

16 bis 22 Lunge's Nitrometer angewandt, weil unser Azotometer nur 50 cc fasst. Als Versuchsflüssigkeit diente eine etwa  $\frac{1}{10}$  n.-Jodlösung, deren Titer durch eine genaue  $\frac{1}{10}$  n.-Thiosulfatlösung\*) festgestellt wurde und wovon 1 cc 0,012573 g Jod enthielt. 10 cc dieser Lösung wurden in das Aussengefäß der Zersetzungsflasche gebracht, mit 40 cc H<sub>2</sub>O verdünnt und im Uebrigen die Vorschriften von Baumann mit peinlicher Genauigkeit befolgt. In den Fällen, wo 50 cc der Jodlösung zur Anwendung kamen, wurde das Verdünnungswasser fortgelassen. Diese Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Nr.	Angew. Jod g	Temp.	Druck	Volum	Gefund. Jod g
1.	0,12573	18	718	13,05	0,12827
2.	0,12573	18	718	13,35	0,13124
3.	0,12573	16	714	12,60	0,12428
4.	0,12573	16	714	12,35	0,12180
5.	0,12573	17	712	13,05	0,12777
6.	0,12573	17	712	13,80	0,13511
7.	0,12573	17	712	13,65	0,13364
8.	0,12573	17	712	12,65	0,12385
9.	0,12573	17	712	12,00	0,11749
10.	0,12573	15	708	13,45	0,13211
11.	0,37719	16	718	37,30	0,36994
12.	0,37719	17	718	39,55	0,37637
13.	0,37719	17	718	37,20	0,36717
14.	0,31433	19	718	32,00	0,27631
15.	0,31433	20	718	34,60	0,29731
16.	0,62865	19	722	63,80	0,62770
17.	0,62865	20	722	63,10	0,61782
18.	0,62865	20	722	66,10	0,64706
19.	0,62865	21	722	65,30	0,63625
20.	0,62865	21	722	61,15	0,63625
21.	0,62865	22	722	65,20	0,63166
22.	0,62865	22	722	62,10	0,60163

Wie ersichtlich, sind die Resultate äusserst unregelmässig; ein Theil ist zu hoch, der andere zu niedrig, Umstände, welche leicht einerseits durch die Natur des Kaliumhypojodits, andererseits durch das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds zu Jodiden erklärt werden können. Ich kann daher auch die jodometrische Methode von Baumann nicht als eine exacte oder auch nur irgendwie brauchbare anerkennen.

Zum Schluss will ich nicht unerwähnt lassen, dass über die gasvolumetrische Bestimmung des Jods im hiesigen Laboratorium längere Zeit vor Baumann's Veröffentlichung ausgedehnte Untersuchungen von Dr. Spitzer unternommen worden sind, und dass dieselben bei Anwendung von Kaliumhydrat, auch bei den verschiedensten Änderungen

\*) Die Thiosulfatlösung wurde sowohl durch abgewogenes, sublimirtes Jod, sowie auch nach der vorzüglichen von Bunsen, Tops und Gröger empfohlenen Jodatmethode gestellt.

der Versuchsbedingungen, zu keinen brauchbaren Resultaten führten. Es schien, als ob bessere Resultate erhalten würden, wenn die Kalilösung durch Ammoniak ersetzt wird; doch war auch hier noch keine unseren Ansprüchen genügende Genauigkeit zu erreichen, so dass eine Veröffentlichung der Ergebnisse unterblieb.

Zürich, Chem.-technisches Laborat. des Polyt.

### Einige Versuche über die Gewichtsveränderungen, welche die fetten Öle beim Stehen an der Luft erleiden.

Von

Richard Kissling.

Die Veranlassung zur Anstellung der im Nachstehenden mitgetheilten Versuche gab die von O. Kirchner (Ber. deutsch. bot. Ges. 1888, 101) gemachte Entdeckung mehrerer im Mohnöl lebender Mikroorganismen, und zwar beabsichtigte ich die Frage zu beantworten, ob die Sauerstoffaufnahme der trocknenden Öle vielleicht auch an die Lebenstätigkeit kleinster Lebewesen gebunden sei.

Ohne mich mit der übrigens ziemlich spärlichen, älteren einschlägigen Literatur, welche im Wesentlichen durch Mulder's grundlegendes Werk „die Chemie der austrocknenden Öle“ vertreten wird, zu beschäftigen, möchte ich kurz einiger in letzter Zeit veröffentlichter diesbezüglicher Mittheilungen erwähnen. O. Bach (Chemzg. 1889, 905), welcher zur Prüfung der Maschinenöle die Bestimmung des Verharzungsvermögens vorgeschlagen hat (die betreffenden Öle werden mit reinem Sauerstoff in zugeschmolzenen Glasröhren auf 110° erhitzt und nach 10 stündiger Erhitzung wird die vom Öl aufgenommene Sauerstoffmenge ermittelt), fand, dass unter diesen Bedingungen 1 g Baumwollsaatöl 111, 1 g Olivenöl 144, Rüböl 166 und Harzöl gar 181 cc Sauerstoff aufnahm, während die mineralischen Schmieröle fast sämmtlich nur Bruchtheile eines Cubikcentimeters absorbirten. Tatlock (d. Z. 1890, 559) fand bei der Gewichtsbestimmung von aus Ölen abgeschiedenen Fettsäuren, dass einige derselben beim Erwärmen unter Luftpzutritt einen Gewichtsverlust erleiden, andere zuerst schwerer werden, um dann ebenfalls an Gewicht zu verlieren; er schliesst hieraus, dass durch Oxydation flüchtige Verbindungen entstehen. Nach Ritsert

(Chemzg. 1890, 1509) wird das Ranzigwerden des reinen Schweinesfettes nicht durch Bakterien verursacht, denn in reinem Fette sterben zugeimpfte aërobae und anaërobae Bakterien ab; das Fett behält, vor Licht und Luft geschützt, vollkommen seinen Geruch und Geschmack und zeigt keine Säurezunahme. Auch Fermentwirkung ist nicht anzunehmen, da sterilisiertes Fett, welches mehrere Stunden auf  $140^{\circ}$  erhitzt war, im geschlossenen Gefässen unter Einwirkung von Licht und Luft ranzig wurde. Das Ranzigwerden ist vielmehr ein durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft bedingter direchter Oxydationsvorgang, welcher auch bei Abwesenheit von Wasser, aber nicht bei Ausschluss des Lichtes verläuft. Also nur bei gleichzeitiger Einwirkung der beiden Faktoren Luft und Licht findet ein Ranzigwerden statt. Auf die interessanten Arbeiten von K. Hazura „über trocknende Öle“ (d. Z. 1888, 312 u. 455) kann an dieser Stelle nur verwiesen werden.

Im Nachstehenden sind nun zunächst ganz kurz die negativen Ergebnisse mitgetheilt, welche die zur Beantwortung der obigen Frage (ob die Sauerstoffaufnahme trocknender Öle an die Lebenstätigkeit von Mikroorganismen gebunden sei) angestellten Versuche geliefert haben. Zu den Versuchen wurde gekochtes Leinöl verwandt, da solches den Luftsauerstoff in besonders hohem Maasse absorbiert. Dasselbe wurde in einem geeigneten, mit Watteverschlüssen versehenen Glasgefäß durch Erhitzen auf etwa  $120^{\circ}$  sterilisiert und dann der Einwirkung eines durch concentrirte Kalilauge von Kohlensäure und durch concentrirte Schwefelsäure von Wasser befreiten Luftstromes ausgesetzt. Bei sämmtlichen derartigen Versuchen fand stets eine erhebliche Absorption von Sauerstoff statt, und das Gleiche war der Fall, wenn das Leinöl chemisch, z. B. durch Phenol sterilisiert wurde. Es ist hiernach anzunehmen, dass die Sauerstoffabsorption der trocknenden Öle als ein rein chemischer Vorgang aufgefasst werden muss, bei welchem also die Mitwirkung von Bakterien oder organisirten Fermenten nicht vonnöthen ist.

Im Anschluss an diese Versuche habe ich dann einige quantitative Ermittelungen über das Verhalten verschiedener fetter Öle bei längerem Stehen an der Luft angestellt. Die Öle wurden in grösseren Uhrgläsern an einem staubgeschützten Orte der Einwirkung des diffusen Lichts und des Luftsauerstoffs überlassen, wobei dafür Sorge getragen wurde, dass die Berührungsfläche zwischen Öl und Luft bei den verschiedenen Versuchen

möglichst die gleiche sei, da die Sauerstoffaufnahme natürlich von der Grösse dieser Berührungsfläche abhängig ist, wie sich dies auch aus folgendem Versuche ergibt: Gleiche Mengen gekochten Leinöls wurden in zwei ungleich gestalteten Gefässen der Luft ausgesetzt. Die Oberfläche des Leinöls im Gefäß A (Uhrglas) betrug 35 qc, diejenige im Gefäß B (kleines Becherglas) 7 qc. Die Gewichtszunahmen nach 10 Tagen betrugen:

$$\begin{array}{ll} \text{Im Gefäß A} = 3,10 \text{ Proc.} \\ \text{B} = 0,36 \end{array}$$

Hierbei ist zu bemerken, dass Gefäß B bezüglich des Luftwechsels wesentlich ungünstiger gestaltet war, als Gefäß A. Vermuthlich wird unter übrigens gleichen Bedingungen die Sauerstoffaufnahme der Grösse der Berührungsfläche zwischen Öl und Luft direct proportional sein. Es erschien wünschenswerth, auch über den Einfluss des Lichtes auf den in Rede stehenden Oxydationsvorgang einen orientirenden Versuch anzustellen; derselbe ergab, dass (rohes) Leinöl auch bei Lichtausschluss erhebliche Mengen Sauerstoff aufnimmt, dass jedoch die Oxydation merklich geringer ist als bei gleichzeitiger Einwirkung des Lichts. Die Gewichtszunahme betrug nämlich in 10 Tagen unter sonst gleichen Verhältnissen

$$\begin{array}{ll} \text{bei Lichtabschluss} = 0,87 \text{ Proc.} \\ \text{Lichtzutritt} = 1,05 \end{array}$$

In der folgenden Tabelle I sind nun die Gewichtsveränderungen (Zunahme = +, Abnahme = -) verzeichnet, welche verschiedene Öle bei Einwirkung von Licht und Luft unter übrigens gleichen Bedingungen (gleiche Mengen (10 g), annähernd gleiche Oberflächen (etwa 35 qc), gleiche Zeiten (10 Tage) und annähernd gleiche Temperatur (Zimmerwärme) erfuhren. Über den Verlauf dieser Gewichtsveränderungen ist Folgendes zu bemerken: Zuerst erlitten sämmtliche Öle einen mehr oder minder erheblichen Gewichtsverlust<sup>1)</sup>, welcher aber nur bei No. 9

Tabelle I.

No.	a. Bezeichnung des Öles	b. Prozentische Gewichts- zunahme in 10 Tagen	c. Prozentische Gewichts- zunahme pro Tag
1.	Olivenöl . . .	$\pm 0$	—
2.	Rohes Rüböl . .	+ 0,050	—
3.	Raffinirtes Rüböl .	$\pm 0$	—
4.	Raffinirtes Rinder- klauenöl . . .	+ 0,065	—
5.	Baumwollsaaatöl .	+ 0,545	+ 0,100
6.	Rohes Leinöl . .	+ 1,130	+ 0,190 bis 0,240
7.	Gekochtes Leinöl.	+ 3,400	+ 0,39 bis 0,44
8.	Triolein . . .	$\pm 0$	—
9.	Raffinirtes Harzöl.	- 0,825	—

<sup>1)</sup> Die Öle waren, bevor sie der Luft ausgesetzt wurden, in verschlossenen Flaschen enthalten;

bis zum Ende des Versuchs andauerte. Bei den übrigen Ölen trat entweder Gewichtsconstanz ein (No. 1, 3 und 8) oder die anfängliche geringe Abnahme ging am 2. oder 3. Tage in eine Gewichtszunahme über; so verhielten sich die Öle No. 2, 4, 5 und 6. Besonders bemerkenswerth erscheint das Verhalten der trocknenden Öle No. 5, 6 und 7. Die Gewichtszunahme ist nämlich in den ersten Tagen der Zeitdauer nicht proportional, besitzt vielmehr ansteigende Richtung, vermutlich weil gleichzeitig die anfängliche

Tabelle II.

Nummer der Tage	Procentische Gewichtszu- (+) und -ab (-) nahmen pro Tag		
	Baumwollsaatöl	Rohes Leinöl	Gekochtes Leinöl
1	- 0,010	- 0,025	- 0,03
2	+ 0,010	- 0,010	+ 0,30
3	+ 0,015	± 0	+ 0,40
4	+ 0,025	+ 0,090	+ 0,37
5	+ 0,040	+ 0,110	+ 0,42
			Anfang der Hautbildung
6	+ 0,040	+ 0,140	+ 0,42
7	+ 0,055	+ 0,170	+ 0,41
8	+ 0,060	+ 0,180	+ 0,39
9	+ 0,080	+ 0,190	+ 0,33
10	+ 0,090	+ 0,200	+ 0,30
			vollständige Hautdecke
11	+ 0,100	+ 0,210	+ 0,15
12	+ 0,095	+ 0,230	+ 0,05
13	+ 0,095	+ 0,240	+ 0,01
14	-	+ 0,250	+ 0,005
15	-	+ 0,270	-
16	-	+ 0,210	-
17	-	+ 0,220	-
18	-	+ 0,220	-
19	-	+ 0,230	-
20	-	+ 0,270	-
21	-	+ 0,260	-
22	-	+ 0,210	-
23	-	+ 0,210	-
24	-	+ 0,210	-
25	-	+ 0,180	-
26	-	+ 0,150	-
27	-	+ 0,130	-
28	-	+ 0,090	-
29	-	+ 0,050	-
30	-	+ 0,030	-
31	-	+ 0,035	-
32	-	+ 0,010	-
33	-	± 0,000	-
34	-	± 0,000	-
35	-	+ 0,040	-
36	-	+ 0,020	-
37	-	+ 0,010	-
38	-	- 0,012	-
			vollständige Hautdecke
39	-	Haut theilweise zurückgeschoben	-
40	-	+ 0,090	-
41	-	+ 0,110	-
42	-	+ 0,040	-
			neue Hautdecke

der Gewichtsverlust ist wohl fraglos auf ein Abdusten flüchtiger Oxydationsproducte zurückzuführen.

Gewichtsabnahme noch andauert. Nach einiger Zeit stellt sich zwischen Gewichtszunahme und Zeitdauer eine gewisse Proportionalität ein, welche aber schliesslich durch die eintretende Verharzung, in Folge deren sich bei den Leinölen eine Haut bildete, gestört wird. Entfernt man die Hautdecke, so wird die Gewichtszunahme wieder grösser, doch findet sehr schnell Neubildung der Haut statt. Aus Tabelle II ist dieses Verhalten der trocknenden Öle ersichtlich.

Unter der Voraussetzung, dass die in Rede stehenden Gewichtsveränderungen bei höherer Temperatur wesentlich grössere sein würden, habe ich auch einige diesbezügliche Versuche angestellt, deren Ergebnisse vielleicht auch für die analytische Untersuchung der Fettstoffe nicht ganz interesselos sind. Die Öle (je 10 g) wurden in Uhrgläsern einer Temperatur von 100 bis 105° ausgesetzt und die Gewichtsveränderungen zunächst nach 2 stündiger und dann nach weiterer 20 stündiger, in einigen Fällen schliesslich noch nach nochmaliger 20 stündiger Erhitzung ermittelt. Die betr. Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengestellt:

Wie man sieht, ist das Verhalten der fetten Öle bei höheren Wärmegraden doch wesentlich anders als bei gewöhnlicher Temperatur. Bei den sog. trocknenden Ölen findet anscheinend neben der Harzbildung eine weit reichlichere Abspaltung flüchtiger Producte statt, als z. B. beim Rüböl; so wenigstens lässt es sich ungezwungen erklären, dass die Gewichtszunahmen, welche Leinöl und Rüböl bei höherer Temperatur erleiden, nicht wesentlich differiren, während der Unterschied bei niederer sehr bedeutend ist. Auf die nämliche Ursache wird es auch zurückzuführen sein, dass zwischen Gewichtszunahme und Harzbildung durchaus keine Proportionalität stattfindet (vergl. besonders No. 1, 2 und 10).

Gar keine Harzbildung fand bei nur zwei der fetten Öle statt, dem rohen Rinderklauenöl und dem rohen amerikanischen Schmalzöl, dagegen zeigten die nämlichen Öle im raffinirten Zustande (No. 9, 11 und 12) merkliche Harzbildung. Die starke Gewichtsabnahme beim Harzöl (No. 18) ist natürlich nur auf Verflüchtigung niedrigsiedender Anteile zurückzuführen.

Nach Hazura (d. Z. 1888, 315) enthält Leinöl an flüssigen Fettsäuren etwa 5 Proc. Ölsäure und 95 Proc. wasserstoffärmerer Säuren (nämlich etwa 15 Proc. Linolensäure, 15 Proc. Linolsäure und 65 Proc. Isolinolensäure), während die flüssigen Fettsäuren im Baumwollsaatöl als ein Gemenge von etwa 60 Proc. Linolen- und 40 Proc. Ölsäure an-

Tabelle III.

No.	Name des Fettstoffes	Die prozentischen Gewichtsveränderungen (Zunahme = +, Abnahme = -)			Bemerkungen
		betrugen	nach 2 Stunden	nach weiteren 20 Stunden	
1.	Rohes Rüböl, frisch . . . . .	+ 0,12	+ 1,08	—	mässige Harzbildung
2.	Gekochtes Leinöl . . . . .	+ 0,26	+ 0,97	—	starke Harzbildung
3.	Raffin. Rüböl . . . . .	- 0,13	+ 0,57	—	mässige Harzbildung
4.	Rohes Rüböl, ältere Waare . .	- 0,14	+ 0,55	—	desgl.
5.	Raffin. Rüböl . . . . .	- 0,10	+ 0,51	—	desgl.
6.	Rohes Rüböl, noch ältere Waare	- 0,02	+ 0,42	—	desgl.
7.	Rindstalg . . . . .	- 0,04	+ 0,34	—	desgl.
8.	Rohes Leinöl . . . . .	—	+ 0,19	—	starke Harzbildung
9.	Deutsch. halbgereinigtes Rinder- klauenöl . . . . .	— 0,23	- 0,06	- 0,96	mässige Harzbildung
10.	Baumwollsaatöl, alte Waare . .	- 0,52	- 0,43	- 0,27	starke Harzbildung
11.	Amerik. raff. Rinderklauenöl . .	- 0,08	- 0,40	- 1,57	mässige Harzbildung
12.	Amerik. raff. Schmalzöl . . .	- 0,08	- 0,56	—	desgl.
13.	Baumöl . . . . .	- 0,15	- 0,77	- 1,66	schwache Harzbldg.
14.	Rohes deutsches Rinderklauenöl	- 0,67	- 1,40	—	keine Harzbildung
15.	Amerik. rohes Schmalzöl . . .	- 0,21	- 1,44	—	desgl.
16.	Russ. Mineral-Maschinenöl . .	- 0,83	- 2,00	—	desgl.
17.	Triolein (techn.) . . . . .	- 1,53	- 3,34	—	desgl.
18.	Raff. Harzöl . . . . .	- 6,00	- 17,20	—	sehr starke Harzbldg.

zusprechen sind. Im Olivenöl nimmt Hazura (d. Z. 1888, 697) ein Verhältniss der Ölsäure zur Linolsäure von etwa 13:1 an. Das Verhältniss der Ölsäure zu den an Wasserstoff ärmeren Säuren würde also sein

beim Leinöl 1:19  
- Baumwollsaatöl 1:1,5  
- Olivenöl 1:0,075.

Dementsprechend ist die Harzbildung beim Leinöl und Baumwollsaatöl sehr stark, beim Olivenöl nur gering, und ebenso ist die bei gewöhnlicher Temperatur erfolgende Sauerstoffabsorption bez. Gewichtszunahme beim Leinöl bedeutend (= 1,130 vergl. Tabelle I), beim Baumwollsaatöl wesentlich geringer (= 0,546) und beim Baumöl = 0.

Schliesslich mag hier das Ergebniss eines Versuches mitgetheilt werden, bei welchem rohes Leinöl abwechselnd der Einwirkung höherer Wärmegrade und dem oxydirenden Einfluss der Luft bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt wurde. Es fanden hierbei folgende prozentisch berechnete Gewichtsveränderungen (Abnahme = -, Zunahme = +) statt:

nach weiterem	6 stündigem Erhitzen auf 100°	· · · · · = - 0,433 Proc.
" "	6 " " 100°	· · · · · = + 0,162 "
" "	6 " " 100°	· · · · · = + 0,096 "
" "	3 tägigem Stehen im grossen Glocken-Exsiccator	= + 0,090 "
" "	10 tägigem Stehen an der Luft (im Dunkeln)	= + 0,865 "
" "	6 stündigem Erhitzen auf 100°	= - 0,734 "
" "	8 tägigem Stehen an der Luft (im Lichte)	= + 0,836 "
" "	6 stündigem Erhitzen auf 100°	= - 0,517 " u. s. f.

Es ergibt sich hieraus also deutlich, dass die Oxydation des Leinöls unter Bildung geringer Mengen relativ leichtflüchtiger Producte stattfindet, so dass bei gewöhnlicher Temperatur und bei länger andauern-

der Erhitzung Gewichtsvermehrung, bei kürzerer Erhitzung des schon zum Theil oxydirtten Öles dagegen Gewichtsverminderung stattfindet. Vermuthlich ist diese Gewichtsverminderung theilweise auf Anhydritbildung der Oxyfettsäuren zurückzuführen.

### Quantitative Bestimmung des Salpeterstickstoffs.

Chemisches Laboratorium von Alberti & Hempel, Magdeburg.

Die Mittheilungen von E. Frick e-Münster (S. 239 d. Z.) veranlassten uns, unter Mitwirkung unseres Assistenten Dr. Ph. Löhr die Ulsch'sche Methode zur Bestimmung des Salpeterstickstoffs einer eingehenden Prüfung zu unterziehen.

Wir befolgten bei unseren Versuchen die Ulsch'sche Vorschrift mit der geringen Abänderung, dass wir, um dadurch die Fehler-

grenze zu verringern, die doppelte Substanzmenge — 1 g — und die doppelten Mengenverhältnisse von Schwefelsäure und Ferrum hydrog. reductum anwandten. Es wurden demgemäss stets 50 cc der Substanzlösung