

terem Fall ist eine genaue Bestimmung von Berlinerblau fast unmöglich.

Ich habe 1 g Kaliumferrocyanid in Wasser gelöst und die theoretische Menge von Eisen-sulfat zugesetzt. Der anfänglich weisse Niederschlag färbte sich bald blau und nach längerer Zeit wurde er auf einem gewogenen Filter gesammelt. Ohne es zu waschen, wurde es im Wasserbad getrocknet und gewogen. Da es etwas Kaliumsulfat enthielt, wurde es verbrannt, die Asche in Bromwasser gelöst und in das Filtrat das Kaliumsulfat mittels Baryumchlorid ermittelt. So habe ich 0,97 g Berlinerblau erhalten. 1 Th. (Ferrocyan-) Eisenoxyd entspricht darum ungefähr 5 Th. ordinärem Berlinerblau.

Das Verfahren gibt natürlich nur die Menge „Ferrocyan“, und wenn sich Thonerde vorfindet, ist sehr schwer zu ermitteln, ob dieses in Form von Hydrat oder Ferrocyanid anwesend ist. Wenn das Blau bereitet ist durch Zusatz von Eisenvitriol und Alaun zu einer neutralen Lösung von gelbem Blutlaugensalz, so enthält der Niederschlag unzweifelhaft Aluminiumferrocyanid. Wird es aber bereitet mittels einer Mischung von Blutlaugensalz und Kaliumcarbonat, Alaun und Eisenvitriol, dann enthält der Niederschlag auch eine gewisse Menge von Thonerdehydrat.

Enthält das Muster neben Bleichromat noch Bleisulfat, so muss man nicht erwarten, dass Kalilauge alles Blei löst. Theoretisch braucht 1 Mol. Bleisulfat 3 Mol. Kalihydrat zur Lösung. Wenn man aber trockenes Bleisulfat mit selbst einem grossen Überschuss von Kalilauge erwärmt, so scheidet sich der grösste Theil des Bleies wieder ab als ein gelbes, selbst fleischfarbiges Pulver, welches aus einem Gemisch von Bleioxyd und Blei-oxyhydrat besteht.

London, 18. April 1898.

Geeignete

Methode zur Nachweisung von Cottonöl in Olivenöl und anderen geniessbaren Ölen, selbst bei Zusätzen in geringen Mengen.

(Mittheilung a. d. chem. Bureau der Douane, Genua.)

Von

Dr. M. Tortelli und R. Ruggeri.

Nachdem die Verfasser die verschiedenen Methoden, welche zur Nachweisung des Cottonöles in Olivenöl und anderen geniessbaren Ölen dienen, geprüft haben, gelangen sie zu dem Schlusse, dass die heutigen zuverlässigsten Methoden jene sind, welche sich

auf die Reduction des salpetersauren Silbers begründen.

Am häufigsten im Gebrauche ist die Methode von Bechi und diejenige von Milliau. Die Bechi'sche Reaction aber lässt öfters die Anwesenheit von Cottonöl auch im echten Olivenöl zweifelhaft und ist daher nicht ganz zuverlässig und glaubwürdig. Etwas umständlich dagegen ist die Reaction von Milliau, die auch nur unsichere und unzuverlässige Resultate gibt.

Die Verfasser haben eine neue Methode gefunden, mittels welcher alle Ungewissheiten aufgehoben sind und der ein vollständiges Vertrauen und eine sichere Arbeit zugesprochen wird. Diese neue Methode ist so empfindlich, dass man die kleinste Menge bis zu 1 Proc. von Baumwollöl in Speiseölen entdecken kann. Es wird ausserdem bewiesen, dass Olivenöle und alle anderen vegetabilischen Öle, welche nicht Baumwollsaatöl enthalten, die Fähigkeit nicht besitzen, salpetersaures Silber zu reduciren. Die Methode ist folgende.

Man giesst 5 g Öl in ein Kölbchen von 250 cc Inhalt und nachdem man 30 cc einer alkoholischen Kalilauge (hergestellt durch Auflösung von 60 g KOH in 1000 cc Alkohol von 90°) hinzugefügt hat, schliesst man den Kolben mit einem Kork, durch den ein 70 cm langes Glasrohr geht, welches stumpfwinklig gebogen und am Ende ausgezogen ist. Alsdann stellt man den Kolben in ein Wasserbad und erhitzt. Nachdem die Verseifung stattgefunden hat, was gewöhnlich in 20 Minuten der Fall ist, und welche sich durch das homogene und klare Erscheinen der Flüssigkeit anzeigt, hebt man das Glas aus dem Wasserbad und giesst zuerst 2 oder 3 Tropfen Phenolphthalein zu, dann mittels einer Pipette tropfenweise soviel von einer 10 proc. Essigsäure, um die Flüssigkeit genau zu neutralisieren. Hierauf verwandelt man die Kaliseife in Bleiseife. Um diese Umwandlung unter den günstigsten Bedingungen vorzunehmen, giesst man in ein Becherglas von 0,5 l Inhalt 50 cc einer 10 proc. essigsauren Bleilösung zusammen mit 250 cc destillirtem Wasser und erhitzt.

Sobald die Flüssigkeit anfängt zu kochen, schliesst man die Flamme und giesst den ganzen Inhalt des Kölbchens in dünnem Strahl hinzu, indem man die Flüssigkeit fortwährend in rotirender Bewegung hält. Hierauf taucht man das Glas in kaltes fliessendes Wasser (in der heissen Jahreszeit in Wasser mit Eis) und hält es während 10 Minuten eingetaucht, während dessen die Flüssigkeit fortwährend noch in rotiren-

der Bewegung gehalten wird. Man erreicht dadurch, dass die Bleiseife sich absetzt und an den Wänden sowie am Boden des Gefäßes fest anhaftet, und dass die Flüssigkeit ganz oder doch fast ganz klar wird. Dann giesst man letztere ab und wäscht gut 3 mal nacheinander die Seife mit etwa 200 cc warmem, aber nicht kochendem Wasser aus (Wasserwärme 60 bis 70°). Dann kühlt man das Glas ab, und nachdem man mittels eines mit Filtrerpapier umwundenen Glasstabes die noch an der Seife anhängenden wenigen Wassertropfen aufgesogen hat, giesst man 100 cc Äther (vorher aufs neue destillirt) hinzu, wodurch sich die Bleiseife ablöst und sich in einen Kolben gießen lässt. Nachdem man nochmals mit weiteren 20 cc Äther das Becherglas nachgewaschen hat, giesst man diese auch noch in den Kolben. Hierauf verbindet man letzteren mit einem Liebig'schen Kühler und erhitzt langsam 20 Minuten lang, worauf man den Kolben in fliessendes Wasser etwa 30 Minuten eingetaucht hält. Diese Zeit ist erforderlich, aber auch hinreichend, damit der Äther sich abscheidet und klar und gelblich erscheint. Gleichzeitig sieht man am Boden des Kolbens staubartig die ganze Bleiseife der festen Fettsäuren abgesetzt.

Dann filtrirt man den Äther durch Doppelfilter in einen Scheidentrichter und giesst etwa 60 cc 10proc. Salzsäure hinzu, schüttelt stark und lässt dann die Flüssigkeit stehen. Wenn alsdann die Ätherschicht vom Übrigen scharf getrennt ist, öffnet man den Hahn und lässt die wässerige Schicht mit allem sich gebildeten Chlorblei abfließen. Dies wiederholt man dann mit anderen 60 cc 10proc. Salzsäure und dann mit 60 cc mit Salzsäure leicht versetztem Wasser, wobei jedoch aufzupassen ist, dass nicht zu sehr geschüttelt wird, um nicht eine Emulsion zu verursachen, welche ohne jeden Vortheil die strenge Trennung der Ätherschicht verzögern würde. Nachdem das letzte Wasser abgelaufen ist, zieht man durch die Mündung des Scheidetrichters die Ätherschicht auf ein gefaltetes Filter ab und destillirt dann allen Äther daraus. Nachdem dies geschehen, füllt man in ein Probirglas 10 cc reinen Alkohol von 90°, fügt 1 cc einer wässerigen 5 proc. Silbernitratlösung hinzu und giesst es in den Kolben, worin der Ätherextract ist. Dann mischt man dies und giesst alles wieder in das Probirglas zurück. Sodann hat man in demselben eine Flüssigkeit, farblos oder hellgelb, bei gewissen Samenölen, und immer ganz klar. Das Probirglas taucht man dann in ein Wasserbad von 70 bis

80°, erhitzt, und im Falle das untersuchte Öl ein reines Olivenöl ist, oder aber ein Olivenöl mit anderen essbaren Ölen vermischt und nicht eine Spur von Baumwollöl enthält, so bleibt die Flüssigkeit unverändert, sehr klar und von der gleichen ersten Färbung, sogar nach mehreren Stunden noch.

Wenn aber im Gegentheil das zu untersuchende Öl Baumwollöl auch in den kleinsten Mengen enthält, so beginnt die Reaction sofort und erscheint nach einer halben Minute sehr bemerkbar, wächst rasch weiter, bis sie in wenigen Minuten vollkommen da ist.

Nach kaum $\frac{1}{2}$ Minute des Eintauchens ins Wasser, bei einer Temperatur von etwa 70°, nimmt die vorerst klare und fast farblose Flüssigkeit eine röthlich gelbe Färbung an, die rasch stärker wird und nach 1 oder 2 Minuten schon deutlich rothbraun wird. Mit dem Dunkelwerden der Flüssigkeit verliert sich auch die Klarheit und nach 4 bis 5 Minuten ist erstere schon sehr dunkel und trübe.

Die Trübung erscheint blauviolett und wird dadurch immer stärker, dass die zarten Silberpartikelchen sich immer mehr freimachen und niederschlagen und so auf dem Boden des Probirlases einen schwarzen Niederschlag bilden. Es genügt, dass ein Olivenöl oder anderes Samenöl 10 oder 5 Proc. oder noch weniger Baumwollsaatöl enthält, damit die Erscheinung der Reduction des Silbernitrats in nur 10 Minuten in den Gläsern bei einer Temperatur von 70 bis 80° zu Tage tritt und zwar in der beschriebenen Weise. Es wurde die Reaction zuerst mit einer grossen Anzahl von reinen Olivenölen aus den verschiedensten Gegenen, von älteren und neueren Herstellungsweisen versucht, ohne je auch nur eine Spur von einer Reduction des Silbernitrats constatiren zu können. Dann wurde die Reaction auch versucht mit Mustern von Ölen, die häufig zur Verfälschung des Olivenöls verwandt werden, wie z. B. Sesamöl, Arachisöl, Nussöl, Rüböl, Maisöl, indem dieselben sowohl allein, wie auch mit einander vermischt analysirt wurden, und nie wurde die Reduction constatirt.

Endlich wurden die Reactionen geprüft mit Mischungen von Olivenöl und den vorgenannten Ölen bei den verschiedensten Zusätzen von Baumwollöl, und in jedem Falle zeigte sich dieselbe sichtbare Reduction des Silbernitrates, sogar wenn der Baumwoll-samenölzusatz 1 Proc. nicht überstieg.

Durch diese neue Methode ist es nun gelungen, die ganze charakteristische redu-

cirende Substanz des Cottonöls, welche in dem zu prüfenden Öle enthalten ist, zu sammeln und zwar in kleinen Mengen Alkohol aufgelöst neben den flüssigen Fettsäuren des zu prüfenden Öles.

Die Resultate wurden von den Verfassern in folgenden Tabellen vereinigt.

Mischungen von Oliven- und Cottonöl.

	Nach 1 Minute	Nach 2 Minuten	Nach 5 Minuten	Nach 10 Minuten
1. Echtes Olivenöl	Unveränderlich	Unveränderlich	Unveränderlich	Unveränderlich
2. Olivenöl 50 Th. } 100 Cottonöl 50 } 100	Flüssigkeit braun- roth	Flüssigkeit stark braunroth	Schwarzroth trübe, mit violettblauem Reflex	Trübe, mit blauem Reflex; fängt an, reduziertes Silber abzusetzen
3. Olivenöl 90 Th. } 100 Cottonöl 10 } 100	Flüssigkeit röthlich	Starke Reduction, Flüssigkeit braun- roth	Sehr stark braunroth, trübe, mit violettblauem Reflex	do.
4. Olivenöl 95 Th. } 100 Cottonöl 5 } 100	Deutliche Reduction, Flüssigkeit wird röthlich	Deutliche Reduction, Flüssigkeit braun- roth	Rothbraun, trübe, mit violettblauem Reflex	Braunroth, mit blauem Reflex
5. Olivenöl 98 Th. } 100 Cottonöl 2 } 100	Deutliche Reduction	do.	do.	do.
6. Olivenöl 99 Th. } 100 Cottonöl 1 } 100	Anfang einer Reduction	Deutliche Reduction	Deutliche Reduction, braunroth	do.

In einer anderen Tabelle sind einige Olivenöle angeführt, die analysirt worden sind. Während dieselben eine ganz deutliche und einige sogar eine sehr starke Reaction (Bechi) ergaben, wonach also ein Zusatz von Baumwollöl anzunehmen wäre, und welche auch nach der Methode Milliau's theils eine schwache, meist aber eine nur unbestimmte Reaction zeigen und daher ein sicheres Urtheil ausschliessen, gibt das neuere Verfahren eine Reaction, wobei die Flüssigkeit fast farblos und ganz klar bleibt, auch wenn sie stundenlang im Wasserbade von 70 bis 80° gehalten wurden.

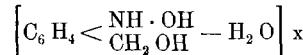
Es genügte nun aber ein Zusatz von 1 Proc. Cottonöl zu den Ölen, welcher die Reaction der Verfasser mit der klarsten Augenscheinlichkeit eintreten liess (H. Selmi, 1898, I, 1—13).

Zum Schluss der Mittheilung soll noch gesagt werden, dass die neue empfohlene Methode zur Nachweisung von Cottonöl in essbaren Ölen auch eine allgemein schnelle und sichere Methode ist. Weitere Versuche werden noch angestellt und wird in nächster Zeit eine neue Mittheilung ihrer Ergebnisse erfolgen.

Elektrochemie.

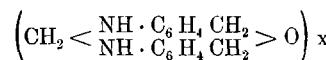
Elektrolytische Reduction der Nitrogruppe. Nach W. Löb (Z. Elektr. 4, 428) wird durch Reduction von Nitrobenzol bei Gegenwart von Salzsäure und Formaldehyd bei hoher Spannung bez. grosser

Stromdichte und höherer Temperatur (50 bis 60°) ein Polymerisationsproduct des p-Anhydro-hydroxylaminbenzylalkohols von der Formel



erhalten.

Das ist derselbe Körper, welchen Kalle & Co. rein chemisch aus Formaldehyd und Phenylhydroxylamin in salzsaurer Lösung erhalten haben, und ist damit ein neuer Beweis der intermediären Phenylhydroxylaminbildung bei der elektrolytischen Reduction des Nitrobenzols gegeben. Bei niedriger Spannung bez. geringer Stromdichte und etwa 30° entsteht Methylen-di-p-Anhydroamido-benzylalkohol, bez. ein Polymeres derselben von der Formel



Derselbe Körper kann auch aus Formaldehyd und Anilin erhalten werden. Be merkenswerth ist, dass bei niedrigerer Spannung die Reduction weiter geht als bei höherer Spannung, es ist also weniger die Spannung als vielmehr die Stromdichte hierfür maassgebend.

Bei der Reduction des p-Nitrotoluols wurden unabhängig von Stromdichte und Spannung stets dieselben Verbindungen in nahezu gleicher Ausbeute erhalten, nämlich Dimethylen-ditoliduidin