

stattfinden kann, wenn es gilt, denselben Gedanken durch das Experiment zum Ausdruck zu bringen.

Das trifft beispielsweise auch bei einem Vorlesungsversuche zu, der sich „auf den Nachweis brennbarer Gase im dunklen Theil einer Kerzenflamme“ bezieht, den ich wieder in den „Verhandlungen des naturforschenden Vereines in Brünn“ im Jahre 1887 beschrieben habe und der nunmehr von J. Brandstätter neu erfunden und in der Zeitschrift für physikalischen und chemischen Unterricht (1896, 9, 171) und nach dieser in dem „chem. Rep. d. Chemzg.“ vom 21. Nov. 1896 abgebildet und beschrieben ist. Beide Apparate sind in allen wesentlichen Theilen gleich.

Diese Bemerkungen sollen gegen keinen meiner Berufsgenossen, die sich nach mir mit dem gleichen Gegenstand mit gleichem Erfolge, wie ich, beschäftigt haben, einen Vorwurf in sich schliessen, sondern einzig und allein dazu dienen, auch mir einen berechtigten Anteil an der betreffenden Erfindung zu wahren. Wollte ich irgend jemand einen Vorwurf machen, so müsste ich denselben vor Allem gegen mich selbst richten, da ich es unternommen habe, meine Erfindungen in einem periodischen Werk zu veröffentlichen, welches den Fachgenossen wenig bekannt zu sein scheint, obwohl es, wie ich constatiren kann, durch Tausch fast in allen Theilen der civilisirten Erde verbreitet ist.

Ich gedenke diesen Fehler recht bald dadurch zu beheben, dass ich eine Auswahl meiner in den citirten Verhandlungen niedergelegten Abhandlungen in einer Sammlung publiciren werde.

## Untersuchung und Beurtheilung von amerikanischen Schweinefetten.

Von

Dr. v. Raumer.

(Aus der kgl. Untersuchungsanstalt Erlangen.)

*{Schluss von S. 215.}*

Ich griff daher wieder zu der Ölsäurejodzahl zurück und liess eine Anzahl in unserem Laboratorium nach der bei Benedict angeführten Methode von Muter und Koningk ausführen. Diese Methode ist ursprünglich zur quantitativen Bestimmung des Ölsäuregehaltes eines Fettes ausgearbeitet. Benedict gibt jedoch an: „Zur Bestimmung der Jodzahl bringt man soviel von der ätherischen Lösung in eine wenigstens 350 cc fassende Flasche als beiläufig 0,5 g Fettsäure entspricht.“ Bei dieser Methode ist es nun störend, dass verhält-

nissmässig geringe Mengen Ölsäure in den grossen, zur Jodirung bestimmten Kolben zur Wägung kommen. Hat man nun den Äther aus diesen grossen Kolben im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom verjagt, so ist es schwierig, diese Gase vor der Wägung wieder vollkommen aus den grossen Kolben zu verdrängen, da ein längeres Liegen dieser Kolben an der Luft eine theilweise Veränderung der Ölsäure bedingt, während man bei zu baldem Wägen keine constanten Zahlen erhält. So kam es, dass wir anfangs unglaubliche Differenzen in den Ölsäurejodzahlen derselben Fette erhielten. Alex. v. Asboth (Chemzg. 1890, 93) hat ebenfalls Ölsäurejodzahlen bestimmt. Derselbe wiegt die zur Jodirung kommenden Ölsäuren nicht, sondern titrirt ein gleiches Volumen der ätherischen Lösung mit  $1/10$  N.-Natron und berechnet hieraus die Menge der Ölsäure.  $1 \text{ cc } 1/10 \text{ N.-Natron} = 0,282 \text{ g Ölsäure}$ . Diese Methode kann für Öle mit höherem Linolensäuregehalt nicht genau sein, da den Linolensäuren andere Moleculargewichte zu kommen.

Seitdem wir nun nach der folgenden, von mir ausprobierten Methode arbeiten, erhalten wir Ölsäurejodzahlen, deren Übereinstimmung die der directen Jodzahlen noch übertrifft.

Man pipettirt 5 cc des geschmolzenen Fettes in einen Glaskolben von etwa 500 cc Inhalt, versetzt mit 10 cc einer 14 proc. Kalilauge, verjagt den Alkohol durch Einblasen von Luft auf dem Wasserbade und löst die Seife in 200 cc kochend heissem Wasser. Die gelöste Seife wird mit etwas Phenolphalein versetzt und mit Essigsäure nahezu neutralisiert, jedoch nicht bis zum völligen Verschwinden der Rothfärbung, da sonst bereits Trübungen durch ausgeschiedene Fettsäuren auftreten. Aus der kochend heissen Lösung fällt man die Bleiseifen durch Zutropfen von 50 cc einer 10 proc. Bleiacetatlösung unter Umschütteln.

Der Kolben wird unter starkem Umschwenken unter der Wasserleitung abgekühlt. Es setzen sich hierbei die Bleiseifen an der Kolbenwandung fest. Die Flüssigkeit wird abgegossen und die Bleiseife dreimal mit je 250 cc kochend heissem Wasser gewaschen.

Die Bleiseife wird alsdann, nachdem das Wasser möglichst abgetropft ist, mit 150 cc Äther übergossen, der Kolben mittels eines gutschliessenden angefeuchteten Korkes verschlossen und unter wiederholtem Umschwenken etwa 10 bis 12 Stunden stehen gelassen. (Man kann auch in den Kolben vorher Wasserstoffgas einleiten und die

Lösung im Äther unter Wasserstoffgas vornehmen. Es ist hierbei ein doppelt durchbohrter Kautschuk mit knieförmig gebogenen Glasröhren als Verschluss zu verwenden. Die Glasröhren werden, wenn genügend Wasserstoff eingeleitet ist, noch während der Verbindung mit dem Wasserstoffapparat mittels Kautschuckschlauch und Quetschhahn gut abgeschlossen.)

Nachdem die Bleoleate sich gelöst haben, was an dem Zerfallen der ursprünglich compacten Bleiseife erkenntlich ist, giesst man die Lösung durch ein Faltenfilter in einen Scheidetrichter von etwa 250 cc Inhalt. Der Trichter ist während der Filtration mittels Uhrglas zuzudecken. Sollte Anfangs die Lösung trübe filtriren, so giesst man dieselbe nochmals zurück.

gut getrockneten, starken arsenfreien Wasserstoffstrom und taucht den Kolben selbst bis zum Halse in warmem Wasser unter (etwa 50 bis 60°). Es wird auf diese Weise der Äther rasch entfernt, es muss jedoch darauf geachtet werden, dass jede Spur Äther verjagt wird, da sonst Fehler bei der Jodirung eintreten. (Die Jodirung in ätherischer Lösung direct gibt daher auch abweichende Resultate, was ebenfalls durch Versuche constatirt wurde.)

Nach Verjagung des Äthers gibt man sofort 15 cc Chloroform in den Kolben und lässt die Hübl'sche Jodlösung zufiessen.

Der zweite Kolben dient zum Controlversuch. Weitere 20 cc der ätherischen Ölsäurelösung gibt man in ein kleines, vorher gewogenes Kölbchen von etwa 70 bis

*Tabelle III.*

No.	Herkunft	Jodzahl direct	Ölsäurejodzahl	Schmelz- punkt der Fettsäuren	Erstarrungs- punkt Fettsäuren	Bechi	Mikroskopische Unter- suchung
1.	Oberpfalz	53,1	92,8 bis 93,0	—	—	0	—
2.	do.	61,2	96,6	—	—	0	—
3.	do.	53,7	92,9	—	—	0	—
4.	do.	57,3	96,9 bis 96,9 (96,6) <sup>7)</sup>	—	—	0	—
5.	do.	52,2	94,8 - 95,0 (94,9)	—	—	0	—
6.	do.	47,4	—	42,0	39,0 bis 40,0	—	Keine Talgkristalle
7.	do.	43,1	—	43,0	40,5 - 41,5	—	
8.	do.	49,5 bis 49,5	—	44,0	43,0 - 43,5	—	
9.	do.	49,9 - 50,0	—	43,5	42,5 - 43,2	—	
10.	do.	47,0	—	42,0	39,0 - 40,0	—	do.

Die klare ätherische Lösung übergiesst man im Scheidetrichter mit 60 cc einer 10 proc. Salzsäure, verschliesst den Scheidetrichter mittels eines guten, angefeuchteten Korkes und schüttelt kräftig durch, bis die Zersetzung des Bleioleates vollständig ist, was sich daran zu erkennen gibt, dass die überstehende ätherische Ölsäurelösung vollständig klar ist.

Man lässt nun die salzsaure Bleiösung ablaufen und schüttelt die ätherische Ölsäurelösung drei- bis viermal mit je 50 bis 60 cc Wasser durch, bis alle Salzsäure entfernt ist.

Von dieser Ölsäurelösung gibt man nun je 20 cc mittels Pipette in 2 Kolben von etwa 400 cc Inhalt, Jodirungskolben, verschliesst dieselben mit einem doppelt durchbohrten Kautschuk, in welchem eine knieförmig gebogene Glasröhre direct unter dem Stopfen abschneidet, während eine zweite bis etliche cm oberhalb der Ätherlösung reicht.

Durch die direct unter dem Stopfen abgeschnittene Röhre leitet man dann einen

80 cc mit weitem Halse, verjagt den Äther wie oben im Wasserstoffstrom, lässt das getrocknete Kölbchen offen  $\frac{1}{2}$  Stunde im Exsiccator über Schwefelsäure stehen und wiegt. Man hat so das Gewicht der in den Jodirungskolben vorhandenen Ölsäure. Es wurden alle Ölsäurejodzahlen in unserem Laboratorium auf diese Weise ausgeführt und dabei sehr gut stimmende Resultate erhalten. Bei den in dieser Arbeit erwähnten Jodzahlen wurde jedesmal auch die gewogene Ölsäure mittels 15 cc Chloroform in einen Jodirungskolben gespült und jodirt.

Die Jodzahlen der gewogenen Ölsäuren stimmten immer mit denen der nur abgemessenen überein.

Ich will hier gleich eine Anzahl Beobachtungen erwähnen, die bei Ausführung dieser Methode in Betracht kommen.

Das Lösen der Bleiseifen unter Wasserstoff ist im Allgemeinen nur bei Fetten nötig, welche grössere Mengen Linolensäuren enthalten. Bei deutschen Schweinefetten wur-

<sup>7)</sup> Die ätherische Ölsäurelösung nach 24 stündigem Stehen.

den erhebliche Differenzen nicht beobachtet, ob die Lösung mit oder ohne Wasserstoff vor sich ging. Erhebliche Differenzen wurden jedoch bei Fetten mit hohem Gehalt an Linolensäuren (in einem Falle eine um 3,3 höhere Jodzahl) beobachtet. Es dürfte daher für gewöhnlich das Lösen unter Wasserstoff unnötig erscheinen und nur dann eine Wiederholung mit Wasserstoff nötig sein, wenn Ölsäurejodzahlen über 100 gefunden werden.

während ich dieselben regelmässig über Nacht stehen liess.

Ich erhielt immer bedeutend höhere Jodzahlen. Eine Reihe von Versuchen über die Dauer der Lösungszeit ergab, dass bei zu kurzer Lösungsdauer Jodzahlen erhalten werden, die bis zu vier ganzen Zahlen niedriger sind. Tab. IV.

Es mag dies entweder in der geringeren Löslichkeit des linolensauren Bleies in Äther,

Tabelle IV.  
Amerikanische Schweinefette aus dem Grosshandel.

No.	Herkunft	Jodzahl	Ölsäurejodzahl	Jodzahl der ätherischen Ölsäurelösung nach 24 Stunden	Bechi	Mikroskopische Untersuchung
1.	Hamburg	61,9	99,7 bis 99,5	100,0	schwach	Talgkrystalle
2.	do.	58,0	98,6 - 98,7	99,1	do.	do.
3.	do.	60,6	98,0 - 98,0	98,2	do.	do.
4.	do.	61,8	98,5 - 98,5	99,0	do.	do.
5.	do.	65,0 bis 65,5	—	—	0	—
6.	do.	64,1 - 64,8	—	—	0	—
7.	do.	62,2 - 62,3	94,7	—	0	—
8.	do.	63,2 - 63,5	103,2	—	schwach	—
9.	Rotterdam	62,2 - 61,5	100,9 bis 101,2 unter Wasserstoff gelöst 99,8 bis 100,6 ohne Wasserstoff gelöst	—	—	—
10.	Frankfurt	62,2 - 62,3	99,0	—	0	—
11.	do.	53,0 - 52,8	96,1	—	0	—
12.	Nürnberg	65,5 - 65,7	104,4 bis 104,1 104,1 unter Wasserstoff in Äther gelöst in 14 Stunden 100,0 bis 100,0 unter Wasserstoff in Äther gelöst in einer Stunde 103,3 bis 103,5	104,1	—	—
13.	Nürnberg	65,3 - 65,8	101,4 bis 101,5 unter H in einer Stunde gelöst	100,0	—	—
14.	Hamburg	60,7 - 61,0	101,4 bis 101,5 unter H in einer Stunde gelöst	103,7	—	—
15.	Hamburg	60,7 - 61,0	98,2 bis 98,4 bis 98,2 ohne H <sup>9)</sup> 99,0 - 99,0 - 99,0 unter H <sup>9)</sup> 99,0 - 99,3 <sup>10)</sup>	98,3	—	—
16.	Hamburg	63,9 - 64,0	99,3 bis 99,3 98,2 - 98,4 100,2 - 100,4 ohne Wasserstoff 103,9 bis 103,4 mit Wasserstoff	100,5 - 100,5	—	—
17.	Nürnberg	63,3 - 63,4	101,9 bis 101,9 ohne Wasserstoff 103,5 bis 103,5 mit Wasserstoff	103,2 - 103,8 101,2 - 101,6 103,0	—	—

Von No. 9 war eine Probe Bleiseife unter Wasserstoff gelöst worden, die andere nicht.

Von 12 und 13 waren sämmtliche Proben unter Wasserstoff gelöst worden, die eine innerhalb 24 Stunden, die andere innerhalb einer Stunde. Es ist ersichtlich, dass bei zu kurzer Lösungsdauer gerade die Linolensäuren nicht vollständig aufgenommen werden.

Auffallend ist der Umstand, dass bei zu raschem, d. h. nicht vollständigem Lösen der Bleoleate zu niedrige Zahlen gefunden werden. Ich kam auf diese Beobachtung, als einige Ölsäurejodzahlen von mir und einem Assistenten nebeneinander ausgeführt wurden. Letzterer konnte die Arbeit ohne Unterbrechung durchführen und liess die Bleiseifen nur 1 bis 2 Stunden unter Äther,

oder aber darin seinen Grund haben, dass vielleicht die Ölsäurebleilösung erst lösend auf das linolensaure Blei wirkt.

Ein weiterer Versuch ergab, dass zwar durch zu langes Stehen, über 24 Stunden,

<sup>9)</sup> Bleiseife innerhalb 14 Stunden gelöst mit und ohne Wasserstoff.

<sup>10)</sup> Bleiseife innerhalb 38 Stunden gelöst ohne Wasserstoff.

des ölsauren Bleies in Äther eine Abnahme des Jodaddirungsvermögens der Ölsäuren bedingt wird, dass dagegen die ätherischen Lösungen der abgeschiedenen Ölsäuren (unter Ausschluss von direkter Lichteinwirkung) sehr haltbar sind und selbst nach 46 stündigem Stehen erhebliche Abnahmen im Jodadditionsvermögen nicht zeigten. Nur bei einzelnen ganz hohen Jodzahlen wie 136 wurden Abnahmen bis zu 1 beobachtet, jedoch auch nicht regelmässig.

dann in die Kolben geworfen und das Fett mittels Chloroform gelöst. Die Glaströge bleiben bei der ganzen Jodirung im Kolben. Dieselben Gefässen verwenden wir auch zum Abwiegen von Fetten für die Köttstorfer'sche Methode. Solche Glaströge werden nach meiner Angabe bei dem Universitätsglasbläser Hildebrandt in Erlangen angefertigt.

Was nun die directen Jodzahlen der Schweinefette anlangt, so ist es ja eine bekannte Thatsache, dass dieselben für notorisch

*Tabelle V.*  
Amerikanische Schweinefette des Detailhandels.

No.	Herkunft	Jodzahl	1. Ölsäurejodzahl (Lösung der Bleiseife ohne Wasserstoff)	2. Ölsäurejodzahl (Lösung der Blciseife unter Wasserstoff)	Beehi	Mikrosko- pische Un- tersuchung
1.	Oberpfalz	64,7 bis 64,8	102,6 bis 102,6 103,1 (ätherische Ölsäure- lösung nach 24 Std.)	—	deutlich	Talg- krystalle
2.	do.	63,5	96,4 bis 96,6	—	—	—
3.	do.	72,8 bis 72,8	111,6 - 111,4	—	stark	—
4.	do.	64,5 - 64,9	101,2 - 101,3	—	do.	—
5.	do.	64,9 - 65,2	—	—	schwach	—
6.	do.	65,0 - 65,1	—	—	stark	—
7.	do.	65,6 - 65,8	—	—	schwach	—
8.	do.	66,1 - 66,1	—	—	do.	—
9.	do.	65,8 - 66,2	—	—	do.	—
10.	Mittelfranken	65,6 - 65,5	98,8 - 98,8 a 98,8 - 98,8 b	—	0	—
11.	do.	65,1 - 65,1	99,9 - 99,9 a 99,9 - 99,9 b	—	schwach	—
12.	do.	65,7 - 65,6	98,8 - 98,8 a 98,8 - 98,8 b	—	do.	—
13.	do.	67,2 - 67,3	—	—	—	—
14.	do.	66,0 - 66,2	103,9 - 104,0 a 102,8 - 102,7 b	—	schwach	—
15.	do.	85,1 - 85,0	133,4 - 133,6	136,8 a 135,9 b	stark	—
16.	do.	68,5 - 68,8	—	—	—	—
17.	do.	62,6	101,1 - 101,2	—	—	—
18.	do.	65,0 bis 65,4	101,6 - 101,7	102,5 bis 102,8	—	—
19.	Ungarisches Schweinefett aus Nürnberg (Großhandel)	60,2 - 60,3	99,7 bis 99,7 bis 99,8	99,5 bis 99,9 bis 99,4	—	—

Bei a wurde die Ölsäure sofort jodirt, bei b erst, nachdem die ätherische Ölsäurelösung noch 24 Stunden gestanden hatte.

Rubrik 1. Die Lösung der Bleiseifen in Äther fand unter Wasserstoff statt.  
2. - - - - - ohne - - - - -

Die Jodirung wurde in allen Fällen nach der bewährten ursprünglichen Hübl'schen Methode ausgeführt, nur wurde die Jodlösung mit der Sublimatlösung erst 48 Stunden vor der Benutzung gemischt.

Zum Abwägen der Fette selbst bei Bestimmung der directen Jodzahlen bedienen wir uns kleiner Glaströge aus dünnem Glas von etwa 3 bis 4 cc Inhalt. Diese Methode hat den Vorzug, dass ein bequemeres rasches Abwägen stattfinden kann, da die grossen Jodirungskolben in Folge der Grösse der Oberfläche nur schwer ein constantes Gewicht erzielen und ausserdem die feineren Waagen zu sehr anstrengen. Diese Glaströge werden

reine amerikanische Schweinefette höher liegen als für unsere europäischen. Es ist dieser Unterschied jedoch nicht allein durch den grösseren Gehalt der amerikanischen Fette an Ölsäuren bedingt, sondern liegt bereits in dem höheren Jodabsorptionsvermögen der Ölsäuren dieser Fette, wie ich nachgewiesen habe. Wenn Benedict, in Übereinstimmung mit Muter und Konigh sowie Asboth, es als ganz verlässig hinstellt, dass jedes Schweinefett, dessen Ölsäurejodzahl über 94 liegt, mit Pflanzenöl (Cottonöl) verfälscht ist, so wurde derselbe durch Beobachtung an europäischen Fetten irregeleitet.

Tabelle VI.

Selbtausgeschmolzene einheimische Schweinefette und Mischungen mit Cottonöl.

No.	Herkunft	Jodzahl	Ölsäurejodzahl, Bleiseife ohne Wasserstoff in Äther gelöst	Ölsäurejodzahl Bleiseife unter Wasserstoff gelöst	Ätherische Ölsäure- lösung nach längerem Stehen	Refracto- meterzahl der Ölsäure bei 25° (Zeiss'sche Refraktion)
1.	Rückenspeck	54,0 bis 54,4	94,0 bis 94,1	95,0 bis 95,1 bis 95,3	94,0 (nach 46 Std.)	
2.	do.	53,0 - 53,0		91,1 u. 91,8	91,2 (nach 24 Std.)	49,8
3.	do.	54,6 - 54,3		90,0	89,5 u. 89,9	48,5
4.	Rindstalg	38,7 - 38,8		89,0 bis 89,4	89,4	50,0
5.	Rindstalg mit } 33 Proc. Cottonöl	59,6 - 59,9		114,1 u. 113,7	113,4	54,9
6.	Rindstalg mit } 40 Proc. Cottonöl	66,6 - 66,5		115,3 - 115,3	115,5	55,5
7.	Rückenspeck	57,3 - 57,2		89,5 bis 89,8	89,9	49,1
8.	do.	58,4 - 58,5		90,3 - 90,5	90,2	49,7
9.	Baumwollsamenoöl	109,6 - 109,9		137,0 - 137,5	137,4	61,7
10.	Bauchfett	50,4	90,5 - 90,5	89,3 - 89,3	89,8 bis 90,1 (nach 36 Std.)	
11.	Rückenspeck	61,7	96,1 - 96,2	95,5 - 95,5	94,7	

Die Refractometerzahlen der Ölsäuren sind jedenfalls sehr charakteristisch.

Tabelle VII.

Schweinespeck von Chicago  
von der Firma Armour u. Co., in Erlangen ausgeschmolzen und untersucht.

Bezeichnung des Fettes	Jodzahlen des Fettes	Ölsäurejodzahlen	Erstarrungssoberfläche des Fettes
Fett vom Halse . . . . .	A <sub>1</sub> 70,0 bis 70,4	102,4 bis 102,4	ganz glatt (2 mal erstarrt)
	A <sub>2</sub> 66,2 - 66,4	97,8 - 97,6	ganz glatt -
	A <sub>3</sub> 68,2 - 68,4	101,2 - 101,2	ganz glatt -
Fett vom Rücken . . . . .	B <sub>1</sub> 64,6 - 64,9	101,6 - 101,0	glatt bis schwach wellig -
	B <sub>2</sub> 63,6 - 63,6	102,8 - 102,3	schwach wellig bis glatt -
	B <sub>3</sub> 66,7 - 66,5	101,1 - 100,6	do. -
Fett vom Bauche . . . . .	C <sub>1</sub> 66,4 - 66,7	103,0 - 102,6	do. -
	C <sub>2</sub> 62,7 - 62,9	97,8 - 97,8	wellig bis schwach wellig -
	C <sub>3</sub> 60,7 - 60,4	96,9 - 96,9	stark wellig -
Fett vom Oberschenkel .	D 69,5 - 69,6	98,6 - 98,3	schwach wellig bis glatt -
Fett vom Schinken . . . . .	E <sub>1</sub> 67,9 - 67,9	101,6 - 101,0	- -
	E <sub>2</sub> 67,9 - 67,7	99,9 - 100,2	wellig bis schwach wellig -
	E <sub>3</sub> 68,7 - 69,0	103,0 - 103,2	schwach wellig bis glatt -
Mittel der Gesammtjodzahlen . . . . .			66,4
Mittel vom Rücken- u. Bauchfett . . . . .			64,1
Mittel vom Bauchfett . . . . .			62,9

Muter und Koningh sowie Asboth stellten sogar bereits Formeln auf, um den Zusatz von Cottonöl zu Schweinefett zu berechnen, wenn die Ölsäurejodzahlen über 94 hinausgingen. (Chem. Ztg. 1890, 93 und Annal. 1889, XIV, 61.)

Die Ölsäurejodzahlen unserer einheimischen Schweinefette gehen nur selten über 94 und habe ich bei selbtausgeschmolzenen Fetten, sowie bei Fetten von hiesigen Metzgereien selten eine Zahl über 94 und im höchsten Falle 96,2 gefunden.

Auffallend war mir nun, dass amerikanische Fette von ganz verlässigen Importfirmen unserer Seestädte, mit denen ich vielfach correspondirte, selbst solche, die von

Weltfirmen wie Armour u. Co. in Chicago speciell zur Orientirung geschickt wurden, bei normalen directen Jodzahlen, Ölsäurejodzahlen bis über 100 ergaben.

Ich wandte mich daher schliesslich, um allen Zweifel zu zerstreuen, direct an Armour in Chicago und zwar bat ich den daselbst angestellten Chemiker Dr. Mans, er möge mir Speckproben von verschiedenen Theilen einzelner Schweine senden. Diese Proben erhielt ich nun im Sommer 1895 durch die Güte des betr. Herrn Dr. Mans, dem ich zugleich hier meinen Dank ausspreche.

Die Proben wurden unter Aufsicht des deutschen Consuls in Chicago von verschiedenen Schweinen ausgeschnitten und in Blech-

büchsen eingelöthet. Das Attest mit Unterschrift wurde miteingeschickt.

Dr. Mans behielt sich von denselben Stücken Proben zurück, um sie, wie ich den Wunsch aussprach, ebenfalls zu untersuchen, damit constatirt werden könne, ob das Fett durch den Transport besondere Veränderungen erfahre. Leider kamen diese Speckproben in einem Zustande an, der das Verarbeiten derselben kaum mehr zuliess. Da die Büchsen nach der Verlöthung nicht, wie ich angegeben hatte, im Wasserbade sterilisirt worden waren, hatten die Fleisch- und Hauttheile des Gewebes eine völlige Zersetzung erlitten, so dass ich anfangs beabsichtigte, die Proben unverarbeitet wegzuwerfen. Trotzdem überwand ich den Ekel und schmolz dieselben aus, reinigte sie einige Mal mit Wasserdampf und bestimmte sowohl die directe Jodzahl als auch die Ölsäurejodzahlen derselben.

Dr. Mans schrieb mir später, dass die Büchsen auf Eis geschickt werden sollten und sie glaubten, dass sich so das Fett halten werde.

Nachdem ich die Zahlen von Herrn Dr. Mans erhalten hatte, bereute ich nicht, die Fette trotz des widerlichen Geruches verarbeitet zu haben.

Ich lasse in Tabelle VII die von mir gefundenen Jodzahlen sowie Ölsäurejodzahlen, zugleich die Erstarrungsform der Oberfläche folgen.

schiede nicht bestehen. Nur in A<sub>2</sub> und A<sub>3</sub> scheint eine Verwechselfung der Proben hier oder in Amerika stattgefunden zu haben, da beide umgekehrt sich eher entsprechen. Es ist auffallend, dass die Proben, trotz der Zersetzung der Gewebetheile, keinerlei Veränderung in ihrem Jodabsorptionsvermögen erlitten. Die Jodzahlen für die Fette von den verschiedenen Theilen der Schweine liegen im Allgemeinen höher als bei europäischen Schweinen. Auch hier zeigen die Bauchfette die niedrigsten Zahlen, während Rückenfett, Beinfett, Schinkenfett und Halsfett steigende Jodzahlen aufwiesen. Leider hatte ich durch ein Missverständniß Darm- oder Gekrösefett nicht erhalten, da ich „belly fat“ für Gekrösefett hielt. Es war mir nicht möglich, auch solche Darmfettproben nachträglich von Amerika zu beziehen, da ich einerseits nicht die Zeit hatte, solche noch eingehend zu untersuchen, und meine Untersuchungsergebnisse nun schon drei Jahre unbenutzt liegen, so dass eine weitere Verzögerung nicht thunlich erschien. Ich konnte auch insofern gern darauf verzichten, als mir bereits durch die Güte von Tietgens u. Robertson in Hamburg im Jahre 1895 ein Auszug aus einem Briefe von Dr. Mans bei Armour u. Co. in Chicago übersendet wurde, in welchem derselbe für amerikanisches Flohmenschmalz die Jodzahlen 57,3—57,4—54,9—55,8 und 54,4 angibt (16. Dec. 1895).

Tabelle VIII.  
Schweinefette von Chicago.  
Untersuchungsergebnisse von Dr. Mans in Chicago (Firma Armour & Co.).

	Jodabsorption	Durchschnittszahlen						
		von			Dr. Mans Raumer			
Neck Fat	A <sub>1</sub>	70,10	69,45	69,41	69,59	70,0	69,7	70,2
	A <sub>2</sub> } *	69,21	69,41	69,20	68,78	70,4	69,4*	66,3*
	A <sub>3</sub> }	66,84	66,26	65,54	65,70		66,08*	68,3*
Back Fat	B <sub>1</sub>	64,99	65,73	64,26	63,90		64,72	64,75
	B <sub>2</sub>	67,02	66,50	66,16	65,20		66,22	63,6
	B <sub>3</sub>	66,75	66,78	—	65,40		66,31	66,6
Belly Fat	C <sub>1</sub>	66,35	65,40	64,78	64,70	63,90	65,02	66,5
	C <sub>2</sub>	—	—	—	—		—	62,8*
	C <sub>3</sub>	63,29	63,02	63,22	63,70		63,31*	60,5*
Shank Fat	D	69,69	68,80	69,86	69,50		69,46	69,55
Ham Fat	E <sub>1</sub>	68,47	68,79	68,75	67,81		68,46	67,9
	E <sub>2</sub>	68,73	—	68,77	67,65		68,40	67,9
	E <sub>3</sub>	70,94	70,49	70,42	70,10		70,48	68,9
						Summa	67,29	66,4

In Tabelle VIII führe ich die von Dr. Mans in Chicago direct gefundenen Jodzahlen an und füge zu Rubrik x u. y die Durchschnittsjodzahlen von Mans und von mir an. Es ist ersichtlich, dass wesentliche Unter-

\*) Hier mag wohl eine Verwechslung vorliegen, da A<sub>3</sub> von mir mehr auf A<sub>2</sub> von (Armour) Mans stimmt und umgekehrt, ebenso bei C<sub>2</sub> u. C<sub>3</sub>.

Diese Zahlen bestätigte mir Dr. Mans in einem Briefe an mich, indem er schreibt: „Sie erwähnen in einem Ihrer früheren Briefe Jodzahlen von 54 bis 57 für Bauchfett. Ich nehme an, dass hier eine Verwechselfung der Ausdrücke vorliegt. Hier gebraucht man den Ausdruck „Belly fat“, was Bauchlappensfett bedeutet. Die Zahlen 54 bis 55 gelten

nur für Fett aus dem Innern des Thieres.“  
(2. Juli 1896.)

Die Zahlen für Gekrösefett gehen nun bei europäischen Schweinen meist bis 49 und ausnahmsweise noch tiefer herunter.

Es dürfte aus diesen Zahlen ersichtlich sein, dass amerikanische Schweinefette in der That höhere Jodzahlen aufweisen als europäische. Trotzdem werde ich mich niemals herbeilassen, wie es einige Chemiker absolut durchsetzen wollen, die höchsten Jodzahlen für einzelne Theile des Schweines, wie z. B. Halsfett und Schinkenfett, als Beurtheilungsnorm für amerikanische Fette anzuerkennen und werde hiermit die Zustimmung der reellen amerikanischen Firmen jedenfalls erlangen.

Abgesehen davon, dass Halsfett nur einen geringen Theil des Fettkörpers des Schweines ausmacht, dass andererseits Schinkenfett vielfach an den Schinken verbleibt u. s. w., ist es doch klar, dass die hauptsächlichste Fettmenge der Bauch, das Eingeweidefett und das Rückenfett liefert.

Die Durchschnittszahl aller meiner Jodzahlen für die angeführten amerikanischen Fette beträgt 66,4, bei Mans 67,2. Das Mittel der Hauptfettmenge, nämlich Rücken- und Bauchfett 64,1 bez. 65,1, für Bauchfett allein 62,9 bez. 64,1. Zieht man nun in Betracht, dass das Flohmen-, Gekröse- oder Darmfett, welches doch hauptsächlich zur Schmalzgewinnung verwendet wird, hierbei noch nicht in Anrechnung kam, dass dieses Fett aber, nach Mittheilung von Dr. Mans, auch für amerikanische Schweine die Jodzahlen zwischen 54 bis 57 zeigt, so ist auf der Hand liegend, dass diese Durchschnittszahlen bei den Fetten aus amerikanischen Raffinerien noch eine beträchtliche Erniedrigung erfahren.

Es dürfte daher mit einer directen Jodzahl von 66,0 als oberster Grenze den amerikanischen Fetten bereits eine weitgehende Concession gemacht sein; sollte die Jodzahl von 66 durch Cottonölzusatz bedingt sein, so gibt hierüber die Ölsäurejodzahl sicheren Aufschluss.

Wie sehr diese meine Ansicht berechtigt ist, dass mit dieser Jodzahl den amerikanischen Fetten eine Concession bereits gemacht wird, wird am besten durch eine Notiz bekräftigt, die Dr. Mans in früheren Jahren an die Exportfirma Tietgens und Robertson in Hamburg, der ich ebenfalls für ihre Unterstützung meinen Dank ausspreche, in einem Brief gelangen liess, der mir von der genannten Firma damals im Auszug zugeschickt wurde und noch in meinen Händen ist.

Mans theilte der Firma mit, dass er von allen Fetten, die aus ihrem Geschäfte

zum Export gelangen, Proben untersuche und noch niemals Jodzahlen über 61,5 erhalten habe. (16. Dec. 1895.) Dr. Mans schreibt: „Im gewöhnlichen Geschäftslauf mag es bei kleineren Raffinerien vorkommen, dass im Schmalz eine höhere Jodzahl vorherrscht. Wir mischen die Producte eines Tages und der Durchschnitt hat in Armour's Schmalz nach meinem besten Wissen und Kenntniß nie 61,5 überschritten.“ Mans schliesst: „Unsere Proben von diesem Product stellen daher das wirkliche Verhältniss dar (sind repräsentativ).

Es geht daraus hervor, dass gerade die von Mans und mir untersuchten Proben bereits ausnahmsweise hohe Jodzahlen zeigen.

Wenn ich nun andererseits die von mir in den genannten Fetten gefundenen Ölsäurejodzahlen in Betracht ziehe, Mans hat dieselben nicht bestimmt, so ergibt sich, dass in der That die im Allgemeinen höher liegenden directen Jodzahlen der amerikanischen Fette hauptsächlich mit durch die Verschiedenheit der Ölsäuren dieser Fette und der europäischen Fette bedingt sind. Wenn die höchsten Ölsäurejodzahlen für reine deutsche Fette für einzelne Theile vom Schwein (Rückenspeck) bei 96 gefunden wurden, so gingen die der amerikanischen Fette bis 103,2 und lagen überhaupt vielfach über 100.

Die Durchschnittszahl aus den von mir gefundenen Ölsäurejodzahlen beträgt 100,45.

Es dürfte also auch hier ein Entgegenkommen gegenüber den amerikanischen Fetten sein, wenn die höchst zulässige Grenzzahl für Ölsäurejodzahlen auf 104 festgesetzt würde. (Da auch hier die niedrige Jodzahl für Flohmen noch nicht einbegriffen ist.) Was nun die Erstarrungsform der Oberfläche bei den amerikanischen Fetten anlangt, so verweise ich nur auf meine Tabelle und glaube nichts hinzufügen zu müssen.

Wenn ich mir nun zum Schlusse meiner Betrachtungen die Frage vorlege, ob die Bestimmung der Ölsäurejodzahl bei Schweinefetten von besonderem Werthe ist, so muss ich dieselbe entschieden bejahen.

Es können z. B. Mischungen von Talg und Cottonöl leicht dargestellt werden, welche die völlig normalen Jodzahlen liefern und auch der Consistenz nach bereits dem Schweinefett entsprechen. Die Farbenreactionen können, wie bekannt, unterdrückt werden (Kochen von Cottonöl) oder sind theilweise nicht absolut maassgebend.

Es lassen sich diese Mischungsverhältnisse leicht berechnen, z. B. 67 Proc. Talg und 33 Proc. Cottonöl. Hat der Talg die Jodzahl 39, das Cottonöl 102, so berechnet sich die Gesammtjodzahl zu 59,75.

Ich habe eine solche Mischung hergestellt in Tabelle VI.

Diese Mischung zeigte nun die Jodzahl 59,9. Die Ölsäurejodzahl dagegen betrug bereits 113,7 bis 114,1. Es ist diese auffallende Erhöhung der Ölsäurejodzahl leicht erklärlich.

Wenn beide Fette in dem genannten Verhältnisse gemischt werden, so ist das Verhältniss ihrer Ölsäuren doch ein ganz anderes, da der Talg verhältnismässig arm an Oleinen, aber reich an Stearin und Palmitinen ist, während das Verhältniss bei dem Cottonöl das umgekehrte ist. Schweinefett hat nach Asboth-König im Durchschnitt 54,3; Baumwollssamenöl 69,2 Proc. Ölsäure. Rindertalg hat einen Ölsäuregehalt von 48 bis 66, Durchschnitt 55 Proc. (ist jedenfalls etwas zu hoch gegriffen).

Es können nun zwei Fälle in Betracht kommen. Es liegen entweder direct Mischungen von Rindertalg mit Cottonöl vor, oder es wird das bei der Speckölfabrikation (Huile de graisse, Lardoil) abgepresste Schweinefettstearin mittels Cottonöl wieder weich gemacht.

Nach meinen Versuchen ist hierzu mindestens ein Zusatz von 33 Proc. Cottonöl nöthig, um annähernd die Consistenz des Schweinefetts wiederzuerlangen.

Es ist in diesen Mischungen nun das Verhältniss von Ölsäure des Thierfettes zur Ölsäure des Pflanzenfettes nicht dasselbe wie das der Fettmischungen selbst.

Nimmt man für das Schweinefettstearin sowie den Rindstalg einen Ölsäuregehalt von 50 Proc., für Cottonöl von 69, so würden 67 Schweinefettstearin oder Rindstalg 33,5 Ölsäure enthalten, während 33 Cottonöl 22,8 Ölsäuren enthielten. Es kommen daher in dem angegebenen Gemisch auf 100 Th. der daraus isolirten Ölsäuren 59,5 Talg-Ölsäure und 40,5 Cottonölsäure, und würde sich eine Ölsäurejodzahl, bei Zugrundelegung einer solchen von 90 für Talgölsäure und 137 für Cottonölsäure, von 109,03 berechnen. In der That wurde aber 113,7 bis 114,0 gefunden.

Es wird daher die Ölsäurejodzahl in vielen Fällen, in welchen die directe Jodzahl im Stiche lässt, erst den richtigen Anhaltspunkt zur Beurtheilung des Fettes geben.

Ich muss jedoch nochmals auf die vielen Einflüsse hinweisen, die bei der Bestimmung der Ölsäurejodzahlen das Resultat verändern können, und glaube nach den zahlreichen Beobachtungen, die wir gerade in dieser Richtung in unserem Laboratorium gemacht haben, die oben von mir ausführlich beschriebene Methode entschieden empfehlen

zu können, nach welcher wir, auch wenn dieselbe von verschiedenen Personen zugleicher Zeit ausgeführt wurde, die besten, immer übereinstimmenden Zahlen erhalten haben. Ich habe in den beigegebenen Tabellen absichtlich nur die von mir selbst ausgeführten Untersuchungen ausgeführt, obwohl uns in unserem Laboratorium noch eine reiche Anzahl weiterer Zahlen zur Verfügung standen.

Wenn ich nun meine Resultate zusammenfasse, so dürften die erwähnten physikalischen Methoden der Untersuchung von Schweinefett, Erstarrungsform der Oberfläche, Kristallisierungsformen, Refractometerzahlen, sowie die Bechi'sche Probe, die Probe von Welmanns, die Salpetersäureprobe zwar Anhaltspunkte zur Beurtheilung von Schweinefetten geben, aber niemals als ausschlaggebend betrachtet werden.

Als einzige sichere Methoden zur Untersuchung und Beurtheilung von Schweinefetten sind die directen Jodzahlen sowie Ölsäurejodzahlen zu betrachten, und ist für erstere die oberste Grenze bei 66, für letztere bei 104 zu setzen.

Ich verkenne nicht, dass hierbei noch viele Gemische als solche von uns nicht erkannt werden, zu einer absolut sicheren Erkenntniß führt uns jedoch keine der anderen Methoden; ich bin jedoch der festen Überzeugung, dass wir mit diesen beiden Methoden eine genügende Controle ausüben können, ohne uns je den Vorwurf einer ungerechten Beurtheilung machen zu müssen.

### Elektrochemie.

Amalgamation mittels Quecksilberdampf. Nach E. L. Oppermann (D.R.P. No. 91 003) wird in der Retorte *a* (Fig. 71 bis 73) Quecksilber erhitzt. Die Dämpfe desselben gelangen zu dem Injector *b*, wo sie durch einen durch Rohr *d* unter Druck einströmenden Dampfstrahl zusammen mit diesem in das Rohr *e* geblasen werden. Das Gemisch von Quecksilber und Wasserdampf gelangt durch Rohr *e* in die Ausblasrohre *f*, welche an ihrer Unterseite in der Längsrichtung mit kleinen Öffnungen versehen sind. Das zerkleinerte Erz wird von dem Mischapparat *h* durch ein Rohr *i* in den überdeckten Kanal *j* geführt und hier während seiner Weiterbewegung bis unter die Elektrodenstangen *k* der Wirkung des aus den Rohren *f* ausströmenden Quecksilber-Wasserdampfgemisches ausgesetzt.