

Wenn man diese Zahlen mit denen vergleicht, welche für die Versuchsbröte auf S. 124 mitgetheilt worden sind, so darf man schliessen, dass No. 1, 2, 3, 5 und 6 mit theilweise entrahmter, No. 4 höchst wahrscheinlich mit ganz entrahmter Milch gebacken wurden und No. 7 mit Wasser¹⁴⁾.

Aus Obigem darf meines Erachtens gefolgert werden, dass die Frage, ob Brot mit Milch, mit Wasser oder unter Hinzufügung eines anderen Fettes als MilCHFett gebacken worden ist, auf einfache Weise zu lösen ist.

Im Anschluss an das Mitgetheilte erlaube ich mir noch auf Folgendes hinzuweisen.

Zum Zweck des Herausrechnens der R.-M.-Zahl des Fettes, welches dem Brote, sei es als MilCHFett oder in Form einer anderen Fettart, hinzugefügt worden ist, möge die folgende Controlrechnung bei einem Brote bekannter Zusammensetzung (Tabelle S. 124 1. Beispiel) hier einen Platz finden. Für dieses Brot wurden 180 g Mehl mit einem Wassergehalt von 13 Proc., also 156,6 g trocknes Mehl, benutzt. Indem man weiter noch 100 g Milch, welche 10,95 g Trockensubstanz enthielt, 5 g Hefe (im Mittel mit 26 Proc. Trockensubstanz) und 1,6 g getrocknetes Salz hinzufügte, darf das Gewicht des trocknen Brotes auf 170,45 g veranschlagt werden.

Der Fettgehalt der benutzten Milch betrug 3,42 Proc., also befanden sich in 100 g des getrockneten Brotes 2 g MilCHFett. Der totale Fettgehalt betrug 4,09 Proc. und es enthielten also 100 g getrocknetes Brot $4,09 - 2 = 2,09$ g Weizenfett.

Pro 5 g Brotfett hat man also 2,45 g MilCHFett und 2,55 g Weizenfett.

In der R.-M.-Zahl des Brotfettes sind $\frac{2,55}{5} 1,8 = 0,92$ für das Weizenfett begriffen und es erübrigt deshalb $16,6 - 0,92 = 15,68$ für das MilCHFett oder pro 5 g MilCHFett $15,68 \frac{5}{2,45} = 32$, ein Werth, welcher für reines MilCHFett gültig sein kann.

Bei der Herausrechnung der R.-M.-Zahl des hinzugefügten Fettes (MilCHFett oder anderes Fett) eines Brotes unbekannter Zusammensetzung (s. die obestehende Tabelle) wurde im Zusammenhange mit dem Vorstehenden angenommen, dass in 100 g trockenen Brotes im Mittel 90 g trockenes Mehl enthalten sind.

In 100 g trockenen Brotes (No. 1—6) fand man resp. 2,79, 2,88, 2,56, 1,82, 3,22 und 2,82 g Fett, also bleiben nach der

Subtraction von $1,68 \frac{90}{100} = 1,51$ g für das Weizenfett, resp. 1,28, 1,37, 1,05, 0,31, 1,71 und 1,31 g für das fremde Fett über.

Für die Anzahl cem $\frac{1}{10}$ N.-Alkali, benöthigt für die flüchtigen Fettsäuren dieser Quantitäten fremden Fettes, findet man, indem man bei der Rechnung die in der Tabelle angegebenen R.-M.-Zahlen für das Brotfett benutzt, resp. die Werthe: 4,13, 5,82, 4,45, 1,49, 8,18 und 6,43. Subtrahirt man von diesen Zahlen den Werth $0,54 \left(= 1,8 \frac{1,51}{5} \right)$ für das anwesende Weizenfett, so bleibt für das fremde Fett resp. 3,89, 5,28, 3,91, 0,95, 7,64 und 5,89, und berechnet man schliesslich diese Zahlen auf 5 g des fremden Fettes, so findet man: 14,0, 19,2, 18,6, 15,3, 22,3 und 22,5 als R.-M.-Zahl des hinzugefügten Fettes.

Bei der Discussion dieser Zahlen, welche zum Theil kleiner sind als diejenigen, welche man gewöhnlich für MilCHFett findet, muss berücksichtigt werden, dass für die Rechnung nicht genau bekannte Werthe benutzt worden sind. Abgesehen noch von dem Factum, dass der Werth 90 als Gehalt des trocknen Brotes an trockenem Mehle nicht genügend feststeht, sind auch die Zahlen 1,68 (mittlerer Fettgehalt des Weizenmehles) und 1,8 (R.-M.-Zahl des Weizenmehles) nur als vorläufige anzusehen, indem dieselben aus nur 10 unter einander ziemlich abweichenden Werthen herkommen. Ich bin selbst beschäftigt, meine Versuche in dieser Richtung auszudehnen; es würde mir aber äusserst angenehm sein, wenn auch Andere hierzu beitragen würden. Mittels der angegebenen Methode kann man jedoch jetzt schon mit Sicherheit entscheiden zwischen Brot, welches mit Milch, und solchem, welches mit einem anderen Fette gebacken worden ist.

Es führt ja eine Rechnung, wie die obige, z. B. für das mit Margarin und das mit „honigzoet“ gebackene Brot (S. 124), resp. zu den R.-M.-Zahlen 0,9 und 0,3 für das hinzugefügte Fett. Die R.-M.-Zahl wird hier also ungefähr Null.

Die Fettanalyse im Jahre 1901.

Von Dr. W. Fahrion.

Bei den enormen Mengen von Fetten und Ölen, welche wir Jahr für Jahr dem Pflanzen- und Thierreich entnehmen, um sie theils als Nahrungsmittel, theils zu technischen Zwecken zu verwenden, ist es begreiflich, dass die Fettanalyse fortwährend an Bedeutung gewinnt. Sie stellt dem Chemiker

¹⁴⁾ Dieses Brot wurde in der That als Wasserbrot verkauft.

schwierige Aufgaben, weil einerseits die wesentlichen Bestandtheile aller Fette ziemlich dieselben sind: Glycerin, feste, flüssige und flüchtige Fettsäuren, und weil ausserdem die Zusammensetzung der einzelnen Fette innerhalb gewisser, noch nicht durchweg festgesetzter Grenzen schwankt. Wenn die Fettanalyse trotzdem einen ziemlichen Grad von Vollkommenheit erreicht hat, so verdankt sie dies neben den Fortschritten der allgemeinen Chemie zu einem guten Theil dem leider zu früh gestorbenen Rudolf Benedikt, welcher, nachdem er selbst verschiedene neue Methoden ausgearbeitet hatte, das überall zerstreute Material sammelte und mit seinem Buche: Die Analyse der Fette und Wachsarten¹⁾ dem Chemiker, der sich mit Fettuntersuchungen zu beschäftigen hat, ein werthvolles Hilfsmittel in die Hand gab. Immerhin hat die Fettanalyse noch eine Reihe von Aufgaben zu lösen. Welcher Art diese Aufgaben sind und wie ihre Lösung von Jahr zu Jahr fortschreitet, soll durch die nachstehende kurze Übersicht zu zeigen versucht werden und zwar von allgemeinen Gesichtspunkten aus und ohne Anspruch auf Vollständigkeit.

Einleitend ist zu bemerken, dass das letzte Jahr bedeutsame Fortschritte auf dem Gebiete der Fettanalyse nicht gebracht hat, es kann im Wesentlichen nur von einem Weiterausbau schon bekannter Methoden gesprochen werden. Dabei sind auch Arbeiten erschienen, welche nichts weniger als einen Fortschritt bedeuten. Auch von technischen Processen, welche vielleicht in Zukunft der Fettanalyse neue Aufgaben stellen könnten, ist nichts bekannt geworden. In erster Linie interessirt hier natürlich der Verseifungsprocess, wie er im Grossen ausgeübt wird. Die Verseifung mit concentrirter Schwefelsäure scheint theilweise wieder aufgegeben worden zu sein. Bei der Druckverseifung scheint der Kalk mehr und mehr durch die Magnesia verdrängt zu werden, welche den Vortheil bietet, dass sie beim nachherigen Ansäuern mit Schwefelsäure ein lösliches Salz bildet. Ob der Verseifungsprocess, den sich Twitchell²⁾ patentiren liess (Erhitzen des Fetts in offenen Gefässen mit Wasser und einer geringen Menge einer Sulfofettsäure), Aussicht hat, in die Praxis eingeführt zu werden, bleibt abzuwarten.

Die allgemeine Anwendung und die grosse Beliebtheit des Soxhlet'schen Extractionsapparates bei der Fettbestimmung in fetthaltigen Materialien wird am besten

illustrirt durch die grosse Zahl von Abänderungsvorschlägen. Zwar hat die Hochfluth früherer Jahre nachgelassen, immerhin brachte auch das letzte Jahr wiederum mehrere derartige Vorschläge³⁾.

Zur Abscheidung und quantitativen Bestimmung des Wassers in Ölen, Fetten und Wachsen lässt Ch. B. Davis⁴⁾ das Untersuchungsmaterial in einem Wiegegöläschen durch bei 110° getrocknetes Filtrirpapier aufsaugen, um es dann — event. in einer Kohlensäure- oder Wasserstoffatmosphäre — bei 110° bis zum constanten Gewicht zu trocknen. Wie andere Methoden, bei welchen die Vertheilung des Fetts durch Sand etc. bewirkt wird, dürfte auch die vorliegende keine Gewähr dafür bieten, dass nicht ausser dem Wasser auch andere flüchtige Substanzen entweichen. Auch wenn die Oxydation durch ein indifferentes Gas hintangehalten wird, können durch das Erhitzen Zersetzungen eintreten. Letztere werden vermieden bei einem Verfahren, welches Ref. schon vor Jahren⁵⁾ empfohlen und seither hundertfach erprobt hat. Es besteht einfach darin, dass in einem offenen Platintiegel aus einer abgewogenen Menge Fett das Wasser durch eine kleine Bunsenflamme direct weggekocht wird. Der Schlussmoment giebt sich dem einigermaassen Geübten mit grosser Schärfe zu erkennen: Das Schäumen hört auf, die letzten Wassertröpfchen entweichen unter charakteristischem Geräusch und das Fett ist klar und durchsichtig geworden. Das Verfahren hat den Vorzug, dass das Fett nicht länger und nicht höher erhitzt wird, als zur Vertreibung des Wassers unbedingt erforderlich ist. Dabei nimmt es allerhöchstens ¼ Stunde Zeit in Anspruch und giebt gut übereinstimmende Resultate, beispielsweise bei einer Marktbutter 12,1, 12,2, 12,1 Proc.

Zur Bestimmung der Erstarrungstemperatur von Fettkörpern benützt A. A. Shukoff⁶⁾ Fläschchen, welche mit einem Dewar'schen Vacuummantel umgeben sind, wodurch ein zu rasches Erkalten an den Wänden vermieden wird.

H. C. Sherman und F. Snell⁷⁾ glauben die Verbrennungswärme der Öle für deren Analyse verwerthen zu können. Die gefundenen Zahlen sind beim Mineralöl und Harzöl höher als bei den Fetten, dagegen bei den trocknenden und nicht trocknenden

³⁾ D. Z. 1901, 1030, 1138 (Janke); Chem. Zeitg. 1901, 379 (Kob); 423 (Sinnhold); 437 (Jerwitz); 612 (Chateau).

⁴⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 1901, 23, 487.

⁵⁾ D. Z. 1891, 174.

⁶⁾ Chem. Zeitg. 1901, 25, 1111.

⁷⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 1901, 23, 164.

¹⁾ Dritte Auflage, bearbeitet von Ferd. Ulzer. Verlag von Jul. Springer, Berlin 1897.

²⁾ Vgl. D. Z. 1900, 1190.

Ölen wenig verschieden. Das Ricinusöl zeigt auffallend niedrige Werthe, wie überhaupt Sauerstoffaufnahme die Verbrennungswärme herabzusetzen scheint. Letzteres erscheint — bei dem abnehmenden Kohlenstoffgehalt — ziemlich begreiflich und wurde auch durch E. Lecoq und H. Dandervoort⁸⁾ bei der Untersuchung oxydierter Colzaöle bestätigt gefunden. Auch G. Marpmann⁹⁾ ist der Ansicht, dass man mit Hülfe des Calorimeters sich sehr schnell über die chemische Identität eines Fettes orientiren kann.

Durch eingehende Versuche kam C. A. Mitchell¹⁰⁾ zu dem Resultat, dass bei der Maumené-Probe, falls genau gearbeitet wird, die Temperaturerhöhung im Allgemeinen direct proportional der Menge der ungesättigten Fettsäuren ist. Dies war einigermaassen vorauszusehen, da wahrscheinlich die Schwefelsäure in erster Linie mit den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen in Reaction tritt. Dagegen ist bei oxydierten Ölen trotz der niedrigeren Jodzahl die Temperaturerhöhung eine grössere als bei den nicht oxydierten und soll daher ein Maass für den Grad der Oxydation abgeben können. Auch Mc Ilhiney¹¹⁾ ist der Ansicht, dass die Maumené-Zahl proportional mit der Halogenabsorption steige, dass aber Menhaden- und wahrscheinlich auch andere Thrane eine Ausnahme machen. Letzteres könnte, da die meisten Thrane begierig Sauerstoff aufnehmen, in einer theilweisen Oxydation seinen Grund haben. Immerhin dürfte aus Obigem zu schliessen sein, dass die Maumené-Probe nur in Ausnahmefällen wirkliche Dienste leisten wird.

Dass eine vollständige Verseifung auf kaltem Wege möglich ist, dürfte heute kaum mehr bestritten werden. Zwar liest man zuweilen noch, dass die warme Verseifung bei dem einen oder andern Öl höhere Resultate giebt als die kalte, man darf aber in solchen Fällen wohl ruhig annehmen, dass die auf kaltem Wege gefundenen Verseifungszahlen die richtigeren sind. Henriques hat sich durch seine Methode der kalten Verseifung ein bleibendes Verdienst um die Fettanalyse erworben und es ist aufrichtig zu bedauern, dass dieser erfolgreiche Forscher durch Krankheit in seinen Arbeiten gehemmt ist.

Einen merkwürdigen Vorschlag zur Bestimmung der Verseifungszahl machte

A. Schmatolla¹²⁾. Nach seiner Ansicht ist das Phenolphthalein kein zuverlässiger Indicator und die alkoholische Lauge zu leicht zersetzlich. Er verseift daher mit wässriger Normalkalilauge und setzt erst nachträglich Alkohol zu, salzt die Seife zweimal aus, filtrirt sie durch Leinwand und presst sie ab! Im Filtrat wird dann das nicht verbrauchte KOH bez. K_2CO_3 mit Normalsalzsäure, unter Anwendung von Methylorange als Indicator, zurückgemessen. Alle diese Complicationen haben nur den Zweck, den blinden Versuch, durch welchen ja die geringe Veränderlichkeit der alkoholischen Lauge leicht zu paralysiren ist, überflüssig zu machen. Die Methode dürfte wenig Anhänger finden!

J. Freundlich¹³⁾ fand, dass die Ätherzahl zu niedrig ausfällt, wenn man die Verseifungszahl unmittelbar nach der Säurezahl in derselben Probe bestimmt, weil durch den zur Bestimmung der letzteren Constante nöthigen Alkohol sammt der wässrigen Halbnormallauge die zur nachherigen Verseifung nothwendige alkoholische Halbnormallauge zu sehr verdünnt wird. Er empfiehlt daher, das Fett nach Bestimmung der Säurezahl erst auf dem Wasserbad und dann im Trockenschrank vollständig einzudampfen. Nach Ansicht des Ref. ist es entschieden vorzuziehen, Säure- und Verseifungszahl in zwei gesonderten Proben zu bestimmen, weil die höheren Zahlen, welche Freundlich nach seiner Methode findet, auch durch eine beim Trocknen erlittene chemische Veränderung des Fettes bedingt sein können.

Die innere Verseifungszahl, eine vom Ref.¹⁴⁾, hauptsächlich für die Untersuchung oxydierter Öle, vorgeschlagene Constante, hat sich bei einer Untersuchung über das Colophonium¹⁵⁾ gut bewährt. Anlässlich dieser Untersuchung wurde auch auf einige Fehlerquellen bei der Bestimmung des Colophoniums in Fetten hingewiesen.

Die werthvollste Fettuntersuchungsmethode ist unstreitig die Hübl'sche, wofür die zahlreichen Abänderungsvorschläge wiederum einen deutlichen Beweis liefern. Gut eingeführt hat sich der Vorschlag von Waller, der alkoholischen Sublimat-Jodlösung Salzsäure zuzusetzen, weil dadurch entschieden eine bessere Haltbarkeit jener Lösung erzielt wird. M. Kitt¹⁶⁾ will diese bessere Haltbarkeit dadurch erreichen, dass er die Lösung vor der Verwendung am Rückflusskühler kocht. Nach 1- bez. 5-stündigem Kochen hatte der

⁸⁾ Bull. de l'ass. Belge des Chim. 1901, 325; Chem. Rev. 1902, 12.

⁹⁾ Chem. Rev. 1901, 68.

¹⁰⁾ Analyst 1901, 169.

¹¹⁾ Vgl. Chem. Rev. 1901, 249; 1899, 60.

¹²⁾ Apoth. Zeitg. 1901, 425.

¹³⁾ Österr. Chem.-Zeitg. 1901, 468.

¹⁴⁾ D. Z. 1898, 782.

¹⁵⁾ D. Z. 1901, Heft 48 und 49.

¹⁶⁾ Chem.-Zeitg. 1901, 540.

Titer um 35,7 bez. 63,8 Proc. abgenommen und blieb dann 3 bez. 8 Tage lang constant. Hierzu ist zu bemerken, dass mit der Abnahme des Titers bekanntlich auch ein Trägerwerden der Lösung Hand in Hand geht. Es ist daher zu befürchten, dass die gekochte sich wie eine sehr alte Lösung verhält und zu niedrige Jodzahlen liefert. Anstatt eine Menge actives Jod direct zu vernichten, dürfte Mancher den schon vor Jahren¹⁷⁾ vom Ref. gemachten Vorschlag annehmbarer finden, die Jod- und die Sublimatlösung getrennt aufzubewahren und erst unmittelbar vor dem Gebrauch zu mischen. Zwar wandte Benedikt¹⁸⁾ seinerzeit gegen diesen Vorschlag ein, dass gerade in der ersten Zeit nach der Mischung der Titer am raschesten abnehme, doch kann dies ja nicht viel schaden, wenn, wie damals ebenfalls vorgeschlagen wurde, stets ein blinder Versuch ausgeführt wird. Ausserdem fand neuerdings Kreis¹⁹⁾ in einer frisch bereiteten Lösung nach 24-stündigem Stehen nur eine 0,1 ccm Thiosulfatlösungentsprechende Abnahme des Titers und hält daher die Vorschrift von Benedikt-Ulzer²⁰⁾, die Hübl'sche Lösung erst nach 6 — 12-stündigem Stehen in Gebrauch zu nehmen, für überflüssig.

Im Gegensatz zu der Waller'schen will sich die von Wijs²¹⁾ vorgeschlagene Lösung von Chlorjod in Eisessig nicht recht einbürgern, trotzdem sie vor jener den Vorzug hat, dass die Versuche höchstens 1 Stunde zu stehen brauchen. Nach H. Kreis¹⁹⁾ giebt die Wijs'sche Methode durchweg höhere Resultate als die Hübl'sche, z. B. für Leinöl 180,5 anstatt 176,0, und dabei herrscht in den Differenzen keinerlei Gesetzmässigkeit. Auch Kitt¹⁶⁾ fand nach Wijs höhere Jodzahlen als nach Hübl und zwar für Leinöl 163,7 — 168,3 anstatt 151,0 — 151,5. Vielleicht ist die grössere Differenz auf die weiter oben ausgesprochene Befürchtung zurückzuführen. Dagegen hatte Lewkowitsch²²⁾ mit der Wijs'schen Lösung Zahlen gefunden, welche mit den Hübl'schen Jodzahlen gut übereinstimmten. Übrigens wurde auch die Wijs'sche Methode schon wieder abgeändert und zwar durch J. Hanus²³⁾, welcher anstatt

Jodmonochlorid Jodmonobromid in Eisessiglösung verwenden will. Die Resultate sollen mit den nach Hübl erhaltenen gut übereinstimmen, was C. A. Jungclaussen²⁴⁾ bestätigte. Immerhin dürfte die Methode der Hübl'schen kaum gefährlicher werden als diejenigen von Wijs und von Saytzeff (Quecksilberbromid anstatt -chlorid). Hanus hält den Zusatz von Stärke als Indicator für entbehrlich, ein Umstand, auf welchen Ref. schon vor Jahren¹⁷⁾ hingewiesen hat.

M. Tortelli und R. Ruggeri²⁵⁾ beschreiben eingehend eine Methode zur Bestimmung der absoluten (inneren) Jodzahl. Bekanntlich ist die Hauptschwierigkeit hierbei die Isolirung der flüssigen Fettsäuren und dürfte die Methode in dieser Beziehung gegenüber derjenigen von Wallenstein und Fink²⁶⁾ kaum etwas Neues bieten. Wie die letzteren, wollen auch T. und R. das Verfahren in erster Linie zur Prüfung von Schweineschmalz verwenden.

Bekanntlich liefert die von Benedikt und Zsigmondy ausgearbeitete Methode zur Bestimmung des Glycerins — durch Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat zu Oxalsäure — bei oxydirten und stark oxydablen Ölen keine zuverlässigen Resultate²⁷⁾. Da sie ausserdem auch ziemlich umständlich ist, so wird das Glycerin meist aus der Ätherzahl berechnet, und es wäre daher eine einfache und allgemein anwendbare Methode zur Glycerinbestimmung freudig zu begrüssen. Einer der letzten Vorschläge rührte von Laborde²⁸⁾ her und war von Jean²⁹⁾ auch für Seifen, Fette und Öle empfohlen worden. Demnach soll sich bei der Reaction: $C_3H_5O_3 + H_2SO_4 = C_3 + SO_2 + 5H_2O$ der Kohlenstoff quantitativ abscheiden, nach der Reinigung als solcher gewogen und auf Glycerin umgerechnet werden. Lewkowitsch³⁰⁾ wies indessen nach, dass die Methode total unbrauchbar ist. Ungleich mehr Beachtung verdient ein Vorschlag von Hull³¹⁾, welcher aber noch von keiner Seite nachgeprüft worden zu sein scheint. Demnach soll die Verseifung mit Natriumalkoholat vorgenommen und das gebildete Natriumglycerat durch überschüssigen Äther abgeschieden werden. — Bekanntlich liegt eine Hauptschwierigkeit darin, dass das Glycerin nicht

¹⁷⁾ Chem.-Zeitg. 1901, 15, 1791; vgl. auch Wys, Chem. Rev. 1899, 10.

¹⁸⁾ Dasselbst 1892, 18, 651.

¹⁹⁾ Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1901, 215.

²⁰⁾ S. 150.

²¹⁾ Chem. Rev. 1899, 5; vgl. d. Z. 1898, 291.

²²⁾ Vgl. Chem. Rev. 1900, 12.

²³⁾ Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- und Genussmittel 1901, 913. Derselbe Vorschlag wurde übrigens schon früher (Ann. chim. anal. appl. 1900, 5, 128) von Bellier gemacht.

²⁴⁾ Apoth.-Zeitg. 1901, 798.

²⁵⁾ Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- und Genussmittel 1901, 454.

²⁶⁾ Chem.-Zeitg. 1894, 18, 1190; Benedikt-Ulzer S. 171, 598.

²⁷⁾ Vgl. Benedikt-Ulzer S. 186, 511.

²⁸⁾ Ann. chim. anal. appl. 1899, 4, 76, 110.

²⁹⁾ Dasselbst S. 211.

³⁰⁾ Analyst 1901, 26, 35.

³¹⁾ Chem.-Zeitg. 1900, 467.

als solches zur Wägung gebracht werden kann, weil es mit Wasserdämpfen flüchtig ist³²⁾. Die Idee, es in einen wägbaren Ester überzuführen, liegt nahe, doch ist gerade zu diesem Zweck ein wasserfreies Glycerin nöthig. Auch Versuche, das Glycerin in Fetten ähnlich wie in Wein und Bier zu bestimmen, dürften wenig Aussicht auf Erfolg haben.

Zur Bestimmung von Diglyceriden hat Benedikt³³⁾ eine Formel angegeben, bei welcher das Moleculargewicht des Diglycerids (M) als bekannt vorausgesetzt wird, die Verseifungs- und die Acetylverseifungszahl analytisch bestimmt werden müssen. Wenn das Fett Oxyfettsäuren enthält, ist die Formel nicht ohne Weiteres anwendbar. J. Freundlich³⁴⁾ hat nun gezeigt, dass, wenn statt der beiden obigen Constanten die Ätherzahl d und die Hehnerzahl F bestimmt werden, der Gehalt an Diglyceriden sich nach folgender Formel berechnen lässt, bei welcher ein ev. Gehalt an Oxyfettsäuren gar keine Rolle spielt:

$$D = M \frac{1683(100 - F) - 38 d}{51612}$$

Ein Fehler, welchen Freundlich bei dieser Gelegenheit an der Benedikt'schen Formel entdeckte und welcher die sämtlichen Resultate hätte negativ werden lassen, darf wohl als Beweis dafür angesehen werden, dass der letztere seine Formel überhaupt niemals praktisch angewendet hat. Dasselbe gilt von Freundlich und dies ist zu bedauern, weil es die Schwäche der Formel an den Tag gebracht hätte. Diese Schwäche liegt darin, dass Analysendifferenzen sich in der Formel stark multipliciren. Eine Differenz von 0,1 Proc. bei Bestimmung der Hehnerzahl — und Niemand wird bestreiten, dass eine derartige und noch höhere Differenzen bei Fettanalysen zulässig sind — äussert sich im Resultat schon durch eine Schwankung von etwa 2 Proc. Differenzen in der Ätherzahl machen viel weniger aus, immerhin ist zu berücksichtigen, dass diese Constante die Differenz zweier anderer Constanten ist. Die Formel Freundlich's dürfte daher, so einwandfrei sie abgeleitet ist, nur theoretisches Interesse bieten.

Die vom Ref.³⁵⁾ vorgeschlagene Methode zur Bestimmung der Hehnerzahl, bei welcher das oft sehr langwierige Auswaschen der Fettsäuren vermieden wird, scheint von verschiedenen Laboratorien angenommen worden zu sein.

Nachdem Lewkowitsch³⁶⁾ verschiedene, in den letzten Jahren vorgeschlagene Methoden zur Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren als unbrauchbar erfand, fehlt es zur Zeit immer noch an einer nicht zu complicirten Methode zur Bestimmung der festen Fettsäuren.

Bei den in den Fetten vorkommenden Oxyfettsäuren muss, wie Ref. schon früher³⁶⁾ ausführte, unterschieden werden zwischen hydroxylhaltigen, in den Fetten schon präexistirenden Oxyfettsäuren, wie z. B. Ricinol- und Ricinisolsäure, und zwischen den Autoxydationsproducten der ungesättigten Fettsäuren, den oxydirten Fettsäuren. Zur Bestimmung der ersteren Klasse von Verbindungen haben Benedikt und Ulzer³⁷⁾ die Methode der Acetylzahl ausgearbeitet. Nach Lewkowitsch³⁶⁾ reagirt das Essigsäureanhydrid aber auch mit den oxydirten Fettsäuren, mit freien Alkoholen, mit Mono- und Diglyceriden, mit ranzigen Fetten und mit „unbekannten Säuren“, so dass die Acetylzahl überhaupt nicht als Constante betrachtet werden kann. Henriques³⁸⁾ fand auch für ein und dasselbe Fett keine übereinstimmenden Acetylzahlen und führt dies darauf zurück, dass das Essigsäureanhydrid die Fette selbst und speciell den Glycerinrest derselben angreift. Dem Ref. will es scheinen, als ob auch die „oxydirten Fettsäuren“ starke Schwankungen der Acetylzahl veranlassen könnten. Hierauf deutet auch eine Arbeit von M. Kitt³⁹⁾ über die analytischen Constanten gekochter Leinöle. Die aus letzteren abgeschiedenen Fettsäuren ergaben bei Bestimmung der Acetylzahlen grosse Unregelmässigkeiten. Im Übrigen ist das Resultat der Arbeit ein ziemlich dürftiges. Dass beim Kochen des Leinöls die Säurezahl steigt und die Jodzahl fällt, war schon lange bekannt. Es wäre rathsam gewesen, wenn Kitt die Fettsäuren durch einfache Behandlung mit Petroläther in zwei Fractionen zerlegt und jede dieser Fractionen für sich untersucht hätte. So verfahren E. Lecoq und H. Dandervoort⁴⁰⁾ bei ihrer Untersuchung von oxydирtem Colzaöl, welche denn auch sehr interessante Resultate zeitigte. Vorauszusehen war ausser einer erhöhten Säure- und einer erniedrigten Jodzahl auch die Erhöhung des spec. Gewichtes und des Drehungsvermögens⁴⁰⁾. Auch auf die Bildung flüchtiger Fettsäuren bei der Autoxydation hat Ref. wiederholt hin-

³²⁾ Dies wird allerdings auch bestritten, vgl. Benz, Zeitschr. anal. Chem. 1899, 437.

³³⁾ Benedikt-Ulzer, S. 165.

³⁴⁾ Chem.-Zeitg. 1901, 25, 1129.

³⁵⁾ D. Z. 1898, 782.

³⁶⁾ Analyst 1900, 25, 64.

³⁷⁾ Benedikt-Ulzer, S. 147.

³⁸⁾ Vgl. Chem. Rev. 1900, 54.

³⁹⁾ Chem. Rev. 1901, 40.

⁴⁰⁾ Vgl. Weger, d. Z. 1899, 330.

gewiesen⁴¹⁾. Bemerkenswerth ist ferner, dass durch die Oxydation das Moleculargewicht des Öls von 1005 auf 1448 bez. 1461 gestiegen war, also in einem Maasse, das durch die Sauerstoffaufnahme allein nicht erklärt werden kann, um so weniger, als ja das Steigen der Säurezahl erniedrigend auf das Moleculargewicht wirkt. Es muss vielmehr bei der Oxydation eine Anhydridbildung oder eine Polymerisation oder beides zusammen stattgefunden haben, eine Annahme, die Ref. ebenfalls schon früher⁴²⁾ ausgesprochen hat. Die Zusammensetzung der petrolätherunlöslichen „oxydirten Fettsäuren“ war bei zwei verschiedenen Mustern von oxydирtem Colzaöl verschieden⁴³⁾. Von besonderem Interesse ist schliesslich, dass auch die petrolätherlöslichen Fettsäuren des oxydirten Öls bei der Verbrennung einen beträchtlich höheren Sauerstoffgehalt ergaben als diejenigen des nicht oxydirten Öls. Hieraus ist zu schliessen, dass auch die Autoxydationsproducte enthalten, dass somit der Gehalt an petrolätherunlöslichen „oxydirten Fettsäuren“ nicht ohne Weiteres ein Maass für den Grad der Oxydation abgibt. Es ist zu vermuthen, dass die Autoxydation der ungesättigten Fettsäuren des Colzaöls analog verläuft wie diejenige der Sylvinsäure¹⁵⁾, d. h. dass die petrolätherlöslichen Autoxydationsproducte aus den petrolätherunlöslichen durch moleculare Umlagerung entstanden sind. Da diese Umlagerung hauptsächlich durch die Wärme begünstigt wird, so wäre es einigermassen erklärlich, dass bei einer Untersuchung des Ref. über oxydirtes Cottonöl⁴⁴⁾ die petrolätherlöslichen Autoxydationsproducte weniger in die Erscheinung traten. Das betreffende Cottonöl war nämlich auf kaltem Wege oxydirt worden, indem es in sehr feiner Vertheilung längere Zeit dem Einfluss des Luftsauerstoffs ausgesetzt wurde. Dagegen waren die Untersuchungsobjecte von Lecoq und Dandervoort ohne Zweifel „geblasene“ Öle, hergestellt durch Einblasen von Luft in das erhitzte Rohöl. Von welcher ungesättigten Fettsäure die Autoxydationsproducte in den oxydirten Colzaölen in erster Linie stammen, muss einstweilen dahingestellt bleiben, jedenfalls geht aus der Jodzahl des Rüböls mit ziemlicher Sicherheit hervor, dass es mindestens eine Säure mit zwei Doppelbindungen (Linolsäure?) enthält.

⁴¹⁾ Vgl. z. B. Chem.-Zeitg. 1893, No. 25; Chem. Rev. 1899, 25.

⁴²⁾ Chem.-Zeitg. 1893, 1850.

⁴³⁾ Vgl. die Untersuchung der „oxydirten Fettsäuren“ aus oxydирtem Cottonöl, Leinöl und Thran, Chem.-Zeitg. 1893, 17, 1849 f.

⁴⁴⁾ D. Z. 1898, 781.

Interessant wäre noch die Bestimmung des Unverseifbaren bei der Arbeit von L. und D. gewesen, jedenfalls haben aber diese Autoren einen werthvollen Beitrag zur Lösung der Autoxydationsfrage geliefert.

Bei dieser Gelegenheit mag noch verschiedenes Andere erwähnt sein, das auf die Oxydation der Öle Bezug hat. L. E. Andés⁴⁵⁾ ist der Ansicht, dass die geblasenen Leinöle die nach dem alten Verfahren, d. h. durch Kochen bei sehr beschränktem Luftzutritt, verdickten Öle vollständig verdrängen werden. Hierzu ist zu bemerken, dass die Producte der beiden Verfahren in ihrer chemischen Zusammensetzung sicher verschieden sind. Ob dies bei der technischen Verwendung ohne Bedeutung ist, vermag Ref. allerdings nicht zu beurtheilen. — Interessant ist, dass Mc Ilhiney⁴⁶⁾ die Jodzahl amerikanischer „gekochter Leinöle“ nicht niedriger fand als diejenige des Rohöls (durchschnittlich 178), während Charitschkoff⁴⁷⁾ für die Jodzahl russischer Leinölfirnisse Werthe von 130 bis 140 fand. Dieser Umstand dürfte darauf hinweisen, dass in Russland das Leinöl zwecks Firnissbereitung noch wirklich gekocht, während es in Amerika in der Kälte mit den neueren löslichen Siccativen versetzt wird. — Bekanntlich haben Weger⁴⁸⁾ und Lippert⁴⁹⁾ nachgewiesen, dass die von Kissling⁵⁰⁾ und Livache⁵⁰⁾ angegebenen Verfahren zur Prüfung der Öle auf ihr Aufnahmevermögen für Sauerstoff brauchbare Resultate nicht liefern. Trotzdem findet man besonders das letztere noch öfters angewendet. Wirklichen Werth hat nur das Glastafelverfahren, das schon von Mulder angewendet, aber erst durch Lippert⁵¹⁾ und Weger⁵²⁾ in zweckentsprechender Weise ausgearbeitet wurde.

In Bezug auf die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren machte A. Reychler⁵³⁾ einen beachtenswerthen Vorschlag. Er verfährt zunächst genau wie bei Ermittlung der Reichert-Meissl'schen Zahl, das Destillat wird aber nicht filtrirt, sondern mit 50 ccm Alkohol vermischt und direct titirt. Dadurch kommt auch der wasserunlösliche Antheil der flüchtigen Fettsäuren zur Geltung und das Resultat fällt höher aus. Beim Butterfett kommen auf 100 Theile

⁴⁵⁾ Chem. Rev. 1901, 22.

⁴⁶⁾ Vgl. Chem. Rev. 1901, 229.

⁴⁷⁾ Das. 1900, 1.

⁴⁸⁾ D. Z. 1898, 490, 507, 614; Chem. Rev. 1898, Heft 12.

⁴⁹⁾ Chem. Rev. 1899, 65.

⁵⁰⁾ Benedikt-Ulzer, S. 386 f.

⁵¹⁾ D. Z. 1898, 412, 431.

⁵²⁾ Chem. Rev. 1898, Heft 11.

⁵³⁾ Bull. soc. chim. 1901, 142.

flüchtige Fettsäuren 90 Theile wasserlösliche, bei der Cocosbutter — welche sich als Buttersurrogat mehr und mehr einzubürgern scheint — nur 32, bei Oleomargarine ein zwischen diesen beiden Zahlen liegender Procentsatz. Jedenfalls sind die obigen Zahlen nur Vergleichswerthe, da ja ein Theil der flüchtigen Fettsäuren im Destillirkolben zurückbleibt⁵⁴⁾ und bei diesem das Verhältniss zwischen wasserlöslichen und wasserunlöslichen Fettsäuren kaum dasselbe sein wird. — Ganz ähnlich wie Reychler verfährt J. Wauters⁵⁵⁾, nur bestimmt er zuerst die R.-M.-Zahl wie üblich und löst erst dann die auf dem Filter zurückgebliebenen wasserunlöslichen Fettsäuren in 50 ccm Alkohol. Die alkoholische Lösung wird mit der wässrigen vereinigt und dann von Neuem titirt. Die Methode soll sich hauptsächlich zum Nachweis von Cocosbutter im Cacao-fett eignen. Bei der ersteren erfordern die flüchtigen unlöslichen Fettsäuren von 5 g zur Neutralisation 15,4, bei der letzteren dagegen nur 0,4 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Lauge. Ferner glaubt W. beobachtet zu haben, dass bei der allgemein üblichen Methode zur Bestimmung der R.-M.-Zahl zum Schluss der Destillation auch feste Fettsäuren übergehen können, und macht einen diesbezüglichen Abänderungsvorschlag. — Nach F. Ranwez⁵⁶⁾ sind die beiden vorstehenden Methoden zum Nachweis kleiner Mengen von Cocosbutter in Kuhbutter deshalb nicht geeignet, weil bei der letzteren die Menge der wasserunlöslichen flüchtigen Fettsäuren zu sehr schwankt. Dagegen empfiehlt er die Bestimmung des in Alkohol von 60° löslichen Anthells der Fettsäuren. Bezogen auf 5 g Fett, erfordert dieser Antheil bei Butterfett 10,3—11,1, bei Margarine 3,6, bei Cocosfett 44,2 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Lauge. Noch grösser soll die Differenz werden, wenn jene alkohollöslichen Fettsäuren noch mit Wasser behandelt werden, indem der Verbrauch für die alsdann unlöslich zurückbleibenden Fettsäuren 4,6—5,2 bez. 3,1 bez. 42,0 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Lauge beträgt. Jedenfalls müsste der Alkohol stets genau dieselbe Stärke haben und genau in derselben Weise und bei derselben Temperatur auf die Fettsäuren einwirken, und hierin dürfte ein Nachtheil der Methode, bez. ein Moment der Unsicherheit liegen.

Durch eine Arbeit von L. Th. Reicher⁵⁷⁾ wurde bestätigt, was Kirchner und Racine⁵⁸⁾

schon früher ausgesprochen hatten, dass nämlich unzweifelhaft echte holländische Molkereibutter, besonders im Frühjahr und Herbst, Reichert-Meissl-Zahlen liefern kann, die weit unter die seither angenommene Minimalgrenze heruntergehen, nach R. bis 21,4, nach Versuchen von Mayer, die er erwähnt, bei ganz abnormer Fütterung der Kühe (mit Erbsenstroh, Roggenstroh und Leinkuchen) sogar bis 13,4. Die Ursache dieser Schwankungen sind Einflüsse der Fütterung, sowie des Weidegehens bez. Einstallens der Kühe. Den letzteren Grund will R. Racine⁵⁹⁾ nicht gelten lassen. Auch A. Swaving⁶⁰⁾ ist der Ansicht, dass lediglich die Fütterung von Einfluss sei, während J. J. L. van Rijn⁶¹⁾ wiederum zu dem Resultat kommt, dass die Stallwärme und die Stallpflege den Gehalt der Butter an flüchtigen Fettsäuren erhöhen.

P. Neff⁶²⁾ empfahl eine seiner Meinung nach neue Methode zur Bestimmung des Unverseifbaren (in Handelsoleinen), welche im Wesentlichen darauf beruht, dass die wässrig-alkoholische, ganz schwach alkalische Seifenlösung mit Petroläther ausgeschüttelt und ein aliquoter Theil des letzteren eingedampft wird. In Wirklichkeit wurde diese Methode schon zehn Jahre früher beschrieben⁶³⁾, nur mit dem Unterschied, dass direct die alkalische Seifenlösung ausgeschüttelt wurde. Letztere vorher zu neutralisiren, wurde später⁶⁴⁾ vom Ref. unter eingehender Begründung empfohlen. Gleichzeitig wurde auf die, auch von Neff beobachtete Erscheinung aufmerksam gemacht, dass ein Theil des Petroläthers — und mit diesem auch des Unverseifbaren — von der Seifenlösung zurückgehalten wird. Das hierdurch nothwendig werdende öftere Ausschütteln lässt sich dadurch umgehen, dass man nach einmaligem Ausschütteln einen aliquoten Theil des ursprünglich angewandten Petroläthers abpipettirt. Allerdings wird man dann nur annähernd richtige Resultate erhalten, weil einerseits das Volumen des Petroläthers durch das aufgenommene Unverseifbare vermehrt wird und weil andererseits im Voraus anzunehmen ist, dass der abgeschiedene und der zurückgehaltene Antheil des Petroläthers nicht genau denselben Gehalt an Unverseifbarem aufweisen werden. Endlich liegt auch die Gefahr vor, dass der einzudampfende

⁵⁹⁾ D. Z. 1901, 568.

⁶⁰⁾ Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- und Genussmittel 1901, 4, 577.

⁶¹⁾ Landw. Vers. 1901, 55, 347.

⁶²⁾ D. Z. 1901, 309.

⁶³⁾ D. Z. 1891, 567 (Hönig und Spitz).

⁶⁴⁾ D. Z. 1898, 267.

⁵⁴⁾ Vgl. Fahrlion, d. Z. 1898, 784.

⁵⁵⁾ Bull. de l'ass. Belge des Chim. 1901, 25, 181.

⁵⁶⁾ Ann. Pharm. 1901, 7, 241.

⁵⁷⁾ D. Z. 1901, 125.

⁵⁸⁾ D. Z. 1900, 1238.

Petroläther etwas Seife enthält. Diese Gefahr ist indessen, wie Ref. nachgewiesen hat⁶⁵⁾, bei einer neutralen Seifenlösung viel geringer als bei einer stark alkalischen, und kann daher den Bedenken, welche A. A. Shukoff⁶⁶⁾ gegen Neff vorbrachte, nur in sehr beschränktem Maasse zugestimmt werden. — Die vorstehend erwähnte Methode dürfte sich auch zur Abscheidung des Unverseifbaren aus grösseren Fettmengen zum Zweck der Phytosterinprobe eignen. Beispielsweise wurden 20 g Leinöl mit 50 ccm doppeltnormaler alkoholischer Natronlauge auf freiem Feuer verseift, die Seife in einem Gemisch von 100 ccm Alkohol und 200 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit Phenolphthaleïn versetzt, durch vorsichtiges Zutropfen von concentrirter Salzsäure neutralisirt, mit einigen Tropfen Normallauge wieder ganz schwach alkalisch gemacht und im Scheidetrichter das erste Mal mit 40, das zweite und dritte Mal mit je 30 ccm Petroläther ausgeschüttelt. Die vereinigten Petrolätherauszüge wurden mit verdünntem Alkohol (durch Phenolphthaleïn und einen Tropfen Normallauge roth gefärbt) gewaschen und hinterliessen ca. 120 mg Rohphytosterin. Eine vierte Petrolätherausschüttelung ergab noch 8 mg, also 0,04 Proc. Die ganze Arbeit war in 3 Stunden beendet, während z. B. ein von E. Ritter⁶⁷⁾ beschriebenes Verfahren, bei welchem die trockene, mit Kochsalz gemischte Seife mit Äther extrahirt wird, wohl ebenso viel Tage erfordert. — Die zuerst von Salkowski⁶⁸⁾ empfohlene und neuerdings von Bömer⁶⁹⁾ eingehend studirte Phytosterinprobe erscheint in der That zur Unterscheidung thierischer und pflanzlicher Öle geeignet, um so mehr, als nunmehr auch P. Soltsien⁷⁰⁾ nachwies, dass das Olivenöl nicht, wie früher⁶⁹⁾ behauptet wurde, eine Ausnahme macht, sondern ebenfalls Phytosterin enthält, wenn letzteres auch durch andere unverseifbare Substanzen stark verunreinigt ist. — D. Holde und M. Stange⁷¹⁾ beschrieben anlässlich einer Untersuchung von Rinderfussölen eingehend die Methode, welche sie zur Abscheidung (Ausschütteln der wässerigen Seifenlösung mit Äther) und Krystallisation des Cholesterins (bei reinen Ölen rhombische Tafelchen, Schmelzp. nicht unter 145°) anwenden.

— A. Bömer⁷²⁾ glaubt mit Hülfe der Essigsäureester des Cholesterins und Phytosterins (Schmelzp. des ersteren 112,5°, des letzteren je nach Herkunft 123,5—134°) noch 1—2 Proc. Pflanzenfett in Thierfetten nachweisen zu können. — J. Marcusson⁷³⁾ hat ein Verfahren ausgearbeitet zur Abscheidung von Cholesterin und Phytosterin aus Mischungen von fettem Öl und Mineralöl. — Von unverseifbaren Verfälschungsmitteln der Fette kommen bekanntlich fast ausschliesslich Mineralöl und Harzöl in Betracht. D. Holde⁷⁴⁾ beschrieb nun eingehend ein Verfahren, welches ermöglicht, auch geringe Mengen — bis zu 1 Proc. herab — Mineralöl (nicht Petroleum) im Harzöl mittels des Brechungscoefficienten des letzteren (nicht unter 1,533) nachzuweisen.

Die qualitativen Reactionen zur Unterscheidung einzelner Fette dürften in den letzten Jahren an Credit verloren haben. Welch hohen Ansehens erfreute sich z. B. jahrelang die Becchi-Probe und welche Summe von Arbeit wurde auf sie verwandt! Heute ist sie von den Meisten verlassen! Dagegen wird der Halphen'schen Cottonölreaction von vielen Seiten noch grosse Bedeutung beigemessen. Nach P. Soltsien⁷⁵⁾ sollen sich durch dieselbe noch 0,25 Proc. Cottonöl im Schweineschmalz nachweisen lassen. Immerhin hat auch sie seit ihrem ersten Bekanntwerden wesentliche Einschränkungen erfahren. Von verschiedenen Seiten wurde darauf hingewiesen⁷⁶⁾, dass stark erhitzte, sowie geblasene Cottonöle die Reaction nicht geben. Ferner wurde neuerdings, analog wie seinerzeit für die Becchi-Probe, durch P. Soltsien⁷⁷⁾ und A. Langfurth⁷⁸⁾ übereinstimmend nachgewiesen, dass effectiv unverfälschtes Schweineschmalz von Thieren, die mit Cottonöl bez. Ölkuchen gefüttert wurden, ebenfalls mit der Schwefel-Schwefelkohlenstofflösung eine Rothfärbung giebt. Es kommt der Halphen-Reaction somit auch nur ein negativer Werth zu: tritt sie nicht ein, so ist das Schmalz rein, tritt sie aber ein, so braucht es deshalb noch nicht verfälscht zu sein. In solchen Fällen kann nur die Phytosterinprobe zum Ziele führen. Was den die Halphen-Reaction bedingenden Bestandtheil des Cottonöls betrifft,

⁶⁵⁾ D. Z. 1898, 269.⁶⁶⁾ D. Z. 1901, 391.⁶⁷⁾ Chem.-Zeitg. 1901, 25, 872.⁶⁸⁾ Benedikt-Ulzer, S. 391.⁶⁹⁾ Vgl. d. Z. 1898, 333.⁷⁰⁾ Zeitschr. öff. Chem. 1901, 184.⁷¹⁾ Mitth. a. d. Kgl. Techn. Vers. Anst. 1900, 255; d. Z. 1901, 552.⁷²⁾ D. Z. 1901, 951.⁷³⁾ Mitth. a. d. Kgl. Techn. Vers. Anst. 1901, 261; d. Z. 1901, 552.⁷⁴⁾ Mitth. a. d. Kgl. Techn. Vers. Anst. 1901, 39; Chem. Rev. 1901, 192.⁷⁵⁾ Zeitschr. öff. Chem. 1901, 25.⁷⁶⁾ Vgl. Chem. Rev. 1900, 12.⁷⁷⁾ Zeitschr. öff. Chem. 1901, 140.⁷⁸⁾ D. Z. 1901, 685.

so vermuthet Soltsien⁷⁵⁾, dass es derselbe sei, der auch die Färbung mit Salpetersäure hervorruft. — Gegen die Baudouin'sche Sesamölreaction wird bekanntlich von verschiedenen Seiten eingewendet, dass auch reine Olivenöle und sogar Salzsäure und Zucker bez. Furfurol allein eine Rothfärbung liefern können. Tambon⁷⁹⁾ will den Rohrzucker durch chemisch reinen Traubenzucker ersetzen und führt die Reaction nicht mit dem Öl selbst, sondern mit den abgeschiedenen Fettsäuren aus. Er fand, dass auch die Fettsäuren des Arachisöls die Baudouin-Reaction geben. Dem gegenüber wies P. Soltsien⁸⁰⁾ nach, dass die Arachisöle des Handels fast ausnahmslos Sesamöl enthalten und dass reines Arachisöl, sowohl für sich als in Form seiner Fettsäuren, mit der Zucker-Salzsäure nicht reagirt. Er fand ferner, dass der wirksame Bestandtheil des Sesamöls in verdünnten Säuren löslich ist und daher, wenn nur wenig Sesamöl vorhanden ist, beim Abscheiden der Fettsäuren aus der Seife vollständig in die wässrige Lösung übergehen kann. Während er somit gegen die Vornahme der Reaction mit den abgeschiedenen Fettsäuren ist, waren bekanntlich Tortelli und Ruggeri⁸¹⁾ noch weiter gegangen und zerlegen sogar die abgeschiedenen Fettsäuren in den flüssigen und festen Antheil, um den ersteren nach Halphen und Baudouin, den letzteren auf Arachinsäure zu prüfen. K. Dieterich⁸²⁾ hat nach ihrer Methode gute Resultate erhalten. — Ref. möchte bei dieser Gelegenheit die Frage zur Discussion stellen, ob es nicht angezeigt wäre, die verschiedenen Farbreactionen mit dem unverseifbaren Antheil der Fette auszuführen. Nach Villavecchia und Fabris⁸³⁾ ist derjenige Bestandtheil des Sesamöls, welcher mit Furfurol reagirt, ein Öl, welches sich dem Barytsalz durch Alkohol entziehen lässt. Dieses Öl müsste sich somit im Unverseifbaren wiederfinden und zwar in ungleich grösserem Procentsatz als im Sesamöl selbst. Ähnlich dürfte es sich bei dem wirksamen Bestandtheil des Cottonöls verhalten, denn dass derselbe eine Säure sei, ist kaum anzunehmen. — G. Halphen⁸⁴⁾ glaubt in einer Mischung von 28 Vol. Eisessig, 4 Vol. Nitrobenzol und 1 Vol. Brom ein Gruppenreagens zur Unterscheidung der trocknenden Öle und der Öle von Seethieren einerseits von

den nichttrocknenden Ölen und den Ölen von Landthieren andererseits gefunden zu haben, indem die erste Klasse mit der obigen Lösung einen deutlichen Niederschlag giebt, die zweite nicht. Der wirksame Bestandtheil dürfte lediglich das Brom sein und die Sache daher auf dasselbe hinauslaufen, wie der Vorschlag von Hehner und Mitchel⁸⁵⁾, d. h. auf eine quantitative Prüfung der Öle auf ätherunlösliche Bromirungsproducte. Beim Leinöl besteht der Niederschlag wahrscheinlich aus Hexabromlinolensäure⁸⁶⁾.

P. Bohrisch⁸⁷⁾ beschrieb eine Methode der Seifenanalyse, welche aber nichts wesentlich Neues enthält. An der Methode von Spaeth⁸⁸⁾ wird bemängelt, dass sie etwas umständlich sei, wenn es sich um eine grössere Zahl von Untersuchungen handelt, an derjenigen von Huggenberg⁸⁹⁾, dass sie einen besonderen Apparat erfordert, an derjenigen von Henriques und Mayer⁹⁰⁾, dass das freie Alkali aus der Differenz berechnet und die Reinseife im Trockenschrank getrocknet wird. Letztere berechnet B. aus den Fettsäuren und dem gebundenen Alkali.

Von sonstigen wissenschaftlichen Arbeiten, welche für die Fettanalyse von Bedeutung sind, seien die folgenden erwähnt.

D. Holde und M. Stange⁹¹⁾ erhielten aus dem Olivenöl durch starke Abkühlung und wiederholtes Umkrystallisiren der ausgeschiedenen festen Glyceride aus Alkohol-Ather in einer Menge von etwa $1\frac{1}{2}$ Proc. eine weisse, porzellanartige, bei etwa 30° schmelzende Substanz, nach der Analyse ein Oleo-Dimargarin. Das Verhältniss der festen zur flüssigen Fettsäure war 2,2:1. Die erstere liess sich durch fractionirende Fällung mit Magnesiumacetat nicht in verschiedene Antheile zerlegen, d. h. der Schmelzpunkt der einzelnen Fractionen stieg von 53,5 bis 60,5°, aber das Moleculargewicht lag bei allen ungefähr bei 271°. Demnach wäre im Olivenöl eine feste Fettsäure von der Formel $C_{17}H_{34}O_2$ nachgewiesen, wobei aber immerhin die Schmelzpunktdifferenz von 7° noch der Aufklärung bedarf.

J. Klimont⁹²⁾ konnte durch fractionirende Krystallisation aus Aceton die Cacao-butter in 3 verschiedene Antheile zerlegen und zwar: 1. ein gemischtes Triglycerid von

⁷⁹⁾ Journ. Pharm. Chim. 1901, 13.

⁸⁰⁾ Chem. Rev. 1901, 202.

⁸¹⁾ D. Z. 1898, 851.

⁸²⁾ Vgl. Chem. Rev. 1901, 170.

⁸³⁾ D. Z. 1893, 17.

⁸⁴⁾ Journ. Pharm. Chim. 1901, 359, 391.

⁸⁵⁾ Chem. Rev. 1899, 54.

⁸⁶⁾ Vgl. Hazura, d. Z. 1888, 315.

⁸⁷⁾ Chem.-Zeitg. 1901, 25, 395.

⁸⁸⁾ D. Z. 1896, 5.

⁸⁹⁾ Zeitschr. öff. Chem. 1898, 4, 143.

⁹⁰⁾ D. Z. 1900, 785.

⁹¹⁾ Ber. 1901, 2402; Mitth. a. d. Kgl. Techn. Vers. Anst. 1901, 115.

⁹²⁾ Ber. 1901, 2636.

Stearin- und Palmitinsäure (Schmelzp. 64 bez. 70°, Jodzahl 0), 2. ein gemischtes Triglycerid von Palmitin-, Stearin und Ölsäure (Schmelzp. 31 — 32°, Verseifungszahl 196,4, Jodzahl 28,9), 3. ein gemischtes Glycerid von der empirischen Zusammensetzung $C_{51}H_{96}O_6$ (Schmelzp. 26 — 27°, Verseifungszahl 210,5, Jodzahl 31,7). Ölsäuretriglycerid konnte nicht nachgewiesen werden. Bekanntlich⁹³⁾ soll Cacaobutter auch Arachinsäure enthalten. — Derselbe⁹⁴⁾ studierte das Verhalten der gesättigten Fettsäuren gegen neutrale Alkalicarbonate. Stearinsäure reagiert mit Sodalösung unter Bildung von stearinsäurem Natrium und Natriumbicarbonat, daher ohne Kohlensäureentwicklung. Bei noch einigermaßen wasserlöslichen Säuren, wie z. B. Caprinsäure, tritt auch theilweise eine halb-molekulare Umsetzung ohne Bildung von Bicarbonat ein. — Derselbe⁹⁵⁾ stellte Versuche an über die Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf Fettsäureglyceride. Die letzteren werden sehr ungleichmässig zersetzt. Interessant ist das Verhalten von neutralem Cocosfett, welches im Autoclaven durch Dampf von 7 Atm. viel weniger, durch Dampf von 15 Atm. dagegen viel stärker angegriffen wird als alle andern Fette. Strömender überhitzter Wasserdampf (3 Atm. Druck, 170 — 200° Temp.) greift

die Fette ungleich weniger an als hochgespannter Dampf.

A. Hébert⁹⁶⁾ studierte die Einwirkung von Zinkstaub auf gesättigte Fettsäuren. Die Hoffnung, hierbei zu ungesättigten Fettsäuren zu gelangen, bewährte sich aber nicht. Käufliches Stearin lieferte beim Erhitzen mit Zinkstaub auf 350—400° Wasser, Kohlensäure und hochmolekulare, hochsiedende, theilweise polymerisirte Äthylenkohlenwasserstoffe.

Nach M. S.⁹⁷⁾ hängt die Ausgiebigkeit, bez. langsame Abnutzung der Seifen mit dem Schmelzpunkt, die gute Schaumbildung mit der Verseifungszahl der angewendeten Fette zusammen. Dies ist einleuchtend, denn je höher der Schmelzpunkt, desto härter die Seife, je höher die Verseifungszahl, desto höher ihr Alkaligehalt.

C. Stiepel⁹⁸⁾ prüfte das Verhalten der gesättigten Fettsäuren gegen Kochsalz. Capronsäures Natrium wird aus verdünnter wässriger Lösung durch Kochsalzzusatz nicht ausgeschieden, sondern erst pelargonsäures Natrium. Von da ab steigt die Aussalzbarekeit mit dem Moleculargewicht. — Derselbe⁹⁹⁾ beschäftigte sich mit der Frage, warum die Seifenbildung aus Fettsäure und Sodalösung durch Zusatz von Kochsalz begünstigt wird.

Sitzungsberichte.

Sitzung der Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Klasse. Vom 23. Januar 1902.

Prof. E. Ludwig überreicht eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der Grazer technischen Hochschule: Über eine eigenthümliche Reaction bei Eisen und Stahl, von V. v. Cordier. Die Untersuchung, die sich sowohl auf technisches, als auch auf reines Eisen erstreckte, das mit Kohlenstoff und Stickstoff beladen wurde, ergab, dass bei Auflösung von kohlenstoff- und stickstoffhaltigem Eisen in verdünnten Säuren der Geruch nach Isonitril auftritt, wenn man während oder nach der Wasserstoffentwicklung mit Alkali übersättigt. Durch Mischung von bloss kohlenstoff- und bloss stickstoffhaltigem Eisen lässt sich diese Reaction nicht erzielen. Dieser Geruch rührt von einer flüchtigen Verbindung her, die von Wasser nicht, wohl aber von verdünnten Säuren absorbiert wird. Die Verbindung ist wahrscheinlich Äthylcarbylamin, da der Verfasser glaubt, sie in Äthylamin und Ameisensäure zerlegt zu

haben. Doch hält er den Nachweis nicht für einwandfrei.

Prof. Zd. Skraup übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Institut der Grazer Universität: Über Cinchomeronsäure und Apophyllensäure, von Karl Kaas. Die Resultate der Untersuchung decken sich theilweise mit den kürzlich von Kirpal veröffentlichten. Der Monomethylester der Cinchomeronsäure geht beim Schmelzen in Cinchomeron- und Apophyllensäure über; weiter entsteht Apophyllensäure, wenn der Methylester mit Jodmethyl reagiert und wenn eine additionelle Verbindung von Cinchomeronsäureanhydrid und Jodmethyl aus Methylalkohol umkrystallisiert wird. Dem Verfasser gelang es auch, den zweiten, bisher unbekannten β -Monomethylester der Cinchomeronsäure durch partielle Verseifung des neutralen Esters zu erhalten und ihn zu charakterisieren. Th. Z.

⁹⁶⁾ Vgl. Chem.-Ztg. 1901, 282.

⁹⁷⁾ Augab. Seifens.-Ztg. 1901, 595; vgl. d. Z. 1901, 1114.

⁹⁸⁾ Seifenfabr. 1901, 989; vgl. d. Z. 1901, 1237.

⁹⁹⁾ Seifenfabr. 1901, 933; vgl. d. Z. 1901, 1238.

⁹³⁾ Benedikt-Ulzer, S. 531.

⁹⁴⁾ Journ. pr. Chem. 1901, 64, 493.

⁹⁵⁾ D. Z. 1901, 1269.