Fett)	5·60	65·92
Verseifungszahl	197·3	290·0
Jodzahl	99·5	32·8

Delphinkinnbackenthran ist ein sehr geschätztes Schmieröl.

4. Meerschweinthran.

Braunfischthran. — *Huile de Marsouin.* — *Porpoise oil.*

Specificisches Gewicht bei 15·5 C.: 0·9260, bei 99° (Wasser von 15·5° = 1): 0·8714 (Allen).

Der aus dem ganzen Leib des Meerschweines oder Braunfisches, *Delphinus phocaena* Linn., ausgekochte Thran ist blassgelb bis braun, wird erst bei -16° 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 schon 46·9 für 5 g Fett, entsprechend 10 Proc. Valeriansäure beträgt (Steenbuch).

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, dergleichen 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.

¹⁾ Zeitschrift für angewandte Chemie 1889. 64.

²⁾ J. Amer. Chem. Soc. 1889. 11. 155.

5. Menhadenthran.*Huile de Menhaden. — Menhaden oil.*

Specifisches Gewicht bei $15\cdot5^{\circ} = 0\cdot9320$, bei 99° (Wasser von $15\cdot5^{\circ} = 1$): $0\cdot8774$ (Allen).

Verseifungszahl: 192. — Jodzahl $147\cdot9$ (Archbutt).

Der Menhadenthran stammt von *Alosa menhaden* Cuv. Er ist braun, zeigt Fischgeruch und trocknet rasch. Sein Glyceringehalt wurde von Allen zu $11\cdot1$ Proc. gefunden. Er soll zuweilen mit Mineralöl verfälscht werden und vornehmlich zur Verfälschung von Leinöl Verwendung finden (Allen).

6. Sardinenfett.*Huile de Sardine. — Sardin oil.*

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 — 60° 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. Es schmilzt bei 24° , die Fettsäuren bei 30 — 31° C.

7. Dorschleberthran.*Leberthran, Kabliauleberthran, Stockfischleberthran. — Oleum Jecoris Aselli. — Huile de foie de morue, de Bergen. — Liver, Cod, Codliver oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: $0\cdot923$ — $0\cdot930$ (Allen), $0\cdot922$ — $0\cdot927$ (Kremel), bei 99° C. (Wasser von $15\cdot5^{\circ} = 1$): $0\cdot8742$ (Allen).

Erstarrt bei 0° C.

Verseifungszahl: $213\cdot2$ (Valenta), 182 — 187 (Allen), 171 bis 189 (Kremel), $186\cdot5$. — Verseifungszahl der Fettsäuren: $204\cdot4$ (Dieterich).

Jodzahl: 123 — 141 (Kremel), $139\cdot6$ — $152\cdot6$ (Dieterich).

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

¹⁾ Corps gras ind. 3. 173. 196.

kommt in sehr verschiedener Güte in den Handel und wird nach seiner Farbe als hellblanker, braunblanker oder brauner Leberthran unterschieden.

Beim Stehen scheidet der frischgepresste Thran grössere oder kleinere Mengen von Stearin ab, von denen er durch Filtriren befreit wird.

Der Leberthran ist ein sehr complicirtes Gemenge von kleineren Mengen Olein, Phytetolein, Palmitin, Stearin etc. mit dem Glyceride einer bisher unbekanntes, vielleicht der Leinölsäurereihe angehörigen Fettsäure. Ferner sind Essigsäure, Buttersäure, Caprinsäure und Valeriansäure darin aufgefunden worden. Er enthält wechselnde Mengen freier Fettsäuren, zu deren Absättigung Kremel 0·62 bis 28·67 g Kalihydrat für je 1000 g Thran benöthigte.

Der Leberthran enthält etwas Cholesterin (nach Allen und Thomson 0·46 bis 1·32 Proc., nach Salkowski¹⁾ im Durchschnitt nur 0·3 Proc.), 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 bestehen nach Jean²⁾ 6 Proc. des Leberthranes aus einer öligen, hellgelben, nicht verseifbaren Masse, die sich mit einem Tropfen Schwefelsäure prachtvoll roth färbt. Leberthran enthält nach Salkowski entgegen der älteren Ansicht keine Gallenfarbstoffe, sondern ein Lipochrom.

Nach Gautier und Mourgues³⁾ sind im Leberthran ca. 0·035 bis 0·050 Proc. 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 geringe Mengen von Eiweisskörpern und in diesen nach Unger⁴⁾ wieder Spuren von Eisen, Mangan und Phosphor. Ausserdem sind im Leberthran Spuren von Calcium, Magnesium, Natrium und von Chlor, Brom und Jod

¹⁾ Zeitschrift für analytische Chemie 26. 565.

²⁾ Monit. Scient. 1885. 892.

³⁾ Compt. rend. 107, 254, 626 und 740.

⁴⁾ Pharm. Centr.-Halle 1889. 10. 261.

nachgewiesen worden. Der Jodgehalt des blonden Leberthrans beträgt nach Andres im Mittel 0·020 Proc., während gelber im Mittel 0·031 Proc. Jod enthält. Stanford findet den mittleren Jodgehalt zu 0·322 Proc.

Von der Ansicht, dass der therapeutische Werth des Leberthrans z. Th. 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 Marpmann¹⁾ von einer durch Aether und Alkohol fällbaren Substanz herrührt, welche bewirkt, dass sich der Thran mit dem Magensaft vollständig emulsionirt.

	Spec. Gew.	Procente		Schmelz- punkt der festen Fettsäuren	Säure- zahl	Verseifungs- zahl	Jodzahl	
		flüssiger	fester					
		Fettsäuren						
1. Dorschleberthran 1884		—	—	—	0·62	171	131	
2. } 3. } 4. } 5. } 6. } 7. ca. 5 Jahre alt 8. ca. 10 Jahre alt 9. ca. 10 Jahre alt	0·927 bis 0·922	92·12	6·72	—	1·41	171	127	
Dorschleber- thran 1883		—	—	—	2·06	—	126	
		88·88	7·55	50·5° C.	2·23	189	127	
		—	—	—	2·32	—	128	
		90·46	6·88	51°	2·86	179	131	
		—	—	—	1·47	178	140	
		—	—	—	28·67	—	—	
		—	—	—	5·03	—	129	
		—	9·60	48—49°	9·59	173	139	
10. } 11. } 12. } 13. } 14. } 15. } 16. } 17. } 18. } 19. } 20. }	0·925 bis 0·926 bis 0·927	—	—	—	11·29	174	138	
Hellblanke Medicinalthrane		—	—	—	11·57	173	141	
(Dorschleber- thrane) von		92·72	5·25	52°	8·66	181	—	
1883 und 1884		87·00	12·75	51—52°	6·78	181	135	
		—	—	—	10·46	—	136	
		0·925	75·32	19·04	55—56°	1·26	177	137
		0·926	—	12·22	53°	1·23	177	137
Sejthrane		—	—	—	1·29	179	129	
von 1883		0·925	74·20	20·6	—	1·49	181	126
		0·927	70·00	21·34	52°	1·68	181	123
21. Japan, Leberthran		0·908	87·6	10·52	50—51°	—	—	120
22. } 23. }	0·925 bis 0·925	85·02	10·23	57·5°	1·95	178	127	
Robbenthane von 1883		88·29	9·81	57°	2·01	179	128	

¹⁾ Chem. Centr.-Blatt 19. 1213.

Kremel¹⁾ 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 obenstehenden Tabelle ersichtlich ist, geben die spezifischen 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 Schmelzpunkt der festen Fettsäuren liegt bei Robbenthran etwas höher als bei den anderen Thranen.

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 ccm gebracht und ein Zehnthel der Flüssigkeit mit 12 ccm 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.

Andres²⁾ verkohlt 3 g Leberthran mit 2 g Soda im Porzellantiegel, 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.

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.

Erstarrungspunkt. Salkowski³⁾ prüft die Thrane auf ihren Erstarrungspunkt durch mehrstündiges Einstellen in schmelzenden

¹⁾ Pharm. Centralhalle 25. 337.

²⁾ Chem.-Zeitung 1889. Rep. 106.

³⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 1887. 26. 557.

Schnee und in eine Kältemischung (Schnee, Kochsalz und Wasser) von -12 bis -10° . Einige Cubikcentimeter der Thrane werden in dünnwandige, nicht zu enge Reagensgläser von möglichst gleichem Caliber gegossen und diese mit Hülfe einer runden durchlöcherten Holzplatte, welche gleichzeitig das Thermometer enthält, in die Kältemischung versenkt.

Alle untersuchten Leberthrane, mit Ausnahme einiger ganz heller Sorten, waren nach $2\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden trübe, davon nur zwei dickflüssig, die anderen fest.

In Schnee blieben acht Proben klar, zwei wurden trübe und dickflüssig, eine fest.

Dieselbe Probe soll nicht zweimal zur Bestimmung des Erstarrungspunktes benutzt werden, weil sich gezeigt hat, dass einmal erstarrt gewesene Proben leichter erstarren als frische.

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. freie unlösliche Fettsäuren, auf Oelsäure gerechnet, dunkler Medicinalthran weit mehr, z. B. 6.5 Proc. Dampfthran ist nach Kremel¹⁾ an seinem geringen Säuregehalt (0.3 bis 1.5 Proc.) kenntlich, gewöhnlicher Thran enthält 3.3 bis 6 Proc. freie Fettsäuren.

Nach Unger²⁾ soll der officinelle Leberthran höchstens 4.5 Proc. freie 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 Salpeterschwefelsäure (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 Dorschleber-

¹⁾ Pharm. Post 1889. 22. 6.

²⁾ Pharm. Centr.-Halle 1889. 10. 261.

thran ein grünlich-dunkelgelbes Liniment giebt, das nach $\frac{1}{2}$ Stunde braun wird und bleibt, während weisser Robbenthran oder ein Gemisch desselben mit Dorschleberthran ein schwachgelbes Gemenge giebt.

Kremel hat das Verhalten der Thrane gegen rauchende Salpetersäure von 1.50 specifischem Gewicht bei weitem geeigneter zu ihrer Unterscheidung gefunden.

Giebt 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.

Sejfishthran wird an der Einlaufstelle intensiv blau, die Farbe geht beim Umrühren in Braun über, hält dann 2 bis 3 Stunden an, um endlich gelb zu werden.

Japanesischer Leberthran verhält sich wie Sejfishthran, 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 characteristisch, dass man die genannten Verfälschungen des Leberthranes bis auf 25 Proc. herab erkennen kann.

Officiner 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. 31), 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. 292 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 giebt. Die blaue Färbung rührt von einem Lipochrom her.

Die Leberthranfettsäuren geben in fünf- bis achtprocentiger Chloroformlösung mit dem gleichen Volum 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 giebt. Das Verhalten der Thrane in der Probe von Livache ist S. 289 beschrieben.

Man kann Verfälschungen unter Umständen ferner an dem geringerten specifischem Gewicht und an der Erhitzung mit Schwefelsäure nachweisen.

Salkowski weist Zusätze von mindestens 20 Proc. Pflanzenöl mittelst der Phytosterinprobe (S. 292) nach, indem die erhaltene Krystallmasse bei reinem Thran bei 146°, bei verfälschtem bei 139 bis 140° schmilzt. Bei Rüböl und Cottonöl ist der Phytosterin-gehalt der Krystallmasse auch unter dem Mikroskope deutlich sichtbar, bei Leinöl weniger gut.

Zur Erkennung des Rüböls kann man die Probe auch ver-seifen, die Seifenlösung mit verdünnter Schwefelsäure zerlegen und mit Aether ausschütteln. Destillirt man den Aether ab und kühlt den Rückstand auf ca. 10° 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° und erstarren bei 49 bis 50°, bei einem Gehalt von 20 Proc. Rüböl sind die Fettsäuren nicht so körnig wie bei reinem Thran, schmelzen bei 50° und erstarren bei 46°, während endlich die reinen, festen Rüböl-fettsäuren bei 33 bis 34° 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 giebt, und weil kein Pflanzenöl die Reaction der Fettsäuren gegen Schwefelsäure und Eisessig zeigt. Nur bei Leinöl und Palmöl findet sich eine schwache Andeutung.

b) Flüssige Wachse.

Spermacetiöl.¹⁾

Walratöl. — *Oleum Cetacei.* — *Huile de Cachelot, de Spermaceti.* — *Sperm oil.*

Specifisches Gewicht bei 15·5°: 0·875—0·884, bei 99° C. (Wasser von 15·5° = 1): 0·833.

Specifisches Gewicht der Fettsäuren bei 15·5°: 0·899.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 13·3° (Williams).

Verseifungszahl: 123—147, im Mittel 132.

Jodzahl: 84.

Jodzahl der Fettsäuren: 88·1 (Williams).

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 305 (Williams), 281—294 (Allen).

Spermacetiöl 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 Spermacetiöl abfiltrirt wird.

Das Oel ist hellgelb, dünnflüssig und in seinen besseren Sorten fast geruchlos. Es besteht zum grössten Theil aus Estern einatomiger Fettalkohole, vornehmlich Cetylalkohol und Dodekatylalkohol mit einer Säure aus der Oelsäurereihe, welche Hofstätter²⁾ für Physetölsäure hält. Daneben hat Hofstätter kleine Mengen Valeriansäure und Glycerin gefunden. Nach Allen sind nur Spuren von Glycerin vorhanden.

Nach Allen hat der Döglingthran (s. dort) eine ähnliche Zusammensetzung und kommt als „Arctisches Spermacetiöl“ in den Handel.

Für die Prüfung des Spermacetiöls auf seine Reinheit sind massgebend:

¹⁾ Allen. Commercial Organic Analysis 1886.

²⁾ Lieb. Ann. 91. 177.

Das auffallend niedrige specifische 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.

Der Gehalt an unverseifbaren Antheilen, welcher bei unverfälschtem Spermacetiöl 39 bis 41·5 Proc. beträgt. Dieselben sind fest, in Alkohol löslich, bei mit Mineralölen versetzten Oelen flüssig und in Alkohol unlöslich, und können nach S. 168 weiter geprüft werden.

Die Glycerinbestimmung nach Benedikt und Zsigmondy zur quantitativen Bestimmung des Zusatzes fetter Oele.

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°, 50° und 100° C. für Spermacetiöl 80,47 und 38, für Rüböl 261,80 und 45 Secunden.

Spermacetiöl ist ein sehr geschätztes Spindelöl.

B. Feste Fette.

I. Pflanzenfette.

1. Palmöl.

Palmfett, Palmbutter. — *Oleum Palmae.* — *Beurre, Huile de palme.* — *Palm oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C. 0·945 (Schädler), bei 18° C.: 0·9046 (Stilurell), bei 50° (Wasser von 15·5° = 1): 0·8930, bei 98°: 0·8586 (Allen).

Specifisches Gewicht der Fettsäuren bei 100° C. (Wasser von 100° C. = 1): 0·8701 (Archbutt), bei 98—99° (Wasser von 15·5° = 1): 0·8369 (Allen).

Schmelzpunkt des Fettes: Je nach Alter und Herkunft des Fettes 27 bis 42·5°.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 47.75° , Erstarrungspunkt 42.5° , 43° C. (Valenta), Schmelzpunkt: 47.8° . Erstarrungspunkt: 42.7° (Hübl). Schmelzpunkt 50° , Erstarrungspunkt 45.5° (Allen). — Erstarrungspunkt: Durchschnittlich 44.13° , meist 44.5 bis 45.0° , selten $39-41^{\circ}$ oder $44.5-46.2^{\circ}$ (de Schepper und Geitel).

Hehner'sche Zahl: 95.6 (Hehner). — Verseifungszahl: 202.0 , 202.5 . — 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) — Jodzahl der Fettsäuren: 53.4 (Williams).

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 273 (Tate), 270 (Allen), 263 (Williams).

Dieses Fett wird aus dem Fruchtfleische der Oelpalme, *Eläis guineensis* oder *melanococca* (Familie der Palmen), gewonnen. Frisch gepresst ist es von butterartiger Consistenz, dunkel- bis orange gelb, schmeckt süsslich und riecht schwach nach Veilchenwurz. Sehr characteristisch ist der grosse Gehalt an freien Fettsäuren, welcher schon in frischem Palmöl 12 Procente beträgt, in ganz altem auf 100 Procente steigen kann. Nördlinger fand in einer älteren Oelprobe 50.82 Proc. freie Fettsäuren, auf Oelsäure berechnet. 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 Olein. Characteristisch ist der verhältnissmässig 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 giebt.

Chlorzink giebt mit dem geschmolzenen Fette eine intensiv grüne, beim Umrühren dunkelgrasgrüne Färbung.

Schwefelsäure färbt blaugrün.

Bei der Chloroform-Schwefelsäureprobe (s. Dorschleberthran S. 374 und Cholesterin S. 31) färbt sich der nach S. 292 erhaltene Aetherextract blau.

Salpetersaures Quecksilberoxyd färbt zeisiggelb, dann hellgrün, zuletzt lichtstrohgelb.

Ueber die Werthbestimmung des Palmöls s. S. 185 ff.

2. Palmkernöl.

Huile de pepin de palme. — Palm seeds, Palm kernel oil.

Specificisches Gewicht bei 15° C.: 0·952 (Schädler), bei 40° C.: (Wasser von 15° C. = 1) 0·9119, bei 99° C.: 0·8731 (Allen).

Schmelzpunkt des Fettes: 23—28° (Valenta), 25—26°, Erstarrungspunkt: 20·5° C. Altes Oel: Schmelzpunkt: 27 bis 28° (Schädler).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 25—28·5° (Valenta).

Verseifungszahl des Fettes: 247·6, der Fettsäuren 258 bis 265 (Valenta). — Jodzahl des Fettes: 10·3—17·5 (Valenta), 13·4—13·6, der Fettsäuren: roh 12·07, raff. 3·6—4·7 (Morawski und Demski).

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 211 (Valenta).

Das Palmkernöl wird aus den Samen der das Palmöl liefernden Palmen gewonnen. Es ist je nach seiner Gewinnungsmethode weissgelblich oder braun, 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. freie 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 Capronsäure²⁾.

Palmkernöl findet dieselben Verwendungen wie Cocosfett.

3. Cocosöl.

Cocosnussöl, Cocosbutter. — Oleum Cocos. — Huile, Beurre de coco. — Coconut oil.

Specificisches Gewicht bei 18° C.: 0·9250 (Stilurell), bei 40° (Wasser von 15·5° = 1): 0·9115, bei 99° C.: 0·8736 (Allen).

¹⁾ Journ. Prakt. Chem. 11. 393.

²⁾ Vergl. auch Valenta, Zeitschrift f. angew. Chemie 1889. 334.

Specificisches Gewicht der Fettsäuren bei 98—99° C.: 0·8354 (Allen).

Schmelzpunkt: 20—28°, Erstarrungspunkt: 16—20·5° (Allen), Schmelzpunkt: 26·2—26·4 (Filsinger), 23·5 und 24·1°, Erstarrungspunkt: 15·7 und 19·5° (Valenta).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 24·65°, Erstarrungspunkt 21·85°. — Schmelzpunkt 24·7°, Erstarrungspunkt 19·0° C. (Valenta). — Schmelzpunkt 24·6, Erstarrungspunkt 20·4° C. (Hübl).

Verseifungszahl: 257·3—268·4, Mittel 261·3 (Valenta), 250·3, gewaschen 246·2 (Moore).

Reichert'sche Zahl (2·5 g Fett): 3·70 (Reichert).

Jodzahl: 8·9 (Hübl), 8·97—9·35 (Wilson). — Jodzahl der Fettsäuren: 8·39—8·79 (Morawski und Demski), 9·3 (Williams).

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 196—204 (Alder Wright), 201 (Williams).

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° 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.

Cocosnussöl 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 und etwas Triolein, ferner die Triglyceride der Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure.

Aus diesem Grunde besitzt es eine ungewöhnlich hohe Verseifungszahl, durch welche es von allen anderen Fetten, mit Ausnahme des Palmkernöles, leicht unterschieden werden kann.

Das specificische Gewicht ist grösser als das der meisten andern Fette. Ferner zeichnet es sich ähnlich der Cacaobutter durch seine verhältnissmässig grosse Löslichkeit in Alkohol aus, indem es bei 60° schon von zwei Theilen 90 procentigem Alkohol aufgenommen wird.

Salkowski fand in einer Probe Cocosöl 2·96 Proc. freie 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 ausalzen und bilden dann eine sehr harte feste Masse.

Cocosöl wird zuweilen als Zusatz von Kunstbutter benutzt; über die Untersuchung solcher Producte s. Butter.

Unter den Namen „Mannheimer Cocosbutter“, „feinste Pflanzenbutter“, „Lactine“, „Vegetaline“ etc. kommen seit einigen 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°, erstarrt bei 19·5° (Fresenius), 24—25°, tief unter dem Schmelzpunkt noch nicht erstarrt (Ambühl), Schmelzpunkt der Fettsäuren: 25·25°, Erstarrungspunkt 19·9° (Fresenius).

Specifisches Gewicht bei 35° C.: 0·9124, Butterfett 0·9121, Margarin 0·9017 (Herz).

Ablenkung am Oleorefractometer: —59°.

Die Verseifungs-, Jod- und Reichert'schen Zahlen sind denen des nicht raffinirten Cocosnussöls gleich. Sie geben die besten Aufschlüsse bei der Untersuchung derartiger Speisefette, indem sich jeder Zusatz durch die verminderte Verseifungszahl und erhöhte Jodzahl verräth.

4. Cacaobutter.

Cacaoöl. — Beurre de cacao. — Cacaobutter.

Specifisches Gewicht bei 15° C.: frisch 0·950—0·952, alt 0·945—0·946 (Hager), 0·964—0·976 (Dieterich). — Bei 50° C. (Wasser von 15·5° = 1): 0·892, bei 98° C.: 0·8577 (Allen).

¹⁾ Chem.-Zeitung 1889. 264.

²⁾ Pharm. C. H. 1887. 281.

Schmelzpunkt: 30—33° (Herbst), 32·1—33·6° (Filsinger), 30 bis 32°, steigt auch bis 34·5° C. (Dieterich). — Anfang des Schmelzens: 25—26°, Ende 28—29° C. (Bensemam).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: Beginn 48—49°, Ende 51 bis 52° C., Beginn 49—50°, Ende 52—53° C. (Bensemam). — 52·0° (Hübl).

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 51·0° (Hübl).

Hehner'sche Zahl: 94·59 (Bensemam). — Verseifungszahl: 192—202 (Filsinger). — Säurezahl: 1·0—2·3 (Dieterich).

Jodzahl: 34—37·5 (Filsinger), 32·0—37·7 (Dieterich).

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, Laurin, auch das Glycerid der Arachinsäure¹⁾, ferner Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure, dagegen keine Theobrominsäure (Graf²⁾).

Cacaobutter löst sich in 5 Th. kochenden, absoluten Alkohols, in 90 procentigem Alkohol ist sie unlöslich (Unterschied von Cocosbutter. Hager).

1 g frisch ausgelessener 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, wesshalb man längeres Erhitzen vermeiden soll (Dieterich).

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's³⁾ Angaben schliessen kann, gereinigtes Cocosöl. Noch besser eignet sich Dikafett, welches bei 30—31° schmilzt und

¹⁾ Specht und Gössmann, Lieb. Annal. 90. 126. — Traub, Wagner's J. B. 1883. 1159.

²⁾ Arch. Pharm. 1888. 26. 830.

³⁾ Chemiker-Zeitung 1890. 580.

milde schmeckt, zur Verfälschung der Cacaobutter, doch ist dasselbe verhältnissmässig 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 benutzt man in der Apothekerpraxis das verschiedene Verhalten des reinen und des verfälschten Cacaoöles gegen Lösungsmittel.

1. Die Aetherprobe. Björklund¹⁾ 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° nach 10 bis 15 Minuten trübt und bei 19—20° C. wieder klar wird, so ist die Cacaobutter rein. Für eine Cacaobutter, welche 5 Proc. Rindstalg enthielt, waren diese Werthe: 8 Minuten und 22° C.; bei einem Gehalt von 10 Proc. Talg 7 Minuten und 25° C. etc.

Nach Kremel²⁾ 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° klar bleiben soll. Nach Dieterich soll man sich mit zwölfstündigem Klarbleiben begnügen, da auch echtes Oel nach 12 bis 24 Stunden geringe Ausscheidungen giebt. Dikafett hält die Aetherprobe aus.

Filsinger³⁾ 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 giebt eine auch bei 0° klar bleibende Lösung.

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 3. 233.

²⁾ Pharm. Post. 1889. 22. 5.

³⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 19. 247.

2. Die Anilinprobe. Nach Hager¹⁾ 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.

5. Muscatbutter.

Muscatnussöl. — *Oleum, Balsamum Nucistae.* — *Beurre, Baume de muscade.*
— *Nutmeg butter, Expressed oil of nutmegs, oil of mace.*

Specifisches Gewicht bei 15° C. 0.990—0.995.

Schmelzpunkt: 45 bis 51° C. — 47.0—48° C., die Temperatur steigt beim Erstarren auf 41.7 bis 41.8° C. (Rüdorff).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 42.5°, — Erstarrungspunkt 40.0° C. (Hübl).

Jodzahl: 31.0 (Hübl).

Aus den Samen des Muscatbaumes, *Myristica officinalis* Linn. = *M. moschata* Thunb. (Familie der Laurineen). Das Fett enthält 4 Proc. eines ätherischen Oeles, ferner 44 Proc. 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 Proc. 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.

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 19. 246.

In kochendem Alkohol, in Aether und Chloroform löst sich die Muscatbutter nahezu vollständig.

Nach Schädler wird Muscatbutter vielfach mit Ucuhubafett versetzt. Ein solcher Zusatz verräth sich nach demselben Autor an der prachtvollen Rothfärbung der Probe mit concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäure.

6. Myricawachs.

Myrthenwachs. — *Cire de Myrica.* — *Myrtle wax.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 1·000 oder höher, bei 98—99° (Wasser von 15·5°=1): 0·875 (Allen).

Specifisches Gewicht der Fettsäuren bei 99° (Wasser von 15·5°=1): 8·370 (Allen).

Schmelzpunkt: 42·5—49°. Schmelzpunkt: 40·5, Erstarrungspunkt: 39·5° C. Schmelzpunkt der Fettsäuren: 47·5°, Erstarrungspunkt 46·0° (Allen).

Säurezahl: 3. — Verseifungszahl: 211·5. — Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 243·0 (Allen).

Das Myrthenwachs wird durch Auskochen der Beeren verschiedener Myricaarten (*M. cerifera*, *M. carolinensis*, *M. caracassana*, *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 Proc. Glycerin.

7. Chinesischer Talg.

Stillingiatalg, *Vegetabilischer Talg.* — *Oleum Stillingiae.* — *Suif d'arbre*, *Suif végétal de Chine.* — *Vegetable tallow of China.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·918. — Schmelzpunkt: 44·5°, 26·7° (Thomson und Wood). — Schmelzpunkt der Fettsäuren 56 bis 57° C. (Mayer).

Aus den Samen des chinesischen Talgbaumes, *Stillingia sebifera*. Der Talg kommt in harten, brüchigen, aussen röthlich bestäubten, innen matt weissen Stücken in den Handel. Im reinen Zustande macht er keine Fettflecken.

Nach Maskelyne besteht der chinesische Talg ausschliesslich aus Palmitin und Olein.

8. Malabartalg.¹⁾

Vateriafett, Pineytagl, Pflanzentalg. — Suif de Piney. — Malabar, Piney tallow.

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·915.

Schmelzpunkt: 36·5°. — Erstarrungspunkt: 30·5 (Schädler). — Schmelzpunkt: 42°.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 56·6°. — Erstarrungspunkt: 54·8°.

Verseifungszahl: 191·9.

Das Fett wird aus den „Butterbohnen“, den Samen von *Vateria indica* L., gewonnen. Es ist im frischen Zustande grünlichgelb, bleicht an der Luft rasch aus und steht an Härte und Zähigkeit dem Schafaltalge nahe.

Eine Probe enthielt 19 Proc. freie Fettsäuren.

9. Sheabutter.

Galambutter. — Beurre de Cé, de Shee; Suif de Nougou. — Galam, Shea butter.

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·953—0·955 (Schädler), bei 98—99°: 0·859 (Allen).

Schmilzt bei 28—29°, erstarrt bei 21—22° unter Erwärmung auf 23—23·5° (Schädler), schmilzt bei 28° (Allen), bei 23 bis 43·3° (Stohmann).

Schmelzpunkt der Fettsäuren 56° (Stohmann).

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 Proc. eines wachsartigen Körpers, sonst besteht es ausschliesslich aus Tristearin und Triolöin, welche sich darin im Verhältniss von 7 : 3 finden²⁾.

¹⁾ Höhnel u. Wolfbauer, Wagner's Jahresber. 1884. 1186.

²⁾ Muspratt's Chemie. 4. Aufl. III. 574.

10. Illipeöl.¹⁾*Mahwabutter, Bassiaöl.*

Spec. Gewicht bei 15°: 0·9175. — Schmelzpunkt 25·3°, Erstarrungspunkt: 17·5—18·5°. — Schmelzpunkt der Fettsäuren: 39·5°, Erstarrungspunkt: 38°. — Verseifungszahl: 192·3.

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. Unter dem Mikroskope lassen sich Fettkrystalle erkennen.

Das Fett enthält 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.

Illipeöl bildet ein geschätztes Material zur Seifenfabrikation, die Producte sind hart, weiss und riechen angenehm.

11. Dikafett.*Adikafett. — Huile, Beurre de Dika. — Oba, Dika oil.*

Schmelzpunkt: 30—31° (Hamel-Roos), 29° (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 Oudemanns²⁾ 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 Cacao Fett und ist daher in Gemischen mit diesem schwer nachzuweisen.

¹⁾ Valenta, Dingl. polyt. J. 251. 461.

²⁾ Journ. prakt. Chemie 81. 356.

12. Ucuhubafett.¹⁾*Urucabafett, Bicuhybafett, Ucuabafett.*

Schmelzpunkt: 39° (Valenta), 42·5—43° C. — Erstarrungspunkt: 32—32·5° C. (Nördlinger).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 46° (Valenta).

Hegner-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“ nicht identisch.

Das Fett ist gelbbraun, aromatisch riechend. Es enthält nach Valenta Myristinsäure und Oelsäure (10·5 Proc.), sonst keine anderen Fettsäuren, aber ein ätherisches, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel und einen harzartigen, an Perubalsam erinnernd 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 (Peckoldt).

13. Japanwachs.*Sumachwachs, Japantalg. — Cera japonica. — Cire de Japon. — Japan wax.*

Specificisches Gewicht bei 15° C.: 0·977—0·978, sehr altes 0·963—0·964 (Hager), 0·975 (Dieterich), 0·970—0·980 (Schädler), 0·984—0·993 (Allen). — Gebleichtes Japanwachs; 1—1006 (Schädler). — Bei 60° C. (Wasser von 15·5° = 1): 0·9018, bei 98° C.: 0·8755 (Allen).

Specificisches Gewicht der Fettsäuren bei 99° (Wasser von 15·5° = 1): 8482 (Allen).

Schmelzpunkt: 50·4—51·0°, die Temperatur steigt beim Erstarren auf 50·8° (Rüdorff), Schmelzpunkt: 56·0°, Erstarrungspunkt: 53·0° (Allen), Schmelzpunkt: 53·5 bis 54·5, Erstarrungspunkt: 40·5—41° C., erwärmt sich dabei auf 45·5—46° C. Das Wachs wird schon 10—12° unter seinem Schmelzpunkte durchsichtig. Kurze Zeit nach dem Erstarren schmilzt es bei 42° C. (Schädler).

¹⁾ Nördlinger. Berl. Ber. 18. 2617. — Valenta, Zeitschrift f. angew. Chemie 1889. 1.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 56—57°, Erstarrungspunkt: 53·0—56·5° (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 glänzenden 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 Proc. lösliche Fettsäuren, auf Caprylsäure berechnet.

Den Glyceringehalt hat Allen nach der Permanganatmethode sehr hoch, nämlich zu 11·59—14·71 Proc. gefunden, wesshalb er meint, dass das Japanwachs Diglyceride enthalte, doch liessen sich solche nach dem S. 129 beschriebenen Verfahren nicht auffinden.

Sein Aschengehalt beträgt 0·02—0·08 Proc.

Kleinstück¹⁾ hat das specifische 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 specifische Gewichte:

¹⁾ Chem.-Zeitung 1890. 1304.

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 Stohmann soll es häufig mit 15—30 Proc. Wasser verfälscht in den Handel kommen.

14. Baumwollenstearin.

(*Vegetabilisches Margarín.*)

Bei der Fabrikation des Cottonöles wird häufig ein Theil des darin enthaltenen festen Fettes durch Abkühlen ausgeschieden, dasselbe kommt als Baumwollenstearin oder vegetabilisches Stearin in den Handel. Ein von Muter untersuchtes derartiges Fett hatte bei 37·7° C. (100° F.) das specifische Gewicht 0·9115—0·912, gab 95·5 Proc. unlösliche Fettsäuren und war in Aether und in heissem absoluten Alkohol vollkommen löslich. Es schmolz bei 32·2° C., blieb dann als gelbes Oel vom Geruche feinen Baumwollensalatöles vollkommen flüssig, um erst bei ca. 1° C. wieder zu erstarren. Eine von Mayer untersuchte Probe schmolz bei 39° C.

Nach Allen gewinnt man den grössten Theil des in den Handel kommenden Baumwollenstearins 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 120° erhitzt, die mit Wasser ausgekochte Masse mit überhitztem Dampf destillirt und durch Abpressen in Baumwollenstearin und Oelsäure trennt.

Für solches Baumwollenstearin fand Allen¹⁾ das spezifische Gewicht 0·8684 bei 99° C. (Wasser von 15·5° = 1), den Schmelzpunkt 40, den Erstarrungspunkt 31—32·5° und die Jodzahl 89·9.

II. Feste thierische Fette.

1. Butterfett.

Spezifisches Gewicht bei 15° C.: 0·936—0·940 (Hager), 0·9275 (Winter-Blyth); 0·926 (Casamajor). — Bei 37·8°: 0·911 bis 0·913 (Bell). — Bei 40° (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·9041. Bei 100° C. (Wasser von 15° C. = 1): 0·865—0·868 (Königs), 0·867 bis 0·870 (Allen). — Bei 100° C. (Wasser von 100° = 1): 0·901—0·904 (Wolkenhaar), 0·9094—0·9140 (Bell), 0·9105—0·9138 (Muter), 0·9099 bis 0·9132 (Allen).

Schmelzpunkt: 31·0—31·5° C. (Wimmel), 29·5 bis 34·7° (Bell), 29·4—33·3° (Cameron).

Erstarrungspunkt: 19—20° C., die Temperatur steigt dabei auf 19·5—20° C. (Wimmel).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 38·0°, Erstarrungspunkt: 35·8° C. (Hübl). — Erstarrungspunkt: 37·5 bis 38° C. (Pariser Laboratorium). — Anfangspunkt: 41—43°, Ende des Schmelzens 43—45° (Bensemann).

Hehner'sche Zahl: 87·5. — Verseifungszahl: 227. — Reichert'sche Zahl (2·5 g): 14·00. — 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).

Acetylzahl: 9·6 (Wachtel), 18·2 (Bondzynski und Rufi).

Nicht geschmolzene, ungesalzene Kuhbutter enthält nach König²⁾ unter normalen Verhältnissen:

Fett	87·0 Proc.
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 Proc. steigen kann.

¹⁾ Anal. 3. 161.

²⁾ Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel 1883.

In Folge ihres Gehaltes an Wasser und Casein wird die Butter bald ranzig. Nach Stockmeyer tritt dies besonders dann rasch ein, wenn die Butter mehr als 2 Proc. Casein und Milchzucker enthält. Man macht sie häufig dadurch haltbarer, dass man sie nach dem vollständigen Auswaschen mit 3 bis 4 Proc. 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.)

Reines Butterfett enthält ausser geringen Mengen von Farbstoff, Lecithin, Cholesterin, Phytosterin einem Lipochrom etc. nur Triglyceride der Fettsäuren. Bisher sind daraus Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure und Oelsäure abgeschieden worden. Bondzynski und Ruffi¹⁾ haben darin auch Oxyfettsäuren gefunden. Wanklyn²⁾ glaubt, dass der feste Antheil der Butterfettsäuren nicht aus Stearinsäure und Palmitinsäure, sondern vornehmlich aus Aldepalmitinsäure $n(C_{16}H_{30}O_2)$ bestehe. Dieselbe gehöre nicht der Oelsäurereihe an. 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 desshalb wahrscheinlich ist, weil Triacetin in Wasser löslich ist. Extrahirt man Butterfett mit heissem Alkohol, so geht ein Fett (2 bis 3 Proc. vom Gewichte der Butter) in Lösung, welches bei 15.5° 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 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 Robertson³⁾

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 1891. 1.

²⁾ Chem. News 1891. 63. 73.

³⁾ Chem.-Ztg. 1889. 13. 128.

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.

Butterfett enthält auch in frischem Zustande freie Fettsäuren (s. unten bei Bestimmung des Säuregehaltes).

Schädler giebt die Zusammensetzung des Butterfettes nach älteren Untersuchungen wie folgt an:

Margarin	66 Proc.
Oleïn	28 -
Butyrin	6 -
	<hr/> 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 -
	<hr/> 100.0 Proc.

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 Oleïn, Palmitin und Stearin enthält.

Sei die gefundene Jodzahl 31.0, so berechnet sich daraus ein Oleïngehalt 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.
Oleïn	35.96 -
Butyrin, Caproïn etc.	8.35 -
	<hr/> 100.00 Proc.

Ueber die Natur der flüchtigen Fettsäuren giebt die Reichert'sche Zahl einigen Aufschluss. Die aus 5 g Butter abdestillirten Fettsäuren brauchen nach Meissl im Durchschnitt 28.78 ccm $\frac{1}{10}$ -Normallauge zur Absättigung, folglich brauchen die Fettsäuren aus 100 g Butter 57.56 ccm $\frac{1}{1}$ -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 ccm 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. Butyrin 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.

Nach Duclaux¹⁾ enthält Butterfett 2·00 bis 2·26 Proc. Capronsäure und 3·38 bis 3·65 Proc. Buttersäure, somit auf 1 Aequivalent Capronsäure 2 Aequivalente Buttersäure.

Frische Kuhbutter besteht, wie die mikroskopische Betrachtung lehrt, aus durchsichtigen, vollkommen runden Fettkügelchen. In älterer Butter hat Hassal Krystalle gefunden. Man nimmt dieselben nach Mylius²⁾ 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.

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.

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.

¹⁾ Compt. rend. 102. 1022.

²⁾ Berl. Ber. 12. 270.

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, Baumwollens-tearin, mit Oel durchgearbeitetes Cocos- und Palmfett, 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. Soxleth¹⁾ hat vorgeschlagen, dass alle Kunstbutterfabrikanten verhalten werden sollen, ihrem Fabrikate 1 g Phenolphthaleïn 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.

Von denselben giebt aber heute nur noch die Reichert'sche bis zu einer gewissen Grenze ganz verlässliche Resultate, da nach Moore²⁾ Gemenge aus Oleomargarin und Cocosnussöl hergestellt werden können, welche dieselbe Hehner'sche und Verseifungszahl zeigen wie Kuhbutter. Man reicht zur Beurtheilung eines Butterfettes mit der Bestimmung des specifischen Gewichtes und der Reichert'schen Zahl fast immer vollständig aus und es werden wohl selten andere Prüfungen vorgenommen. Trotzdem ist die Literatur über Butteruntersuchung so angewachsen, dass eigene Specialwerke²⁾ darüber erschienen sind.

Einige Methoden zur Prüfung des Butterfettes mögen als Vorproben in der Hand des minder Geübten insofern Werth haben, als sie eventuell die genauere Prüfung durch den Chemiker veranlassen können, andere seien hier wieder angeführt, weil sich aus

¹⁾ Rep. analyt. Chemie 1887. 353.

²⁾ 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.

ihnen vielleicht Verwendungen in der Fettanalyse überhaupt ergeben können. Endlich ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass es der Kunstbutterfabrikation — nach Steenbuch vielleicht durch Beimischung von raffiniertem Meerschweinthran — 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.

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 (s. auch S. 47).

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 Nieder-

¹⁾ Chem. News. 56. 222.

schlag 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.

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 giebt 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 Chlornatrium fällt jedoch genauer aus, wenn man etwa 10 g Butterfett mit eben so 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.

Der Milchzuckergehalt wird aus der Differenz gefunden.

Der Fettgehalt ergibt sich aus der Differenz oder wird nach S. 49 direct ermittelt.

Ueber die Bestimmung eines Zusatzes von Stärke, Mehl etc. s. S. 48.

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 titirt 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 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 Soxleth'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 cem 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 Walkelerde (weisser Bolus) eingerührt, 2 bis 3 Minuten sorgfältig durchgerührt und bis zum völligen Absitzen auf dem Wasserbade belassen. Man giesst möglichst viel Fett ab, giebt

¹⁾ The Analyst. 11. 163.

²⁾ ibid. 12. 70.

³⁾ J. Amer. Chem. Soc. 9. 41.

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 94procentigem Alkohol ausgekocht, die Auszüge in tarirter Schale verdampft, der Rückstand bei 100° 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 giebt 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 k Butter zu färben.

Leeds¹⁾ löst 100 g Butter oder Kunstbutter in 300 ccm reinem Petroleumäther von 0.638 specifischem 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 abgegossen 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

¹⁾ The Analyst 12. 150.

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 bis 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 bis 3 Tropfen mit ebenso viel von den Reagentien zusammenmischt (s. d. folgende Tabelle).

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	Giebt Dämpfe von salpetriger Säure und Geruch nach verbranntem Zucker	Unverändert.

¹⁾ Curcuma wird mit Ammoniak röthlichbraun, nach dem Vertreiben des Ammoniaks kehrt die Farbe wieder.

Farbstoff	Concentrirte Schwefelsäure	Concentrirte Salpetersäure	Salpetersäure u. Schwefelsäure	Concentrirte Salzsäure
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.

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 schon ranzig, alte Butter enthält bis zu 1·5 g freie Fettsäuren. Man prüft demnach Butter durch Titration auf ihre Frische.

Nach Stockmeyer beginnt die Butter bei 5·6 Säuregraden ranzig zu schmecken. Butter von 8 Säuregraden ist im Handel zu beanstanden, doch hält Halenke diese Grenze für zu niedrig (s. auch Speisefette S. 240).

Nach Bondzynski und Ruffi¹⁾ rührt die Ranzidität alter Butter nicht von einem zu hohen Gehalt an freien löslichen, sondern an freien unlöslichen Fettsäuren her. Jede Butterprobe enthält freie

¹⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie 1890. 1.

unlösliche Fettsäuren. Sie erhielten bei drei Proben folgende Resultate, wobei die Butter mit Wasser geschmolzen wurde und Fett und Waschwasser untersucht wurden.

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

Zur Bestimmung der freien festen Fettsäuren und der Oelsäure wurde das S. 135 beschriebene Verfahren benutzt.

b) Prüfung auf Verfälschungen.

Vorproben.

Organoleptische Reaction. Hager¹⁾ tränkt einen baumwollenen Docht mit dem in der Wärme klar abgesetzten Fette, entzündet ihn und löscht die Flamme nach 2 Minuten aus. Bei reiner Butter entwickelt sich der Geruch nach scharf gebratener Butter, bei Oleomargarin dagegen nach Acrolein.

Drouot'sche Probe. Diese mehrfach empfohlene Probe wird in der Weise ausgeführt, dass man 15—20 g Butter in einem spiegelblanken Schälchen aus Eisenblech schmilzt, aber nicht überhitzt. Naturbutter wird klar und durchsichtig, Margarinbutter trübe und undurchsichtig wegen der darin eingebetteten Milch- und Wassertropfen, welche bei stärkerem Erhitzen auch das Spritzen der Kunstbutter in der Bratpfanne erklären²⁾.

Probe nach van Lookeren-Campagne³⁾: Ein Tropfen der in einem Theelöffel geschmolzenen Butter wird auf ein Uhrglas gegossen, welches z. Th. mit nahezu siedendem Wasser gefüllt ist. Reine Butter bildet eine dünne Fettschicht, die sich in zahlreiche, sich schnell nach der Peripherie bewegende Tröpfchen theilt. Margarinbutter bildet nur einige grosse Tropfen, die auf der ganzen Oberfläche vertheilt bleiben. Bei Gemischen treten Zwischenerscheinungen auf. Die Probe gelingt nur, wenn das Wasser ganz rein und klar und das Fett sehr heiss ist.

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 19. 238.

²⁾ Chem.-Zeitung 1889. 13. 265.

³⁾ ibid. 1888. 12. 143.

Emulsionsvermögen: Butter hat nach Adolf Mayer¹⁾ ein viel grösseres Emulsionsvermögen als die Fette, welche zu ihrer Verfälschung dienen, weil dieselben zum Zwecke ihrer Reinigung bereits geschmolzen waren. Mayer sucht darauf ein einfaches Prüfungsverfahren zu gründen, welches aber doch wohl nicht ganz zuverlässig sein dürfte. Auch Sestini hält dasselbe für unbrauchbar.

Löslichkeit: Auf der verschiedenen Löslichkeit des Butterfettes und der zu seiner Verfälschung benutzten anderen Fette begründen sich die folgenden Butterproben.

Hoorⁿ²⁾ löst 1 g der Probe in 7 ccm Petroleumäther und lässt einige Stunden im wohlverschlossenen Fläschchen bei 10 bis 15° C. stehen. Butterfett bleibt gelöst, Kalbfett, Talg, Schweineschmalz scheiden sich aus.

Münzel³⁾ löst 1 g des Fettes in 12·5 g absoluten Alkohols (von 0·797 spec. Gew.) 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.

Münzel erhielt folgende Resultate:

	Beginn des Erstarrens
Reine Butter	34° C.
- - mit 10% 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% Oleomargarin	40 -
- - 50 - -	48 -

Horsley⁴⁾, Ballard, Husson, Filsinger⁵⁾ haben die ver-

¹⁾ Chemisches Centralblatt 1885. 395.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 11. 334.

³⁾ *ibid.* 21. 436.

⁴⁾ *ibid.* 2. 100.

⁵⁾ *ibid.* 19. 236.

schiedene Löslichkeit reiner und verfälschter Butter in Aether oder Aetheralkohol zur Butterprüfung verwendet. E. Scheffer¹⁾ hält eine Mischung von 40 Vol. Fuselöl und 60 Vol. Aether von 0·725 spezifischem Gewicht für denselben Zweck geeignet.

Dubois und Padé empfehlen die verschiedene Löslichkeit der Fettsäuren in Alkohol und in Benzol zur Butteruntersuchung (vergl. S. 316).

Bockairy²⁾ erkennt noch 10 Proc. fremdes Fett in folgender Weise:

Man bringt in einen Cylinder 15 ccm reines Toluol, dann 15 ccm des geschmolzenen und filtrirten Fettes und 40 ccm Alkohol von 96·7° Gay-Lussac. Bei 18° C. bleibt das fetthaltige Toluol am Boden. Der Alkohol schwimmt oben auf. Man erwärmt durch Eintauchen in warmes Wasser auf 50° und mischt die Schichten durch Schütteln. Fremdes Fett bewirkt sofort eine Trübung, Butter, auch wenn sie fremdes Fett enthält, giebt eine klare Lösung. Man erhält die Probe nach schnellem Schütteln 30 Minuten auf 40° C. Hierbei trübt sich reine Butter nicht oder kaum, verfälschte giebt 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.

Nach Allen kann Valenta's Eisessigmethode S. 282 zur Butterprüfung verwendet werden. Erhitzt man nämlich 3 ccm Butterfett mit ebensoviel Eisessig und rührt mit dem Thermometer, so beobachtet man, dass bei Kuhbutter bei 56—61·5° Trübung eintritt, bei Margarinbutter aber schon bei 98—100°.

Crook³⁾ 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 cubircen Reagirylinder 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 ent-

1) Pharm. Rundschau 1886. 248.

2) Bul. Soc. Chim. 49. 331. — Chem.-Zeitung 1888. Rep. 83.

3) Zeitschrift f. analyt. Chemie 19. 369.

weder 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	—
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.

Specificsches Gewicht.

Es ist schon erwähnt worden, dass die Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Butterfettes neben der Prüfung nach Reichert fast ausschliesslich zur Butteruntersuchung benutzt wird. Das spezifische Gewicht des Butterfettes ist höher als das der meisten zur Verfälschung verwendeten Fette. Die Bestimmung bei gewöhnlicher Temperatur, wie sie Casamajor¹⁾ empfiehlt, ist jetzt allgemein aufgegeben, man ermittelt das spezifische Gewicht des geschmolzenen Butterfettes und zwar zumeist bei 100°. Ueber die Art der Ausführung s. S. 74 ff.

Das spezifische 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 spezifische Gewicht entspricht.

Bell bestimmt das spezifische Gewicht der Probe bei 37·8° C. = 100° F., bei welcher Temperatur das spezifische Gewicht der Butter bei 0·911—0·913, das von Oleomargarin und anderen Fetten bei 0·9028—0·9046 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 spezifisches Gewicht (Wasser von 15° = 1).

Sell²⁾ hat ebenfalls das auf Wasser von 15° bezogene spezifische Gewicht (die „scheinbare Dichte“, vergl. S. 77) bei 100° C. bestimmt und folgende Werthe gefunden:

¹⁾ Chem. Centralblatt 1882. 252.

²⁾ 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 100°, nicht aber von scharf 0·865.

Allen findet das specifische Gewicht bei 99°, bezogen auf Wasser von 15°, für Butterfett: 0·867—0·870, für Oleomargarin 0·8585—0·8625.

Alle Angaben stimmen somit befriedigend untereinander überein.

Das specifische Gewicht bei 100° C., bezogen auf Wasser von 100°, 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

Nach Adolf Mayer, welcher mit gewöhnlichen Aräometern bei 100° C. (oder richtiger bei der Siedetemperatur des Wassers) misst und dabei Zahlen erhält, die natürlich keinen absoluten, sondern nur einen relativen Werth 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.

Skalweit¹⁾ hat nach der S. 77 beschriebenen Methode die „scheinbare Dichte“ einiger Fette bei verschiedener Temperatur ermittelt. Die Differenzen sind bei 35° C. die grössten, wesshalb 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

¹⁾ Repert. analyt. Chemie 1887. 6.

nachweisen, da das specifische Gewicht des Cocosnussöles (0.9167 bei 37.7° C.) genügend hoch ist, um die Mischung auf das specifische 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 Müller¹⁾, Skalweit²⁾ sowie Amagat und Jean³⁾ haben die refractometrische Untersuchung zur Butterprüfung empfohlen. Skalweit nimmt zwei glatt gehobelte Brettchen, schneidet aus einem derselben eine viereckige Vertiefung von 1 mm Tiefe und 40 mm Quadrat heraus, kleidet dieselbe mit dünnem Pergamentpapier aus und belegt das andere Brettchen ebenfalls mit Pergamentpapier. Nun wägt man etwa 1 g des erstarrten Butterfettes ab, legt dasselbe auf ein 100—120 mm im Quadrat grosses Stück Filtrirpapier, schlägt dieses viermal zusammen, bringt es auf ein ebenso grosses Stück Filtrirpapier, wickelt es in gleicher Weise in dasselbe und endlich in ein drittes Stück Filtrirpapier ein. Man bringt das Packet in den Ausschnitt des einen Brettchens, legt das andere lose darüber und bringt das Ganze in einen Vegetationskasten nach Koch, dessen Temperatur man constant auf 17° C. hält.

Nach einigen Stunden beschwert man das obere Brettchen mit einem Gewichtsstück, lässt wieder ein paar Stunden stehen, öffnet, wirft die beiden äusseren Hüllen in ein bereit stehendes Becherglas mit Benzin, entfernt vorsichtig das im innersten Papier befindliche feste Fett mittelst eines Messers vom Papier, wirft das letztere ebenfalls in das Benzinglas und wägt das feste Fett. Den Benzin- auszug befreit man auf dem Wasserbade vom Lösungsmittel, stellt das erhaltene flüssige Fett in den Vegetationskasten und bestimmt davon nach einigen Stunden den Brechungscoefficienten.

Reine Naturbutter besteht bei 17° etwa aus gleichen Theilen flüssiger und fester Fette, der flüssige Antheil hat bei dieser Temperatur einen Brechungscoefficienten von 1.4648. Kunstbutter enthält 25 Proc. flüssiges Fett vom Brechungscoefficienten 1.4698 bis 1.4728.

¹⁾ Archiv d. Pharm. 1886. 210.

²⁾ Repertorium der analyt. Chemie 1886. 181. 235.

³⁾ Compt. rend. 109. 616. — Rev. intern. des fals. 1891. 4. 83. 99.

Amagat und Jean schmelzen die Butter bei niedriger Temperatur, verrühren sie mit 2 bis 3 Messerspitzen voll geschmolzenem und gepulvertem Chlorcalcium zur Entziehung von Wasser, lassen in der Wärme absetzen und filtriren durch Watte. Das Filtrat erwärmt man auf 60—70°, füllt es in das Prisma des Oleorefractometers (S. 85) ein und beobachtet die Ablenkung, wenn das in das Fett eingetauchte Thermometer 45° C. zeigt. Aether darf zur Reinigung des Fettes nicht verwendet werden. Naturbutter zeigt eine Ablenkung von 30 Oleorefractometergraden nach links, Ochsenierenfett von 17°, Margarin von 14—15°. Zusätze von 10 Proc. fremden Fettes zur Butter sollen noch leicht zu erkennen sein. Zusätze von Pflanzenölen sind auf diese Weise noch leichter zu entdecken, da dieselben Ablenkungen nach rechts geben. Sehr zahlreiche Butterproben französischer und belgischer Herkunft schwankten zwischen 29—31°. Dagegen fanden Lobry de Bruijn und Leent für holländische Butter Ablenkungen von — 25 bis — 30°, für Margarin von — 11°, für Cocosbutter — 52°, so dass Gemische von Cocosbutter und Margarin auf diesem Wege nicht von Naturbutter zu unterscheiden sind.

Thörner hat die Brechungsexponenten des Butterfettes und einiger anderer Fette in Pulfrich's Refractometer bei 60° C. bestimmt.

	Brechungsexponenten bei 60°
Wassser	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

Quantitative 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 eronnen, welche den Zweck haben, die Arbeit etwas abzukürzen oder

dem Resultat durch gleichzeitige Bestimmung von zwei oder drei dieser Zahlen grössere Sicherheit zu geben.

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 Milligramm 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 titrirt.

Perkins fand z. B., dass die in 1 g Butter enthaltenen	
flüchtigen Fettsäuren	44·2 mg Kalihydrat,
die nichtflüchtigen Fettsäuren	180·0 - -
in Summa also	224·2 mg Kalihydrat

benöthigen. Diese Summe ist aber nichts anderes, als die auf einem Umwege ermittelte Köttstorfersche Zahl, die bei der Butter direct im Durchschnitte zu 227 gefunden wurde; die Uebereinstimmung ist also sehr befriedigend.

Waller¹⁾ verseift 2·5 g Fett mit 1 g Kalihydrat und 50 ccm 70proc. Alkohol, verdrängt den Alkohol (mittelst Luftstromes), löst die Seife in 50 ccm Wasser, zersetzt mit 20 ccm Schwefelsäure (1:10), destillirt 50 ccm ab und titrirt 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 titrirt 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

¹⁾ Moore. J. Amer. Chem. Soc. 1889. 11. 144.

Ausspülen mit Alkohol), getrocknet und bei 105° gewogen, wodurch man die Hehner'sche Zahl erfährt. Ueber den Werth der bei diesem Verfahren befolgten wiederholten Destillation s. S. 107.

Morse und Burton¹⁾ verwenden zur Ausführung ihrer Butterprüfung vier Titerflüssigkeiten:

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 (95proc. 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 gefülltem 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 50proc. 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.

¹⁾ Amer. Chem. J. 1888. 10. 322.

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 alle Zahlen der Uebersichtlichkeit halber auf 5 g Fett umgerechnet, wenn dies auch streng genommen nicht ganz zulässig ist.

Reichert selbst giebt die Zahl 28·00 für 5 g reiner Butter mit einer wahrscheinlichen Abweichung von $\pm 0\cdot9$ an. Meissl fand für 5 g Butter 27·0—31·5, 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 etc. Als Minimum für italienische Butter fanden Spalanzani 20·63, Vigna 20·68, Maissen und Rossi 21·56, Longi 22·55, Sartori 23·59.

So niedrige Zahlen kommen freilich verhältnissmässig selten vor, so fand Nilson in 797 Fällen 32 mit 24·00 bis 24·96 und nur 12 mit 22·90 bis 23·86.

Als Minimum für reine Butter pflegt man in Deutschland 24, in Italien 20, in Schweden 23 anzunehmen. Auch Sendtner empfiehlt 23 als Grenzzahl.

Nach dem Verfahren von Goldmann (S. 107) erhält man selbstverständlich höhere Zahlen, man verbraucht sodann 35·0—43·2 ccm für Butterfett, 0·78—0·92 ccm für Margarin.

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° schon 4·17 Proc., nach vierzehnstündigem Erwärmen 4·80 Proc. flüchtige Fettsäuren. Desshalb 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 2½ Monaten von 28·0 auf 26·3.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1890. 406.

Durch Waschen mit Wasser oder Bicarbonat werden der Butter keine flüchtigen Fettsäuren entzogen.

Mit Baumwollensamenkuchen gefütterte Kühe geben Butter von höherem Schmelzpunkt und mit 1 Proc. weniger flüchtigen Fettsäuren¹⁾.

Nach Nilson sinkt die Reichert-Meissl'sche Zahl vom ersten 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.

Auf gute Mischung muss sorgfältig gesehen werden. Medicus und Scheerer²⁾ untersuchten eine Schmelzbutter, die ursprünglich die Zahl 14·0 gab. Im Innern des Gefäßes wurde die Zahl 17·3, aussen 13·3 gefunden.

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 Werth 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, b die 5 g des zugesetzten Fettes entsprechende Anzahl Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Normal-lauge ist. Für die meisten Fette soll man nach Meissl b im Durchschnitte gleich 3 setzen können, doch ist diese Zahl jedenfalls zu hoch gegriffen.

Sendtner³⁾ hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass eine derartige Berechnung in Folge der geringen Constanz der Reichert'schen Zahl ganz unzulässig ist.

Nach einer von den vereinigten Kunstbutterfabrikanten gemachten Veröffentlichung⁴⁾ einer Reihe von Handelsanalysen kann erst ein Zusatz von 20 Proc. eines fremden Fettes zur Butter durch die Reichert-Meissl'sche Probe mit Sicherheit erkannt werden.

Die Verfälschung mit dem Oleomargarin-Cocosnussöl-Gemisch, welche, wie erwähnt, nach keiner andern Methode leicht erkannt

¹⁾ Revue intern. de falsific. 1889. 2. 200.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 23. 565.

³⁾ Report. f. analyt. Chemie 23. 565.

⁴⁾ Chem.-Zeitung 1887. 210.

werden kann, wird durch das Reichert'sche Verfahren sehr leicht nachgewiesen, da 5 g Cocosnussöl nach Moore erst 7·40 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.

Butteröl enthält mehr flüchtige Fettsäuren als die Butter selbst und hat somit eine höhere Reichert'sche Zahl. Will man bei verfälschter Butter die Natur des Zusatzes ermitteln, so kann man daraus in der S. 393 angegebenen Weise zuerst Butteröl darstellen, und dasselbe sowie den abgepressten Rückstand separat untersuchen.

Verseifungszahl.

Köttstorfer¹⁾ verbrauchte zur Verseifung von 1 g Butterfett 221·5—232·4 mg Kalihydrat, somit ist 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.

Hegner'sche Methode.

Hegner's²⁾ Versuche ergaben 86·5—87·5, manchmal bis 88 Proc. unlösliche Fettsäuren; als Mittelzahl wird meist 87·5 genommen. Da manche Buttersorten viel Laurinsäure enthalten, 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. 111) arbeitet.

¹⁾ Zeitschrift f. analytische Chemie 18. 199.

²⁾ *ibid.* 16. 145.

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 giebt nach Fleischmann und Vieth genau dieselben Zahlen wie frische. Dies ist sehr wichtig, da die Butter dem Analytiker häufig erst nach längerem Liegen übergeben wird. Butteröl enthält 85·05—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—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

$$x = 12\cdot5 (a - 87\cdot5)$$

berechnen. Das Resultat hat aber bei den grossen Schwankungen, welche die Hehner'sche Zahl bei notorisch reinen Buttersorten zeigt, nur geringen Werth.

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—35·1, im Mittel 31·0, Moore 19·5—38·0, Woll²⁾ 25·7—37·9, im Mittel aus 56 Proben 33·32, Williams³⁾ bei 30 Proben 32·25—38·91, im Mittel 35·24. Die zur Verfälschung der Butter benutzten animalischen Fette haben sämmtlich höhere Jodzahlen, dagegen hat Cocosöl die Jodzahl 8·9, so dass sich leicht Mischungen mit der richtigen Jodzahl herstellen lassen.

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 20. 466.

²⁾ ibid. 1888. 532.

³⁾ Analyst 1889. 14. 104.

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. Der Talg von Ochsen und Schafen ist der beste.

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.

Der Rohkern wird meist bei 60—65° ausgeschmolzen und nach einigem Stehen von den Verunreinigungen abgegossen. Das Produkt 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 Kerzenfabrikation zugeführt wird, das abgepresste Fett ist das zur Kunstbutterfabrikation verwendete Prima-Margarin (Oleomargarin).

Der Rohausschnitt giebt ausgeschmolzen den „Secunda Premier jus“, der wie Kernunschlitt behandelt Secunda-Pressstalg und Secunda-Margarin liefert, welch' letzteres zur Seifenfabrikation 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, Press-
talg und Margarin.

Auf dem Pariser Markte wird der Talg nach dem Erstarrungs-
punkte der Fettsäuren, dem „Talgtitler“, 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:

Talge	40·0	—46 ° C.
Margarin	38·0	—44 -
Presstalg	50·5	-
Hammeltalge	46·1	-
Rindertalge	44·5	-
Suif d'épluchures ¹⁾	40·7	—42·3 -
Knochenfett ²⁾	40·3	-
Baumwollöl	40·05	-
Baumwollsamensöl ³⁾	34·0	-
Cocosnussöl	23·0	-
Stearin grease	44·0	-

Rindertalg.

Rindstalg, Unschlitt. — *Sebum bovinum*. — *Suif de boeuf*. — *Suet of beef*,
Ox tallow.

Specificisches Gewicht bei 15° C.: 0·943—0·952 (Dieterich),
0·952—0·953 (Hager), bei 50°: (Wasser von 15·5° = 1): 0·8950,
bei 98°: 0·8626 (Allen). — Bei 100° C.: 0·860—0·861 (Wolkenhaar),
0·860 (Königs).

¹⁾ Suif d'épluchures ist ein von Frankreich aus in den Handel ge-
brachtes Fett, welches beim Trocknen nach schwefliger Säure riecht, grüne
Farbe zeigt und wahrscheinlich durch Vermischen eines thierischen Fettes
mit schlechtem Olivenöl hergestellt ist.

²⁾ Enthält 4·5 Proc. Asche, welche theilweise als Seife vorhanden ist.

³⁾ Enthält viel eines rothbraunen Farbstoffes.

Specificisches Gewicht der Fettsäuren bei 100° C.: (Wasser von 100° = 1): 0·8698 (Archbutt).

Schmelzpunkt: 45—46° C., manchmal 42—43°, nie unter 40° (Wolkenhaar), 47·6—48·5° (Dieterich), 43·5—45°, erstarrt bei 27—35° C., die Temperatur steigt um einige Grade, ohne constant zu werden (Rüdorff).

Erstarrungspunkt: 37·0° C. (Chateau).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 45° (Hübl), Anfang 43 bis 44°, Ende 46—47° (Bensemman).

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 43·5—45 (Dalican), 44·5 (de Schepper und Geitel), 43° C. (Hübl).

Verseifungszahl, 195·7—200 (Filsinger). — Hehner'sche Zahl: 95·6 (Bensemman). — Reichert'sche Zahl: 0·25. —

Jodzahl: 40·0 (Hübl), 43·3—44 (Wilson), 35·4—36·4 (Filsinger), 35·6—38·9 (Dieterich). —

Jodzahl der Fettsäuren: 41·3 (Williams).

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 270—285 (Alder-Wright).

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

Bezeichnung des Fettes	Fettsäuren in Pro- centen	Verseifungs- Zahl		Schmelzpunkt des Fettes nach Pohl	Erstarrungspunkt des Fettes nach Pohl	Schmelzpunkt der Fettsäuren nach Pohl.	Erstarrungspunkt der Fettsäuren nach Dalican	Stearinsäure von 54,8° C. Schmelz- punkt 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

Taschenfett ist das weichste, oleinreichste, das Eingeweidefett das stearinreichste.

Leopold Mayer¹⁾ fand bei der Untersuchung des Fettes von verschiedenen Stellen eines dreijährigen ungarischen Ochsens die in der vorstehenden Tabelle angeführten Werthe.

Der Gehalt an freien Säuren ist sehr gering, 1 g verbraucht nach Dieterich 0·07—0·22 ccm $\frac{1}{10}$ Normallauge zur Neutralisation.

Untersuchung des Talges.

Die Bestimmung des Gehaltes an Wasser und Nichtfetten geschieht in gewöhnlicher Weise (vgl. S. 185). Die Nichtfette bestehen in nicht verfälschtem Talg aus Hautfragmenten, Leims substanz 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 Werthbestimmung ausgeführt.

Werthbestimmung des Talges.

Nach Dalican¹⁾. Der Talg ist um so werthvoller, je höher sein Schmelzpunkt liegt. Nach Wolkenhaar wird Talg, dessen Schmelzpunkt unter 40° C. liegt, nicht mehr zugelassen, während Dalican, welcher zur Werthbestimmung des Talges weit richtiger den Erstarrungspunkt der Fettsäuren (Talg titer) bestimmt, die unterste Grenze für denselben bei 44° C. ansetzt. Die Bestimmung des Schmelzpunktes des Fettes giebt nämlich, wie schon wiederholt erwähnt, je nach ihrer Ausführung sehr verschiedene Werthe, so dass es zweckmässiger erscheint, die Schmelz- und Erstarrungspunkte der daraus gewonnenen Fettsäuren zu bestimmen.

Auch ein grösserer Gehalt an freien Fettsäuren (0·3—0·4, in seltenen Fällen 1·5 Procente) beeinträchtigt nach L. Mayer den

¹⁾ Wagner's Jahresber. 1880. 844.

Werth des Talges, indem dann die durch Kalkverseifung hergestellten Fettsäuren dunkel sind. Man bestimmt die Menge der freien Fettsäuren nach S. 124, 2, wobei man das mittlere Moleculargewicht der Talgfettsäuren zu 275 annimmt (s. auch Stearinkerzen S. 185 ff.).

Nachweis von fettähnlichen Verfälschungen.

Die Fettsubstanz selbst kann unter Berücksichtigung des Preises mit Harz, Harzölen, Paraffin, Palmkernöl, Cocosöl, Baumwollens-tearin, Wollschweissfett, Hammeltalg etc. verfälscht sein.

Der Nachweis und die Bestimmung von Harz, Harzöl und Paraffin geschieht nach den gewöhnlichen Methoden.

Cocossussöl 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.

Rödiger¹⁾ weist diese Fette im Talg unter Benutzung der Eigenschaft ihrer Seifen nach, sich schwerer als Talgseife aussalzen zu lassen.

Die zur Verseifung benutzte 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 $\frac{1}{2}$ Stunde, dann wird die Masse in ziemlich zähem Zu-

¹⁾ Chemiker-Zeitg. 1882. 118.

stande ablaufen. Man ersetzt nun das während des Versuchs verdampfte Wasser, so dass der Schaleninhalt wieder genau 425 g wiegt, 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 Seifenröbchen ein klarer Laugentropfen zeigt. Dies tritt bei folgenden Laugenmengen ein:

Reiner Rindstalg		25	Gramm Lauge
Rindstalg mit 5% Kernöl		29	-
- - 10 - -		37	-
- - 15 - -		42	-
- - 20 - -		45·5	-

so dass also noch 5 Proc. Kernöl nachgewiesen werden können.

Destillirtes Wollschweissfett wird nach Leopold Mayer¹⁾ zur Verfälschung des Talgs benutzt. 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. 31) 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 giebt, 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 Unschlitt 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 geringwerthiger als echter Hammeltalg, indem er sich trotz seines hohen Schmelzpunktes und grossen Stearinsäuregehalts zur Kerzenfabrikation 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.

¹⁾ Dingler's Journal 247. 305.

²⁾ Rep. f. analyt. Chemie 1886. 127.

Nach Leopold Mayer kommt eine Mischung von 70 Procenten solchen „Hammeltalgs“ und 30 Procenten 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 Cottonöles (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 massgebend, 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 bis 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° (Bensemann), 47—49° (Dieterich),

¹⁾ Rep. f. analyt. Chemie 3. 103.

46·5—47·4°, erstarrt bei 32—36°, die Temperatur steigt um einige Grade (Rüdorff).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: Anfang 49—50°, Ende 53 bis 54° (Bensemann), 49·0° (Thörner).

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 45—46°, auch 43·20° C. (Dalican), 46·1° (Schepper und Geitel), 41·0° C. (Thörner).

Hehner'sche Zahl: 95·54 (Bensemann). — Verseifungszahl: 195·2 (Thörner). — Jodzahl: 45·2—46·2 (Wilson), 34·8 bis 37·7 (Dieterich), 32·7 (Thörner). —

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 0·24—0·35 ccm $\frac{1}{10}$ Normallauge und enthält somit durchschnittlich etwas mehr freie Säure als Rindertalg (Dieterich).

3. Rindermark.

Medulla. — Moelle de boeuf. — Beef marrow.

Schmelzpunkt: 45° C.

Erstarrungspunkt: 35° C., die Temperatur steigt beim Erstarren auf 40° C.

Aus den Röhrenknochen des Rindes; wird zur Bereitung von Pomaden verwendet.

4. Schweinefett.

Schweineschmalz. — Axungia Porci, Adeps sullus. — Graisse de porc, Axonge, Sain-doux. — Lard, Hogslard.

Specificisches Gewicht bei 15° C.: 0·931—0·932 (Hager), 0·934—0·938 (Dieterich), 0·9380, bei 50°: 0·8818, bei 69°: 0·8811, bei 94°: 0·8628 (Saussure). — Bei 40° C. (Wasser bei 15·5° = 1): 0·8985, bei 98°: 0·8608 (Allen). — Bei 90°: 0·894—0·897 (Dieterich). — Bei 100° (Wasser von 15° = 1): 0·861 (Königs).

Specificisches Gewicht der Fettsäuren bei 99° (Wasser von 15·5° = 1): 0·8445 (Allen).

Schmelzpunkt: 40·5° (Buff), 41·5—42° (Wimmel), 42 bis 48° (Königs), 45—46° (Bensemann), 36—45·5° (Dieterich).

Schmelzpunkt der Fettsäuren 35°, Erstarrungspunkt 34° (Mayer), Schmelzpunkt 44°, Erstarrungspunkt 39·0° (Allen), Anfang des Schmelzens 43—44°, Ende 46—47° C. (Bensemann).

Hegner'sche Zahl: 96·15 (West-Knights), 95·8 (Bensemman).
 Verseifungszahl: 195·8 (Köttstorfer), 195·3—196·6 (Valenta).
 Jodzahl: 59·0 (Hübl), 57·1—60·0 (Wilson), 49·9—63·8 (Dieterich), 56·9—59·0 (Engler und Rupp).

Jodzahl der Fettsäuren: 64·2 (Williams).

Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren: 278 (Allen).

Das Schweinefett wird nicht aus der direct unter der Haut liegenden Fetthülle, welche das ganze Thier umgiebt, dem Schweinefleisch, sondern aus den im Innern des Körpers angesetzten Fettpartien, dem Schmalz, gewonnen.

Dieses Fett 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.

Aus der Jodzahl 59·0 berechnet sich ein Oelgehalt von 68·4 Procenten, Braconnot giebt den Oelgehalt zu 62 Procenten an.

Frisch ausgelassenes Schweinefett enthält nach Dieterich 0·28 bis 0·42 Proc. freie Säure, auf Oelsäure berechnet. In einer anderen Versuchsreihe fand Dieterich die Säurezahl 0·4—2·8.

Schweinefett wird häufig mit Rindertalg verfälscht, indem ein Zusatz von nur wenigen Procenten schon rentirt. In Amerika wird Schweinefett im grössten Massstabe mit Cottonöl unter gleichzeitigem Zusatz von Presstalg verfälscht, welcher zur Erzielung der richtigen Consistenz nothwendig ist.

Derartige Kunstschmalzproben, welche oft gar kein Schweinefett sondern nur Presstalg (Rindsstearin) und Cottonöl oder Erdnussöl enthalten, erstarren nach Langfurth¹⁾ grobkrySTALLINISCH, während Schweinefett fein krySTALLINISCH mit matter, faltiger Oberfläche erstarrt.

Das specifische Gewicht von cottonöhlhaltigem Schweinefett ist höher als das des reinen Fettes, nämlich 0·862 bis 0·864 bei 100°. 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 giebt 30 bis 40 Proc. Oel von 0·916—0·918 specifischem Gewicht bei 18°, während reines Schmalzöl 0·912—0·914 specifisches Gewicht hat.

¹⁾ Chem.-Zeitung 1888. 1660.

Pattinson¹⁾ findet folgende specifische Gewichte bei 99°, bezogen auf Wasser von 15·5°: Schweineschmalz 0·860—0·861, Cottonöl 0·868, Rindstearin 0·857. Ebenso erhöhen die gleichfalls in Amerika gebräuchlichen Verfälschungen mit Baumwollens-tearin und Cocosöl das specifische Gewicht. Allen findet bei 99° C. folgende auf Wasser bei 15·5° bezogene specifische Gewichte: Schweinefett 0·860—0·861, Cocosöl 0·868—0·874. Ferner bei 100° F.=37·8° C., bezogen auf Wasser von derselben Temperatur: Schweinefett 0·905 bis 0·907, Cocosöl 0·910—0·916, Cottonstearin 0·911—0·912.

Die Jodzahl ist meist weit höher als bei reinem Schweinefett, so fand Williams, dass amerikanische Schmalzproben 70 bis 85 Proc. Jod addiren, während diese Zahl bei reinem Schweinefett nicht über 63 steigt. Doch lassen sich auch Gemische mit der richtigen Jodzahl herstellen.

Nach Langfurth giebt die Jodzahl bessern Aufschluss, wenn man sie auf Oelsäure umrechnet und mit der aus dem Erstarrungspunkt nach Dalican (S. 186) gefundenen Oelsäuremenge vergleicht. Bei verfälschtem Fett ist die erstere stets grösser als die letztere, bei reinem Fett gleich oder kleiner.

Sicheren Aufschluss giebt die nach Muter und Koningh oder in anderer Weise (S. 133) ermittelte Jodzahl des flüssigen Antheils der Fettsäuren, welche bei reinem Schweinefett 94, bei Talg 90, bei Cottonöl aber 136 ist. Liegt die Jodzahl über 94, so ist die Probe verfälscht. In Uebereinstimmung mit Muter und Koningh giebt Asboth²⁾ diese Grenze mit 94 an, was insofern auffallend ist, als bisher keine andere flüssige, nicht flüchtige Oelsäure im Schweinefett gefunden wurde.

Nach Asboth lässt sich aus der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren der Cottonölgehalt annähernd berechnen: Cottonöl enthält 70 Proc. flüssige Säuren, Schweinefett 54·3 Proc. Hat man nach Muter und Koningh die 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⁾ J. Soc. Chem. Ind. 8. 30.

²⁾ Chemiker-Zeitung 1890. 14. 93.

Da das Fett weiter a Procent und reines Cottonöl 70 Proc. flüssige Fettsäuren enthält, so ist der Cottonölgehalt C des Fettes:

$$C = \frac{a}{70} x = \frac{10a(i-94)}{294}$$

Nach dieser Formel lässt sich der Cottongehalt auch berechnen, wenn ausser Schweinefett auch andere Fette animalischer Abkunft wie Presstalg, Talg etc. vorhanden sind.

Auch der Erhitzungsgrad mit Schwefelsäure nach Maumené kann nach Hehner, Ambühl, Engler und Rupp¹⁾ und Anderen 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°, bei Cottonöl 70°, bei Mischungen proportional. Ambühl, welcher 40° C. als Anfangstemperatur wählt, fand 13 bis 15°, beziehungsweise 50 bis 52° Erhöhung, bei amerikanischem „Schweinefett“ 30 bis 35°.

Langfurth stellt die Probe mit dem durch Abpressen erhaltenen flüssigen Antheil an.

In vielen Fällen wird man sich zum Nachweis des Baumwollensamenöles mit den S. 352 beschriebenen Specialreactionen (Salpetersäureprobe, Silberprobe etc.) begnügen.

Zur Entdeckung von Samenölen kann man sich endlich auch der Phytosterinreaction bedienen, zur Auffindung von Pflanzenfetten überhaupt der Methode von Benedikt und Hazura (S. 292).

Ein Zusatz von Cottonstearin ist ausser an dem erhöhten specifischen Gewicht (s. oben) 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, indem das darin enthaltene Cottonstearin einige Zeit bei verhältnissmässig niedriger Temperatur flüssig bleibt (Allen).

Ein Zusatz von Cocosöl wird leicht an der erhöhten Verseifungs- und erniedrigten Jodzahl erkannt und quantitativ bestimmt.

¹⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1891. 389.

Weit grössere Schwierigkeiten macht die Erkennung von Talg, Oleomargarin und Presstalg im Schweinefett, namentlich auch desshalb, weil schon geringere Zusätze (bis zu 5 Proc. herab) rentiren.

Von Rindstalg kann Schweineschmalz nach Belfield¹⁾ durch die mikroskopische Untersuchung unterschieden werden. Schweineschmalz krystallisirt aus einer ätherischen Lösung in rhomboïdischen Blättchen mit schief abgeschnittenen, winkelligen Ecken, während Talg pflaumenförmige oder wie ein *f* gekrümmte Krystalle giebt. Die Anzahl von Krystallen der beiden Formen lässt eine Schätzung des Mengenverhältnisses zu.

Nach Leopold Mayer kann man 10 Proc. Presstalg in Schweinefett noch sicher erkennen, indem man eine grössere Probe in einem weiten Becherglas 36 Stunden bei 31 bis 32° stehen lässt. Bei Anwesenheit von Talg bilden sich blumenkohlartige Krystalle, wogegen Schweinefett am Boden des Gefässes gleichmässig zu erstarren beginnt. Die abgessene Flüssigkeit zeigt dasselbe Verhalten noch deutlicher, wenn man sie bei 28 bis 29° stehen lässt.

Amagat und Jean²⁾ wollen Zusätze von Talg und Cottonöl mittelst ihres Oleorefractometers leicht erkennen.

Geschmolzenes Schweinefett giebt bei 45° C. eine Ablenkung von -12.5 Refractometergraden, Ochsentalg von -16°, Kälbertalg von -19°, Cottonöl von +20°. Somit vermindert Cottonöl die Ablenkung nach links, Talg erhöht dieselbe.

Durch Auspressen des Schweinefettes bei 0° C. kann man es in Schmalzöl, Specköl (Huile de graisse, Lard oil) und in einen festen Antheil, das sogenannte Solarstearin trennen, welch letzteres der Kerzenfabrikation zugeführt wird.

Specköl hat das specifische Gewicht 0.915 (Allen), die Verseifungszahl 191—196 (Moore) und beginnt unter 0° C. Stearin auszuscheiden. Es verhält sich gegen Salpetersäure und gegenüber der Elaidinprobe ähnlich wie Olivenöl und giebt 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 Wollenindustrie verwendet.

¹⁾ Repertorium f. analyt. Chemie 1883.

²⁾ Mon. Scient. 1890. 346.

5. Knochenfett.

Knochenöl. — *Graisse d'os, Petit suif.* — *Bone fat.*

Specifisches Gewicht: 0·914—0·916 (Allen).

Schmelzpunkt: 21—22°. Erstarrt bei 15° C. unter Temperaturerhöhung auf 17° C. (Schädler).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 30·0, Erstarrungspunkt: 28·0 (Hübl).

Verseifungszahl: 190·9 (Valenta). — Jodzahl: 46·3—49·6 (Wilson).

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 Sudfett ist schwach bräunlich und enthält neben freien Fettsäuren und Neutralfett nur geringe Mengen der genannten Stoffe.

Extractionfett ist schwer zu bleichen und zu desodorisiren, Sudfett leichter.

Knochenfett wird namentlich zur Kerzenfabrikation benutzt, die Werthbestimmung erfolgt demnach wie beim Talg (s. Stearinkerzen, Abschnitt IX).

Valenta¹⁾ hat eine Anzahl von Knochenfetten untersucht:

¹⁾ Zeitschrift f. die chem. Industrie 1887. 265.

Art der Gewinnung	No.	Wasser in Proc.	Fettsäuren in Proc.	Freie Fettsäuren in Proc.	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Verseifungszahl der Fettsäuren	Jodz. zahl der Fettsäuren	Anmerkungen
Extractionsfette	1	6.31	89.8	25.8	41.5 ⁰	206	52.1	Asche 1.35%, Fett sehr unrein, fast schwarz, übelriechend.
	2	2.20	93.7	—	42.3	204.5	50.9	Asche 1.85%, Fett braun.
	3	2.55	91.5	18.7	41.7	205	51.3	Asche 2.01%.
	4	—	—	—	42.0	205	48	Fettsäuren, aus 1 destillirt.
	5	17.0	93.5	26.5	41.5	200	51.3	Asche 1.3%, ziemlich dunkel.
	6	1.33	—	24.6	41.5	206.1	55.8	Asche 0.11%.
	7	—	92.9	18.4	41.8	205.8	52.8	Sehr dunkel.
	8	—	92.3	20.1	42.0	205	—	
	9	—	—	—	45.1	201	44.3	Fettsäuren a. Rindermark, im Laboratorium dargestellt.
Sudfette	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	

Troicky¹⁾ fand die untenstehenden Zahlen. Er giebt im Gegensatze zu Valenta dem mit leichtem Benzin extrahirten Knochenfette den Vorzug. Dasselbe enthalte weniger Wasser und Asche und mehr

Gattungen:	Wasser in Proc.	Asche in Proc.	Fettsäuren in Proc.	Verseifungszahl	Jodz. zahl	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. Steppenknoc.	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

¹⁾ Chem.-Zeitung 1890. Rep. 239.

festen Fettsäuren als das ausgekochte. Mit schwerem Benzin extrahirtes habe allerdings eine dunklere Farbe, unangenehmen Geruch und höheren Oelsäuregehalt.

6. Pferdefett.

Specificisches Gewicht bei 98—99° C.: 0·861 (Allen).

Schmelzpunkt: 20° C. (Lenz).

Frisches Pferdefett ist gelb, neutral, von butterartiger Consistenz. Nach einigen Tagen wird es griesig und zähflüssig.

7. Gänsefett.

Graisse d'oie. — Goose's fat.

Specificisches Gewicht bei 37·8° C. (Wasser von 37·8° = 1): 0·909 (Young).

Schmilzt bei 33—34° (Bensemann), bei 25—26°, erstarrt bei 18° und erwärmt sich dabei auf 22° C. (Schädler).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: Anfang 37—38°, Ende 40—41° (Bensemann).

Hehner'sche Zahl: 95·88 (Bensemann), 92·4—95·7 (Young). — Verseifungszahl: 192·6 (Valenta), 184—198 (Young). — Jodzahl: 71·5 (Erbau und Spitzer).

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.

8. Wollschweissfett.

Wollfett. — Suint, oesype. — Wool fat.

Specificisches Gewicht bei 15° C.: 0·973 (Schädler).

Schmelzpunkt: 39—42·5° C. (Stöckhardt).

Durch Extrahiren von Schafwolle mit Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther u. dergl. gewonnenes Wollfett ist eine schmierige, unangenehm riechende, gelbe oder braune Masse, die sich in Folge ihres grossen Gehaltes an Cholesterin, Isocholesterin, Stearinsäure- und Palmitinsäure-Cholesteryläther und Cerotinsäure-Ceryläther nur sehr unvollständig verseifen lässt. Ausserdem enthält es noch Glyceride, unter welchen auch die der niedrigeren Fettsäuren, z. B. der Valeriansäure vorkommen, und Kaliseifen der genannten Säuren. Der

Destillation unterworfen giebt es das folgende ebenfalls im Handel vorkommende Produkt.

Destillirtes Wollschweissfett.

Schmelzpunkt: 42·1°. — Erstarrungspunkt: 40° C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 41·8, — Erstarrungspunkt: 40° C.

Verseifungszahl des Fettes: 169·8, der Fettsäuren 170·8.
Jodzahl: 36·0 (Hübl).

Das destillirte Wollschweissfett besteht fast ausschliesslich aus freien Fettsäuren und Cholesterin. Behandelt man es nach dem gewöhnlichen Verfahren zur Abscheidung der unlöslichen Fettsäuren, so erhält man eine weisse Masse, die nach einigen Tagen gelb, dann orange wird und den durch die Gegenwart flüchtiger Fettsäuren bedingten Geruch des Wollschweissfettes wieder annimmt.

Wollschweissfett lässt sich in anderen Fetten mit Hilfe der Cholesterinprobe leicht nachweisen (s. Talg S. 419).

Lanolin.

Lanolinum Liebreich, Lanesin, Agnine.

Lanolin ist gereinigtes, d. h. von freien Fettsäuren, Seifen, Asche etc. befreites Wollfett, welches wesentlich aus Fettsäureestern des Cholesterins, Isocholesterins und Cerylalkohols besteht und daneben auch freie Cholesterine enthält. Ausserdem sind dem käuflichen Lanolin etwa 25 Proc. Wasser beigemischt.

Zu seiner Darstellung¹⁾ werden z. B. 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.

¹⁾ Deutsches Reichs-Patent 22516 vom 20. Oct. 1882 und 38444 vom 17. Nov. 1885.

Lanolin ist weiss oder schwach gelblich, hat salbenartige Consistenz und schwachen Geruch. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade schmilzt es und scheidet sich in wasserfreies Lanolin 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 15° 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.

Lanolin lässt sich durch wässrige Kalilauge nicht verseifen, sondern erst durch Kochen mit alkoholischer Lauge. Es zeigt die S. 31 beschriebenen Cholesterinreactionen.

Lanolin wird nicht ranzig.

Lanolin darf nach Vulpinus²⁾ nicht ausgesprochen gelb sein, soll beim Kneten mit Wasser sein Gewicht etwa verdoppeln und mit Natronlauge erwärmt kein Ammoniak entwickeln. Mit fünf Theilen Wasser auf dem Wasserbade eine halbe Stunde geschmolzen, soll es schaumfrei erscheinen und dabei mindestens 70 Proc. eines bei 38—40° schmelzenden Fettes liefern. Das Schmelzwasser soll klar sein und beim Verdunsten nicht über 0·2 Proc. vom Lanolin Rückstand hinterlassen.

Die Wasserbestimmung, welche nicht mehr als 30 Proc. ergeben darf, nimmt man mit 10 g der Probe in der Weise vor, dass man zuerst unter mehrmaligem Zusatz kleiner Mengen Alkohol auf dem Wasserbade und dann bei 100—110° im Luftbade trocknet.

Die Asche beträgt beim Lanolinum Liebreich nach Dieterich 0·05 Proc.

¹⁾ Helfenberger Annalen 1889.

²⁾ Arch. Pharm. 1886. 24. 293.

Der Gehalt an freier Säure wird durch Titration der ätherischen Lösung von 10 g Lanolin mit alkoholischer Zehntel-Normallauge bestimmt. Die Säurezahl soll nicht zu hoch sein und nach B. Fischer 2·8 nicht übersteigen.

Bei der näheren Untersuchung des Lanolins oder lanolinhaltiger Mischungen werden die Bestimmung der Verseifungszahl, des Glyceringehaltes (nach S. 145), des Gehaltes an Fettalkoholen (nach S. 150 oder 168), vielleicht auch der Jodzahl und Acetylzahl die wichtigsten Anhaltspunkte liefern. Den Gehalt an festen Alkoholen hat Kleinschmidt¹⁾ in Lanolin zu 53·7, in Lanolin puriss. zu 41·9 gefunden.

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.

III. Wachsarten 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° (Wasser von 15·5° = 1): 0·8500, bei 98°: 0·8422 (Allen).

Schmelzpunkt: 84·1° (Mills und Akitt), 85° (Allen), 84° (Wiesner), 83—83·5° (Stürcke), frisch gereinigt: 85—86°, — Erstarrungspunkt: 80—81, alt: Schmelzpunkt: 90—91. — Erstarrungspunkt: 86—87° (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).

Das Carnaubawachs scheidet sich an der Oberfläche der Blätter der Wachspalme, *Corypha cerifera* Linn., *Copernicia cerifera* Mart., aus. Das rohe Wachs ist schmutzig grünlich oder gelblich, sehr hart und brüchig und lässt sich zu Pulver zerreiben. Es löst sich

¹⁾ Pharm. Rundschau 1887. 150.

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. Daneben enthält es nach Stürcke²⁾ einen bei 59° 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 Uebereinstimmung sein, welche die oben angeführten Verseifungszahlen zeigen.

Nach Allen und Thomson sind 54·87 Procente des Carnaubawachses nicht verseifbar.

Es wird zur Kerzen- und Wachsfirnissfabrikation verwendet.

Valenta³⁾ 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.

¹⁾ Stürcke bestreitet die Anwesenheit freier Cerotinsäure, doch spricht die Säurezahl für deren Vorkommen im Carnaubawachs.

²⁾ Liebig's Ann. 223. 283.

³⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 23. 257.

IV. Wachsarten des Thierreichs.

Hierher gehören das Bienenwachs, das chinesische oder Insectenwachs und der Walrat.

1. Bienenwachs.

Cera citrina. — *Cire d'Abelles, 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), 0·960—0·963 (Schädler). Weisses Wachs: 0·973, 0·965 bis 0·969 (Schädler), 0·964 bis 0·968 (Dieterich).

Specificisches Gewicht bei 80° (Wasser von 15·5° = 1): Gelbes Wachs: 0·8356, bei 98° C.: 0·8221, Differenz für 1° C.: 0·00075. — Chemisch gebleichtes bei 98—99°: 0·827, luftgebleichtes 0·818 (Allen).

Schmelzpunkt: Gelbes Wachs: 62—62·5° (Schädler), 64° (Lepage), 61·5—62° (Payen), 63° (Allen). — Weisses Wachs: 63—64° (Schädler), 65° (Barfoed), 69—70° C. (Lepage), chemisch gebleichtes: 63·5°, luftgebleichtes 63·0° (Allen).

Erstarrungspunkt: Gelbes Wachs 60·5°, chemisch gebleichtes 62°, luftgebleichtes 61·5° (Allen).

Verseifungszahl: 97—107 (Becker), 95 (Hübl), weisses Wachs 90·4—91·4, gelbes 87·8—96·2 (Dieterich). — Aetherzahl: 75, weisses Wachs 71·8 bis 72·8, gelbes 71·8 bis 75·6 (Dieterich). — Säurezahl: 20 (Hübl), weisses Wachs 18·6, gelbes 16·8 bis 20·6 (Dieterich), 19·02—20·59 (Buisine).

Jodzahl: 8·3—11 (Buisine).

Das rohe Wachs (gelbes Wachs) ist in der Regel gelblich bis gelb gefärbt, jedoch kommen auch Wachssorten von meist ausser-europäischem Ursprunge in den Handel, welche eine grünliche, röthliche 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 schwerer 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 Produkt ganz weiss wird. Aehnlich wirkt ein kleiner Zusatz von Terpentinöl. Man kann das Wachs auch mittelst Thierkohle vollständig entfärben oder mit Permanganat, Bichromat und Schwefelsäure oder 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 Cerotinsäure findet sich noch Melissinsäure ($C_{30}H_{60}O_2$ oder $C_{31}H_{62}O_2$) im freien Zustande vor. Ebenso sind nach Schwalb dem Myricylalkohol ($C_{30}H_{62}O$ oder $C_{31}H_{64}O$) 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 $60\cdot5^\circ$ schmelzende Heptacosan $C_{27}H_{56}$ und das bei 67° C. schmelzende Hentriacontan isolirt hat.

Nach den gut übereinstimmenden Versuchen von v. Hübl und Hehner 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 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.

¹⁾ Brodie, Lieb. Ann. 67. 180. 71. 144. — Schalfjew, Berl. Ber. 9. 278. 1688. — Nafzger, Lieb. Ann. 224. 225. — Schwalb, *ibid.* 235. 106.

In warmem Aether ist das Bienenwachs leicht löslich, scheidet sich aber beim Erkalten wieder theilweise aus.

An kohlen-saures Natron oder verdünnte Alkalien giebt es nichts ab, von alkoholischer Kalilauge wird es verseift. Dabei liefert es 53—54 Procent Myricylalkohol, welcher, da er in Wasser unlöslich ist, als unverseifbarer Bestandtheil des Wachses 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 Bienenwachses 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.

Robineaud 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- bis 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 Wachses und über die Art der Verfälschungen giebt 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 Controle werden häufig noch der Schmelzpunkt und das specifische Gewicht bestimmt.

¹⁾ Chemiker-Zeitung 9. 1504.

Erhält man auch meistens durch diese Bestimmungen genügenden Aufschluss, so wird man doch in besonders wichtigen Fällen nach dem Vorschlage von A. und P. Buisine¹⁾ ausserdem noch die Jodzahl, die beim Erhitzen mit Kalikalk auftretende Wasserstoffmenge und den Gehalt an Kohlenwasserstoffen bestimmen.

Bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes im festen Zustande können leicht Irrthümer unterlaufen, wesshalb man dieselbe nach Allen am besten bei 100° vornimmt. Doch erhielt Dieterich unter Einhaltung des S. 73 angegebenen Verfahrens auch bei 15° gute Resultate. Als Grenzen für gelbes reines 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.

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.

Becker²⁾ 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 zweikugeligen Sicherheitsröhre verschlossen, in welche man so viel 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 titirt mit Salzsäure und Phenolphthaleïn. 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	98·1
Walrat	108·1
Talg	196·5
Harz	194·3

¹⁾ Mon. Scient. 1890. 1126.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 19. 241.

Da sich 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 giebt 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 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 Quecksilberschluss 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 nach S. 103 bestimmen.

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.

Die höheren und niedrigeren Zahlen sollen nach v. Hübl meist zusammen vorkommen, so dass das Verhältniss der Säurezahl zur Aetherzahl 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 bis 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 specifischen Gewichte unter 0·960. Wachs aus weissen Waben von hohem specifischen Gewichte hat die Zahl 96, die Verhältnisszahl bleibt aber stets die gleiche.

Die gebräuchlichsten Verfälschungsmittel geben nach v. Hübl, nach dieser Methode untersucht, folgende Zahlen:

	Säurezahl	Aetherzahl	Verseifungszahl	Verhältnisszahl
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	Verseifungs- zahl	Verhältniss- zahl
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 Verhältnisszahl die des reinen Wachses, so ist Ceresin oder Paraffin beigemischt.

Ist die Verhältnisszahl 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 Verhältnisszahl 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 Wachsorten einzelne Proben, welche grössere Abweichungen zeigten, z. B. ein ungarisches Wachs mit 23·0 Säurezahl, 90·6 Verseifungszahl und 2·89 Verhältnisszahl.

Weisses, namentlich chemisch gebleichtes Wachs zeigt häufig wesentliche Abweichungen von den Hübl'schen Zahlen. Buchner¹⁾ fand z. B. die Säurezahl eines chemisch gebleichten Wachses zu 24, die Verhältnisszahl zu 3·10, Allen giebt in seiner Tabelle für weisses Wachs die Säurezahl 24, die Verhältnisszahl 2·96.

Buisine²⁾ hat die Veränderungen, welche gelbes Wachs beim Bleichen erleidet, studirt und die erhaltenen Resultate in der unten-

	Schmelzpunkt ° C.	Säurezahl	Verseifungszahl	Jodzahl	1 g Wachs liefert cem Wasserstoff	Kohlenwasserstoffe in Proc.
Reine gelbe Wachse .	63—64	19—21	91—95	10—11	52·5—55	13—14
Unter Zusatz v. 3—5 Proc. 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 Proc. Terpentinöl gebleicht .	63·5	20·2	100·4	6·8	54·9	12·4
Dasselbe mit H ₂ O ₂ gebleicht	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

stehenden Tabelle zusammengestellt. Wie man sieht, zeigen namentlich die chemisch gebleichten Wachse bedeutende Abweichungen in der Säure- und Verseifungszahl. Aehnliche Erfahrungen hat Mangold gemacht.

Wachsprüfung nach Hehner³⁾. Die Hehner'sche Methode

¹⁾ Chem. Zeitung 1888. 12. 1296.

²⁾ Bull. Soc. Chim. 1890. 4. 465.

³⁾ Dingler's Journal 251. 168.

unterscheidet sich von der vorhergehenden nur dadurch, das 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 Normal-lauge 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 Durchschnittswerthen die Hübl'sche Verhältnisszahl, so findet man 3.59, die Resultate beider Methoden stimmen somit sehr gut miteinander überein.

Wachsprüfung nach Benedikt und Mangold¹⁾. 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 giebt nur bei grosser Uebung verlässliche Resultate. Es sind uns in der That schon viele von Handels-Chemikern 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 Principes 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 be-

¹⁾ Chemiker-Zeitung 1891. 15.

darf. Führt man die Bestimmung nach v. Hübl's Vorschrift mit nur 3—4 g Substanz aus, so werden die Titirfehler zu gross.

Statt der Verseifungszahl bestimmen wir die „Gesamtsäurezahl“, nämlich 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—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, lebhaften Umrühren noch 10 Minuten fortgesetzt. Man verdünnt mit 200 ccm Wasser, erwärmt und säuert mit 40 ccm, vorher mit Wasser ein wenig verdünnter Salzsäure an. Man kocht, bis die aufschwimmende Schicht vollständig klar ist, lässt erkalten und reinigt den Wachskuchen 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 Wachses“ werden mit säurefreiem Alkohol übergossen, auf dem Wasserbade erhitzt und nach Zusatz von Phenolphthaleïn 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:

$$a = \frac{56100(S-s)}{56100 - 18S}$$

$$S = \frac{56100(a+s)}{56100 + 18a}$$

Für die mittlere Säurezahl ($s = 20$) haben z. B. die Verseifungszahlen ($a + s$) und die Gesamtsäurezahlen (S) folgende zusammengehörige Werthe:

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 Verhältnisszahl 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 Verhältnisszahl: $S - s : s = 72,77 : 20 = 3,64$.

Doch ist diese Verhältnisszahl 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 Verhältnisszahl 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 Verhältnisszahl 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. 150) 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 und Ceresin).

Ausserdem wird das Wachs in zweifelhaften Fällen 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 Verhältnisszahl 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 im 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:

$$P = 100 - \frac{100 k}{95}$$

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

$$P = 100 - \frac{100 wS}{92.75 - S(1-w)} = 100 - \frac{97.72 S}{92.75 - 0.0228 S}$$

wobei $w = 100 : 102.23 = 0.9772$.

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⁾ giebt folgende 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 giebt 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.

Wachs	Paraffin	Specifisches 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

¹⁾ Dingler's Journal 231. 272.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 5. 280.

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 Wachses beim Erwärmen mit Schwefelsäure, wobei es vollständig verkohlt wird, während gewöhnliches Paraffin gar nicht, sogenanntes weiches Paraffin aber weit schwerer angegriffen werden soll, haben Dullo²⁾, Liès-Bodart³⁾, 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 kohlen saurem Natron und Zumischen von Benzol) durch die v. Hübl'sche Probe verdrängt worden.

Der Gehalt eines Wachses an Ceresin oder Paraffin kann dagegen nach A. und P. Buisine⁷⁾ genau bestimmt werden. 2 bis 10 g der Probe werden nach S. 151 mit Kalikalk auf 250° erhitzt.

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⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 19. 241.

⁷⁾ Monit. scient. 1890. 1134.

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:

$$C = \frac{100 p - 1350}{86\cdot5}$$

Die Kohlenwasserstoffe aus reinem Bienenwachs schmelzen bei 49·5 bis 51° und addiren 22·0 bis 22·5 Proc. Jod.

Bestimmung von Neutralfetten in Wachs.

Auch diese Verfälschung wird 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.

Gottlieb¹⁾ 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 Myricylalkohol bestehende Schichte nach dem Erkalten abgenommen, im Wasserbade geschmolzen und mit feingepulverter Bleiglätte digerirt. Die Bleiseife wird mit Aether extrahirt, wobei

¹⁾ Polizeilich-chemische Skizzen.

neben Myricylalkohol 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 giebt, 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 zweifelhaften Werth.

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 giebt keine glänzende, sondern eine matte Schnittfläche. Der glimmende Docht einer aus solchem Wachse angefertigten Kerze verbreitet Acroleingeruch.

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 benutzt. Nach Röttger²⁾ sind die zu seinem Nachweise von Dullo und von Hager vorgeschlagenen speciellen Methoden, welche sich auf seine leichte Verseifbarkeit durch verdünnte Soda- oder Boraxlösungen gründen, unzuverlässig. Man wird sich daher mit dem Nachweis der Verfälschung durch ein Neutralfett begnügen müssen.

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 daher 1 g Wachs mit 10 ccm 80procentigem Alkohol in einem 18 bis 20 mm weiten Reagirglas einige Minuten, lässt auf 18 bis 20° erkalten, filtrirt in ein gleich weites Glas, fügt Wasser hinzu und schüttelt,

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 3. 511.

²⁾ Chem.-Zeitg. 1890. 14 1442.

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 (Fehling¹), Röttger²)).

Die Hübl'sche Methode gestattet ferner, 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:

$$K = \frac{100 (s - 20)}{175}$$

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 Phenolphtaleïn genau mit alkoholischer Kalilauge, lässt erkalten, sammelt den unverseift gebliebenen Antheil und 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° schmelzende Palmitinsäure, Carnaubawachs bei 79° schmelzende Cerotinsäure.

Bestimmung des Harzgehaltes.

Mit Harz versetztes Wachs hängt sich nach Chateau beim Kauen an die Zähne, was bei reinem Wachs nicht der Fall ist, und hat einen harzigen Geschmack. Ueberdies ist es klebrig und hat eine andere Farbe und 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 bis 4 Tropfen Schwefelsäure versetzt, so färbt es sich drachenblutroth und erscheint nach dem Erstarren violett, bei sehr kleinem Harzgehalte grünlich.

¹) Dingler's Journal 147. 227.

²) Chem.-Zeitung 1890. 606.

Zum Nachweis von Harz in Wachs eignet sich ferner die Reaction von Morawski und Storch (S. 175).

Schmitt¹⁾ hat die Donath'sche Reaction²⁾ auf Harz ganz speciell zur Wachsprüfung empfohlen.

Man kocht nach Donath 0.4 g Colophonium und daneben 0.8 g der fraglichen Substanz mit je 10 ccm concentrirter Salpetersäure, bis die Entwicklung von rothen Dämpfen aufgehört hat, wobei sich das Colophonium vollständig löst. Die abgekühlten Flüssigkeiten werden mit gleichen Mengen Ammoniak bis zum Vorwalten desselben versetzt, neuerdings abgekühlt und durch kleine Filterchen in zwei 100 ccm-Röhren von 2 cm Durchmesser filtrirt. Nachdem beide Flüssigkeiten die gleiche Temperatur angenommen haben, ergänzt man die vom Colophonium stammende mit Wasser bis 100 ccm und setzt zu der zweiten so lange Wasser hinzu, bis ihre Farbe genau die Intensität der anderen Probe erreicht hat. Ist dies z. B. bei einem Gesamtvolumen von 20 ccm erreicht, so enthält die Probe 10 Proc. Harz. Die Methode liefert sehr ungenaue quantitative Resultate, eignet sich aber noch zum qualitativen Nachweise von nur 1 Proc. Harz, da reines Wachs bei dieser Behandlung eine gelbe, harzhaltiges eine rothbraune Lösung giebt.

E. Schmidt verdünnt die salpetersaure Flüssigkeit vor der Neutralisation mit Ammoniak mit dem gleichen Volumen Wasser.

Röttger³⁾ hat die Methode Donath's geprüft und als vollständig richtig und bei 1 Proc. Fichtenharz noch vollkommen scharf befunden.

Zur quantitativen Bestimmung des Harzes in Wachs können die Methoden von Gladding oder Hübl und Stadler (S. 179 ff.) benutzt werden. Nur muss man die verseifte Probe in bekannter Weise zuerst vom Myricylalkohol und den anderen unverseifbaren Bestandtheilen befreien und dann erst das Gemenge von Fett- und Harzsäuren in die Silbersalze überführen.

¹⁾ Berl. Ber. 18. 835.

²⁾ Die Prüfung der Schmiermaterialien. Otto Protz. Leoben 1879.

³⁾ Chem.-Zeitung 1891. 15. 45.

2. Insectenwachs.

Chinesisches Wachs, Chinesisches Baumwachs. — Cire d'insectes, d'arbre. — Insecte white wax, Chinese wax, Chinese vegetable wax, Japanese wax, Vegetable Spermaceti, Tree wax.

Schmelzpunkt: 81·5—83°. — Erstarrungspunkt: 80·5—81°.
 Specificisches Gewicht bei 15° C.: 0·970, bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·810 (Allen).

Säurezahl: 0. — Verseifungszahl: 63·0.

Das Insectenwachs wird von dem auf der chinesischen Esche, *Fraxinus chinensis*, lebenden *Coccus ceriferus* Fabr. producirt. Es besteht aus fast reinem Cerotinsäure-Ceryläther¹⁾.

Dieses Wachs, welches wenig in den europäischen Handel kommt, ist rein weiss bis gelblich, geruch- und geschmacklos, glänzend und krystallinisch. Es sieht dem Walrat ähnlich, ist aber spröder und härter, fast pulverisirbar.

Es ist sehr wenig löslich in Aether, leichter in Benzin und sehr schwer verseifbar.

3. Walrat.

Spermacet. — Sperma Ceti, Cetaceum. — Cétine, Ambre blanc, Blanc de baleine. — Spermaceti, Cetine.

Specificisches Gewicht bei 15° C.: 0·960 (Dieterich), 0·943 (Schädler), 0·942, bei 60° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8358, bei 98° C.: 0·8086 (Allen).

Schmelzpunkt: 43·5—44·1 (Rüdorff), 45° C. (Barfoed), 49·0 (Allen). — Erstarrt bei 43·4—44·2 (Rüdorff), 48·0 (Allen).

Verseifungszahl: 108·1 (Becker), 128 (Allen). — Säurezahl: 0.

Der Walrat wird aus dem Pottwalthran (s. dort) gewonnen. Er bildet eine schön glänzende, weisse, durchscheinende, blättrig-krystallinische, spröde Masse, die im geschmolzenen Zustande auf Papier gebracht einen Fettfleck macht.

In kaltem 98 procentigen Alkohol ist er sehr wenig, in 90 procentigem ganz unlöslich, löst sich dagegen in heissem Alkohol leicht auf und krystallisirt beim Erkalten aus. Seine Lösungen röthen Lackmus nicht.

Der Hauptbestandtheil des Walrates ist Cetin (s. S. 42), d. i. Palmitinsäure-Cetyläther, ausserdem enthält er noch geringe Mengen

¹⁾ Brodie. Lieb. Ann. 67. 199.

von ähnlichen Aethern und von Glyceriden der Laurinsäure, Myristinsäure und Stearinsäure¹⁾, von welchen das Cetin durch Umkrystallisiren aus Alkohol getrennt werden kann. Auf diese Weise gereinigtes Cetin giebt 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 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 freien Fettsäuren enthält.

Zur raschen Prüfung auf Stearinsäure²⁾ 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.

¹⁾ Heintz. Lieb. Ann. 92. 291.

²⁾ 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.

I. Tournanteöl.

Eine als Tournanteöl verkaufte Oelmischung hatte 0·933 spec. Gewicht bei 17·5° und zeigte folgende Zahlen:

Säurezahl	54·9
Verseifungszahl	186·4
Jodzahl	90·5
Acetylzahl	54·9

Die hohe Acetylzahl, das erhöhte spezifische Gewicht und die erniedrigte Verseifungszahl lassen die Gegenwart von Ricinusöl unzweifelhaft erkennen. Da reines Ricinusöl die Acetylzahl 153 zeigt, so enthält das Oel näherungsweise

$$\text{Ricinusöl} = \frac{54\cdot9 \times 100}{153} = 36 \text{ Proc.}$$

Durch das Verhalten gegen Salpetersäure gab sich die Gegenwart von Baumwollensamenöl 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. 300 berechnen, wobei die Jodzahl des Cottonöls gleich 108 gesetzt wird.

$$\text{Cottonöl} = \frac{100 (J-n)}{m-n} = \frac{100 (90\cdot5-83)}{108-83} = 30 \text{ Proc.}$$

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. freie Oelsäure enthält, so sind diesen 6·4 Proc. noch 1·6 Proc. freie Fettsäuren hinzuzuaddiren und dieselben dagegen von der zugeetzten 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 -
	<hr style="width: 100px; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> 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^o erhitzt, bis eine herausgenommene Probe nach dem Kochen mit verdünnter Salzsäure beim Abkühlen erstarrt. Man giesst auf 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

Aus diesen Resultaten lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Die Säurezahl ist gegenüber der Oelsäure mit der Säurezahl

¹⁾ Benedikt. Monatshefte f. Chemie 1880. März.

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° getrocknet. Sein Gewicht betrug 8 g, entsprechend 8 Proc.

Dieses Anhydrid wird durch alkoholische Kalilauge erst bei 150° 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. 143) 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 ursprüng-

lichen 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 Phenolphthaleïn 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 titrirte. 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 $51\cdot2^\circ$ 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 Ergebniss 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
Constantte Verseifungszahl	55·1
Reine Acetylzahl	31·0

Aus der reinen Acetylzahl findet man den Gehalt an β -Oxystearinsäure nach Formel 2 auf S. 141:

$$X = \frac{100 c M}{56100 - 42 c}$$

Das Moleculargewicht der Oxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ 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%
Stearolacton	28
Oxystearinsäure	17
Oelsäuren	40
Gesättigte Fettsäuren	7
Summe	100%

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich, ist der Gehalt an „gesättigten Fettsäuren“ aus der Differenz ermittelt worden, doch lässt sich die angegebene Zahl noch vermittelst der direct ermittelten Säurezahl auf ihre Richtigkeit prüfen.

Säurezahl der Fettmasse	124·9
40% Oelsäure bedingen eine Säurezahl	79·6
17% Oxystearinsäure bedingen eine Säurezahl	31·8
Rest	13·5

Es sind somit neben Oelsäure und Oxystearinsäure noch andere Fettsäuren vorhanden, zu deren Absättigung 13·5%₀₀ 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 193.9 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° übersteigen.

Eine durch zwei Stunden auf 200° 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° wohl zum grössten Theil in ihr unverseibares 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° 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
	<hr/>
	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 hydroxylihaltigen Säuren bestehen. Dieselben sind sämmtlich, 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	<u>13·6%</u>

Die Menge des unverseifbaren Antheiles wurde einerseits direct durch Extraction der alkoholschen 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 Oxy-stearinsäure vorhanden.

An der Jodzahl participiren die Oelsäuren und das Unverseifbare.

13·6 Proc. Unverseifbares mit der Jodzahl 74·1 absorbiren 8·1 Proc. Jod.

Somit bleiben für die Oelsäuren $47·1 - 8·1 = 39·0$ Proc. Jod. Der Gehalt an Oelsäure und Isoölsäure beträgt demnach 43·3 Proc.

Die Zusammensetzung des Rohdestillates ist demnach:

Unverseifbares	13·6%
Oelsäure und Isoölsäure	43·3
Stearolacton	31·0
Gesättigte Fettsäuren	12·1
	<hr/>
	100·0%

Auch hier ist die Anwesenheit gesättigter Fettsäuren durch die Säurezahl angezeigt, da dieselbe weit höher ist (126·3), als der ermittelten Oelsäuremenge (43·3 Proc., beziehungsweise Säurezahl 86) 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 41—42°.

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 Zusammensetzung des Kerzenmaterials:

Stearolacton	75·8%
Isoölsäure	15·7
Gesättigte Fettsäuren	8·5
	<hr/>
	100·0%

Und weiter:

Säurezahl der Kerzenmasse	53·3
Säurezahl von 15·7% Isoölsäure	31·2
Säurezahl von 8·5% 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.



Alphabetisches Sachregister.

- A**bietinsäure 172.
Absorptionsspectren 278.
Abwägen 56.
Acetinverfahren 149, 268.
Acetyl-Säurezahl 114.
Acetyl-Verseifungszahl 114.
Acetylzahl 113.
Acetylzahlen der Oele 301.
Acrolein 26.
Adikafett 386.
Aethal 29.
Aetherische Oele 49.
Aetherische Oele in Seifen 214.
Aetherprobe 382.
Aetherzahl 103.
Aetherzahl, constante 143.
Aixer Oel 328.
Aldepalmitinsäure 391.
Alkali in Seifen 199.
Alkohol in Seifen 212.
Alkohol, Reinigung 38.
Anhydride, unverseifbare 454.
Anilinprobe 383.
Aprikosenkernöl 340.
Arachinsäure 14, 348.
Arachisöl 347.
Arachisöl in Olivenöl 337.
Aräometer 71.
Arsenige Säure in Glycerin 247.
Ausdehnungscoefficient 70.
- B**anknussöl 327.
Barytzahl 110.
Bassiaöl 386.
Baudouin'sche Probe 345.
Baumöl 328.
Baumwollensamenöl s. Cottonöl.
Baumwollentearin 389.
Behenöl 351.
Behensäure 14.
Beispiele 452.
Bicuhybfett 387.
- Bienenwachs 433.
Blei, Bestimmung 92.
Blei, Nachweis 90.
Bleipflaster 215.
Blown oil 41, 231.
Bockstalgal 419.
Brassicensäure 18.
Braunfischthran 367.
Brechungsexponenten der Oele 279.
Bucheckernöl 350.
Butter 390.
Butterbohnen 385.
Butterfarben 397.
Butterfett 390.
Buttersäure 8.
- C**acaobutter 380.
Candlenussöl 327.
Caprinsäure 10.
Capronsäure 10.
Caprylsäure 10.
Carnaubawachs 431.
Carnaubawachs in Wachs 448.
Casein 395.
Ceresin 168, 196.
Ceresin in Wachs 443.
Ceresinkerzen 195.
Cerotinsäure 14.
Cerylalkohol 29.
Cetin 42.
Cetylalkohol 29.
Chinesischer Talg 384.
Chinesisches Wachs 450.
Chlornatrium in Fetten 396.
Chlorschwefel 288, 305.
Chlorzink, Einwirkg. auf Oelsäure 453.
Chocoladenbutter 381.
Cholesterin 30, 168, 169, 292.
Cocosbutter, Cocosnussöl, Cocosöl 378.
Cocosenussöl in Talg 418.
Cohäsionsfiguren 281.
Colophonium s. Harz.

Colzaöl 341.
 Constante Aetherzahl 143.
 Cottonöl 351.
 Cottonöl in Olivenöl 337.
 Cottonöl in Schweinefett 423.
 Crotonöl 358.
 Crotonölsäure 359.
 Curcasöl 358.
 Curcasöl in Olivenöl 337.
Degras 232.
 Degrasbildner 234.
 Delphinthran 366.
 Destillation im Vacuum 96.
 Destillations-Glycerin 244.
 Destillations-Olein 183.
 Dierucin 34, 342.
 Diglyceride 129.
 Dikafett 386.
 Dioxystearinsäure 22.
 Distearin 35.
 Döglingsäure 18.
 Dorschleberthran 368.
 Dynamitglycerin 245.
Eisessig, Lösungsvermögen 283.
 Eläomargarinsäure 20.
 Eläostearinsäure 20.
 Elaïdin 36.
 Elaïdinprobe 286, 305, 333.
 Elaïdinsäure 17.
 Elaïn, technisches 190.
 Elektrisches Leitungsvermögen 86, 281.
 Elementaranalyse 87.
 Erdnussöl s. Arachisöl.
 Erdwachs 195.
 Erhitzungsgrad 304.
 Erstarrungspunkt, Bestimmung 81.
 Erstarrungspunkte fester Fette 314.
 Erstarrungspunkte flüssiger Fette 276.
 Erucasäure 18.
 Extractionsapparate 50, 54.
Farbenreactionen 306.
 Farbstoffe in Fetten 397.
 Feste Fette, Untersuchung 311.
 Fett in Mineralölen 160.
 Fettalkohole, Bestimmung und Nachweis 150, 168.
 Fettgehalt 49.
 Fettsäuregehalt 121.
 Fettsäuren 3.
 Fettsäuren, Abscheidung 54.
 Fettsäuren, Bestimmung der flüssigen und festen 130.

Fettsäuren, Bestimmung der löslichen 130.
 Fettsäuren, Bestimmung der nicht flüchtigen 129.
 Fettsäuren, Bestimmung der unlöslichen 129.
 Fettsäuren, freie in Seifen 207.
 Fettsäuren, Prüfung auf Unverseiftes 56.
 Fettsäuren, Trennung durch die Bleisalze 130.
 Fettsäuren, Untersuchung der flüchtigen 93.
 Fettsäuren, Untersuchung der nicht flüchtigen 94.
 Fettschwefelsäuren, Bestimmung 220.
 Fichtenharz s. Harz.
 Firniss 322.
 Fischöl in Rüböl 343.
 Flüssige Fette 271.
 Flüssige Wachse 285, 375.

Gänsefett 428.
 Galambutter 385.
 Geblasene Oele 41.
 Gefrierpunkt 82.
 Gelatine, flüssige 226.
 Gesamtfett von Seifen 203.
 Glycerin, Eigenschaften 23.
 Glycerin, Gehaltsbestimmung 252.
 Glycerin, Untersuchung 244.
 Glycerin in Seifen 211.
 Glyceringehalt der Fette, Bestimmung 144.

Hammeklaunenöl 363.
 Hammeltalg 420.
 Hanföl 324.
 Harz 171.
 Harz in Seifen 211.
 Harz in Wachs 448.
 Harzöl 163.
 Harzöl in Schmierölen 227.
 Harzsäuren 172.
 Haselnussöl 357.
 Hederichöl 343.
 Hehner'sche Zahl 111.
 Hehner'sche Zahlen fester Fette 317.
 Hexaoxystearinsäuren 23.
 Höllenöle 329.
 Hypogäasäure 15.

Illipeöl 386.
 Insectenwachs 450.
 Isocholesterin 32.

- Isoglycerin 28.
 Isolinolensäure 19.
 Isolinusinsäure 23.
 Isoölsäure 18.
 Isotrioxystearinsäure 22.
 Isovaleriansäure 9.
Japantalg, Japanwachs 387.
 Japanwachs in Wachs 447.
 Jod in Leberthran 371.
 Jodzahl 115.
 Jodzahlen der festen Fette 317.
 Jodzahlen der flüssigen Fette 297.
 Jungferföl 329.
Kältepunkt 83.
 Kalk 90.
 Kerzen 182.
 Kieferöle 366, 367.
 Kinnbackenthrene 366, 367.
 Klauenöle 363.
 Knochenfett, Knochenöl 426.
 Köttstorfer'sche Zahl 101.
 Kohlenwasserstoffe, Nachweis 154.
 Kohlsaotöl 341.
 Kupfer 90, 91.
Lackmus 8.
 Lactmoöd 8.
 Lactine 380.
 Lactone 142.
 Lallemantiaöl 326.
 Lanolin 429.
 Laugenglycerin 245.
 Laurinsäure 10.
 Leberthran 368.
 Lecithin 34, 90.
 Leindotteröl 357.
 Leinöl 319.
 Leinölfirnis 322.
 Leinölsäure 18.
 Leinölsäure in technischer Oelsäure 191.
 Lichtbrechungsvermögen 84.
 Lichtdrehungsvermögen 86.
 Lichtdrehungsvermögen der Oele 280.
 Lignocerinsäure 14, 348.
 Linolensäure 19.
 Linolsäure 19.
 Linusinsäure 23.
 Lipochrome 31.
 Livache, Probe nach 289.
 Löslichkeit der Fette 37.
 Löslichkeit fester Fette 316.
 Löslichkeit flüssiger Fette 282.
Madiaöl 327.
 Mahwabutter 386.
 Maisöl 357.
 Malabartalg 385.
 Mandelöl 338.
 Margarin 193.
 Margarin, vegetabilisches 389.
 Margarinsäure 11.
 Maunen's Probe 291, 301, 321.
 Meerschweinthran 367.
 Melissylalkohol 29.
 Menhadenthran 368.
 Methylorange 6.
 Mikroskopische Untersuchung 68.
 Mineralöle 162, 223.
 Mineralschmieröle 223.
 Moëllon 233.
 Mohnöl 323.
 Moleculargewicht der Fettsäuren 127.
 Monostearin 35.
 Muscatbutter, Muscatnussfett 383.
 Myricawachs 384.
 Myricylalkohol 29.
 Myristinsäure 11.
 Myrthenwachs 384.
Neutralfett, Bestimmung 121.
 Neutralfett in Seifen 208.
 Neutralfette, Eigenschaften 37.
 Nichtfette 48.
 Nierenfett 414.
 Nigeröl 328.
 Nitronaphtalin 232.
 Nussöl 325.
Ochsenklauenöl 363.
 Oelburette 134.
 Oelkuchen 242.
 Oelsäure 15.
 Oelsäure, Bestimmung 136.
 Oelsäure, technische 190.
 Oelsäuremesser 230.
 Oelsamen 242.
 Olein 36.
 Olein, technisches 190.
 Oleomargarin 193.
 Oleorefractometer 85.
 Olivenkernöl 337.
 Olivenöl 328.
 Organoleptische Methoden 272.
 Oxydirte Oele 41.
 Oxyfettsäuren, Bestimmung 140.
 Oxystearinsäure 21.
 Oxystearinschwefelsäure 217.
 Ozokerit 195.

Palmitin 36.
 Palmitinsäure 11.
 Palmitinsäure, Bestimmung 138.
 Palmkernöl 378.
 Palmkernöl in Talg 418.
 Palmöl 376.
 Pannelo 338.
 Paraffin 168, 193.
 Paraffin in Schmierölen 227.
 Paraffin in Wachs 443.
 Paraffinkerzen 193.
 Petroleum in Seifen 213.
 Pferdefett 428.
 Pferdefussöl 363.
 Pfirsichkernöl 340.
 Pflanzenbutter 380.
 Pflanzentalg 385.
 Phenolphthalein 7.
 Phosphor, Bestimmung 89.
 Phytetölsäure 15.
 Phytosterin 32, 292.
 Pineytag 385.
 Premier jus 414.
 Probenahme 46.
 Provenceröl 328.

Quantitative Reactionen 98.

Ranciditätsgrade 241.
 Ranzigwerden 39.
 Rapinsäure 21, 342.
 Rapsöl 341.
 Refractometer 85.
 Reichert-Meißl'sche Zahl 103, 408.
 Reichert'sche Zahlen der festen Fette 317.
 Reichert'sche Zahlen der flüssigen Fette 296.
 Repsöl 341.
 Ricinelaïdinsäure 20.
 Ricinisolsäure 21.
 Ricinolsäure 20.
 Ricinolschwefelsäure 216.
 Ricinusöl 359.
 Ricinusöl, auflösbares 231.
 Ricinusölsäure 20.
 Rindermark 421.
 Rindertalg 415.
 Rindertalg in Schweinefett 425.
 Rindsschmalz 391.
 Robbenthrene 365.
 Rohglycerin 244.
 Rohglycerin, Gehaltsbestimmung 268,
 Rüböl 341.

Rüböl in Olivenöl 336.
 Rübölsäure 21.
 Rübsenöl 341.

Säuregehalt der Schmieröle 229.
 Säuregrade 101, 230.
 Säurezahl 99.
 Salicylsäure in der Butter 396.
 Saponifications-Glycerin 244.
 Saponifications-Olein 183.
 Sardinenfett 368.
 Sativinsäure 23.
 Sauerstoff, Einwirkung auf Oele 289.
 Scheinbare Dichtigkeit 77.
 Schmalzöl 425.
 Schmelzbutter 391.
 Schmelzpunkt, Bestimmung 78, 193.
 Schmelzpunkte fester Fette 314.
 Schmelz- und Erstarrungspunkte von Fettsäuren 276.
 Schmidt's Kerzenmasse 459.
 Schmieröle 222.
 Schwefel, Bestimmung und Nachweis 87, 88.
 Schwefelsäure, Nachweis 88.
 Schweinefett, Schweineschmalz 421.
 Seifen 197.
 Senföl 344.
 Sesamöl 344.
 Sesamöl in Olivenöl 337.
 Sesamöl, deutsches 357.
 Sheabutter 385.
 Soluble Castor oil 231.
 Sonnenblumenöl 326.
 Specificisches Gewicht, Bestimmung 68.
 Specificisches Gewicht der flüssigen Fette 273.
 Specificisches Gewicht der festen Fette 312.
 Specköl 425.
 Specköl in Olivenöl 337.
 Spectroskopische Untersuchung 67.
 Speisefette 240.
 Spermacet 450.
 Spermacetiöl 375.
 Spinnprobe 214.
 Stärke in Fetten 48.
 Stärke in Seifen 210.
 Stearin 36.
 Stearinkerzen 182.
 Stearinsäure 12.
 Stearinsäure in Wachs 447.
 Stearinsäure in Walrat 451.
 Stearolacton 22, 142.

- Stillingiatalg 384.
 Suif d' épiluchures 415.
 Sumachwachs 387.
- T**alg 414.
 Talg, chinesischer 384.
 Talg in Wachs 447.
 Talg, vegetabilischer 384.
 Talgöl 414.
 Talgtiter 185, 415.
 Tetraoxystearinsäure 23.
 Theeröle 162, 167.
 Theobrominsäure 15.
 Thermelaecometer 304.
 Thermoregulator 52.
 Theröle 362.
 Thier- und Pflanzenfette, Unterscheidung 292, 311.
 Thrane 285, 363.
 Tournanteöl 329, 337.
 Tournanteöl, imitirtes 452.
 Train oil 366.
 Traubenkernöl 362.
 Triolein 36.
 Trioxystearinsäuren 22.
 Tristearin 35, 36.
 Trocken der Fette 52, 120.
 Trocknende und nichttrocknende Oele 286.
 Türkischrothöl 215.
- U**cuabafett, Ucuhubafett 387.
 Unverseifbares, Nachweis und Bestimmung 154, 155.
 Unverseifbares in Wachsarten, Bestimmung 158.
 Unschlitt 414.
 Urucabafett 387.
- V**aporimeter 261.
 Vateriafett 385.
 Vegetabilisches Margarin 389.
 Vegetaline 380.
 Verhältnisszahl 437.
 Verseifung 42.
 Verseifungsäquivalent 102.
 Verseifungszahl 101.
 Verseifungszahl, constante 143.
 Verseifungszahlen der festen Fette 317.
 Verseifungszahlen der flüssigen Fette 293.
 Viscosimeter 60.
 Viscosität 58.
- W**achs 433.
 Wachs, aufgeschlossenes 441.
 Wachs, chinesisches 450.
 Wachsarten, Untersuchung 311.
 Wachse, flüssige 285.
 Wachskerzen 196.
 Walfischthran 366.
 Walkseifen 214.
 Walrat 450.
 Walratöl 375.
 Wasseraufnahmefähigkeit 430.
 Wasserbestimmung in Fetten 47.
 Wasserbestimmung in Seifen 198.
 Weingeist, Reinigung 38.
 Weissgerberdegras 232.
 Wollfett in Degras 238.
 Wollschmelzöle 239.
 Wollschweissfett 428.
 Wollschweissfett in andren Fetten 419.
 Wollspickmittel 239.
- Z**iegentalg 419.
 Zucker in Glycerin 247, 252.

Th. Beckert.

Leitfaden zur Eisenhüttenkunde. Ein Lehrbuch für den Unterricht an technischen Lehranstalten, sowie für Meister und Unterbeamte auf Hüttenwerken. Mit 155 Holzschnitten und 3 lith. Tafeln. 1885. M. 9,—; geb. in Leinwd. M. 10,—.

Dr. Fr. Böckmann.

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden der Gross-Industrie, der Versuchsstationen und Handelslaboratorien. Unter Mitwirkung von C. Balling, M. Barth, Th. Beckert, R. Benedikt, C. Bischof, E. Büchner, C. Counciler, C. v. Eckenbrecher, O. Guttmann, W. Herzberg, P. Jeserich, C. Kretzschmar, O. Mertens, A. Morgen, R. Nietzki, A. Pfeiffer, E. Scheele, K. Stammer, A. Stutzer. Zwei Bände. Mit 155 Abbildungen. Zweite vermehrte und umgearbeitete Auflage. 1888. M. 22,—; geb. in Leinwd. M. 24,40.

C. H. Bolz.

Die Pyrometer. Eine Kritik der bisher construirten höheren Temperaturmesser in wissenschaftlich-technischer Hinsicht. Mit 31 Figuren. Gekrönte Preisschrift. 1888. M. 3,—.

Dr. A. Classen.

Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse. Nach eigenen Methoden. Zweite gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 41 Holzschnitten und 1 lithogr. Tafel. 1886. M. 5,—.

Dr. C. Deite.

Handbuch der Seifenfabrikation. Unter Mitwirkung von L. Borchert, F. Eichbaum, E. Noack, Th. Weichold und anderen Fachmännern. Mit zahlreichen Holzschnitten. 1887. M. 12,—; geb. in Leinwd. M. 13,40.

Handbuch der Parfümerie- und Toiletteseifen-Fabrikation. Unter Mitwirkung von L. Borchert, F. Eichbaum, E. Kugler, H. Töffner und anderen Fachmännern. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten. 1891. M. 8,—; geb. in Leinwd. M. 9,20.

Dr. Th. Dietrich und Dr. J. König.

Zusammensetzung und Verdaulichkeit der Futtermittel. Nach vorhandenen Analysen und Untersuchungen zusammengestellt. Zweite völlig umgearbeitete und sehr vermehrte Auflage. In zwei Bänden. 1891. Geb. in Leinwd. M. 50,—.

Dr. Ferd. Fischer.

Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung, mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer. Zweite umgearbeitete Auflage. 1891. Geb. in Leinwd. M. 8,—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Dr. P. Friedlaender.

- Fortschritte der Theerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige** 1877—1887. An der Hand der systematisch geordneten und mit kritischen Anmerkungen versehenen Deutschen Reichspatente dargestellt. 1888. M. 24,—.
- Dasselbe. Zweiter Theil, umfassend die Jahre 1887—1890. 1891. M. 24,—.

Dr. H. Hager.

- Chemische Reactionen zum Nachweise des Terpentinsöls** in den ätherischen Oelen, in Balsamen etc. Für Chemiker, Apotheker, Drogisten, und Fabrikanten ätherischer Oele. M. 4,—.

Wilhelm Herzberg.

- Papier-Prüfung.** Ein Leitfaden bei der Untersuchung von Papier. Mit 22 Text-Figuren und 2 Tafeln in Lichtdruck. 1888. Geb. in Leinwd. M. 5,—.

J. J. Hummel.

- Die Färberei und Bleicherei der Gespinnstfasern.** Deutsche Bearbeitung von Dr. Edmund Knecht (Manchester). Mit zahlreichen Holzschnitten. Zweite vermehrte Auflage 1891. Geb. in Leinwd. M. 8,—.

Dr. H. Köhler.

- Carbolsäure und Carbolsäure-Präparate,** ihre Geschichte, Fabrikation, Anwendung und Untersuchung. Mit 23 in den Text gedruckten Holzschnitten. 1891. M. 4,—.

Dr. J. König.

- Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel.** Erster Theil: Chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. Nach vorhandenen Analysen mit Angabe der Quellen zusammengestellt. Mit einer Einleitung über die Ernährungslehre. Dritte sehr vermehrte und verbesserte Auflage. Mit in den Text gedruckten Abbildungen. In Leinwd. geb. Preis M. 25,—.
- Zweiter Theil vergriffen; neue Auflage unter der Presse.

Dr. C. Krauch.

- Die Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit.** Zweite, gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage. 1891. Geb. in Leinwd. M. 6,—.

Dr. H. Landolt und Dr. R. Börnstein.

- Physikalisch-chemische Tabellen.** 1883. Geb. in Leinwd. M. 12,—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Dr. G. Lunge.

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, J. Dannien (Buckau), Dr. H. Kunheim (Berlin), Dr. Mayer (Heufeld), Dr. Nobiling (Schöningen), Dr. Richters (Saarau), E. Schott (Heinrichshall). 1883. Geb. in Leder M. 6,—.

Dr. R. Nietzki.

Chemie der organischen Farbstoffe. 1889. Geb. in Leinwd. M. 7,—.

E. Pfuhl.

Die Jute und ihre Verarbeitung auf Grund wissenschaftlicher Untersuchungen und praktischer Erfahrungen dargestellt. In drei Theilen. Erster Theil. Das Erzeugen der Garne. Mit 62 Figuren und 29 Tafeln. 1888. Geb. in Leinwd. M. 24,—.

Zweiter Theil. Das Erzeugen der Gewebe — Herstellung der Säcke. Mit 143 in den Text gedruckten Figuren und 28 Tafeln. 1891. Geb. in Leinwd. M. 24,—.

Dritter Theil. Wirthschaftliche Betrachtungen — Fabrikanlagen. Mit 36 in den Text gedruckten Figuren und 16 Tafeln. 1891. Geb. in Leinwd. M. 16,—.

Dr. Amé Pictet.

Die Pflanzenalkaloide und ihre chemische Constitution. In deutscher Bearbeitung von Dr. Richard Wolfenstein. 1891. Geb. in Leinwd. M. 6,—.

A. Sansone.

Der Zeugdruck. Bleicherei, Färberei, Druckerei und Appretur baumwollener Gewebe. Deutsche Ausgabe von B. Pick. Mit Text-Abbildungen, 32 Figuren-Tafeln und 12 Musterkarten. 1890. Geb. M. 10,—.

Dr. C. Schnabel.

Lehrbuch der allgemeinen Hüttenkunde. Mit 533 Abbildungen. 1890. M. 16,—; geb. M. 17,20.

Dr. E. Sell.

Ueber Kunstbutter. Ihre Herstellung, sanitäre Beurtheilung und die Mittel zu ihrer Unterscheidung von Milchbutter. **Beiträge zur Kenntniss der Milchbutter** und der zu ihrem Ersatz in Anwendung gebrachten anderen Fette. 1886. M. 3,—.

Ueber Branntwein, seine Darstellung und Beschaffenheit in Hinblick auf seinen Gehalt an Verunreinigungen, sowie über Methoden zu deren Erkennung, Bestimmung und Entfernung. 1888. M. 6,—.

Ueber Cognak und Rum und Arak. Das Material zu ihrer Darstellung, ihre Bereitung und nachherige Behandlung unter Berücksichtigung der im Handel üblichen Gebräuche, sowie ihrer Ersatzmittel und Nachahmungen, sowie die Ergebnisse ihrer chemischen Untersuchung. 1891. M. 4,—.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Zeitschrift für angewandte Chemie

Organ der Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie.

Herausgegeben

von

Dr. Ferdinand Fischer

in Hannover.

—
Erscheint am 1. und 15. eines jeden Monats.
—

Preis für den Jahrgang von 24 Heften M. 20,—.

(Im Buchhandel auch Vierteljahresabonnements für M. 5,—.)

Diese Zeitschrift erscheint 2 mal monatlich in Heften von etwa 32 Seiten und berichtet, unterstützt von hervorragenden Fachleuten, in übersichtlicher Anordnung über alle das Gesamtgebiet der angewandten Chemie betreffenden Vorkommnisse und Fragen in Originalarbeiten und in Berichten aus etwa 170 deutschen und ausländischen Zeitschriften, sowie über die hierher gehörenden Patente des In- und Auslandes.

Chemiker-Kalender.

Herausgegeben

von

Prof. Dr. Rudolf Biedermann.

I. Theil gebunden in Leinwand.

II. Theil geheftet.

Preis zusammen M. 3,—.

I. Theil gebunden in Leder.

II. Theil geheftet.

Preis zusammen M. 3,50.

(Erscheint alljährlich.)

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Elektrotechnische Zeitschrift

(Centralblatt für Elektrotechnik)

Organ des Elektrotechnischen Vereins

Chefredakteur: F. Uppenborn in Berlin.

Erscheint wöchentlich.

Preis für den Jahrgang von 52 Heften M. 20,—.

Färber-Zeitung.

Zeitschrift

für

Färberei, Zeugdruck und den gesammten Farbenverbrauch.

Unter Mitwirkung von

Dr. Heinrich Lange,

Leiter der Kgl. Färberei- und Appreturschule in Crefeld.

Herausgegeben

von

Dr. Adolf Lehne.

Preis des Jahrgangs von 24 Heften mit Mustern M. 16,—.

Der Seifenfabrikant.

Zeitschrift

für

Seifen-, Kerzen- u. Parfümerie-Fabrikation, sowie verwandte Geschäftszweige.

Organ des Verbandes der Seifenfabrikanten.

Herausgegeben

von

Dr. C. Deite.

Erscheint jeden Donnerstag. — Preis vierteljährlich M. 3,—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.