

nik des Verfahrens und in der Beschaffenheit der untersuchten Materialien zu suchen sein.

Es liegt mir natürlich fern, hierdurch mit einem Schlage die Hauptpulvermethode ausschalten zu wollen oder dies überhaupt anzustreben, wenn die geringen Unähnlichkeiten der Wirkung von Hautsubstanz und poröser Tonerde eine falsche Beurteilung der Gerbmaterien für die Praxis veranlassen sollten. Das scheint mir aber gerade nicht der Fall zu sein, jedenfalls nicht viel mehr (wenn auch ein wenig anders) als bei der Bewertung nach der Analyse mit Hautpulver, das eben als analytisches Reagens große Unvollkommenheiten hat und als präpariertes Hautpulver doch nicht absolut gleich wie Haut wirkt.

Die sonstigen Vorzüge des neuen Materials:

1. Sichere und sehr einfache Herstellung in gleichmäßiger Beschaffenheit;
2. rasche, durchaus vollständige Gerbstofffällung, Zeitersparnis;
3. geringster Materialverbrauch und häufige Wiederverwendbarkeit des ausgebrannten Pulvers;
4. Wegfall besonderer Adsorptionsfilterapparate (Procterfilter);
5. Auswaschbarkeit aller Nichtgerbstoffe;
6. direkte Wägung des adsorbierten Gerbstoffes;
7. weitgehende Ähnlichkeit mit dem Hautpulver;

rechtfertigen wohl den Vorschlag, weitere Versuche anzustellen.

Die Fragen, die noch für die Anwendung zur Analyse und in bezug auf die Eigenschaften jener Adsorptionsprodukte offen stehen, beabsichtige ich mit Herrn Dr. Schroeder weiter zu verfolgen, selbstverständlich ohne dadurch die Prüfung der Benutzung des Materials zur Gerbmaterianalyse für andere einschränken zu wollen. Ich freue mich vielmehr, daß die Deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie eine solche Prüfung bereits zugesagt hat.

Dem inzwischen leider verstorbenen Herrn A. Bartel und meinem jetzigen Mitarbeiter, Herrn Dr. F. Schroeder, sowie Herrn Dr. J. Paeßler bringe ich für die wertvolle Beihilfe hierbei meinen besten Dank zum Ausdruck.

Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1903.

Von Dr. W. FAHRION.

(Eingeg. d. 11./2. 1904.)

Nachdem die Fettchemie seit mehreren Jahrzehnten von der Forschung ziemlich ver-

nachlässigt war, scheint sich neuerdings in dieser Hinsicht eine Besserung anzubahnen. Dies ist um so erfreulicher, als auf diesem Gebiete noch eine Reihe von Fragen ihrer Lösung entgegenstehen. Von keinem einzigen natürlich vorkommenden Fett können wir behaupten, daß wir alle seine Bestandteile kennen, beispielsweise wurde in dem wohlbekannten Schweinefett erst im verflossenen Jahre eine neue Fettsäure aufgefunden. Erst seit wenigen Jahren wissen wir, daß die Fettsäuren nicht, wie man seit Chevreul annahm, ausschließlich in Form der Triglyceride in den Fetten enthalten sind, sondern auch in Form gemischter Glyceride. Die Fettanalyse ist infolge ihrer praktischen Notwendigkeit, sowohl für die Nahrungsmitteluntersuchung als auch für die hochentwickelte Fettindustrie, der reinen Fettchemie in ihrer Entwicklung einigermaßen vorausgeeilt, aber auch sie hat noch viel schwierige Aufgaben vor sich, von denen die wichtigste die sein dürfte, zuverlässige Methoden zur Trennung der einzelnen Fettsäuren auszuarbeiten.

Literatur. Das Ereignis des letzten Jahres bildete das Erscheinen einer neuen, der vierten Auflage von Benedikt-Ulzers „Analyse der Fette und Wacharten“¹⁾. Die unbestreitbaren Verdienste, welche sich Benedikt durch die Begründung dieses Standardwerkes und Ulzer durch dessen Fortsetzung in Benedikts Sinne erworben haben, fanden ihren Ausdruck in einer großen Zahl anerkennender Rezensionen. Daß den Vorzügen des Buches auch gewisse Mängel gegenüberstehen, ist begreiflich. Als den Hauptmangel bezeichnete Henriques²⁾ bei der dritten Auflage den Mangel an Kritik, und es ist nicht zu leugnen, daß auch noch in der vierten in vielen Fällen die Aufgabe, sich ein Urteil über den Wert oder Unwert der beschriebenen Analysemethoden zu bilden, dem Leser überlassen bleibt. Andererseits ist aber ohne weiteres zuzugeben, daß ein kritisch-analytisches Durcharbeiten des gesamten in dem Werke enthaltenen Stoffes die Kräfte eines einzelnen übersteigt. Es ist daher nur zu begrüßen, daß gewisse Spezialkapitel in der neuen Auflage durch Spezialisten bearbeitet wurden. Durch knappe und präzise Fassung zeichnen sich aus die Kapitel: Sauerstoffaufnahmevermögen der Öle, Firnis, Öllack von M. Weger, sowie auch: Moëllon und Degras von Fl. Wallenstein, wohingegen das Kapitel: Schmiermaterialien von Jos. Klaudy wohl etwas kürzer hätte abgefaßt werden

¹⁾ Verlag von Jul. Springer, Berlin 1904.

²⁾ Chem. Revue 1897, 241.

dürfen. Einmal handelt dieses Kapitel so gut wie gar nicht von „Fetten und Wacharten“, ferner existieren über denselben Gegenstand schon Spezialwerke, und schließlich ist im Interesse der Handlichkeit das starke Anschwellen des Buches (von 659 auf 941 Seiten) zu bedauern. — Dem leider zu früh verstorbenen Robert Henriques³⁾ widmete D. Holde⁴⁾ einen anerkennenden Nachruf. — In einem sehr interessanten und lesenswerten Aufsatz: Über Probleme in der Fettindustrie nennt J. Lewkowitsch⁵⁾ von solchen Problemen folgende: Synthese von Fetten aus Petrolkohlenwasserstoffen in großem Maßstab, eine einfache Methode, um das Ranzigwerden der Fette zu verhüten, neue Fortschritte in der Fabrikation von Butter- und Schmalzsurogaten, Herstellung eines Kakao-butterersatzes (Schokoladenfettes), das einen Schmelzpunkt von mindestens 34° besitzen muß, Entfernung des Stearins aus dem Arachisöl, vollkommene Geruchlosmachung von Fischölen, ein allgemein anwendbares Bleichverfahren für Fette und Öle, quantitative Überführung der Ölsäure in feste Fettsäuren, Erhöhung der Leuchtkraft der Kerzen durch strahlende Salze, vollkommene Autoklavenverseifung in möglichst kurzer Zeit und ohne Schädigung der Fettsäuren, Vereinfachungen beim Formen der Seife, Trennung von Kochsalz und Glycerin ohne Destillation. Als ungelöste Aufgaben der theoretischen Fettchemie werden angeführt: Chemismus der geblasenen, gekochten und vulkanisierten Öle, Trockenprozeß des Leinöls, Wirkung der Sikkative, Trennung der Fettsäuren und der Glyceride.

Allgemeines, Fettextraktion, Fettbestimmung. Hartwich und Uhlmann⁶⁾ haben eine Methode zum Nachweis fetter Öle durch mikrochemische Verseifung angegeben. Als Verseifungsflüssigkeit dient eine gesättigte, wässrige Kalilauge, vermischt mit demselben Volumen 20%igen Ammoniaks. — Neue Apparate zur Extraktion von Flüssigkeiten mit Äther haben W. Pip⁷⁾ sowie Kutscher und Steudel⁸⁾ konstruiert. Als Vorteile werden angegeben im ersten Fall, daß jeder beliebige Kolben angewendet

und mühelos ausgetauscht werden kann, daß die tote Flüssigkeitsschicht vermieden wird, und daß die Zuführungsröhre sich nicht verstopft, im zweiten schnelle Extraktion, große Widerstandsfähigkeit und kompensierte Form des Apparats, sowie das Fehlen von Korkdichtungen. — Auch Kumagawa und Suto⁹⁾ schlagen, speziell für die Fettbestimmung in tierischen Flüssigkeiten, eine Abänderung des Soxhlet-Apparates vor. Eiweiß muß vor der Extraktion durch Pepsinsalzsäure, zu deren Darstellung eine besondere Vorschrift gegeben wird, verdaut werden. Die Ausbeuten sind höher als bei anderen Methoden. — Pfeiffer und Riecke¹⁰⁾ haben gefunden, daß bei der Fettbestimmung in proteinhaltigen Substanzen die Peptonisierung durch Pepsin (nach Dormeyer³⁾) derjenigen mit Salzsäure vorzuziehen ist, weil im letzteren Fall oft stickstoffhaltige Extrakte erhalten werden. Auch sie empfehlen einen besonderen, durch Zeichnung erläuterten Extraktionsapparat. Vor der Extraktion wird die Verdauungsflüssigkeit mit Kaliumcarbonat neutralisiert. Das Fett ist stets stickstofffrei, die Ausbeute etwas niedriger als bei der ursprünglichen Dormeyerschen Methode. — W. Glikin¹¹⁾ hat vergleichende Versuche über die Fettbestimmung ohne vorhergehende Peptonisierung der Eiweißkörper ausgeführt. Die höchsten Resultate gab die Methode Rosenfeld (Extrahieren zuerst mit Alkohol, dann mit Chloroform). Als die beste und billigste Extraktion erwies sich die 48 Stunden lang fortgesetzte mit Petroläther vom Siedepunkt 50–60°, unter Vortrocknen des Materials im Vakuum bei 60–65°. Das so gewonnene Rohfett enthält zwar noch viel Lecithin (z. B. bei einem Fleischmehl 10,4%), doch läßt sich letzteres durch Aceton beseitigen. Das in Aceton lösliche Fett gibt keine Reaktion auf Phosphorsäure mehr, enthält aber bei dem oben erwähnten Fleischmehl noch 0,3% Stickstoff. — Anstatt proteinhaltige Substanzen vor der Extraktion mit chemischen oder mit Verdauungsmitteln zu behandeln, schlägt C. Lehmann¹²⁾ vor, dieselben bei Gegenwart von Äther oder Petroläther in kleinen Kugelmøhlen aufs feinste zu zerkleinern. — W. Völtz¹³⁾ hat die Methode eingehend beschrieben. Nach M. Müller¹⁴⁾ ist sie sowohl der Soxhletschen als auch der Dormeyerschen entschieden vorzuziehen.

³⁾ Vgl. den letztjähr. Bericht, d. Z. 1902, 73.

⁴⁾ Berl. Berichte 1902, 4528.

⁵⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1903, 592.

⁶⁾ Ar. d. Pharmacie 1903, 111.

⁷⁾ Diese Z. 1903, 657.

⁸⁾ Z. physiol. Chem. 1903, 473.

⁹⁾ Chem. Centralbl. 1903, II, 1091.

¹⁰⁾ Chem.-Ztg. Rep. 1903, 70.

¹¹⁾ Chem. Centralbl. 1903, I, 1000.

¹²⁾ Daselbst 1903, II, 468.

¹³⁾ Daselbst 1903, II, 604.

¹⁴⁾ Chem.-Ztg. Rep. 1904, 5.

Die erstere liefert zu niedrige Resultate, weil die Substanz dem Äther zu wenig Angriffspunkte bietet, die letztere zu hohe, weil durch die Pepsinverdauung eine Seitenkette der Eiweißmoleküle abgespalten und in Äther löslich wird. — Auf das Vorkommen ätherlöslicher Substanzen im Filtrierpapier und in Korkstopfen haben P. Vieth¹⁵⁾ und M. Siegfeld¹⁶⁾ hingewiesen. Letzterer hat vergleichende MilCHFettbestimmungen nach Adams, Gottlieb und Gerber ausgeführt. Außer der oben erwähnten Fehlerquelle wird noch eine andere namhaft gemacht, nämlich die Gewichtszunahme der Kolben an der Luft. Sie soll von einer Kondensation von Wasserdampf herrühren und dadurch vermieden werden, daß man die Kolben unmittelbar vor der möglichst rasch auszuführenden Wägung mit einem Tuch scharf abreibt. Anderenfalls tritt eine Gewichtszunahme bis zu 12 mg ein. (Ob die niedrigeren Gewichte die richtigeren sind, muß zweifelhaft erscheinen. Miller¹⁷⁾ führt die Gewichtsabnahme durch Reiben auf eine elektrische Ladung des Glases zurück, nach meinem Dafürhalten läßt sie sich auch lediglich durch Wärmeerscheinungen erklären. Jedenfalls empfiehlt Weger¹⁸⁾ bei seiner Methode zur Prüfung von Leinölfirnissen, bei welcher auf äußerste Genauigkeit beim Wägen der Glastafeln sehr viel ankommt, diese Wägung erst einige Zeit nach dem Abreiben vorzunehmen. D. Ref.) Ein geringer Gehalt des Äthers an Wasser und Essigsäureanhydrid (letzteres aus dem Äther durch Oxydation entstanden) wirkt nicht schädlich. Auch war eine Gewichtsveränderung infolge zu lange fortgesetzten Trocknens nicht zu beobachten. Bei Vermeidung aller Fehlerquellen stimmten die nach den drei verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate unter sich gut überein, doch ist die Gerbersche Methode den beiden anderen vorzuziehen. — Sie erfordert naturgemäß einen Amylalkohol, welcher beim Schütteln mit Schwefelsäure und nachherigen Zentrifugieren keine öligen Substanzen abscheidet. Nach J. van Haarst¹⁹⁾ kann indessen auch ein Amylalkohol, der obiger Bedingung entspricht, zu hohe Resultate liefern. — Auch M. Siegfeld²⁰⁾ empfiehlt, einen neuen Amylalkohol durch vergleichende Versuche mit einem bereits be-

währten Präparat zu prüfen. Er schied aus einem Amylalkohol, welcher der oben erwähnten Bedingung nicht genügte, die schädliche Substanz in Form eines gelben Öls vom Siedepunkt 169—170° ab. Sie kann somit, trotzdem sie bei der Verbrennung die Zusammensetzung $C_5H_{12}O$ ergab, keiner der acht bekannten Amylalkohole sein. — Von Interesse ist eine Mitteilung von Chr. Barthel²¹⁾ über homogenisierte Milch. Demnach werden durch mechanische Bearbeitung der Milch unter hohem Druck die Fettkügelchen nahezu zu Molkülen reduziert und fließen infolgedessen nicht mehr zu einer Rahmschicht zusammen. Sie lassen sich daher der Milch durch Zentrifugieren nicht mehr entziehen, und die Fettbestimmung ist nur durch Extrahieren mit Äther (Methode Gottlieb) möglich. — Demgegenüber wird von dem Gerberschen Molkereilaboratorium²²⁾ betont, daß auch in homogenisierter Milch die Fettbestimmung durch Ausschleudern möglich ist, nur muß die Zentrifuge mindestens 800 Touren pro Minute machen, und das Zentrifugieren muß, mit dazwischenliegendem Erwärmen des Butyrometers im Wasserbad, vier- bis fünfmal wiederholt werden. Bei Anwendung einer geheizten Zentrifuge genügt dreimaliges Ausschleudern. — Zur raschen Fettbestimmung in der Milch will E. Fouard²³⁾ die letztere mit einem Gemisch von alkoholischer Kalilauge, Amylalkohol und Ammoniak schütteln, bezw. erwärmen und die Menge des abgeschiedenen Fettes im graduerten Kolbenhals ablesen. — Zur raschen Fettbestimmung in der Butter soll dieselbe nach van Waegeningh²⁴⁾ mit Äther ausgeschüttelt und nach Zusatz von Wasser und Tragant zentrifugiert werden. — E. Ratzlaff²⁵⁾ erhielt bei der Fettbestimmung in Käsen gute Resultate mit der Gottliebschen Methode (Ausschütteln des Fettes mit Äther, Reinigung der Ätherlösung durch Petroläther), wenn das Kasein vorher durch konzentrierte Salzsäure peptonisiert worden war. Noch bessere Resultate lieferte das Butyrometer, wenn seine Anwendung auch einige Übelstände zeigte. Wie diese Übelstände zu beheben sind, hat in der Folge N. Gerber²⁶⁾ mitgeteilt. — Ed. Donath²⁷⁾ empfiehlt für Fett- und Seifenanalysen eine Kombination von Scheidetrichter und Bürette mit seitlichem Abfluß. — Auf dem 5. inter-

¹⁵⁾ Chem.-Ztg. 1903, 1178.

¹⁶⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1903, 259.

¹⁷⁾ J. Am. Chem. Soc. 1898, 428.

¹⁸⁾ Chem. Revue 1898, 214.

¹⁹⁾ Diese Z. 1903, 451.

²⁰⁾ Diese Z. 1903, 1217.

²¹⁾ Ref. Chem.-Ztg. 1903, 1228.

²²⁾ Chem.-Ztg. 1903, 1277.

²³⁾ Ann. chim. anal. appl. 1903, 208.

²⁴⁾ Chem. Centralbl. 1903, II, 1026.

²⁵⁾ Milch-Ztg. 1903, 65.

²⁶⁾ Daselbst 1903, 147.

²⁷⁾ Chem. Revue 1903, 102.

nationalen Kongreß für angewandte Chemie in Berlin sprach J. Klimont²⁸⁾ den Wunsch aus, daß bei Fettanalysen auch die benutzten Methoden angegeben werden mögen, ein Wunsch, dem man angesichts der vorkommenden Differenzen nur beipflichten kann.

Physikalische Konstanten. J. Freundlich²⁹⁾ hat einen Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Ölen konstruiert. Ein 6—8 mm weites, kalibriertes, auf beiden Seiten offenes Glasrohr taucht in ein weiteres Gefäß mit destilliertem Wasser. Gießt man in das Rohr ein mit Wasser nicht mischbares Öl, so stellt sich das Niveau des Wassers im engeren Rohr höher oder tiefer als im weiteren, je nachdem das Öl leichter oder schwerer ist als Wasser. Aus den abgelesenen Zahlen läßt sich das spez. Gewicht berechnen. (Wenn genügend Öl zur Verfügung steht, dürfte ein gutes Aräometer zum mindesten ebenso genaue Resultate liefern. D. Ref.) — C. Bindewald³⁰⁾ macht auf die Unzuverlässigkeit von Schmelzpunktsbestimmungen nach der sog. Abtropfmethode³¹⁾ aufmerksam. — F. Guth³²⁾ hat Untersuchungen über die Frage des doppelten Schmelzpunktes mit folgenden Resultaten angestellt. Die betreffenden Substanzen zeigen im kristallisierten Zustand nur einen, den höheren Schmelzpunkt. Durch das Schmelzen gehen sie in eine Art metastabilen Zustandes über, welcher seinerseits durch Wärmezufuhr wieder in den kristallisierten Zustand zurückverwandelt wird. Bei dieser Rückverwandlung wird Wärme frei, deren Menge genügt, um die geringe Substanzmenge vorübergehend zu schmelzen.

— D. Holde³³⁾ fand, daß bei Bestimmung des Gefrierpunktes fester Öle viel darauf ankommt, ob die Abkühlung rasch oder langsam und abgestuft vorgenommen wird. — Nach Utz³⁴⁾ wird der Brechungsindex der Öle durch Erhitzen der letzteren erhöht, aber nicht immer in demselben Maßstab. — Leperre³⁵⁾ konstatierte, daß die Fettsäuren schon beim bloßen Stehen ihre Refraktion erhöhen. — E. Baier³⁶⁾ empfiehlt ein neues Spezialthermometer zum Butterrefraktometer. — H. Abraham³⁷⁾ hat ein Ver-

fahren ausgearbeitet, um die Viskosität einer unter ganz bestimmten Bedingungen hergestellten Seifenlösung zur Prüfung der Öle zu verwenden. Es ist hauptsächlich für den Nachweis von Schmalzöl (lard oil, flüssiger Anteil des Schweinefettes) im Olivenöl bestimmt. — Sherman und Abraham³⁸⁾ haben eine Reihe von Ölen nach dem obigen Verfahren untersucht. Olivenöl und Mandelöl liefern die höchsten Werte, welche durch Verfälschungen erniedrigt werden.

Glycerin. Die im letzten Bericht ausgesprochene Hoffnung, daß die Jodidmethode von Zeisel und Fanto³⁾ sich auch für die Glycerinbestimmung in Fetten eignen werde, hat sich erfüllt, wenigstens erhielt R. Fanto³⁹⁾ für eine Seifenunterlage unter bestimmten Bedingungen gute Resultate. Sulfate dürfen nicht zugegen sein, bei genauen Bestimmungen ist auch die Salzsäure durch Silbersulfat und Baryumacetat zu entfernen. — Andererseits teilt allerdings Lewkowitsch⁴⁰⁾ mit, daß er mit der Jodidmethode bis jetzt keine befriedigenden Resultate erhielt, ebensowenig mit dem von Verley und Bölsing⁴¹⁾ vorgeschlagenen Verfahren (Verestern des Glycerins mit einer Mischung von Essigsäureanhydrid und Pyridin, Titrieren der überschüssigen Essigsäure). Auch das Bichromatverfahren ergab neuerdings häufig höhere Resultate als das Acetinverfahren, weil auch gewisse Verunreinigungen des Glycerins Chromsäure zur Oxydation verbrauchen. An derselben Fehlerquelle leidet das Verfahren von Chaumeil³⁾. — M. J. Stritar⁴²⁾ hat den von Zeisel und Fanto³⁾ angegebenen Apparat zur Jodidmethode in einigen Punkten abgeändert und gibt eine genaue Vorschrift zur Ausführung des Verfahrens. — Zur Glycerinbestimmung in dem Glycerinwasser, welches bei der fermentativen Fettspaltung erhalten wird, schüttelt E. Hoyer⁴³⁾ dasselbe mit Ätheralkohol (1,5:4) aus und bestimmt im Verdunstungsrückstand das Glycerin nach dem Acetinverfahren. — Die Glycerinbestimmung nach Bull⁴⁴⁾ (Abscheidung als Natriumglycerinrat aus ätherischer Lösung) hat Henseval⁴⁵⁾ bei Tranen angewendet. — Ein neues Prinzip zur Glycerinbestimmung bringt A. Buisine⁴⁶⁾ in Vorschlag. Das Rohglycerin soll mit gepulvertem

²⁸⁾ Chem.-Ztg. 1903, 607.

²⁹⁾ Österr. Chem.-Ztg. 1903, 457.

³⁰⁾ Chem.-Ztg. 1903, 433.

³¹⁾ Methode von Pohl (vgl. Benedikt-Ulzer, S. 119).

³²⁾ Chem. Centralbl. 1903, I, 133.

³³⁾ Mitt. a. d. K. Techn. Versuchsanst. 1903, 57.

³⁴⁾ Chem. Revue 1903, 76.

³⁵⁾ Ref. Chem.-Ztg. 1903, 1006.

³⁶⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1902, 1145.

³⁷⁾ J. Am. Chem. Soc. 1903, 968.

³⁸⁾ Dasselbst 977.

³⁹⁾ Diese Z. 1903, 413.

⁴⁰⁾ Analyst 1903, 104.

⁴¹⁾ Berl. Berichte 1901, 3354.

⁴²⁾ Z. anal. Chem. 1903, 579.

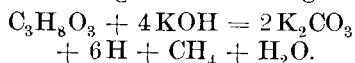
⁴³⁾ Seifenfabrikant 1903, 1093.

⁴⁴⁾ Vgl. Benedikt-Ulzer, S. 240.

⁴⁵⁾ Les corps gras industriels 1903, 34.

⁴⁶⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 136, 1082 u. 1204.

Ätzkali und Kalikalk im Quecksilberbad auf 350° erhitzt werden, wobei Wasserstoff und Methan nach folgender Gleichung entstehen:



1 g Glycerin entwickelt somit 967 ccm Gas, welches gemessen wird. (Ob das Verfahren für die Fettanalyse nutzbar gemacht werden kann, muß zweifelhaft erscheinen. D. Ref.)

Säurezahl, Verseifungszahl, Hehnerzahl. Da als Indikator für die Fettanalyse fast ausschließlich das Phenolphthalein in Betracht kommt, so sind folgende Mitteilungen von Interesse. Die Behauptung, daß kleine Mengen Kohlensäure die Wirkung des Phenolphthaleins nicht beeinträchtigen, ist falsch, die Kohlensäure muß vielmehr anhaltend weggekocht werden (Lunge⁴⁷). — Das Phenolphthalein färbt zwar Lösungen von Alkalicarbonat rot, nicht aber solche von Alkalibicarbonat (Giraud⁴⁸). — Das Phenolphthalein verhält sich in alkoholischer Lösung anders als in wässriger. Wenn eine alkoholische Seifenlösung durch Phenolphthalein nicht gefärbt wird, so ist dies noch kein Beweis für die Abwesenheit freien Alkalis. Zum Titrieren des letzteren in Seifen empfiehlt sich die Anwendung eines 20%igen Alkohols. (Schmatolla⁴⁹). — Bei der Titration hochmolekularer Fettsäuren ist die hydrolytische Spaltung der Seifen erst dann vollständig verhindert, wenn die Lösung mindestens 40% Alkohol enthält. Von Amylalkohol genügt auffallenderweise eine viel geringere Menge. (A. Kanitz⁵⁰). — Henriques⁵¹ hatte gefunden, daß die Cerotinsäure schon beim Erwärmen mit Alkohol oder beim Umkristallisieren aus Alkohol teilweise verestert wird. D. Holde⁵² findet diese Beobachtung bei analogen Versuchen mit Palmitinsäure nicht bestätigt. — L. Philippe⁵³ konstatiert in Übereinstimmung mit Tortelli und Pergami³, daß das Molekulargewicht von Fettsäuren zu hoch ausfallen kann, wenn man es aus der Säurezahl berechnet. Er weist aber an dem Beispiel des Kapoköls nach, daß die Ursache hierfür nicht die Belichtung, sondern die stattgehabte Erwärmung bei der Darstellung der Fettsäuren ist. Die Kapokölfettsäuren gehen schon beim Kochen mit Wasser, das dabei seine neutrale Reaktion beibehält, teil-

weise in Anhydride über. (Auf den Irrtum von T. und P. habe auch ich hingewiesen³). Die von Ph. untersuchten Kapokölfettsäuren scheinen übrigens insofern nicht normal zu sein, als für dieselben die Acetylzahl 86,0 angegeben wird. D. Ref.) — G. Borries⁵⁴ hat gefunden, daß oxydierte Leinöle schon durch wässrige Lauge teilweise verseift werden, und hofft, daß die dergestalt gefundenen relativen Verseifungszahlen für die Nahrungsmitteluntersuchung, z. B. für die Bestimmung des Ranzigkeitsgrades von Ölen von Bedeutung werden können. (Diese Hoffnung dürfte kaum in Erfüllung gehen. Einerseits sind die betreffenden Zahlen keine Konstanten, sondern variieren mit dem Überschuß und der Einwirkungsdauer der Lauge. In zweiter Linie ist bekanntlich Oxydation und Ranzigwerden der Öle nicht dasselbe. D. Ref.) — Nach J. Schirokich⁵⁵) ist die übliche Methode zur Bestimmung der Hehnerzahl von Butterfett zu langwierig und gibt zu niedrige Resultate. Er zersetzt die Seifenlösung mit Weinsäure, dampft über freier Flamme ein und extrahiert den Rückstand mit Äther. Die ätherische Lösung wird filtriert und eingedampft. (Einfacher dürfte es sein, die Seifenlösung im Scheidetrichter mit Salzsäure und Petroläther durchzuschütteln, wie ich dies schon seit Jahren empfohlen habe⁵⁶). D. Ref.)

Flüchtige Fettsäuren. Bei der üblichen Methode zur Bestimmung der Reichert-Meißschen Zahl werden bekanntlich die flüchtigen Fettsäuren nicht quantitativ übergetrieben. Um letzteres zu erreichen, destilliert Schirokich⁵⁵) mit Wasserdampf, bis 400 ccm übergegangen sind. — Denselben Zweck will F. Jean⁵⁷) in anderer Weise erreichen. Aus der wässrigen Seifenlösung werden die nichtflüchtigen Fettsäuren durch Magnesiumsulfat abgeschieden. Auf je 100 ccm Filtrat werden 40 ccm 25%ige Schwefelsäure zugesetzt und 100 ccm abdestilliert. Hierauf destilliert man das Waschwasser aus demselben Kolben ab. Das Destillat wird filtriert und titriert. Die unlöslichen flüchtigen Fettsäuren werden in Alkohol gelöst, der Kühler mit etwas Alkohol nachgespült und die alkoholische Lösung ebenfalls titriert. Von den flüchtigen Fettsäuren aus 5 g Butterfett erfordert der wasserlösliche Anteil 30,4

⁴⁷) Diese Z. 1903, 560.

⁴⁸) Bull. soc. chim. [3] 29, 594.

⁴⁹) Berl. Berichte 1902, 3905.

⁵⁰) Dasselbst 1903, 400.

⁵¹) Diese Z. 1897, 368.

⁵²) Berl. Berichte 1902, 4310.

⁵³) Ann. chim. anal. appl. 1902, 447.

⁵⁴) Dissertation, Leipzig 1902.

⁵⁵) Milch-Ztg. 1903, 177.

⁵⁶) Zum Beispiel speziell für Butterfett: Diese Z. 1898, 784.

⁵⁷) Ann. chim. anal. appl. 1903, 441.

bis 33, der wasserunlösliche 0,55—1,9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge. Beim Kokosfett, zu dessen Nachweis in der Butter die Methode hauptsächlich dienen soll, sind die entsprechenden Zahlen 12,4 und 8,5 ccm. (Vgl. hierzu Wauers⁵⁸) und Reyckler⁵⁸.)

Jodzähl. Wijs⁵⁹) hat in einer größeren Anzahl von Lebertranen die Jodzähl nach seiner Eisessigmethode bestimmt. Dieselben Trane hatte Bull vorher nach Hübl untersucht. Die Wijsschen Zahlen liegen durchweg 5—10 Einheiten höher. — Dasselbe konstatiert T. F. Harvey⁶⁰), welcher sich über die Wijssche Methode sehr günstig ausspricht und sie als die Methode der Zukunft bezeichnet. Von den Tranen abgesehen, stimmen die gefundenen Zahlen im allgemeinen mit den nach Hübl ermittelten überein. Als Jodüberschuß genügen 50 % der angewandten Menge (Wijs schreibt 75 % vor), die Einwirkungsdauer soll bei trocknenden Ölen eine Stunde betragen. Temperaturschwankungen zwischen 5 und 25° machen wenig aus. Ein Zusatz von Wasser vor der Jodkaliumlösung ist unzulässig, weil in diesem Falle die Endreaktion zu früh eintritt. Die Menge des Tetrachlorkohlenstoffs ist ohne Einfluß. Jodmonobromid (Methode Hanus⁵⁸) wirkt langsamer als Jodmonochlorid. — Weniger günstig ist das Urteil von Sjollemas⁶¹) über die Methode Wijs. Nach seinen Untersuchungen spielt dabei die Reinheit der Chemikalien eine große Rolle. Chlorjodlösungen verschiedener Herkunft, aber mit gleichem Titer, ergaben für ein und dasselbe Leinöl Differenzen bis zu elf Einheiten. Sogar zwei Lösungen, zu welchen dasselbe Jod und derselbe Eisessig verwendet worden waren, welche sich aber dadurch unterschieden, daß die eine mit Hilfe von gasförmigem Chlor, die andere mit Jodtrichlorid bereitet worden war, gaben Differenzen bis zu zwei Einheiten. Durchweg ergab beim Leinöl die Wijssche Methode beträchtlich höhere Resultate als die Hüblsche. (Wenn sich die obigen Angaben betreffs der Chemikalien in ihrer Gesamtheit bewahrheiten, so wäre die Methode Wijs als Standardmethode kaum geeignet. D. Ref.) — Tolman und Munson⁶²) kommen durch eine vergleichende Untersuchung der verschiedenen Methoden zur Jodzählbestimmung zu demselben Resultate wie Hunt³), daß nämlich die Methode Hanus die meisten Vorteile biete. Bei Jod-

zahlen unter 100 geben alle drei Methoden (Hübl, Wijs, Hanus) kaum Differenzen, dagegen liefern bei Jodzahlen über 100 die Methoden ohne Sublimat höhere, unter sich nur wenig differierende Resultate. Die Verf. halten diese höheren Werte für richtiger. Trotzdem die Hanussche Lösung sehr beständig ist, sind wegen der Temperaturschwankungen und des hohen Ausdehnungskoeffizienten des Eisessigs blinde Versuche nötig. — Nach M. Kitt⁶³) liegt ein Nachteil der Methoden von Wijs und Hanus in der großen Reaktionsfähigkeit der betreffenden Lösungen. Beispielsweise ergab ein Leinöl mit der Hanusschen Lösung folgende Jodzahlen: nach 15 Minuten 171,9 nach 25 Minuten 174,0, nach 35 Minuten 175,5, nach 45 Minuten 175,3, nach 95 Minuten 177,1. Dasselbe Leinöl ließ mit der Hüblschen Lösung in 24 Stunden die Jodzahlen 175,3 und 174,3 finden. Unerlässlich für die Methoden ohne Sublimat ist eine hochkonzentrierte Essigsäure, wie ja auch Wijs selbst eine 99 %ige vorschreibt³). — P. C. Mc Ilhiney⁶⁴) empfiehlt wiederholt, anstatt der Jodzähl die Bromadditions- und Bromsubstitutionszahl⁶⁵) zu bestimmen. Die letztere ist bei den gewöhnlichen Fetten sehr klein, bei Harz und Mineralöl hoch und kann daher zum Nachweis dieser beiden Fälschungsmittel dienen. Der Bromüberschuß muß mindestens 100 % der absorbierten (d. h. 50 % der angewandten) Menge betragen. Die Bromzahl des Kolophoniums ist keine Konstante, auch für Firnisse und Sikkative ist die Methode nicht anwendbar.

Zur Titerbestimmung von Chamäleonlösungen durch Elektrolyse nach Treadwell und Jodometrie nach Volhard.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium des städtischen höheren technischen Instituts zu Cöthen.)

VON DR. F. DUPRÉ.

(Eingeg. d. 2./3. 1904.)

Eine schnelle und dabei doch sichere Bestimmung des Titers einer Chamäleonlösung ist trotz der großen Anzahl von Titersubstanzen, welche in der Literatur angegeben sind, keineswegs eine leichte Aufgabe. Eisendraht, Mohrsches Salz, Oxalsäure usw. sind für sehr exakte Bestimmungen mehr oder weniger mit Fehlern behaftet. Eine sehr genaue Methode zur Feststellung des Wirkungswertes einer Kaliumpermanganatlösung ist die von Treadwell¹)

⁵⁸) Vgl. den Jahresbericht für 1901, Diese Z. 1902, 125.

⁵⁹) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1902, 1193.

⁶⁰) J. Soc. Chem. Ind. 1902, 1437.

⁶¹) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1903, 631.

⁶²) J. Am. Chem. Soc. 1903, 244.

⁶³) Chem. Revue 1903, 96.

⁶⁴) J. Am. Chem. Soc. 1902, 1109.

⁶⁵) Vgl. Benedikt-Ulzer S. 191.

¹) Treadwell, Z. anal. Chem. 2, 68. — Dupré und von Kupfer. Diese Z. 15, 352.