

Der in Schwefelnatrium unlösliche Theil der Sulfide wurde oxydirt, mit Schwefelsäure eingedampft, das Kupfer durch Natronhydrat ausgefällt. Im Filtrat von der Schwefelwasserstoffgruppe wurde das Eisen durch Reduction und Titirung mit Chamäleon bestimmt.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

Verfahren zur Bestimmung von Senföl in Futterkuchen.

Von

M. Passon.

Mittheilung von der Versuchsstation Posen.

Die bisher üblichen Verfahren zur Bestimmung des Senföls in Futterkuchen sind das von O. Förster¹⁾, der das Senföl in Thiosinamin überführt und aus der Menge dieses Körpers, dessen Schwefel und Stickstoff bestimmbar sind, das Senföl berechnet; weiter die von Dirks und Schlicht²⁾, die das Senföl in eine alkalische Permanganatlösung mit Wasserdämpfen hineindestilliren, so den Schwefel desselben zu Schwefelsäure oxydiren und diese bestimmen. Alle diese Methoden geben gute Werthe, sind nur etwas umständlich. Ich suchte daher nach einem kürzeren Verfahren, und versuchte, das Senföl lediglich aus seinem Stickstoffgehalt zu bestimmen.

Senföl allein lässt sich direct nach Kjeldahl verbrennen und erhält man hinlänglich genaue Resultate, denn die Analyse einer als reines Allylsenföl garantirten Waare, bezogen von E. Merck aus Darmstadt, ergab 99,82 und 99,89 Proc. Allylsenföl. Das Senföl wurde in bekannter Weise in kleinen Glaskugeln abgewogen und diese im Kjeldahlkolben unter Schwefelsäure zertrümmert.

Die Eigenschaft, dass Senföl sich in Eisessig löst, brachte mich dahin, zu erforschen, ob Senföl in solcher Lösung sich gleichfalls nach Kjeldahl quantitativ verbrennen liesse und Versuche bestätigten meine Annahme, dass dieses zuträfe.

Es wurden in dem einen Falle 1,3480 g Allylsenföl, im zweiten Falle 4,2100 g Allylsenföl in je 100 cc Eisessig gelöst und von jeder Lösung 25 cc mit 20 cc Schwefelsäure und 1 Tropfen Quecksilber bis zur Farblosigkeit gekocht, nacher alkalisch gemacht, destillirt und das entstandene Ammoniak titirt, es wurden gefunden:

¹⁾ Landw. Versuchsstat. 1888, (35), 209.

²⁾ Landw. Versuchsstat. 1883, (28), 179; Z. f. anal. Ch. 1891, 661.

Fall I 99,90 Proc. Allylsenföl

Fall II 99,76 - - -

Ich wiederholte nun den Versuch in einer Form, wie er sich zur Bestimmung des Senföls in Futterkuchen eignet, indem ich Senföl abwog, in einen Kolben mit Wasser *a* (Fig. 125), aus diesem, nachdem ich ihn mit

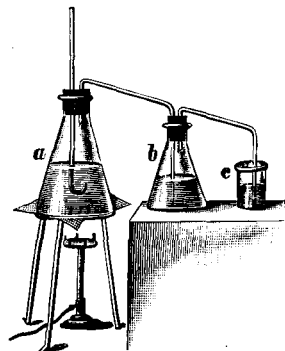


Fig. 125.

einem Sicherheitsrohr versehen hatte, das Senföl in einen zweiten Kolben *b*, der mit 50 bis 75 cc Eisessig und etwas Zink und Eisenstaub beschickt war, zur theilweisen Reduction des Senföls zu Amin, hineindestillirte und diesen Kolben *b* noch mit einer Vorlage *c*, die 20 cc Schwefelsäure enthielt, verband, um etwa entweichendes Senföl zu absorbiren, wie es die Zeichnung veranschaulicht. Kolben *a* wurde 1 Stunde langsam erwärmt, bis die Flüssigkeit in *b* mässig kochte, ich liess nochmal erkalten und erwärmte ein zweites Mal rasch, um alles Senföl hinüberzutreiben, alsdann liess ich erkalten, goss Inhalt von *b* und *c* zusammen in einen Kjeldahlkolben, spülte die Verbindungsrohre zunächst mit etwas Eisessig, dann mit Wasser aus, fügte diese Flüssigkeit hinzu, versetzte mit einem Tropfen Quecksilber und unterwarf weiter den bekannten Operationen. Ich fand wieder 99,87 und 99,52 Proc. der abgewogenen Senfölmengen, die 0,5 g nicht überschritten; ich bemerke hier gleich, dass bei grösseren Mengen die quantitative Destillation nicht zu gelingen scheint, ein Fall, der aber bei der Anwendung der Methode auf Futterkuchen nicht von Belang ist.

Alle diese Versuche waren schon früher mit einem minderwerthigen Senföl ausgeführt und wurden nur mit dem reinen Senföl wiederholt, um volle Gewissheit zu erlangen. Dieses erste Präparat, hier gekauft, ergab:

1. bei directer Verbrennung nach Kjeldahl:	2. nach Destillation in Eisessig:
95,68 Proc. Allylsenföl	95,82 Proc. Allylsenföl
95,83 - - -	95,94 - - -
96,01 - - -	95,98 - - -

Diese Resultate schienen zu der Annahme zu berechtigen, dass diese Methode auf Futterkuchen angewandt gute Zahlen geben würde. Es wurde ein Rapskuchen nach der von Schlicht angegebenen Methode untersucht und darin durch zwei Analysen 0,196 Proc. Allylsenföf und 0,197 Proc. Allylsenföf festgestellt.

Ich brachte nun, ähnlich wie Schlicht, 25 g Rapskuchen mit 300 cc Wasser und 0,5 g Weinsäure in den Kolben *a* der Zeichnung, destillirte wie oben in den Kolben *b*, der mit *c* wie beschrieben verbunden war. Ich destillirte einmal sofort ununterbrochen langsam $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden und verbrannte den Inhalt von *b* und *c*. Im zweiten Falle liess ich den Apparat 24 Stunden stehen, öffnete den Stopfen von *b*, dem ich jetzt erst Metallstaub zufügte und destillirte wie im Falle 1. Ich fand 1. 0,205 Proc. und 2. 0,219 Proc. Allylsenföf, Zahlen, die mit den nach Schlicht gefundenen hinlänglich übereinstimmen; ich will gelegentlich die Methode weiter prüfen und bitte, falls dieselbe auf Interesse stösst, ein gleiches zu thun. 1 cc $\frac{1}{10}$ Normallauge entspricht 0,0099 g Allylsenföf.

Über kalte Verseifung. III.

Von

Dr. Rob. Henriques.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium für Handel und Industrie.)

Vor einiger Zeit habe ich (d. Z. 1895, 721) eine Methode zur Bestimmung der Verseifungszahlen von Fetten und fetten Ölen, beruhend auf dem Behandeln ihrer petrolätherischen Lösungen mit alkoholischer Natronlauge in der Kälte, an einer grösseren Anzahl von Beispielen geprüft und als allgemein anwendbar befunden. Nur für die als besonders schwer verseifbar geltenden Wachse und Wollfette hatte ich mir eine spätere eingehendere Prüfung des Verfahrens noch vorbehalten. Während die diesen Gegenstand behandelnde Fortsetzung meiner Arbeit (d. Z. 1896, 221) im Druck war, erschien eine Publication von v. Cochenhausen (Dingl. 299, 233 u. 256) über Lanolinum, Adeps lanae und Wollfett, in der sich ebenfalls eine Prüfung der von mir empfohlenen kalten Verseifungsmethode für die genannten Substanzen vorfindet. Ich hatte im zweiten Theil meiner Arbeit nachzuweisen gesucht, dass das neue Verseifungsverfahren zwar für die Wachse und Thrane durchaus zuverlässige Resultate ergibt, dass

aber die Klasse der Wollfette in so fern unter den Fetten und Wachsen einzig dasteht, als bei ihr alle warmen Verseifungsmethoden höhere Verseifungszahlen ergeben, als die Spaltung in der Kälte. Ebenso kommt auch Cochenhausen zu dem Resultat, dass „bei der Verseifung solcher Fettarten, welche schwer verseifbare Stoffe enthalten, nach dem Henriques'schen Verfahren stets sehr viel kleinere Werthe als bei der Verseifung durch einstündiges Kochen mit $\frac{1}{2}$ -normaler alkoholischer Kalilauge gefunden werden.“ Man hätte mithin glauben können, dass unsere Resultate sich in bester Übereinstimmung befinden. Da dies nun aber in wesentlichen Punkten nicht der Fall ist, und da überdies auch meine früheren Versuche nach gewissen Richtungen hin mir der Vertiefung zu bedürfen schienen, so habe ich das Studium der Verseifung in der Wollfettklasse noch etwas weiter fortgesetzt.

Als Resultat dieser Versuche setze ich das folgende Ergebniss an die Spitze: Die Wollfette erleiden durch Behandeln mit alkoholischem Alkali, sei es in der Kälte oder in der Wärme, unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck ausser der Esterspaltung noch weitere, tiefer greifende Veränderungen, und zwar um so grössere, je energischer die Behandlung erfolgt. Es lässt sich schon in der Kälte eine vollkommene Verseifung erzielen. Keine Methode zur Bestimmung der Verseifungszahl aber gibt die Garantie, dass einerseits sämtliche Ester verseift sind, andererseits keinerlei secundäre Reactionen stattgefunden haben.

In dem zweiten Theil meiner Arbeit hatte ich es vermieden, Verseifungszahlen für Lanoline und Wollfette, deren ich eine sehr grosse Zahl erhalten hatte, anzugeben, weil meine zahlreichen Versuche durchaus keine genügende Übereinstimmung zeigten, und zwar nicht nur, wie ich jetzt hinzusetzen möchte, beim Verseifen in der Kälte, sondern auch beim einstündigen Kochen mit $\frac{1}{2}$ -Alkali am Rückflusskühler, bei derjenigen Verseifungsart also, die nach Herbig und Cochenhausen (Dingl. 292, 42, 66, 91, 112; 299, 233, 256) durchaus übereinstimmende Zahlen ergeben soll. Immerhin wichen die nach beiden Methoden erhaltenen Verseifungswerthe durchschnittlich nur um 2 bis 8 Einheiten von einander ab. Dagegen findet Cochenhausen bei meinem Verfahren in guter Übereinstimmung Zahlen, die für die verschiedenen Sorten rund um bez. 28, 29, 22, 17 und 5 Einheiten von den bei dem vorerwähnten warmen Verseifungsverfahren erhaltenen abweichen. Er hofft danach, dass sich vermittels der kal-