

wodurch einerseits eine Kühlung dieser und andererseits eine Erwärmung der Luft bewirkt werden soll. Der Apparat wird im allgemeinen mit Wechselstrom gespeist; soll die Speisung jedoch mit Gleichstrom stattfinden, so muß der innere der beiden hohlzylindrischen Eisenkerne rotierend angeordnet werden, um den beabsichtigten Effekt hervorzubringen.

Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1905.

Von Dr. W. FAHRION.

(Eingeg. d. 17./3. 1906.)

Auch das letzte Jahr brachte wiederum eine Reihe von Veröffentlichungen vorwiegend analytischen Inhalts. Von den Nahrungsmittelchemikern wurde hauptsächlich über den Nachweis des Kokosfetts in der Butter gearbeitet, für die technische Fettchemie sind in erster Linie die Arbeiten über die quantitative Bestimmung des Glycerins von Interesse. Dagegen wurde von der rein theoretischen Forschung das Gebiet der Fette nach wie vor ziemlich stiefmütterlich behandelt, trotzdem hier nicht nur Probleme ihrer Lösung harren, welche für einzelne Industriezweige, sondern auch solche, welche für die Nahrungsmittelchemie und damit für die Allgemeinheit von Bedeutung sind.

Literatur, Allgemeines.

An Stelle des verstorbenen Robert Henriques hat in der neuen (fünften) Auflage von Lunge-Böckmann, chemisch-technische Untersuchungsmethoden¹⁾ J. Lewkowitsch die Kapitel: Öle, Fette, Wachse, Seifen, Kerzen, Glycerin, Türkischrotöl, Firnisse und spezielle Methoden der Ölindustrie bearbeitet. — Auch D. Holde bringt in seinem Buche: Untersuchung der Mineralöle und Fette, so wieder ihnen verwandten Stoffe, mit besonderer Berücksichtigung der Schmiermittel²⁾ eine auf der Höhe der Zeit stehende Beschreibung der für die technische Fettanalyse maßgebenden Methoden. Derartige kurze Anleitungen bilden eine Ergänzung der Lehrbücher, vor deren Ausführlichkeit erfahrungsgemäß manche Fachgenossen zurückschrecken, welche sich nur ausnahmsweise mit der Untersuchung von Fetten zu befassen haben. — Der „Bund deutscher Nahrungsmittelfabrikanten und -händler“ hat ein „Deutsches Nahrungsmittelbuch“³⁾ herausgegeben, in welchem die Bedingungen zusammengestellt sind, unter denen Nahrungsmittel als „handelsübliche, unverfälschte und nicht gesundheitsschädliche Waren“ gelten sollen. Begreiflicherweise ist die Tendenz dieses Buches eine andere als diejenige der deutschen „Vereinbarungen“ oder des schweizerischen „Lebensmittelbuchs“, welche von Chemikern herausgegeben

wurden. Dies zeigt schon der Satz, daß die Färbung eines Nahrungsmittels in der Regel als eine stoffliche Verbesserung und als eine dem Würzen verwandte Behandlung desselben anzusehen sei. Für das Kapitel: Speisefette sind noch folgende Sätze von Interesse. Die Überschreitung einer Grenzzahl nach oben oder nach unten gibt keine Berechtigung, ein Nahrungsmittel als ein verfälschtes zu bezeichnen. Bei Ölen mit Ursprungsbezeichnung ist ein Gehalt an fremden Ölen bis zu 1% nicht zu beanstanden. Es ist nicht zulässig, aus der Intensität von Farbreaktionen auf mangelnde Reinheit von Speiseölen zu schließen. (*Wie soll man dann 1% Sesam- oder Kottonöl nachweisen? D. Ref.*) — Das Kapitel: Speisefette und Öle der „Vereinbarungen“ wurde durch einen Ausschuß von Nahrungsmittelchemikern einer Revision unterzogen, über deren Resultate K. Farnsteiner⁴⁾ berichtet. Das Wesentliche wird bei den betreffenden Methoden erwähnt. — Der Beachtung wert ist eine Arbeit von Felix Hahn⁵⁾: Beiträge zur Kenntnis der Triglyceride, weniger wegen des experimentellen Teils, welcher fast nur negative Resultate aufweist, als wegen der sorgfältigen Literaturzusammenstellung, mit Aufführung aller bis jetzt bekannten, einfachen und gemischten Mono-, Di- und Triglyceride. Es wird gezeigt, daß Berthelot schon vor 50 Jahren die Existenz gemischter Glyceride vermutet und auf die Möglichkeit der Stereoisomerie bei denselben hingewiesen hat. Als Objekte künftiger Forschungen werden genannt: Nachprüfung sämtlicher Fette auf die Art und Weise der Fettsäurebindung; Aufsuchung weiterer gemischter Triglyceride, sowie einfacher und gemischter Diglyceride, event. mit Hilfe der Hüblschen Lösung und insbesondere in der Butter; Synthese gemischter Fettsäure-di- und -triglyceride, auch auf biochemischem Wege und auch aus aromatischen und mehrbasischen Säuren; Untersuchung der Umlagerungs-, Schmelzpunkts-, Stereoisomerieverhältnisse der Triglyceride; Vergleich der Resorbierbarkeit gemischter Fettsäuretriglyceride mit derjenigen einfacher Glyceride und Verlauf der Resorption. (*Ein reichhaltiges Programm! D. Ref.*) — Nach J. E. Bloom⁶⁾ assimiliert der menschliche Körper die Fette um so besser, je mehr sie in ihrer Zusammensetzung seinem eigenen Fett nahe stehen. Er schlägt daher vor, für Speisezwecke die natürlich vorkommenden Fette in der Art zu mischen, daß sie 86,2% Triolein, 7,8% Tripalmitin und 1,9% Tristearin enthalten, und nennt dies „blossom food preparation“.

Fettextraktion, Fettbestimmung.

L. Liebermann⁷⁾ untersuchte die Frage, ob Eiweiß und Zellulose bei der Behandlung mit Alkalien ätherlösliche Substanzen liefern. Er fand nur Spuren von solchen, so daß die vorherige Ver-

⁴⁾ Vorschläge des Ausschusses zur Abänderung des Abschnittes „Speisefette und Öle“, der „Vereinbarungen“, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 51 (1905).

⁵⁾ Dissertation, Leipzig 1904.

⁶⁾ Vgl. diese Z. **18**, 1952 (1905).

⁷⁾ Arch. Physiol. **108**, 481 (1905); Ref. Chem. Centralbl. 1905, II, 415.

¹⁾ 3. Band, Julius Springer, Berlin 1905.

²⁾ 2. Auflage, Julius Springer, Berlin 1905.

³⁾ Carl Winter, Heidelberg 1905.

seifung des Fettes, wie sie Lieberman und Szekely⁸⁾ vorgeschlagen haben, keine Fehlerquelle für die Fettextraktion bildet. Die direkte Extraktion gibt dieselbe Ausbeute wie die obige Methode nur dann, wenn sie zuerst mit Alkohol, hierauf mit Äther vorgenommen und tagelang fortgesetzt wird, und auch dann ist sie meist noch unvollständig. (*Auch ich habe, ohne die Arbeit von L. und Sz. zu kennen, den Vorschlag gemacht⁹⁾, die Eiweißkörper anstatt durch Pepsin oder Säuren, durch alkoholisches Alkali in Lösung zu bringen. Praktisch angewendet, und zwar zur Fettbestimmung im Leder und im Leim, habe ich indessen das Verfahren schon früher.¹⁰⁾ D. Ref.*)

Bei der gewichtsanalytischen Fettbestimmung in der Milch verwendet J. Bellier¹¹⁾ zum Aufsaugen der letzteren Stücke von gut gereinigtem Badeschwamm. Indessen wurde von verschiedenen Seiten¹²⁾ darauf hingewiesen, daß die obige Methode zu niedrige Resultate liefern kann, weil in dem hornartigen Trockenrückstand der Milch das Kasein die Fettkügelchen einschließt und teilweise der Extraktion entzieht. Auch in zuckerhaltiger kondensierter Milch (Kindernahrung) ist die Fettbestimmung durch Extraktion erst durchführbar, nachdem die Substanz auf dem Wasserbad mit Essigsäure und konz. Schwefelsäure erhitzt wurde¹³⁾. — Die Gerbersche „Acidbutyrometrie“ erfreut sich großer Verbreitung und erfährt andauernd Modifikationen und Verbesserungen¹⁴⁾, sie hat aber eine Konkurrenz erhalten in der „Sinacidbutyrometrie“ von Sichter und Richter¹⁵⁾, welche anstatt Schwefelsäure eine Lösung von Trinatriumphosphat, anstatt Amylalkohol Isobutylalkohol (Sinol) anwenden. Von den zahlreichen Meinungsäußerungen über diese neue Methode lauten indessen die meisten ablehnend. Auch Gerber¹⁶⁾ selbst hat seine Methode abgeändert, indem er die Schwefelsäure durch eine 10%ige Natronlauge ersetzt, welche verschiedene Vorteile bietet. Er empfiehlt das neue Verfahren als „Alkalbutyrometrie“. — Bordas und Touplain¹⁷⁾ wenden die Zentrifuge auch nach dem Extrahieren mit Alkohol, Äther oder Wasser an und beschreiben ihre Methode zur Bestimmung des Fettes und der übrigen Bestandteile in Schokolade und Kakao, sowie in der Milch. — Über die Methode Gottlieb-Röse liegen wiederum eine Reihe günstiger Urteile¹²⁾, sowie auch einige Abänderungs-

vorschläge¹⁸⁾ vor. Daß das Ammoniak auf das Milchfett nicht verseifend wirkt, hat A. Burr¹⁹⁾ konstatiert. Thomsen¹²⁾ hat die Methode mit der Extraktionsmethode verglichen und findet übereinstimmende Resultate, falls der Trockenrückstand der Milch vor der Extraktion mit Pepsinsalzsäure behandelt wird. Der Rückstand, welchen das nach Gottlieb-Röse erhaltene Milchfett bei der Behandlung mit Äther hinterläßt, ist nach Siegfeld und Rosenbaum¹²⁾ minimal und besteht wahrscheinlich nicht aus Lecithin (vgl. Rosengreen²⁰⁾), sondern aus einem Oxydationsprodukt desselben. — Ein von Th. Lohnstein²¹⁾ vorgeschlagenes Galaktolipometer bietet nichts Neues. Zur gleichzeitigen Bestimmung des Fettes, des Nichtfettes und des Wassers in der Butter behandelt sie P. Soltsien²²⁾ mit einem Gemisch von Aceton und Äther.

Physikalische Konstanten.

M. Rakusin²³⁾ empfiehlt eine Abänderung des Gintlschen Pyknometers zur Bestimmung der Dichte salbenartiger Fette. Derselbe²⁴⁾ schlägt vor, die bei den Mineralölen üblichen Untersuchungsmethoden auch auf die tierischen und pflanzlichen Öle auszudehnen. (*Etwas praktisch Brauchbares dürfte bei diesem Vorschlag kaum herauskommen. Es wird kaum jemand einfallen, ein fettes Öl in Gemischen durch seinen Flammpunkt oder seine Viskosität nachweisen zu wollen. Das Polariometer kommt nur für das Rizinusöl in Betracht, es gibt aber einfachere Mittel zu seiner Identifizierung. Der Ref.*) — Sehr lehrreich ist ein Aufsatz von R. Wegscheider²⁵⁾ über die Schmelzpunktbestimmung im Kapillarrohr. In den seltensten Fällen hat man es mit einem scharfen Schmelzpunkt, in der Regel mit einem Temperaturintervall zu tun. Ob der Anfang oder das Ende des Schmelzens dem wahren Schmelzpunkt am nächsten liegt, hängt von verschiedenen Umständen ab. Um das Intervall möglichst klein zu gestalten, empfiehlt es sich, 10–20° unterhalb des Schmelzpunkts das Erhitzen stark zu verlangsamen und in der Nähe des Schmelzpunkts das Thermometer nur um einige Zehntelgrade pro Minute steigen zu lassen, dann wird bei reinen Substanzen das Temperaturintervall sicher innerhalb eines Grades liegen. Bei festen Lösungen ist die Angabe eines scharfen Schmelzpunkts etwas durchaus Willkürliches, ja geradezu eine falsche Wiedergabe der Tatsachen, es ist daher stets das beobachtete Intervall anzugeben. Einfüllen der geschmolzenen Substanz in das Röhrchen ist im allgemeinen nicht zu empfehlen. — Ein von A. Landsiedl²⁶⁾ empfohlener Apparat zur

⁸⁾ Arch. Physiol. **72**, 360 (1898).

⁹⁾ Diese Z. **16**, 74 (1903).

¹⁰⁾ Chem. Ztg. **19**, 1000 (1895); **23**, 452 (1899); diese Z. **8**, 529 (1895).

¹¹⁾ Chem. Centralbl. 1905, II, 573.

¹²⁾ Holm und Krarup, Rep. Chem.-Ztg. **29**, 249 (1905); Thomsen, Z. physiol. Chem. **47**, 687 (1905); Siegfeld und Rosenbaum, Chem. Centralbl. 1905, II, 275.

¹³⁾ J. B. Cochran, J. Soc. Chem. Ind. **24**, 906 (1905).

¹⁴⁾ O.-R., Milch-Ztg. **34**, 291 (1905); C. Kippenberger, diese Z. **18**, 1024 (1905); Fr. Daels, Chem. Centralbl. 1905, II, 793.

¹⁵⁾ Milch-Ztg. **33**, 790 (1904); Milchwirtschaftl. Centralbl. **1**, 71 (1905).

¹⁶⁾ Chem.-Ztg. **29**, 1069 (1905).

¹⁷⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **140**, 1098, 1099 (1905).

¹⁸⁾ A. Röhrig, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **9**, 531 (1905); J. Dekker, Chem. Centralbl. 1906, I, 287.

¹⁹⁾ Chem. Centralbl. 1905, II, 275.

²⁰⁾ Vgl. den Bericht für 1904, diese Z. **18**, 369 (1905).

²¹⁾ Chem. Centralbl. 1905, I, 1114.

²²⁾ Chem. Revue **12**, 125 (1905).

²³⁾ Chem.-Ztg. **29**, 1087 (1905).

²⁴⁾ Chem.-Ztg. **29**, 690 (1905).

²⁵⁾ Chem.-Ztg. **29**, 1224 (1905).

²⁶⁾ Chem.-Ztg. **29**, 765 (1905).

Schmelzpunktbestimmung ist auch für die Fettuntersuchung von Interesse. Er ermöglicht, das Kapillarröhrchen bei einer dem Schmelzpunkt nahen Temperatur einzuführen. Als maßgebend wird der Anfangspunkt des Schmelzens betrachtet. — Als „wahren Tropfpunkt“ bezeichnet L. Ubbelohde²⁷⁾ denjenigen Temperaturgrad, bei welchem ein Tropfen einer gleichmäßig erwärmten Masse unter seinem eigenen Gewicht, unbeeinflusst durch Menge und Gewicht jener Masse, abfällt. Zur Bestimmung des Tropfpunkts hat er einen kleinen Apparat konstruiert, und sollen die Fehlergrenzen nicht über 0,2° hinausgehen. (*Durch diese Neuerung erscheinen in der Tat die Übelstände der Abtropfmethode (Pohl, Finkener) beseitigt, und dürfte sie daher einer guten Aufnahme sicher sein. D. Ref.*) — K. Farnsteiner⁴⁾ wiederholt unter eingehender Begründung seinen Vorschlag²⁰⁾, beim Arbeiten mit dem Zeißschen Butterrefraktometer unter Beseitigung des Wollnyschen Spezialthermometers zum gewöhnlichen Thermometer zurückzukehren. Als Normaltemperatur gilt für feste Fette 40, für Öle 25°. Ein bestimmtes Schema zur Bewertung der Angaben des Butterrefraktometers läßt sich zurzeit nicht aufstellen. — F. Löwe²⁸⁾ empfiehlt für das Refraktometer eine Mikrometerschraube, mit welcher das Objektiv verschoben wird, so daß auch noch die Zehntelgrade genau abgelesen werden können. — M. Tortelli²⁹⁾ hat sich nunmehr auch in deutscher Sprache ausführlich über sein Thermometer²⁰⁾ geäußert. Das Charakteristische ist ein Dewarscher Vakuummantel zur Vermeidung von Wärmeverlusten. Das Verhältnis der Jodzahl zum „Wärmeindex“ ist bei nicht trocknenden Ölen (Jodzahl 80—90) 1,84, bei halbtrocknenden (Jodzahl 100—110) 1,55, bei trocknenden (Jodzahl 125—185) 1,55—1,41. Konzentrationsänderungen der Schwefelsäure bedingen nicht eine proportionale Änderung des Wärmeindex, es ist dahernicht angängig, letzteren ganz unabhängig von der Konzentration bestimmen zu wollen, wie dies Thomson und Ballantyne vorgeschlagen haben. — Nach F. Suzz³⁰⁾ erhält man unrichtige Maumenézahlen, wenn man zur Mäßigung der Reaktion sich stark erhaltende Öle mit Mineralöl verdünnt, man nimmt besser Olivenöl. — Hoton³¹⁾ tritt für eine vermehrte Anwendung der kritischen Lösungstemperatur, speziell bei der Butterprüfung, ein. Dient als Lösungsmittel 90% iger Alkohol, so soll die betreffende Konstante Crismerzahl, bei 99,5% iger Essigsäure Valentanzahl heißen.

Glycerin.

Eine Methode zur direkten Bestimmung des Glycerins, wobei letzteres in Substanz zur Wägung kommt, hat bis jetzt gefehlt. Nunmehr haben aber Shukoff und Schestakoff³²⁾ eine solche Methode ausgearbeitet. Die glycerinhaltige Flüssig-

keit wird durch K_2CO_3 alkalisch gemacht, unterhalb 80° zum Sirup eingedampft, letzterer mit wasserfreiem Na_2SO_4 gemischt und im Soxhlet mit Aceton extrahiert. — W. Landsberger³³⁾ hat die Methode an Glycerinwässern und Rohglycerinen, aus der fermentativen Fettspaltung herrührend, geprüft. Die Übereinstimmung mit der Acetinnmethode war im allgemeinen eine gute, in manchen Fällen gab aber die Extraktionsmethode ein beträchtlich höheres Resultat, wahrscheinlich, weil das Glycerin acetonlösliche Verunreinigungen enthielt. Außerdem erfordert sie mindestens 9 Stunden Zeit. — Auch bei der Dynamitfabrik Schlebusch³⁴⁾ wurden mit der in verschiedenen Punkten abgeänderten Extraktionsmethode etwas zu hohe Resultate erhalten. Die Hehnersche Oxydationsmethode liefert schneller gute, wenn auch im allgemeinen etwas zu niedrige Resultate. — Eine große Anzahl vergleichender Glycerinbestimmungen hat Fr. Schulze³⁵⁾ ausgeführt und zwar sowohl in Roh- und Destillationsglycerinen, als auch in Seifenunterlaugen, in Fetten und Ölen, Seifen und Glycerinpräparaten. Er kommt zu folgenden Resultaten. Die Permanganatmethode ist direkt unbrauchbar. Die Bichromatmethode gibt, wenn der Überschuß an CrO_3 zurückgemessen wird, gut übereinstimmende, aber stets zu hohe Resultate (s. o.). Wird dagegen, nach dem Vorschlag von Gantter³⁶⁾, die entwickelte Kohlensäure gemessen, so erhält man etwas zu niedrige Resultate. Trotzdem ist die volumetrische Methode für den praktischen Gebrauch und für Massenanalysen am besten geeignet, besonders, wenn die CO_2 nach der vereinfachten Methode von Schulze, d. h. mit Hilfe eines etwas modifizierten Schulze-Tiemannschen Apparates, bestimmt wird. P_2O_5 muß bei der Bichromatmethode stets abwesend sein, Versuche mit Glycerinphosphorsäure ergaben sehr stark schwankende Resultate. Auch das Acetilverfahren würde am besten ganz verlassen, es erfordert viel Zeit und ist für verd. Glycerinlösungen überhaupt nicht anwendbar. Gute Resultate gibt die Jodidmethode von Zeisel und Fanto, sie ist aber für Massenuntersuchungen zu teuer und daher hauptsächlich als Kontrolle für das volumetrische Verfahren zu empfehlen. (*Diese Resultate stehen mit den Angaben unserer Lehrbücher in auffallendem Widerspruch. Benedikt-Utzer führt die von Schulze vollständig verworfene Permanganatmethode an erster Stelle an. Leukowitsch hält die von Sch. ebenfalls sehr ungünstig beurteilte Acetinnmethode für die beste und rät von der Jodidmethode ab, weil er damit viel zu niedrige Resultate erhielt. D. Ref.*) — K. Braun³⁷⁾ hat die Ganttersche Methode dahin abgeändert, daß er die entwickelte CO_2 in $1/10$ -n. Lauge leitet, mit $BaCl_2$ fällt, das sorgfältig ausgewachsene $BaCO_3$ in $1/10$ -n. HCl löst und deren Überschuß zurücktitriert. — K. Strauß³⁸⁾

²⁷⁾ Diese Z. 18, 1220 (1905).

²⁸⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 9, 15 (1905).

²⁹⁾ Chem.-Ztg. 29, 530 (1905).

³⁰⁾ Chem. Centralbl. 1905, II, 80.

³¹⁾ Chem. Centralbl. 1905, II, 1694.

³²⁾ Diese Z. 18, 294 (1905).

³³⁾ Chem. Revue 12, 150 (1905).

³⁴⁾ Diese Z. 18, 1656 (1905).

³⁵⁾ Z. landw. Versuchsw. in Österr. 8, 155 (1905); Chem.-Ztg. 29, 976 (1905).

³⁶⁾ Z. anal. Chem. 34, 421 (1895).

³⁷⁾ Chem.-Ztg. 29, 703 (1905).

³⁸⁾ Chem.-Ztg. 29, 1099, 1150 (1905).

weist (mit Recht! D. Ref.) auf die Umständlichkeit dieser Methode hin und empfiehlt seinerseits Absorption der CO_2 in dem bei Verbrennungen üblichen Kaliapparat. — Henkel und Roth³⁹⁾ verwenden zur Oxydation des Glycerins CrO_2 anstatt $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ und lassen die CO_2 in einem sehr handlichen Apparat durch Natronkalk absorbieren. Sie finden ferner, daß für reine Glycerinlösungen die von Planchon vorgeschlagene Methode (Oxydation mit festem KMnO_4 in saurer Lösung) bei bequemer Ausführung sehr gute Resultate gibt. Auch die Angaben über das spez. Gew., die Refraktion und das Leitvermögen reiner wässriger Glycerinlösungen haben obige Autoren kontrolliert. Reines Glycerin erwies sich als ein vollkommener Isolator. — M. Turel⁴⁰⁾ empfiehlt, vor der Oxydation mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ die Unreinigkeiten der Rohglycerine durch Bleiessig zu fällen, dessen Überschuß durch Na_2SO_4 beseitigt wird. Auch Chloride dürfen in größerer Menge nicht vorhanden sein. Zum Nachweis von Sulfiten neben Hyposulfiten säuert man in der Kälte mit Essigsäure an, wodurch nur die Sulfite unter Entweichen von SO_2 zersetzt werden. Vor der Prüfung auf As (nach Guthzeit) müssen Sulfite und Hyposulfite durch Oxydation mit KMnO_4 zerstört werden. — Nach E. Schmitt⁴¹⁾ enthält auch das reinste Glycerin noch geringe Mengen stickstoffhaltiger Substanzen (Amide usw.), wahrscheinlich aus den Eiweißkörpern der Fette stammend.

Säure, Verseifungs-, Hehnerzahl.

H. N. McCoy⁴²⁾ hat die Ionisationskonstante des Phenolphthaleins bestimmt und aus dieser und den Ionisationskonstanten der Fettsäuren berechnet, daß sich die letzteren unter Anwendung obigen Indikators sehr genau titrieren lassen. Wenn die roten Alkalisalze des Phenolphthaleins durch einen großen Alkaliüberschuß entfärbt werden, so ist dies durch Umlagerung zu erklären. Den roten Salzen liegt die chinoide Form des Phenolphthaleins, den farblosen ein Carbinol zugrunde. — Auch F. Hildebrandt⁴³⁾ kommt durch eine große Anzahl vergleichender Versuche zu dem Resultat, daß das Phenolphthalein allen anderen Indikatoren vorzuziehen ist, sofern Ammoniumsalze ausgeschlossen sind und bei Anwesenheit von Carbonaten in der Hitze titriert wird. — Nach K. Braun⁴⁴⁾ ist die von Goldschmidt²⁰⁾ gegebene Erklärung für die Rotfärbung einer Phenolphthalein enthaltenden, neutralen, alkoholischen Seifenlösung beim Erhitzen ungenügend, weil die Rotfärbung auch beim nachherigen Erkalten bestehen bleibt. Er akzeptiert zwar die Hydrolyse der Seife, nimmt aber außerdem (mit Scholtz) einen ionisierenden Einfluß des Alkohols auf das rote Phenolphthaleinsalz an, welcher beim Erhitzen proportional mit der Hydrolyse der Seife nachläßt, so daß sich neues

Salz bildet. (Meines Erachtens ist mit dieser neuen Theorie wenig geholfen. Wenn wirklich der Alkohol für sich allein imstande ist, das rote Salz zu zerlegen — auch ich habe wiederholt eine Entfärbung durch Alkoholzusatz konstatiert, bei näherem Zusehen erwies sich aber der betreffende Alkohol regelmäßig als ganz schwach sauer —, warum tritt dann diese Zerlegung, bzw. die Entfärbung der Lösung, beim Erkalten nicht wieder von neuem ein? D. Ref.) — Nach R. Cohn⁴⁵⁾ läßt sich freies Alkali neben Seife (Natriumpalmitat) auch in rein wässriger Lösung scharf titrieren. Der Endpunkt der Titration wird durch den Übergang der roten in eine blaßrosa Farbe gekennzeichnet. C. Kippenberger⁴⁶⁾ empfiehlt einen für die Bestimmung der Verseifungszahl geeigneten Apparat. — W. Arnold⁴⁷⁾ beschreibt eine kombinierte Methode, welche gestattet, mit derselben Portion Fett und unter Anwendung nur einer Bürette, Pipette, Säure und Lauge zu bestimmen: Verseifungszahl, Reichert-Meißlzahl, Polenskezahl, mittleres Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren. Zur Ermittlung der letzteren Konstante werden die nach Bestimmung der Reichert-Meißlzahl im Destillierkolben zurückgebliebenen Fettsäuren durch heißes Wasser von dem Rest flüchtiger bzw. löslicher Fettsäuren befreit und alsdann nicht ihre Säurezahl, sondern ihre Verseifungszahl bestimmt. Die so gefundenen Werte für das mittlere Molekulargewicht der nicht flüchtigen Fettsäuren stimmen bei Fetten mit wenig flüchtigen Fettsäuren und beim Butterfett mit den theoretisch aus den anderen Konstanten berechneten — bei diesen Rechnungen wurde der Gehalt an Unverseifbarem durchweg vernachlässigt und bei kokosfetthaltigen Gemischen liegen sie, wie nach den Befunden von Juckenack und Pasternack²⁰⁾ zu erwarten war, höher. Im übrigen sagt die obige Konstante im wesentlichen dasselbe aus, wie die von Juckenack und Pasternack in Vorschlag gebrachte „Differenz“²⁰⁾. — G. Bornemann⁴⁸⁾ erörtert durch eine große Anzahl von Gleichungen den Zusammenhang zwischen Säurezahl, Verseifungszahl, Gehalt an Unverseifbarem, mittlerem Molekulargewicht des Fettes und der Fettsäuren. Die gefundenen Beziehungen sollen dazu dienen, aus den analytischen Daten einer technischen Fettsäure deren Zusammensetzung zu berechnen.

Flüchtige Fettsäuren.

C. Kippenberger⁴⁵⁾ empfiehlt einen Apparat, in welchem gleichzeitig aus mehreren Fettproben die flüchtigen Fettsäuren abdestilliert werden können. — Nach J. Pohlmann⁴⁹⁾ ist es nicht zulässig, von der Reichert-Meißlzahl 0,6—0,8 ccm in Abzug zu bringen, weil ein blinder Versuch, unter anderen Verhältnissen ausgeführt, so viel erfordert. — K. Farnsteiner⁴⁾ schlägt vor, zur Bestimmung der Reichert-Meißlzahl die

⁴⁹⁾ Diese Z. **18**, 1936 (1905).

⁴⁰⁾ Monit. Scientif. **18**, 574 (1904); diese Z. **18**, 1271 (1905).

⁴¹⁾ Ref. Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 663 (1905).

⁴²⁾ Am. Chem. J. **31**, 503 (1902); diese Z. **18**, 220 (1905).

⁴³⁾ Chem. Centralbl. 1905, I, 1271.

⁴⁴⁾ Diese Z. **18**, 574 (1905).

⁴⁵⁾ Berl. Berichte **38**, 3781 (1905).

⁴⁶⁾ Diese Z. **18**, 1024 (1905).

⁴⁷⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 201 (1905).

⁴⁸⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 697 (1905).

⁴⁹⁾ Chem. Centralbl. 1905, I, 301.

Verseifung in Zukunft ausschließlich nach Leffman-Beam (d. h. mit wässriger Natronlauge und Glycerin) vorzunehmen. Die Reichert-Meißlzahl reinen Butterfettes liegt im allgemeinen zwischen 24 und 32, die Verseifungszahl zwischen 220 und 232, aber es kommen Überschreitungen nach oben und unten vor. Zu empfehlen ist, die Reichert-Meißlzahl auf mg KOH pro 1 g Fett umzurechnen und den erhaltenen Wert von der Gesamtverseifungszahl abzuziehen. Die so erhaltene Sättigungszahl derjenigen Fettsäuren, welche nach Reichert-Meißl nicht titriert werden, schwankt beim Butterfett zwischen 190 und 205, beim Kokosfett liegt sie etwa bei 250. Bei der Methode von Juckenack und Pasternack⁵⁰⁾ ist auf die nicht unerheblichen Schwankungen der Werte für reines Butterfett Rücksicht zu nehmen. Am besten geeignet zum Nachweis von Kokosfett im Butterfett ist die Methode Polenske²⁰⁾. — M. Siegfeld⁵¹⁾ glaubt nicht, daß die Methode Juckenack und Pasternack einen großen Fortschritt bedeutet, weil die Schwankungen der Werte reinen Butterfettes zu beträchtlich sind. Mehr erwartet er von der „Polenskezahl“, doch können die von Polenske angegebenen oberen Grenzzahlen auch bei reiner Butter überschritten werden. — A. Hesse⁵²⁾ hat Versuche über die „Neue Butterzahl“ von Polenske angestellt. Die von letzterem angegebenen Versuchsbedingungen müssen auf das genaueste eingehalten werden. Die Neue Butterzahl steht nicht, wie Polenske annimmt, in einem konstanten Verhältnis zur Reichert-Meißlzahl. Ein Futterwechsel kann letztere ziemlich intakt lassen, erstere dagegen stark beeinflussen. Die von Polenske angegebene Höchstgrenze für die Neue Butterzahl reinen Butterfettes ist zu niedrig. — A. Kirschner⁵³⁾ hat eine (zuerst von K. Jensen angegebene) Methode zum Nachweis von Kokosfett neben Butterfett in der Margarine vereinfacht. Das bei der üblichen Bestimmung der Reichert-Meißlzahl erhaltene Destillat wird anstatt mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH mit $\frac{1}{10}$ -n. Ba(OH)₂ neutralisiert, mit 0,5 g Ag₂SO₄ gefällt, 100 ccm abfiltriert, nochmals mit H₂SO₄ angesäuert, 110 ccm abdestilliert und titriert. Ist NZ die neue Konstante, so gilt der Satz: Prozente Butterfett = 4,319 NZ — 0,456 Reichert-Meißlzahl — 2,15. — O. Jensen⁵⁴⁾ findet (in Übereinstimmung mit Juckenack und Pasternack²⁰⁾, daß die Reichert-Meißlzahl ganz verschieden ausfällt, je nachdem mehr oder weniger Fett in Arbeit genommen wird. Die Reichert-Meißlzahl eines Gemisches von Butter- und Kokosfett läßt sich daher aus denjenigen der Komponenten nicht berechnen. Dieser Übelstand wird vermieden, wenn nur 1 g Fett angewendet

oder bei Anwendung von 5 g die Destillation mit Wasserdampf ausgeführt und so lange fortgesetzt wird, bis das Destillat 1 l beträgt. In diesem Fall geht die Caprylsäure vollständig in Lösung und auch die unlösliche Caprinsäure so gut wie vollständig ins Destillat. Die „Caprinsäurezahl“ läßt sich direkt bestimmen, zur Bestimmung der Capryl-, Capron- und Buttersäure wurde einerseits die fraktionierende Fällung und Analyse der Silbersalze benützt, andererseits die Methode von Duclaux (beruhend auf der Tatsache, daß aus verd. wässrigen Lösungen die flüchtigen Fettsäuren um so rascher abdestillieren, je höher ihr Molekulargewicht ist). Folgende Werte, ausgedrückt in cem $\frac{1}{10}$ -n. Lauge für 5 g Fett, wurden gefunden

	Butterfett	Kokosfett	Palmkernfett
Buttersäure . .	23,1	—	—
Capronsäure . .	6,7	1,4	2,5
Caprylsäure . .	6,4	20,5	1,1
Caprinsäure . .	6,1	31,2	23,0

Sowohl die „Caprylsäure-“ als die „Caprinsäurezahl“ zeigt somit noch 5% Kokosfett im Butterfett durch eine deutlich erkennbare Erhöhung an, während die Polenskezahl weniger als 10% nicht erkennen läßt und in quantitativer Hinsicht keine zuverlässigen Resultate liefert. Da aber die Methode Polenske einfach in der Ausführung ist, so ist sie trotzdem für den Nachweis von Kokosfett in der Butter wertvoll. Die Kirschnerzahl (s. o.) läßt ebenfalls nur grobe Verfälschungen der Butter finden, ist dagegen für den Nachweis von Butterfett neben Kokosfett in der Margarine geeignet. Am Schlusse seiner in hohem Grade wichtigen und dankenswerten Arbeit macht O. Jensen den Vorschlag, alle Konstanten der Fette einschließlich der Jodzahl (Grundlage Ölsäure oder, wenn mehrere ungesättigte Fettsäuren vorhanden sind, das Mittel der Jodzahlen und Molekulargewichte) auf cem n. Lauge pro 100 g Fett umzurechnen. Durch Rechnung läßt sich alsdann die „Sättigungszahl“ der festen, nichtflüchtigen Fettsäuren ermitteln, welche bei verschiedenen Fetten große Unterschiede aufweist, z. B. Butterfett 196, Kokosfett 321. — Derselbe⁵⁵⁾ findet im Käse außer den oben erwähnten flüchtigen Fettsäuren auch geringe Mengen Ameisen- und Essigsäure, ferner im Emmentaler Käse Propion- im Limburger Baldransäure. Das spezifische Aroma wird verursacht beim Emmentaler durch Aminosäuren, beim Roquefort durch Buttersäure-ester, beim Limburger durch gewisse Fäulnisprodukte.

Jodzahl.

K. Farnsteiner⁴⁾ empfiehlt, gemäß den neueren Atomgewichten nicht mehr 3,874, sondern 3,8666 g K₂Cr₂O₇ in 1 l Wasser zu lösen, behufs Herstellung der für die Titerstellung der Jodlösung erforderlichen Dichromatlösung. — J. Weiwert⁵⁶⁾ beschreibt einen Apparat zum Abmessen der Sublimatjodlösung ohne Pipette. Die Lösung befindet sich in einer Flasche aus dunklem Glas, letztere in einem tragbaren Holzkasten. Durch

⁵⁰⁾ Im letzten Bericht wurde gesagt, daß das Prinzip der Methode J. und P. von Henriques angegeben worden sei. Dem gegenüber ist darauf hinzuweisen, daß Juckenack sich schon vor H. mit dem Gegenstand befaßt hat, vgl. Chem. Revue 6, 112 (1899).

⁵¹⁾ Chem. Centralbl. 1905, I, 1436.

⁵²⁾ Chem. Centralbl. 1905, I, 566.

⁵³⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 9, 65 (1905).

⁵⁴⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 10, 265 (1905).

⁵⁵⁾ Chem. Centralbl. 1905, I, 397.

⁵⁶⁾ Chem.-Ztg. 29, 841 (1905).

den vollständigen Abschluß des Lichtes soll die Titerabnahme auf ein Minimum reduziert sein. — Nach J. Deiter⁵⁷⁾ geben bei Fetten, deren Jodzahl unter 110 liegt, die Hübl-, Wijs- und Hanuslösung übereinstimmende Resultate. Er empfiehlt speziell die letztere und eine Versuchsdauer von 10—15 Minuten, konstatiert aber, daß bei Lebertranen das Maximum der Absorption erst nach 8 Stunden erreicht ist. — Thomson und Dunlop⁵⁸⁾ bestätigen, daß die Lebertrane bei zweistündiger Einwirkung der Wijslösung durchweg höhere Jodzahlen ergeben als nach Hübl. Die größte Differenz war 10,2. — Auch über die Theorie der Jodadditionsmethode liegen einige Arbeiten vor. F. H. van Leent⁵⁹⁾ findet, daß alle zur Bestimmung der Jodzahl Verwendung findenden Lösungen als wirksamen Bestandteil außer JCl auch JOH enthalten. Die Chlorjodadditionsprodukte werden durch HCl nicht angegriffen und spalten auch keine HCl ab. Die freie HCl stammt vielmehr von der hydrolytischen Spaltung des JCl, sowie von der Addition der JOH. (Vgl. dagegen Ingle²⁰⁾). Substitution von H durch Halogen findet nicht statt. Die Lösung von Wijs verdient den Vorzug vor den anderen. — A. Istomin⁶⁰⁾ findet, daß bei Behandlung von Isolytlen mit JCl das Cl an das wasserstoffärmere Kohlenstoffatom tritt, es entsteht Isobutylenchlorojodid, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{J}$. (Da das JCl in wässriger Lösung und in möglichst geringem Überschuß angewendet wurde, so läßt sich obiges Resultat nicht ohne weiteres auf die Jodadditionsmethoden der Fettanalyse übertragen. D. Ref.) — F. Tell⁶¹⁾ schlägt eine neue Methode zur Bestimmung der Bromzahl vor. Das Fett wird in CHCl_3 oder besser in CCl_4 gelöst, dazu kommt eine Lösung von KBr, dann HCl und eine Lösung von NaOCl. Der Bromüberschuß wird nach einer Versuchsdauer von 20 Minuten mit einer Lösung von As_2O_3 zurückgemessen. Ölsäure gab das theoretisch berechnete Resultat. (Einfacher erscheint die Methode von Mc Ilhiney⁶²⁾, welcher das Br nicht in wässriger, sondern in CCl_4 -Lösung auf eine CCl_4 -Lösung des Fettes 2 Minuten lang einwirken läßt. D. Ref.)

Trennung der Fettsäuren.

D. Holdes⁶³⁾ weist nach, daß die zuerst von Heintz angegebene Methode zur Trennung der homologen festen Fettsäuren: fraktionierende Fällung der alkoholischen Lösung mit Magnesiumacetat, nur zum Ziele führt, wenn nicht mehr als 2 Fettsäuren vorhanden sind. Bei 3 und mehr Fettsäuren und besonders auch dann, wenn wenig Material zur Verfügung steht, führt die obige Methode zu irrigen Schlüssen. Alle bis jetzt bekannt gewordenen Fettsäuren der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (Gerard, Nördlinger, Holdes und Stange, Kreis und Hafner) sind keine chemischen Individuen,

eine natürlich vorkommende Fettsäure $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$ ist bis heute nicht nachgewiesen. (Die mühevollen und für die Fettchemie sehr wichtige Arbeit Holdes ist geeignet, einen Begriff von den Schwierigkeiten zu geben, welche sich der Zerlegung der Fette in ihre einzelnen Bestandteile in den Weg stellen. D. Ref.) K. Charitschkoff⁶⁴⁾ empfiehlt zur Trennung der gesättigten Fettsäuren Auflösen in Aceton und fraktionierende Fällung mit 50% Alkohol. Ersteres löst 3,52% Stearin-, 14,1% Palmitinsäure, letzterer 0,184% Stearin-, 0,605% Palmitinsäure. Versuche zur Trennung dieser beiden Säuren in Stearinkerzen ergaben befriedigende Resultate. — Derselbe⁶⁵⁾ behauptet, daß sich aus den Talgfettsäuren durch systematisches Ausziehen mit Petrolbenzin und 70% Alkohol die Ölsäure entfernen lasse, so daß der Rückstand zur Kerzenfabrikation geeignet sei. (Vgl. Pastrovich²⁰⁾).

Unverseifbares.

Nach K. Farnsteiner⁴⁾ kann bestimmt angenommen werden, daß das Phytosterin der Futtermittel nicht in das Körper- und MilCHFett übergeht. Die Bömersche Phytosterinacetatprobe ist daher in allen Fällen zum Nachweis von Pflanzen- in Tierfett geeignet. Nur beim Nachweis von Kokosfett in der Butter läßt sie im Stich, weil ersteres, an sich schon arm an Phytosterin, bei seiner Verarbeitung einen Teil desselben verliert. — Auch L. M. Tolman⁶⁶⁾ bestätigt, daß das Schmalz mit Baumwollsamemehl gefütterter Schweine kein Phytosterin enthält. Die Kristallform des daraus abgeschiedenen Cholesterins wird durch Zusatz von 6—8% Baumwollsamemehl noch deutlich geändert, durch 2% nicht mehr. Wohl aber wird auch in diesem Falle der Schmelzpunkt des (3 mal umkristallisierten) Cholesterinacetats von 114 auf 115,8° erhöht. Auch erhitztes Baumwollsamemehl, das die Halphenreaktion nicht mehr gibt, läßt sich nach Bömer nachweisen. — Im Widerspruch hiermit fanden Emmet und Grindley⁶⁷⁾ im Schmalz von Schweinen, welche mit Baumwollsamemehl gefüttert wurden, nicht nur die Farbreaktionen des letzteren, sondern auch phytosterinartige Kristalle. Dagegen kommt E. Polenske⁶⁸⁾ wiederum zu dem Resultat, daß die Bömerschen Methoden auch auf das Fett von Tieren, welche mit Baumwollsamemehl gefüttert wurden, anwendbar sind. Für den Schmelzpunkt des Cholesterins aus reinem Schweinefett wurden Werte von 146,5—147°, selten bis 145° herab, gefunden. Bei Schmalzproben mit geringem Cholesteringehalt lassen sich noch etwa 8, bei solchen mit höherem Gehalt noch 5% Baumwollsamemehl erkennen. Dagegen erleidet die Kristallform des Cholesterins erst bei einem Gehalt von etwa 15% Phytosterin deutlich sichtbare Veränderungen. Andererseits läßt sich bei richtiger Ausführung der Phytosterinacetatprobe noch 1%

⁵⁷⁾ Chem. Centralbl. 1905, II, 169.

⁵⁸⁾ On the examination of codliver oil and other fish liver oils. Vortrag vor der Association of public analysts of Scotland, Juni 1905. Nach gütigst eingesandtem Separatabdruck.

⁵⁹⁾ Z. anal. Chem. 43, 661 (1904).

⁶⁰⁾ Chem. Centralbl. 1905, I, 429.

⁶¹⁾ Chem. Centralbl. 1905, I, 1115.

⁶²⁾ Vgl. Benedikt-Ulzer, S. 191.

⁶³⁾ Berl. Berichte 38, 1247 (1905).

⁶⁴⁾ Chem. Centralbl. 1905, I, 118.

⁶⁵⁾ Chem.-Ztg. 29, 366 (1905); Chem. Revue 12, 106 (1905).

⁶⁶⁾ J. Am. Chem. Soc. 27, 589 (1905).

⁶⁷⁾ J. Am. Chem. Soc. 27, 263 (1905).

⁶⁸⁾ Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amt 23, 557, 576 (1905).

Baumwollsaamenöl im Schweineschmalz sicher erkennen. Enthält letzteres Paraffin, so läßt sich das Unverseifbare durch kalten Petroläther davon befreien. Auch die harzartigen Verunreinigungen des Rohcholesterins gehen dabei in Lösung. Ferner ist das Cholesterin in Petroläther beträchtlich leichter löslich als das Phytosterin, wodurch der Nachweis des letzteren, bzw. des Baumwollsaamenöls, noch mehr erleichtert wird. Zum qualitativen Nachweis des Paraffins erhitzt man das Unverseifbare mit konz. H_2SO_4 auf 104–105°. Die Alkohole verkohlen hierbei, während das Paraffin nicht angegriffen wird und aus dem Rückstand durch Ausziehen mit Petroläther gewonnen werden kann. — G. S a n i⁶⁹⁾ findet im unverseifbaren Anteil des Weinsteresteröls neben Phytosterin A m p e l o s t e r i n, $C_{26}H_{43}OH$, Schmelzpunkt 129 bis 130°, Schmelzpunkt des Benzoats 145°, des Acetats 105–106°. (Daß auch die übrigen pflanzlichen Öle verschiedene Alkohole enthalten, wird durch die stark schwankenden Schmelzpunkte sowohl der freien Alkohole als ihrer Ester, wahrscheinlich gemacht. D. Ref.)

Farbreaktionen.

K. F a r n s t e i n e r⁴⁾ äußert sich über die Farbreaktionen folgendermaßen. Die H a l p h e n - r e a k t i o n ist brauchbar, da aber ihr Träger bei der Fütterung mit baumwollsaameröhlhaltigen Materialien ins Körper- und MilCHFett übergeht, so darf sie nicht als ausschlaggebend angesehen werden. Ob die B a u d o u i n r e a k t i o n bei der Fütterung mit Sesamöl beeinflusst wird, ist noch nicht sicher. Die Reaktion von S o l t s i e n ist zwar nicht so empfindlich wie diejenige von B a u d o u i n, sie hat aber den Vorzug, daß sie nicht bei Gegenwart von Teerfarbstoffen Sesamöl vortäuscht, und daß sie bei reinen Olivenölen, welche die Baudouinreaktion in mäßiger Stärke geben, nicht eintritt. Die Reaktion von W e l m a n s ist unbrauchbar, auch diejenige von B e c c h i sollte vollständig verlassen werden.

G. H a l p h e n⁷⁰⁾ bestätigt die Angabe von R a i k o w, daß der Träger der H a l p h e n - r e a k t i o n eine ungesättigte Säure ist. Dagegen hält er die Bildung von Thioderivaten als Ursache der Rotfärbung noch nicht für erwiesen. Eine solche entsteht bei der Einwirkung von H_2S auf das Öl unter keinen Umständen. Der CS_2 ist notwendig und nicht durch andere Lösungsmittel, z. B. Amylalkohol, ersetzbar. Erwärmt man ein Gemisch von Öl und Reagens mit $\frac{1}{3}$ Wasser, so tritt die Reaktion nicht ein, auch nach Entfernung des Wassers nicht mehr. Wasser allein ist dagegen ohne Einwirkung, auch nicht auf die einmal entstandene Rotfärbung. — Nach F i s c h e r und P e y a u⁷¹⁾ läßt sich, bei Anwendung von 5 g Fett, noch 1% Baumwollsaamenöl mittels der Halphenreaktion nachweisen. Bei längerem Stehen des Öls nimmt mit steigender Säurezahl die Intensität der Reaktion ab. Die wirksame Substanz ist verseifbar (s. o.), mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, gegen

$KMnO_4$, H_2O_2 , H, Alkalien und Säuren beständig. Dagegen wird sie zerstört durch Behandlung des Öls mit SO_2 oder Cl. Im letzteren Falle ist das Öl für Speisezwecke nicht mehr verwendbar, im ersteren läßt es sich durch Einwirkung von Alkohol wieder reinigen. Durch längeres Erhitzen des Öls auf 200° wird die Reaktion abgeschwächt, das Öl selbst dagegen kaum verändert. Bei längerem Erhitzen auf 250° verschwindet die Reaktion vollständig, das Öl ist aber alsdann für Speisezwecke nicht mehr geeignet. — Nach P. S o l t s i e n⁷²⁾ läßt die Halphenreaktion mit eintretender Ranzigkeit des Baumwollsaamenöls stark nach. Gelbes Öl reagiert stärker als weißes. Der Amylalkohol kann durch gewöhnlichen Alkohol ersetzt werden. — P. B. K a r g a s c h e w⁷³⁾ will sogar noch 0,25–0,5% Baumwollsaamenöl nach H a l p h e n nachweisen, wenn das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung erhitzt wird. Frische Öle geben die Reaktion rascher als alte, bzw. stark saure Öle. — U t z⁷⁴⁾ macht darauf aufmerksam, daß durch kurze Behandlung mit HNO_2 , bzw. mit $KNO_2 + H_2SO_4$, Baumwollsaamenöl seine Reaktionsfähigkeit gegen $SnCl_2$, Sesamöl gegen die Halphenlösung einbüßt.

G. F e n d l e r⁷⁵⁾ weist nach, daß die B a u d o u i n r e a k t i o n versagt, wenn die Margarine Farbstoffe enthält, welche HCl röten. Beim Ausschütteln mit HCl werden nicht nur jene Farbstoffe, sondern auch der Träger obiger Reaktion entfernt. Dagegen führt die Reaktion von S o l t s i e n auch in solchen Fällen zum Ziel. Der Zusatz derartiger Farbstoffe sollte verboten werden. — Nach P. S o l t s i e n⁷⁶⁾ kann die Baudouinreaktion auch versagen, wenn die Margarine ranzig geworden ist oder längere Zeit erwärmt wurde. Die Soltsienreaktion läßt auch hier nicht im Stich. — S p r i n k m e y e r und W a g n e r⁷⁷⁾ erhielten mit HCl und Furfurol allein niemals eine Rotfärbung, vorausgesetzt, daß letzteres frisch destilliert und farblos ist. Auf 1–1½ Jahre alte Öle geben die Reaktion mit voller Schärfe, wie überhaupt die Baudouinreaktion zum mindesten ebenso empfindlich ist wie die Soltsiensche. Erstere läßt sich noch dergestalt verschärfen, daß 1% Margarine, bzw. 0,1% Sesamöl in der Butter nachzuweisen sind. Zu diesem Zweck werden 50–100 g Fett zweimal mit Eisessig ausgeschüttelt, der Verdunstungsrückstand mit Baryt und Alkohol verseift, die trockene Seife mit Petroläther ausgezogen, die Lösung auf 1–2 cem konz. und mit Furfurol und HCl geprüft. — B r u c e⁷⁸⁾ empfiehlt, das Margarinefett vor Anstellung der Furfurolreaktion mit Benzol zu mischen. — Es war vorgeschlagen worden, das Furfurol durch p-Oxybenzaldehyd, Vanillin oder Piperonal zu ersetzen. U t z⁷⁹⁾ verwirft diesen Vorschlag. — Nach Versuchen von E n g e⁸⁰⁾

⁷²⁾ Chem. Centralbl. 1905, II, 1133.

⁷³⁾ Rep. Chem.-Ztg. 29, 343 (1905).

⁷⁴⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. 32, 901 (1905).

⁷⁵⁾ Chem. Revue 12, 10 (1905).

⁷⁶⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. 32, 61 (1905).

⁷⁷⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 10, 347 (1905).

⁷⁸⁾ Ref. Chem.-Ztg. 29, 534 (1905).

⁷⁹⁾ Chem. Centralbl. 1905, I, 837, 1116.

⁸⁰⁾ Chem.-Ztg. 29, 363 (1905).

⁶⁹⁾ Chem. Centralbl. 1905, I, 386.

⁷⁰⁾ Bll. soc. chim. 33, 108 (1905); diese Z. 18, 1984 (1905).

⁷¹⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 9, 81 (1905). diese Z. 18, 575 (1905).

geht beim Menschen der charakteristische Bestandteil des Sesamöls glatt in die Milch über. Schon wenige Stunden nach Darreichung des Öls ist die Baudouinprobe positiv, hält alsdann 4—5 Stunden an, verschwindet für 6—10 Stunden, um dann 4—5 Stunden nochmals, aber schwächer, zu erscheinen.

H. Ditz⁸¹⁾ weist darauf hin, daß bei der Kreisschen Phloroglucinsalzsäure-reaktion, bzw. bei der Wiedemannschen Modifikation derselben²⁰⁾, der Äther bzw. das Aceton vollständig rein, d. h. frei von Aldehyden und Peroxyden, sein müssen. Er vermutet, daß auch beim Ranzigwerden Autoxydationsprozesse eintreten. Die Rotfärbung findet er, entgegen der Angabe von Kreis, mehr bei der wässrigen als bei der ätherischen Lösung. — Auch bei obiger Reaktion läßt sich nach Utz⁸²⁾ das Phloroglucin nicht durch p-Oxybenzaldehyd, Vanillin oder Piperonal ersetzen, weil diese Aldehyde auch mit unbelichtetem Sesamöl eine Reaktion geben. Durch Erwärmen auf dem Wasserbad läßt sich die wirksame Substanz belichteter Öle nicht zerstören. Dagegen geht sie beim Schütteln mit Salz- oder Essigsäure in letztere über. — M. Winckel⁸³⁾ findet, daß fettreiche Samen mit Phloroglucin und HCl keine Färbung geben, wohl aber mit Vanillin und HCl. Die Vanillinsalzsäure-reaktion ist nach seiner Ansicht eine allgemeine Reaktion auf Fermente. — Nach L. Rosentaler⁸⁴⁾ dagegen geben auch aliphatische Ketone mit Vanillinsalzsäure Färbungen, und da die Kalksalze der Fettsäuren (ausgenommen Ameisensäure) beim Erhitzen derartige Ketone liefern, so kann die Reaktion auch zum Nachweis von Fettsäuren dienen.

P. Soltsien⁸⁵⁾ hat eine Farbenreaktion zum chemischen Nachweis der eingetretenen Ranzigkeit, besonders der Butter angegeben. Ist letztere farblos, so wird sie direkt mit dem Reagens von Welmans gemischt und alsdann mit NH_3 übersättigt; nach $\frac{1}{2}$ —1 Minute tritt eine Blaufärbung ein. Ist die Butter künstlich gefärbt, so tritt anstatt der Blau- eine Grünfärbung ein. In diesem Falle destilliert man mit Wasserdampf, neutralisiert das Destillat und destilliert nochmals. Das zweite Destillat liefert alsdann die Blaufärbung. Talgig gewordene Butter gibt die Reaktion nicht. — E. Milliau⁸⁶⁾ will Samenöle, hauptsächlich im Kokosfett, in folgender Weise erkennen. 4 ccm Fett, 2 ccm einer gesättigten ätherischen Phloroglucinlösung, 2 ccm einer gesättigten Lösung von Resorcin in Petroläther und 4 ccm 40% HNO_3 werden durchgeschüttelt. Kokosfett zeigt höchstens eine schwache Rosafärbung, Samenöle eine deutliche Rotfärbung. Terpentinöl und Harze dürfen nicht zugegen sein. (Daß diese komplizierte und dabei unsichere Methode Eingang finden könnte, ist sehr zu bezweifeln. D. Ref.) — Crampton und Simons⁸⁷⁾ weisen Palmöl durch eine blau-

grüne Färbung nach, welche entsteht, einerseits wenn man das filtrierte Fett mit demselben Volumen Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konz. H_2SO_4 schüttelt, andererseits, wenn man die Petrolätherlösung des Fettes mit verd. wässriger Kalilauge schüttelt, die in Lösung gegangenen Fettsäuren mit HCl wieder abscheidet, in CCl_4 löst und mit einer Lösung von Phenol in CCl_4 sowie mit einigen Tropfen HBr versetzt. — O. Vogt⁸⁸⁾ findet die bekannte Lipochromreaktion auf Dorschlebertrane unzuverlässig und hat sie in der Weise abgeändert, daß er zu 20 Tropfen Chloroform und 40 Tropfen Essigsäureanhydrid 3 Tropfen des Trans setzt. Es entsteht eine intensiv blaue Färbung, welche nach kurzer Zeit in Olivengrün übergeht.

Nachweis und Bestimmung von Fremdkörpern.

Nach J. Marcusson⁸⁹⁾ ist die Destillation mit Toluol²⁰⁾ allgemein anwendbar zur Bestimmung des Wassers in Ölen, Fetten, Seifen, Harzen. Noch besser als Toluol eignet sich Xylol (Siedepunkt ca. 140°). Es ist so viel Material anzuwenden, daß 5—10 ccm Wasser übergehen. Zur Verhütung des Siedeverzugs werden Bimssteinstücke zugegeben. Der Zylinder mit dem Destillat wird zur Trennung der Schichten in warmes Wasser, vor der Ablesung in Wasser von 15° gestellt. Das Xylol löst nur ganz wenig Wasser, am besten verwendet man ein schon einmal mit Wasser destilliertes. (Noch einfacher als die vorstehende Methode und für Massenuntersuchungen geeigneter ist für Fette und Öle, speziell für Emulsionen oxydierter Öle mit Wasser, das direkte Wegkochen des Wassers im Platintiegel, wie ich es schon vor längerer Zeit⁹⁰⁾ empfohlen habe. Das Verfahren hat mir in vieljähriger Praxis nie versagt. D. Ref.) — Sprinkmeyer und Wagner⁹¹⁾ finden die seitherigen Methoden zum Nachweis fremder Farbstoffe in Fetten verbesserungsbedürftig. Sie schlagen vor, 10 ccm des geschmolzenen Fettes in 10 ccm Petroläther zu lösen und diese Lösung in einem kleinen Scheidetrichter mit 15 ccm Eisessig kräftig durchzuschütteln. Färbt sich letzterer gelb oder rosa, so ist Farbstoff vorhanden, eventuell kann man die Eisessiglösung auf dem Wasserbad konzentrieren. — Speziell zum Nachweis von Azofarbstoffen empfiehlt W. Arnold⁴⁷⁾ Erwärmen von 5 g Fett mit 2 ccm alkoholischer HCl, welche Azofarbstoffe mit rosaroter Farbe löst. — Auch G. Fendler⁹²⁾ hat über obiges Thema gearbeitet. Die Probe mit Petroläther erklärt er für wertlos, diejenige mit absolutem Alkohol führte er in der Weise aus, daß er das Fett durch Erwärmen vollständig darin löst und die filtrierte Lösung im durchfallenden Lichte beobachtet. Bei der Methode von Sprinkmeyer und Wagner (s. o.) muß die Essigsäure 2—3% Wasser enthalten, sonst tritt gar keine Scheidung ein. Ferner ist ein Konzentrieren der

⁸¹⁾ Chem.-Ztg. **29**, 705 (1905).

⁸²⁾ Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 178 (1905).

⁸³⁾ Apoth.-Ztg. **20**, 209 (1905).

⁸⁴⁾ Z. anal. Chem. **44**, 292 (1905).

⁸⁵⁾ Chem. Revue **12**, 177 (1905).

⁸⁶⁾ Chem. Centralbl. 1905, II, 1392.

⁸⁷⁾ J. Am. Chem. Soc. **27**, 270 (1905).

⁸⁸⁾ Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1905, 674.

⁸⁹⁾ Mitt. d. Kgl. Mat. Prüf.-Amt **23**, 58 (1905).

⁹⁰⁾ Diese Z. **4**, 174 (1891).

⁹¹⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **9**, 598 (1905).

⁹²⁾ Chem. Revue **12**, 207 (1905).

essigsäuren Lösung nicht zu empfehlen. Die Salzsäureprobe (2—3 g Fett, 5 ccm Äther, 5 ccm HCl der Dichte 1,125) gibt nur bei Azofarbstoffen gute Resultate. Mit einer ätherischen Lösung von salpetriger Säure (stets frisch zu bereiten aus NaNO_2 , H_2SO_4 und Äther) lassen sich Kurkuma, Anilinfarben, Tropäolin und verschiedene Butterfarben des Handels, mit einer alkalischen Lösung von Natriumsalicylat Saffor, Orleans, Saffran, Martiusgelb nachweisen. Eine allgemein anwendbare Methode gibt es nicht, man muß in Zweifelsfällen 2 und mehr Reaktionen heranziehen. — Fritzsche⁹³⁾ verteidigt gegenüber Fendler die amtlich vorgeschriebene Alkoholprobe, welche dem Geübten gute Resultate liefert. Die Färbung ist oft eine so ungleiche, daß verschieden gezogene Proben auch verschiedene Resultate geben.

(Schluß folgt.)

Studien über Zelluloseacetate.

Von H. Ost.

(Eingeg. den 30./4. 1906.)

Die Zelluloseacetate beschäftigen seit einigen Jahren die technisch-chemische Literatur in hohem Maße; wie die Nitrozellulosen löslich, lassen sie sich zu strukturlosen, durchsichtigen Platten und Fäden formen, die große Elastizität und Festigkeit besitzen, ohne explosiv zu sein. Den Grund zur Industrie der Zelluloseacetate haben Cross und Bevan gelegt; sie acetylieren „hydratisierte“ Zellulose, d. h. diejenige Modifikation der Zellulose, welche aus Viskoselösung regeneriert wird oder bei dem Merzerisieren der Zellulose mit konz. Natronlauge entsteht. Durch Behandeln der hydratisierten Zellulose mit Zinkacetat oder Magnesiumacetat und Chloracetyl bei Temperaturen unter 30° erhalten sie ein in Chloroform zu einem dicken Sirup lösliches Acetat, das beim Verdunsten des Lösungsmittels als elastischer durchsichtiger Film hinterbleibt. Sie legen ihm die Formel eines Tetraacetats, $\text{nC}_6\text{H}_6\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4$ bei¹⁾.

Einen wesentlichen Fortschritt brachte das Verfahren Lederer, welcher Zellulose nach Girard mit verd. Schwefelsäure in „Hydrozellulose“ umwandelt und diese mit Essigsäureanhydrid und wenig konzentrierter Schwefelsäure acetyliert²⁾. Es ist überraschend, wie leicht diese Acetylierung schon in der Kälte, unter starker Wärmeentwicklung, vor sich geht, während Essigsäureanhydrid allein sowohl auf Hydrozellulose wie auf Zellulose, erst bei hoher Temperatur bei völligem Zerfall des Zellulosemoleküls einwirkt. Lederer erhält ein ähnliches in Chloroform lösliches, elastisches Acetat wie Cross und Bevan, spricht sich aber über dessen Zusammensetzung nicht aus. — Weiter zeigen Bayer & Co., daß eine wertvolle Acetylzellulose leicht aus nicht hydratisierter oder hydroly-

sierter Zellulose hergestellt werden kann, durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure, sie sprechen dies Produkt als reine Triacetylzellulose, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3$, an³⁾. Endlich findet die Badische Anilin- & Sodafabrik, daß die Acetylierung der Zellulose mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure (oder statt letzterer auch Phosphorsäure) glatt erfolgt, wenn die Zellulose 20% Wasser enthält, und daß sie auch leicht gelingt, wenn das Acetat bei der Reaktion ungelöst bleibt⁴⁾; während bisher stets so viel Essigsäureanhydrid bzw. Eisessig angewandt wurde, daß das Produkt sich zu einer durchscheinenden Gallerte oder Sirup löste.

Da bisher chemische Untersuchungen über die Zelluloseacetate außer von Cross und Bevan nicht veröffentlicht worden sind, so werden die folgenden Mitteilungen, die sich auf mehrjährige Studien stützen, von einigem Interesse sein. Verfasser ist sich aber bewußt, daß seine Ergebnisse infolge der Unzulänglichkeit der Untersuchungsmethoden etwas unsicher sind; wie es auf dem Gebiete der Zellulose kaum anders zu erwarten ist. Ich habe die Überzeugung gewonnen, daß nach allen oben genannten Verfahren identische Acetate, und zwar Triacetate der Zellulose entstehen, d. h. Ester, welche auf je 6 Atome C 3 Acetylgruppen enthalten; und daß ferner diese Triacetate sich nicht von der Zellulose selbst ableiten, sondern von einer solchen, welche die ersten Stadien einer hydrolytischen Spaltung durchgemacht hat. Kann eine Analogie herangezogen werden, so ist es die Stärke; wie die Stärke bei der Hydrolyse in lösliche Stärke und Dextrine nach dem Schema zerfällt⁵⁾: $\text{mC}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + \text{mH}_2\text{O} = \text{m} \cdot (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n, \text{H}_2\text{O}$, so wird auch die Zellulose bei der Hydrolyse Abbauprodukte von der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n, \text{H}_2\text{O}$ mit chemisch gebundenem Wasser liefern; und eine oder mehrere, den Erythroextrinen entsprechende hochmolekulare Hydrozellulosen bilden acetyliert die technisch wertvollen Zelluloseacetate. Schreitet aber die Hydrolyse der Zellulose zu weit vor, so erhält man spröde Acetate, die technisch wertlos sind, und als Endprodukte das kristallisierende Oktoacetat der Zellobiose $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, und das Pentaacetat der Dextrose⁶⁾.

Hydrozellulose.

Als Ausgangsmaterial zu den folgenden Versuchen diente meist Verbandwatte mit 0,07% Asche, seltener aschefreies Filtrierpapier von Schleicher & Schüll. Die Elementaranalyse dieser bei 125° bis zum konstanten Gewichte getrockneten Stoffe gab folgende Zahlen:

	Watte		Papier		Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$
	1	2	1	2	
C	44,20%	44,44%	44,00%	44,04%	44,42%
H	6,15%	6,29%	6,20%	6,55%	6,23%

⁴⁾ Franz. Pat. 347 906 (1904).⁵⁾ Ost, Chem.-Ztg. **19**, 1501 (1895).⁶⁾ Skraup, Berl. Berichte **32**, 2413 (1899); **34**, 1115 (1901). — Franchimont, ebenda **12**, 1941 (1879); **14**, 1290 (1881). — Schützenberger, Compt. r. d. Acad. d. sciences **68**, 814 (1869).⁹³⁾ Chem. Revue **12**, 266 (1905).¹⁾ D. R. P. 85 329 (1894) u. 86 368 (1895).²⁾ D. R. P. 118 538 (1899), 120 713 (1900) u. 163 316 (1901).³⁾ D. R. P. 159 524 (1901).