

Diese Zahlen für den Neutralfettgehalt zeigen erst dann genügende Übereinstimmung, als zum Zurücktitriren eine grössere Menge (etwa 3 cc) Halbnormalsalzsäure erforderlich, also ein grösserer Überschuss an alkoholischer Kalilauge vorhanden war. Wurde gleich von Anfang an ein grösserer Überschuss genommen, so zeigten die Zahlen sogleich gute Übereinstimmung. Für dasselbe Cocosöl wurde in 4 Versuchen gefunden:

Versuch	alkohol. Halbnormal- kalilauge		zurück- titrirt mit Halb- normalsäure	Neutralfettgehalt %
	für die freie Fettsäure cc	im Ganzen cc		
1	1,80	50	17,50	94,46
2	2,05	50	12,15	94,48
3	2,10	45	6,20	94,59
4	1,90	40	5,40	94,51

Ganz dasselbe Verhalten zeigte ranziges Olivenkernöl (Sulfuröl) und Palmöl (letzteres weniger auffällig).

Auf diesen Umstand wird künftig hin nicht nur bei der Bestimmung des Neutralfettgehaltes nach meinem Verfahren, sondern auch bei der Ermittlung des Äquivalentgewichtes der Fette, bez. der jetzt gebräuchlichen Verseifungszahlen Rücksicht zu nehmen sein; und zwar in der Weise, dass man keine Titration als verlässlich betrachtet, bei der für etwa 5 g Fett zum Zurücktitriren des Alkaliüberschusses nicht mindestens 5 cc Halbnormalsäure erforderlich waren.

Ich glaube, dass sich dadurch manche Differenzen in den bis jetzt bekannten Verseifungszahlen der Fette erklären und in Zukunft vermeiden lassen.

Brünn, Januar 1889.

Laboratorium der deutschen Staatsgewerbeschule.

Über das Ranzigwerden der Fette.

Von

Max Gröger.

Dass die Fette beim Aufbewahren eine Zunahme an freier Säure erfahren, und dabei flüchtige Säuren, die den üblen Geruch der ranzigen Fette bedingen, sich bilden, ist eine allgemein bekannte Thatsache; die Kenntnisse über die chemischen Vorgänge aber, die dabei sich vollziehen, sind bis jetzt noch äusserst lückenhafte. Es ist fraglich, ob diese Umwandlungen durch die Luft allein bewerkstelligt werden, ob die fremden Beimengungen, die in jedem Fette in grösserer oder geringerer Menge vorkommen, da-

bei eine Rolle spielen, ob dieselben Fettsäuren, welche im Neutralfett gebunden sind, frei werden, oder ob aus diesen durch Sauerstoffaufnahme sauerstoffreichere Säuren von gleichem oder anderem Kohlenstoffgehalt sich bilden, ob endlich eine Verseifung der Fette durch Wasser und Abscheidung von Glycerin dabei stattfindet oder nicht.

Um der Lösung dieser Fragen näher zu kommen, wurden folgende Versuche angestellt.

Sechs verschiedene Fette (Unschlitt, Cocosöl, Cottonöl, Palmöl, Olivenkernöl, Knochenfett) wurden mit kochendem Wasser gewaschen, getrocknet, durch Papier filtrirt, in kleine Fläschchen von 50 cc Inhalt gefüllt, diese luftdicht verschlossen. Ein zweiter Theil derselben Fette wurde vorher mit 4 Proc. einer concentrirten Eiweisslösung emulsirt und in ebensolchen Fläschchen luftdicht eingeschlossen. Ein dritter Antheil wurde geschmolzen, filtrirt und von trockenen Filtrirpapierstreifen, welche vorher mit Wasser gewaschen und mit Äther ausgezogen worden waren, aufsaugen gelassen. Diese Streifen wurden zickzackförmig gefaltet und in grosse Einsiedegläser so eingesetzt, dass zwischen ihnen ungehindert Luft durchstreichen konnte. Ein vierter Theil endlich wurde auf Filtrirpapierstreifen, welche mit 10proc. Eiweisslösung getränkt und dann getrocknet worden waren, aufgetragen und in derselben Weise der Luft einwirkung ausgesetzt. Zur selben Zeit wurde für jedes dieser Fette der Gehalt an freier Fettsäure und das Äquivalentgewicht der aus denselben abgeschiedenen Gesamtfettsäuren bestimmt. Alle diese Proben blieben an einem und demselben Orte im zerstreuten Tageslichte bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach Ablauf von vier Jahren (November 1884 bis November 1888) wurden von den in den verschlossenen Fläschchen befindlichen Fetten der Gehalt an freier Fettsäure bestimmt; die fettgetränkten Papierstreifen aber mit Äther ausgezogen, der Ätherauszug verdampft und mit einer grossen Menge kochenden Wassers mehrmals ausgewaschen, um etwa gebildete wasserlösliche Stoffe zu entfernen und dann erst der Gehalt an freier Fettsäure ermittelt.

Die gleiche Behandlung erlitten die auf Eiweisspapier befindlichen Fette. Die Resultate dieser Untersuchung sind in folgender Tabelle zusammengestellt¹⁾.

¹⁾ Die Bestimmung des Gehaltes an freier Fettsäure wurde nach meiner Methode ausgeführt. Dingler 246 S. 286; Jahresb. 1882 S. 1025. Alle in der Abhandlung angeführten Zahlen sind Mittelwerthe aus zwei gut übereinstimmenden Analysen.

Fett	Gehalt an freien Fettsäuren in Procenten				
	ur- sprüng- lich	nach vier Jahren			
		bei Luftabschluss		bei Luftzutritt	
		rein	durch Eiweiss verunreinigt	rein	durch Eiweiss verunreinigt
Cottonöl . . .	0,33	0,36	0,52	39,34	30,18
Cocosöl . . .	2,51	5,34	4,75	5,45	5,88
Unschlitt . . .	4,49	7,02	8,99	21,82	16,73
Knochenfett . .	51,26	51,57	61,79	49,93	53,95
Palmöl . . .	71,86	84,03	85,67	69,20	65,31
Olivenkernöl . . (Sulfuröl)	71,99	71,18	71,64	54,92	56,75

Zunächst geht aus dieser Tabelle hervor, dass der Gehalt an freier Fettsäure bei Luftabschluss nur beim Palmöl beträchtlich, bei den übrigen Fetten unbedeutend gewachsen ist. Das leicht zersetzliche Eiweiss scheint die Bildung freier Säure bei Luftabschluss zu befördern, aber nur beim Knochenfett tritt diese Einwirkung auffälliger hervor. Die Abnahme des Gehaltes an freien Fettsäuren bei Knochenfett, Palmöl und Olivenkernöl beim Aufbewahren an der Luft ist auf die Umwandlung derselben in flüchtige und wasserlösliche Stoffe zurückzuführen. Auffällig erscheinen die Zahlen der letzten Spalten, wonach es den Anschein hat, als ob das Eiweiss der Abscheidung freier Fettsäure hinderlich wäre. Da aber aus der vierten Spalte ersichtlich ist, dass die Luft beim Ranzigwerden der Fette die wichtigste Rolle spielt, so dürfte wahrscheinlich die geringere Porosität des Eiweisspapiers gegenüber derjenigen des reinen Filtrirpapiers die Erklärung für dieses Verhalten abgeben.

Die gewaschenen Ätherauszüge der bei Luftzutritt aufbewahrt gewesenen, mit Fett getränkten Papierstreifen wurden mit Kalilauge verseift, durch Schwefelsäure die freien Fettsäuren abgeschieden, mit kochendem Wasser gewaschen, getrocknet, deren Äquivalentgewicht durch Titration mit alkoholischer Kalilauge und Phenolphthaleïn als Indicator bestimmt und mit den ursprünglichen Äquivalentgewichten der Gesamtfettsäuren verglichen.

	Äquivalentgewicht der freien Fettsäuren	
	ursprünglich	nach dem Ranzigwerden
Cottonöl	284,3	274,4
Cocosöl	216,6	208,9
Unschlitt	274,9	274,2
Knochenfett	280,6	273,4
Palmöl	272,4	259,2
Olivenkernöl	321,5	288,7

Dieser Vergleich zeigt, dass in allen Fällen das Äquivalentgewicht kleiner ge-

worden, dass somit eine directe Sauerstoffaufnahme unter Bildung von Oxyfettsäuren von demselben Kohlenstoffgehalt (also grösserem Äquivalentgewicht) beim Ranzigwerden nicht stattfindet; sondern dass die Sauerstoffaufnahme einen Zerfall der Fettsäuren in Oxydationsproducte von geringerem Kohlenstoffgehalt (kleinerem Äquivalentgewichte) bewirkt.

Die kalt filtrirten Waschwässer von den Ätherauszügen schieden beim Eindampfen bräunliche Öltropfen aus, welche mit der allmählich concentrirter werdenden Lösung eine Emulsion bildeten. Nach gänzlichem Eintrocknen auf dem Wasserbade blieb in jedem Falle ein gelb bis braun gefärbter breiiger, krystallinischer Rückstand. Die Menge dieser wasserlöslichen bei 100° nicht flüchtigen Säuren betrug

benn Cottonöl gegen	2,3 Proc.
- Cocosöl	0,1
- Unschlitt	0,3
- Knochenfett	6,0
- Palmöl	6,1
- Olivenkernöl	8,0

vom Gewicht des ursprünglichen Fettes. Diese Verdampfungsrückstände wurden in heissem Wasser gelöst, die wässrige Lösung von den ausgeschiedenen Öltröpfchen getrennt und erkalten gelassen. Es schieden sich aus allen Lösungen weisse, körnige Krystalle aus, welche durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wurden. Bei Cocosöl, Unschlitt und Knochenfett konnte davon nur eine so kleine Menge erhalten werden, dass sie gerade zur Ermittlung der Reactionen hinreichte. Die Waschwässer vom Palmöl gaben 2 g, die vom Olivenkernöl 6 g körniger Krystalle, die vom Cottonöl 0,5 g blätteriger weisser Krystalle, welche im Vacuum getrocknet und der Elementaranalyse unterworfen wurden. Diese gab für die Krystalle aus den Waschwässern des ranzigen

	C	H	O
Palmöls	55,99	8,23	35,78
Olivenkernöls	56,34	8,19	35,47
Cottonöls	57,28	8,44	34,28
C ₈ H ₁₄ O ₄ , Korksäure . . .	55,17	8,04	36,78
C ₉ H ₁₆ O ₄ , Azelaänsäure . .	57,44	8,51	34,04

Dadurch wird es wahrscheinlich, dass die körnigen Krystalle aus dem Olivenkernöl- und Palmölwaschwasser aus einem Gemisch von wenig Korksäure und viel Azelaänsäure, die blätterigen aus dem Cottonölwaschwasser nur aus Azelaänsäure bestehen. Zur Bestätigung wurde das Äquivalentgewicht der Säuren durch Titration mit wässriger Zehntelnormalkalilauge und Lack-

mus als Indicator und deren Schmelzpunkt bestimmt. Es war

für die Krystalle aus	der Schmelzpunkt	das Äquivalentgewicht
Palmölwaschwasser . . .	108	92,4
Olivenkernölwaschwasser . .	107	94,1
Cottonölwaschwasser . . .	105,5	94,5
Es ist für Korksäure . . .	140	87,0
- - - Azelainsäure . . .	106	94,0

Die Krystalle aus allen Waschwässern gaben in Wasser gelöst, mit Natronlauge genau neutralisirt, mit

Eisenchlorid einen bräunlich-fleischfarbenen flockigen Niederschlag

Silbernitrat - weissen, flockigen
Bleizucker - weissen, pulverigen
Kupfersulfat - blaugrünen in verd. Schwefelsäure löslichen Niederschlag
Bariumchlorid keinen

Die Krystalle in überschüssigem Ammoniak gelöst gaben mit Chlorcalcium erst beim Kochen einen weissen, körnig-krystallinischen Niederschlag. Die ammoniakalische Lösung hinterlässt beim Eindampfen einen sauer reagirenden Rückstand. Über 300° erhitzt, destilliren die Säuren anscheinend unzersetzt. Sie zeigen somit alle Reactionen der Azelainsäure.

Die Mutterlaugen von diesen Krystallen gaben beim Eindampfen breiige, gelbgefärbte, stark sauer reagirende Massen, welche leichter lösliche, vermuthlich kohlenstoffärmere Säuren enthielten. Eine Isolirung und nähere Untersuchung derselben war bei der geringen Menge der vorliegenden Proben nicht ausführbar; hingegen wurde in ihnen das beim Ranzigwerden möglicher Weise freigewordene Glycerin gesucht. Zu diesem Zwecke wurden sie in wenig Wasser gelöst, mit einem Überschuss gelöschten Kalkes vermischt, zur Trockene verdampft, der Rückstand mit Ätheralkohol ausgeschüttelt und die Auszüge verdunstet. Es blieb in keinem Falle ein Rückstand; Glycerin war also nicht vorhanden. Zur Sicherheit wurden auch noch die Papierstreifen, von denen das ranzige Fett mit Äther abgezogen worden, auf Glycerin geprüft. Die durch Auslaugen der Streifen mit Wasser erhaltenen Lösungen hinterliessen beim Eindampfen einen amorphen dunkelbraunen Rückstand von Huminsubstanzen. Diese haben sich vermuthlich aus der Papierfaser durch die Jahre lange Einwirkung der Säuren gebildet. Ihre wässerigen Lösungen mit überschüssigem Kalk zur Trockene verdampft, gaben an Ätheralkohol nichts Lösliches ab, enthielten somit ebenfalls kein Glycerin.

Obwohl nun vorstehende Untersuchung keineswegs vollständig genannt werden kann,

da dieselbe mit zu geringen Substanzmengen begonnen und auf die flüchtigen Fettsäuren gar keine Rücksicht genommen worden ist, so geht doch daraus hervor, dass man sich das Ranzigwerden der Fette so vorzustellen hat, dass dieselben wahrscheinlich durch Wasser in Fettsäuren und Glycerin zerlegt, diese aber gleichzeitig durch den Luftsauerstoff oxydirt werden. Die Oxydation muss sich sowohl auf die Fettsäuren, als auch auf das Glycerin erstrecken, da letzteres im freien Zustande nicht nachgewiesen werden kann. Die Fettsäuren zerfallen dabei in kohlenstoffärmere, sauerstoffreichere Säuren, welche zum Theil der Fettsäurereihe, zum Theil aber der Oxalsäurereihe angehören, aus welcher namentlich Azelainsäure, die auch bei der künstlichen Oxydation der Fettsäuren mit Salpetersäure stets auftritt, hervorzuheben ist.

Brünn, Januar 1889.

Laboratorium der deutschen Staatsgewerbeschule.

Die Öle des Delphinus phocaena (Meerschweines).

Von

Chr. Steenbuch.

Bei einer Untersuchung der verschiedenen Fettstoffe, mit welcher ich im Vereine mit Hrn. Assistent Dethlefsen behufs einer Kritik der üblichen Butteruntersuchungsmethoden beschäftigt bin, habe ich Gelegenheit gehabt, verschiedene Öle des Meerschweines einer vorläufigen Untersuchung zu unterwerfen. Das Untersuchungsmaterial habe ich von der „Middelfart Trankogeri“ bekommen. Schon seit dem Mittelalter wird hier (im „Kleine Belt“) der Fang dieser Thiere betrieben.

Durch die von Chevreul i. J. 1817 (Ann. chim. 7 S. 264) veröffentlichte Untersuchung ist das Vorhandensein beträchtlicher Mengen von Valeriansäure im Thrane des Delphinus globiceps (Grind-Wallfisch) bekannt, und derselbe Verfasser hat auch diese Säure in anderen Thransorten, obwohl in geringeren Mengen, nachgewiesen. Salzkowski (Z. anal. 26 S. 564) hat nach Untersuchung mehrerer Medicinalthransorten die Auffassung ausgesprochen, dass die gewöhnliche Angabe, der Leberthran enthalte Glyceride niederer Fettsäuren, für die heutzutage im Handel vorkommenden Medicinalthrane keine Geltung mehr hat, indem er vermuthet, dass es sich auch früher nicht