

mus als Indicator und deren Schmelzpunkt bestimmt. Es war

für die Krystalle aus	der Schmelz- punkt	das Äquiva- lentgewicht
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. Schwefel-
säure 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

um das Vorkommen von Glyceriden dieser Säuren gehandelt hat, sondern um die Säuren selbst, deren Quelle er in den Fäulnisproducten der Eiweissstoffe der Leber sucht. Für die gereinigten Medicinal-Leberthransorten stimmen meine bisherigen Untersuchungen mit denen Salkowski's überein.

Für alle Thransorten aber hat diese Annahme nicht Geltung, indem die vorläufige Untersuchung der Meerschweinöle einen sehr beträchtlichen Gehalt der Ätherarten flüchtiger Säuren gezeigt hat. Die zur Untersuchung vorliegenden Sorten waren der gewöhnliche Meerschweinthran von brauner Farbe und ein goldgelbes Öl, welches aus dem Kiefer des Meerschweines gewonnen wird.

Nach der Wollny'schen Abart des Reichert'schen Verfahrens untersucht, verlangte das Destillat von 5 g des gemeinen Meerschweinthranes 46,9 cc Zehntel-Barytlösung zur Neutralisation der im Destillate gelösten flüchtigen Säuren, während, in derselben Weise behandelt, 5 g des Öles aus dem Kiefer 131,6 cc verbrauchten. Es sind also sehr beträchtliche Mengen von flüchtigen Säuren in diesen Sorten enthalten¹⁾. Valeriansäure ist im Destillate durch den Geruch erkennbar; es scheint aber, als ob eine Reihe von Säuren mit niedriger Kohlenstoffmenge enthalten sind. Die Isovaleriansäure ist bei 20° in 23 Th. Wasser löslich. Nach dem Alkaliverbrauche berechnet, sollte in den 110 cc des Destillates 1,34 g Valeriansäure enthalten sein, und falls es sich nur um Valeriansäure handelte, würde im Destillate eine mehr als hinlängliche Wassermenge vorhanden sein, um diese Säure aufzulösen. Es war dies indessen nicht der Fall. Ebenso wie beim Destillate von Cocosnussöl schwimmen auf dem Destillate beträchtliche Mengen öligler Tropfen flüchtiger, flüssiger im Wasser schwerlöslicher Säuren, welche vor der Titrirung abfiltrirt wurden. Zu einem Versuche wurde das mit diesen Säuren beladene Filter wieder mit 140 cc Wasser destillirt, und die 110 cc neuen Destillats erforderten dann, nach Abfiltriren der noch ungelöst gebliebenen flüssigen Säuren, 12,1 cc Zehntel-Barytlösung zur Neutralisation.

Berechnet man nur die nach Reichert gewonnenen, im Wasser löslichen Säuren als Valeriansäure, so würde dieses im Öle aus dem Kiefer einem Gehalte von 26,8 Proc.,

im gemeinen Meerschweinesthran von etwa 10 Proc. entsprechen.

Sind dagegen Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalt vorhanden, so würde der procentische Gehalt dieser Säuren noch grösser sein; hierzu kommt ferner, dass man, wie bekannt, bei der Reichert'schen Methode bei Weitem nicht alle flüchtigen Säuren im Destillate bekommt.

Es scheint mir, als ob die erwähnte Beobachtung Bedeutung für die jetzt allgemein gebräuchlichen Butteruntersuchungsverfahren hat. Schon die Schwankungen in der Zusammensetzung des natürlichen Butterfettes können zu Schwierigkeiten beim Erkennen einer Fälschung mit geringen Mengen von Fettmischungen Veranlassung geben, aber noch schwieriger wird es, wenn es sich zeigen sollte, dass natürliche Fettstoffe, welche zur Butterfälschung dienen könnten, auch beträchtliche Mengen flüchtiger, wasserlöslicher Säuren enthalten. Es würden dann, wenn solche zu Fälschungen benutzt werden, alle jetzt üblichen Butteruntersuchungsverfahren unsicher sein. Es gilt dieses von der Hohner'schen Methode, sowie von dem Verfahren von Reichert, Köttsdorfer u. A., indem diese in solchem Falle auf unrichtigen Voraussetzungen beruhen. Es kommt indessen eine grosse Menge pflanzlicher und thierischer Fettstoffe vor, deren Verhalten den bei Butteruntersuchungen angewandten Verfahren gegenüber noch nicht untersucht sind, und es scheint mir, als ob in den beim Öle des Meerschweines erhaltenen Resultaten eine Aufforderung liegt, eine möglichst vollständige Sammlung von Resultaten in dieser Richtung herbeizuschaffen.

Es sei noch bemerkt, dass ich mit Hilfe des Oeles aus dem Kiefer des Meerschweines mehrere Mischungen dargestellt habe, welche eine dem Butterfette entsprechende Menge flüchtiger Säuren enthält. Sind in diesen Mischungen nur 30 bis 40 Proc. Butterfett enthalten, so wird man Schwierigkeit haben, durch den Geruch die Valeriansäure im Gemische der anderen stark riechenden Säuren des Destillats zu erkennen.

Ein Umstand, der vielleicht zum Erkennen einer Mischung mit Oelen der Delfinsorten benutzt werden könnte, ist das Verhältniss zu Weingeist. Schon für das Öl des *Delphinus globiceps* hat Chevreul beobachtet, dass dieses bei 70° im Weingeist leicht löslich ist und eine gleiche Erfahrung habe ich mit dem Öle aus dem Kiefer des Meerschweines gemacht. Practische Versuche in dieser Richtung habe ich indessen noch nicht angestellt.

¹⁾ Herr Professor Stein, Kopenhagen, hat mir freundlichst mitgetheilt, dass in „The annual Report of the New York State Dairy Commissioners. 1886“ ähnliche Sorten „Marine Oils“ mit ebenso hohem Gehalte flüchtiger Säuren erwähnt sind.

Von der Anwendung des Refractometers bei der Butteruntersuchung könnte man vielleicht schon im Voraus aus theoretischen Gründen vermuthen, dass dieser Apparat nur in seltenen Fällen Hilfe leisten kann. Es hat sich gezeigt, dass die oben genannten Kunstmischungen mit einem dem Butterfette entsprechenden Inhalte flüchtiger Säuren auch einen Refractionsexponenten zeigten, der innerhalb der Grenzen des beim Butterfette beobachteten liegt.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen.

10. December 1888.

Zur Spiritusdenaturirung.

Von

Jul. Schenkel.

Die von C. Reinhard in d. Z. 1888 S. 634 erhobenen Klagen gegen die mit dem allgemeinen Denaturierungsmittel denaturirten Spiritus sind jetzt auch in die politischen Zeitungen übergegangen und bringen den an und für sich schon sehr unbeliebten denaturirten Spiritus noch mehr in Verruf, als er verdient.

Die Zerstörung, bez. das Angegriffenwerden der Metalltheile der Spirituslampen wird von Reinhard irrthümlicher Weise dem allgemeinen Denaturierungsmittel (einem Gemisch von 1 Raumth. Pyridinbasen mit 4 Raumth. Holzgeist) zugeschrieben. Das Pyridin löst aber weder in reinem Zustande, noch in der Verdünnung, in welcher es im denaturirten Spiritus enthalten ist (4 cc Pyridin in 1 l 80 proc. Spiritus) Messing bez. Zink und Kupfer; ebenso wenig der Holzgeist.

Die von Reinhard beobachteten schlimmen Wirkungen des denaturirten Spiritus beruhen einfach darauf, dass bis zum Juli 1888 der Geruch des denaturirten Spiritus seitens vieler Händler durch Zusatz von Säuren und ätherischen Ölen „verbessert“ wurde. Durch dieses Verfahren wurde meist nicht die beabsichtigte Neutralisirung der Pyridinbasen herbeigeführt, sondern dem Spiritus ein Ueberschuss von Säure (meist Essig- oder Schwefelsäure) zugesetzt. Dass dadurch die Metalltheile der Spirituslampen angegriffen und zerstört werden, liegt auf der Hand.

Durch Beschluss des Bundesrathes vom 21. Juni 1888 wurde jeder Zusatz zu dem denaturirten Spiritus verboten, durch welchen das Denaturierungsmittel ganz oder theilweise aus dem Spiritus ausgeschieden, oder durch welchen die Wirkung des Denaturi-

rungsmittels in Bezug auf Geschmack oder Geruch verändert wird; als Ausnahme ist ein Zusatz von gewissen ätherischen Ölen zum allgemeinen Denaturierungsmittel gestattet.

Der angesäuerte Spiritus ist jetzt aus dem Handel verschwunden, es sind demnach obige Klagen über den denaturirten Spiritus hinfällig geworden.

Zur Analyse von Natrium-Sulfat.

Von

Dr. Isbert & Venator.

Es macht sich in der Technik sehr sehr häufig das Bedürfniss nach einer sicheren, und dabei vor allen Dingen möglichst schnellen Bestimmung des Gehaltes an schwefelsaurem Natron in käuflichem Sulfat geltend. Zur Werthschätzung eines solchen ist die Kenntniss des Gehaltes an Natriumsulfat unbedingt erforderlich und vor Allem haben die Glasfabrikanten ein grosses Interesse daran, den Gehalt der ihnen zum Verkauf angebotenen Waare zu kennen. Gerade die Letzteren beweisen jedoch im Allgemeinen ihren Lieferanten gegenüber eine grosse Vertrauensseligkeit, indem sie für gewöhnlich den ihnen von diesen angegebenen Gehalt für ihre Waare ohne weitere Controle annehmen. Es wird diese Erscheinung wohl in den weitaus meisten Fällen auf die Kostspieligkeit, mit der eine solche Controle, d. h. eine Untersuchung des Sulfats auf seinen Gehalt von einer chemischen Versuchsstation, verbunden ist, zurückzuführen sein, da die bisher gebräuchlichste Bestimmung des Gehaltes an Natriumsulfat auf einer Gesamt-Analyse des Productes beruhte. Es wurden nämlich die in dem Sulfat befindlichen fremden Beimengungen: Kochsalz, freie Schwefelsäure bez. saures schwefelsaures Natron, Eisenoxyd und Thonerde, Kalk, Magnesia und Unlösliches bestimmt, als schwefelsaure Salze berechnet und die Differenz zwischen der Summe dieser Salze und 100 als Procente schwefelsaures Natron angenommen. Dass für diese, nur mit nicht unbeträchtlichem Aufwand an Zeit und Arbeit vorzunehmende Untersuchung auch ein entsprechendes Honorar seitens des analytischen Chemikers verlangt wird und verlangt werden muss, liegt auf der Hand.

Eine andere, ebenfalls sehr häufig ausgeführte, directe Bestimmung des Gehaltes an Sulfat besteht in gewichtsanalytischer Bestimmung der Gesamtschwefelsäure als