

phate geringer als auf Böden mit neutraler und schwach alkalischer Reaktion<sup>78)</sup>. Nach Prjanischnikow<sup>79)</sup> können die Kalkphosphate betreffs ihrer Düngerwirkung in zwei Gruppen geteilt werden; Mono- und Dicalciumphosphat und Thomasmehl sind gegen Zusatz von Calciumcarbonat wenig empfindlich; die zweite Gruppe hingegen, nämlich Tricalciumphosphat, Phosphorit und Knochenmehl zeigen eine starke Depression ihrer Düngewirkung unter dem Einfluß von kohlensaurem Kalk. Wird jedoch als Stickstoffquelle statt Natriumnitrat Ammoniumsulfat genommen, dann ist die Kalkgabe in allen Fällen günstig, wenigstens bei den Bedingungen der Sandkultur. Die Eisen- und Aluminiumphosphate erleiden unter dem Einfluß des Calciumcarbonates keine erhebliche Wirkungsdepression. Schneidewind und D. Meyer<sup>80)</sup> fanden, daß auf Böden mit geringem Kalkgehalt, aber geringerer Menge Eisen und Aluminium nicht nur die Phosphorsäure des Thomasmehles, sondern auch die des Präzipitates und Superphosphates für eine lange Reihe von Jahren ihre Wirksamkeit beibehält. Ein größerer Kalkgehalt des Bodens beeinflußt somit die Aufschließbarkeit der Phosphate nicht bedeutend und hindert die Pflanzen nicht daran, die Phosphate in entsprechender Menge aufzunehmen. Die mit Kalk gesättigten Phosphate sind für die niederen und höheren Pflanzen leicht aufschließbar<sup>81)</sup>. Schucht<sup>82)</sup> studierte die Löslichkeit des Di- und Tricalciumphosphates und fand, daß sie von dem Kohäsions- und Hydratationszustand abhängig sei; Prjanischnikow<sup>83)</sup> stellte fest, daß auch die Eisen- und Aluminiumphosphate ziemlich gut assimilierbar wären und durch Wasser langsam der Zersetzung anheim fielen. Von Interesse sind die Arbeiten von J. Dumont<sup>84)</sup>, der zu dem Ergebnis kam, daß bei Humusböden die Bindung der sauren Phosphate nicht nur der teilweisen Sättigung, dem sogenannten „Zurückgehen“ zuzuschreiben ist, sondern auch vom Verhältnis Humus zu Kalk bestimmt wird, da ein Teil der sauren Phosphate von den Humuskörpern gebunden werden dürfte. Diese Verbindungen konnten weder bei Rohphosphaten, noch bei Thomasmehlen, sondern nur bei sauren Phosphaten konstatiert werden. Sie werden aber von den Pflanzen gut aufgenommen, wie Experimente mit künstlichen Humophosphaten lehrten. Wie erwähnt, hat bereits Stoklasa<sup>85)</sup> darauf aufmerksam gemacht, daß im Boden noch andere Phosphatformen als die bis jetzt bekannten existieren müßten. Lemmermann und Wießmann<sup>86)</sup> fanden, daß die Phosphorsäure bei der Pflanzenernährung zum Teil (bis zu zwei Dritteln) durch Kieselsäure in entsprechender Form ersetzt werden kann und erklären dies damit, daß durch Anwesenheit der Kieselsäure eine erhöhte Phosphorsäureaufnahme der Pflanze bewirkt wird.

<sup>78)</sup> Kellner und Böttcher, Deutsche landw. Presse 1900, S. 665. — Gedroiz, Russ. Journ. f. experim. Landw. 1905, S. 686. — Söderbaum, Jahresber. f. Agrikulturchem. Ref. 1903, S. 118.

<sup>79)</sup> Prjanischnikow, Landw. Versuchsst. 65, 23 [1906].

<sup>80)</sup> Schneidewind und D. Meyer, Landw. Jahrb. 39, Ergänzungsband 3, 236 [1910].

<sup>81)</sup> Stoklasa, loc. cit. S. 147.

<sup>82)</sup> Schucht, Die chem. Düngerindustrie, Braunschweig 1906, S. 52. — Die Fabrikation des Superphosphates S. 316.

<sup>83)</sup> Prjanischnikow, Landw. Versuchsst. 75, 357.

<sup>84)</sup> J. Dumont, C. r. 132, 435 [1901], 148, 1205 [1909]. — Zit. nach Kleberger loc. cit. II, S. 75.

<sup>85)</sup> Stoklasa, loc. cit., S. 147.

<sup>86)</sup> Lemmermann und Wießmann, Z. f. Pfl. u. Dü. 1922 (A), 185. — Z. f. Pfl. u. Dü. 1925 (A), 265. — Vgl. auch Fr. Duchon, ebendort 1925 (A), 316. — O. Lemmermann, ebendort 1925 (A), 326.

Obwohl die Untersuchungen von Stoklasa<sup>87)</sup>, Czapek<sup>88)</sup> und anderen Forschern ergeben haben, daß die Phosphorsäure hauptsächlich als Orthophosphorsäure von den Pflanzen aufgenommen wird, und die übrigen anorganischen und organischen Phosphorverbindungen vor der Aufnahme in die Pflanze in solche Orthophosphate umgesetzt werden, dürfte auf Grund der Arbeiten von Tsuda<sup>89)</sup>, Cavalier und Artus<sup>90)</sup>, Aso und Yoshida<sup>91)</sup> und Mitsuda<sup>92)</sup> anzunehmen sein, daß der Phosphor bei Mangel an anorganischen Verbindungen auch in organischer Form zur Aufnahme gelangt. Von den hierbei bisher in Betracht kommenden Körpern seien das Calciumglycerinphosphat, das Natriumdi- und Natriumtriäthylphosphat und das Natriummonoallylphosphat erwähnt. Nach Stoklasa<sup>93)</sup> ist jedoch die von den Japanern erprobte Düngerwirkung des Nukleins, Phytiins und Lezithins kein Beweis für die unmittelbare Aufnahme dieser Stoffe durch die Pflanze. Es dürften vielmehr diese Substanzen vorher durch die Enzyme der Mikroorganismen in anorganische Phosphatverbindungen übergeführt werden, zumal als Kida<sup>94)</sup> beobachtete, daß die erwähnten Körper um so bessere Wirkung zeigten, je mehr die enzymatische Spaltung erfolgt war. Von Wichtigkeit ist die Feststellung Teodorescos<sup>95)</sup>, daß niedere Algen zwar den Phosphor der Nukleinsäure als Nahrungsquelle verwenden können, jedoch auch imstande sind, die Nukleinsäure aufzuspalten und so den Phosphor in anorganische Form zu verwandeln. (Schluß folgt.)

### Deutsche Kommission zur Schaffung einheitlicher Untersuchungsmethoden für die Fettindustrie (Fettanalysen-Kommission).

Mit dieser Veröffentlichung legt die Fettanalysen-Kommission unter Bezugnahme auf den Beschuß der Generalversammlung der Wissenschaftlichen Zentralstelle für Öl- und Fettforschung vom 14. 5. 1925<sup>1)</sup> den ersten Abschnitt ihrer Beratungsergebnisse vor, um in der Zeit der Beratung weiterer Kapitel der Vorschläge für Einheitsmethoden (Verseifbares Fett, Physikalische Prüfungen, Farbreaktionen, Standards technischer Fette, Fettverarbeitungsprodukte usw.) bereits eine Diskussion der bisherigen Vorschläge bei den außerhalb der Kommission stehenden Fachkreisen herbeizuführen. Der folgende Entwurf ging zunächst aus den Beratungen des wissenschaftlichen Greminums der Kommission hervor, dem zurzeit die Herren Geh. Rat Hold e, Berlin, als Vors., Prof. Dr. Askenasy, Karlsruhe, Dr. Auerbach, Hamburg, Prof. Dr. Franck, Berlin, Dr. Goldschmidt, Breslau, Dr. Greitemann, Cleve, Direktor Dr. Stadling e r, Prof. Dr. Schrauth und Dr. Wolff, sämtlich Berlin, ferner Dr. Grün, Aussig, und Dr. Schroeder, Berlin, als Gastmitglieder sowie K. Rietz, Berlin, als Sekretär angehören. In der Generalversammlung

<sup>87)</sup> Stoklasa, loc. cit.

<sup>88)</sup> F. Czapek, Biochem. d. Pflanzen. (G. Fischer, Jena.)

<sup>89)</sup> Tsuda, Journ. Coll. Agric. Tokio 1909.

<sup>90)</sup> Cavalier und Artus, Trav. sci. Univ. Rennes 6, I, 132.

<sup>91)</sup> Aso und Yoshida, Journ. Coll. Agric. Tokio 1909, I, Nr. 2, 153.

<sup>92)</sup> Mitsuda, ebendort S. 163. Zit. nach Kleberger, loc. cit.

<sup>93)</sup> Stoklasa, loc. cit.

<sup>94)</sup> Kida, C. r. de l'acad. 155, 300 [1912].

<sup>95)</sup> Teodorescos, C. r. 155, 410 [1912].

<sup>1)</sup> Siehe Chem. Umsch. 32, 145 [1925].

der Wizöff wurde der Entwurf dem Plenum der Kommission, dem außer der wissenschaftlichen noch die industrielle Gruppe der Herren Direktor Ad am, Berlin, Konsul M. L. F le m m i n g, Hamburg, Direktor P ossel, Hamburg, Fabrikbesitzer E. S p i e l h a g e n, Berlin, und Direktor Dr. W e i g e l t, Berlin, angehört, zur Begutachtung unterbreitet. Er wurde auf Grund besonderer Wünsche und Vorschläge mehrerer industrieller Mitglieder sowie des Herrn Dr. N o r m a n n und der Handelslaboratorien Dr. U l e x, Hamburg, A l b e r t i und H e m p e l, Magdeburg, nochmals revidiert und zur Veröffentlichung vorbereitet.

Wir bitten die Fachkreise, die an dem Zustandekommen der deutschen und internationalen Einheitsmethoden für die Fettindustrie interessiert sind, um gefällige Äußerung zum vorliegenden Entwurf, und zwar möglichst unter baldiger direkter Zusendung von Änderungsvorschlägen an den Sekretär der Analysenkommission Herrn K. R i e t z, Labor. f. Öle und Fette, Techn. Hochschule Berlin, Charlottenburg, Fasanenstraße 87.

Berlin, September 1925.

## I. Rohfettuntersuchung.

### 1. Probenahme.

Das zur Analyse bestimmte Muster soll möglichst ein Durchschnittsmuster der zu bewertenden Ware darstellen. Im allgemeinen sind bei äußerlich gleichartig erscheinenden Warenposten bis zu drei Gebinden alle Stücke, bei mehr als drei Gebinden wenigstens 20%, jedoch nicht weniger als drei Stück zu bemustern. In besonderen Fällen, die zu begründen sind, kann anders verfahren werden.

Bei flüssigen, satzfreien Produkten kann die Probe mit einem gewöhnlichen Heber leicht entnommen werden.

Breiartige, satzhaltige Partien verlangen besonders vorsichtige Probenahme. Vorheriges Rollen der Fässer gewährleistet nicht immer eine gründliche Durchmischung; das Muster wird daher mit einem geeigneten Probenehmer <sup>1a)</sup> gezogen, wobei das etwa 30 mm weite, unten verschließbare Rohr sehr langsam in verschiedenen Richtungen bis zur gegenüberliegenden Wand des Gebindes durchgestoßen wird.

Von festen Fetten sticht man mit einem Stechheber ebenfalls in verschiedenen Richtungen zur gegenüberliegenden Wand zylindrische Probestücke heraus.

Bei Kesselwagen und Tankschiffen wird unmittelbar hinter der Pumpe eine Abzweigung mit untergehängtem Gefäß angeschlossen.

Fette, die in Tanks usw. veralteten Systems (Aufschmelzen mit direktem Dampf) geliefert werden, sind vor dem Aufschmelzen in sachgemäßer Weise zu bemustern.

Bei verdächtigen Lieferungen fester oder halbfester Fette wird der Inhalt einzelner Fässer nach Öffnen des Deckels völlig ausgestochen und auf seine Beschaffenheit, insbesondere Ansammlungen von Wasser und anderen Verunreinigungen, geprüft.

Fässer, an denen durch Auslecken von Wasser eine mechanische Ausscheidung größerer Wassermengen erkennbar ist, sollen nicht zur Entnahme von Durchschnittsproben herangezogen werden; erforderlichenfalls ist in solchen Fässern die Menge des abgesetzten Wassers durch Ablassen, eventl. unter Öffnung des Deckels zu ermitteln.

<sup>1a)</sup> Z. B. nach S e n g e r (erhältlich unter anderm bei Dr. R o b. M u e n c k e, Berlin N) oder mit einem Etagenstecher.

Die einzelnen Proben werden, sofern nicht besondere Umstände dagegen sprechen, vereinigt und zu einer homogenen Mischung verröhrt <sup>2)</sup> oder nötigenfalls zusammengeschmolzen und bis zum Erkalten ständig gerührt; man darf das Fett aber nicht wesentlich über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzen, damit keine Verluste an flüchtigen Stoffen auftreten.

Aus der so bereiteten Mischung entnimmt man 3 zur Analyse bestimmte Muster von je mindestens 100 g, verschließt sie luftdicht in sorgfältig gereinigten und getrockneten Glas- oder Blechbehältern und versieht diese mit beweiskräftigen Siegeln und mit durch Siegel gesicherten Bezeichnungen. Die Reserveproben sind mindestens sechs Wochen, vom Tage der Auftragserledigung an gerechnet, aufzubewahren. Sollte eine längere Aufbewahrungsfrist notwendig erscheinen, so ist sie besonders zu beantragen.

Wegen der häufigen Schwierigkeiten der Probenahme, namentlich bei inhomogenen Fetten, ist es zu empfehlen, mit der Probenahme eine erfahrene Persönlichkeit zu beauftragen, welche die Art des Musterziehens von Fall zu Fall entscheiden wird.

### 2. Voruntersuchung.

#### a) Äußere Erscheinungen.

Die Färbung der Öle <sup>3)</sup> oder bei etwa 50° aufgeschmolzenen festen Fette wird im 15 mm weiten Reagensglas, bei sehr hellen Mustern in möglichst 10 cm dicker Schicht beobachtet; die Schichtdicke ist anzugeben <sup>4)</sup>.

Auffallende Verschiedenheit der Färbung eines Fettes vor und nach dem Aufschmelzen kann unter Umständen auf künstliche Aufhellung durch Wasser oder Luft hinweisen.

Fluoreszenz zeigt sich als grünlicher oder bläulicher Schimmer an einem Tropfen Öl auf schwarzem Glanzpapier; sie deutet auf Anwesenheit von Mineral- oder Harzöl hin. Bei nicht fluoreszierenden Ölen erscheint der Tropfen tiefschwarz.

Der Geruch einer Probe, insbesondere beim Verreiben auf der Handfläche oder beim Erwärmen in einem Philippsbecher, gibt oft schon beachtenswerte Hinweise (Tran, Leinöl, Cocosfett usw.), desgleichen der Geschmack.

Die Gegenwart flüchtiger Bestandteile wie ätherischer Öle, Extraktionsmittel (z. B. Benzin, Benzol, Schwefelkohlenstoff) usw. gibt sich unter Umständen bei dieser Prüfung oder bei der Erhitzungsprobe zu erkennen (vgl. c und 6 d).

Die Konsistenz (dünnlüssig, dickflüssig, salbenartig, schmalz-, butter-, talg-, wachsartig) ist bei Zimmertemperatur festzustellen. Zähe und fadenziehende Konsistenz kann unter Umständen von Kalkseifen herrühren; sie verschwindet dann durch Behandlung des Fettes mit verdünnter Salzsäure.

#### b) Löslichkeit.

Mit destilliertem Wasser bilden die seifenfreien Öle nach kurzem Schütteln Emulsionen, die sich bald wieder trennen; beständige Emulsionen deuten auf die Anwesenheit von Seifen (s. auch e), Schleimstoffen u. dgl. hin.

<sup>2)</sup> Zum Durchmischen wird zweckmäßig eine in das Mischgefäß passende, durchlöcherte Scheibe benutzt, die an einem senkrechten Stiel befestigt ist.

<sup>3)</sup> Der Ausdruck „Fette“ umfaßt die verseifbaren Öle und Fette; nur in besonderer Hinsicht auf den flüssigen Aggregatzustand wird der Ausdruck „Öle“ gebraucht.

<sup>4)</sup> Eine geeignete Färbungsskala wird zurzeit von Prof. Dr. A s k e n a s y, Karlsruhe, ausgearbeitet.

Sämtliche Fette sind in Äther, Schwefelkohlenstoff, Anilin, flüssigen Kohlenwasserstoffen, Chlorkohlenwasserstoffen leicht löslich; eine Ausnahme bilden Ricinusöl und sehr hochschmelzende Fette, die in Petroläther und der gleichen Mineralölen nicht löslich sind.

In absolutem Alkohol lösen sich bei Zimmertemperatur Ricinusöl und andere Fette dieser Gruppe völlig, die übrigen Fette wenig. Zunehmender Gehalt an freien Fettsäuren sowie Glyceride niedrigmolekularer Fettsäuren erhöhen die Alkohollöslichkeit.

### c) Erhitzungsprobe.

Verschwindet die Trübung eines Öles nach einigem Erhitzen im Reagensglas oder Schälchen auf dem Wasserbade, ohne beim Erkalten wiederzukehren, so röhrt sie von Wasser her. Trübungen durch mechanische Verunreinigungen bleiben beim Erhitzen bestehen.

### d) Qualitative Probe auf Verseifbarkeit.

6—8 Tropfen Öl (eventl. filtriert) werden mit etwa 5 ccm alkoholischer  $\frac{1}{2}$  n-Kalilauge im Reagensglas gekocht. Nach vorsichtigem Abdunsten des Alkohols gibt man allmählich destilliertes Wasser hinzu.

Reine Fette geben eine klare Seifenlösung; die Gegenwart von Mineralöl, Paraffin, Ceresin, Harzöl, Wachs (auch Wolfstett) oder erheblichen Mengen natürlicher unverseifbarer Stoffe verrät sich durch Trübung der Seifenlösung.

### e) Nachweis von Seifen.

Alkaliseifen geben sich beim Schütteln des Musters mit Wasser außer durch Emulsionsbildung (s. Abschn. b) auch durch Rötung von Phenolphthalein infolge Hydrolyse zu erkennen; auf Zusatz von Mineralsäure verschwinden Emulsion und Rötung. Bei Anwesenheit größerer Mengen freier Fettsäuren versagt diese Prüfung.

Ammoniumseifen verraten sich durch Ammoniageruch, den sie noch deutlicher beim Erwärmen der Probe, eventl. unter Zusatz von Natronlauge, zeigen.

In Zweifelsfällen, sofern die oben erwähnte Prüfung für Alkaliseifen oder die Veraschung einer Fettprobe (s. 6a) für Kalkseifen nicht genügend Anhalt bietet, wird das Fett mit Benzol-Alkohol (9 : 1) behandelt. Sind in der Lösung Metalloxyde nachweisbar oder hinterläßt der Extrakt Asche, so liegen Seifen vor.

### f) Prüfung auf Acidität s. 6, „Verunreinigungen“.

## 3. Ätherextrakt.

### a) Ätherextrakt (ohne Vorbehandlung mit Salzsäure).

Man löst 3—5 g Fett in 100 ccm Äther<sup>5</sup>). Die Lösung oder, falls auch die ätherunlöslichen Verunreinigungen bestimmt werden sollen, die filtrierte Lösung wird einige Zeit im Erlenmeyerkölbchen mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Natriumsulfat wird durch mehrmaliges Ausschütteln mit ebenfalls über entwässertem Natriumsulfat getrocknetem Äther und Dekantieren fettfrei gewaschen.

Man treibt die Hauptmenge Äther auf dem Wasserbade ab, bläst einmal, am besten mit einem Handgebläse, auf den Rückstand, wodurch sich der Rest des Lösungsmittels in kurzer Zeit verflüchtigt, und erzielt durch kurze Trocknung Gewichtskonstanz, d. i. maximal 0,1 % Gewichtsänderung in je  $\frac{1}{4}$  stündiger Trockendauer.

Enthält das Rohfett flüchtige Fettsäuren, z. B. bei Anwesenheit von Palmkern- und Cocosfett, so trocknet man bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur. Leicht oxydierbare Fette (trocknende, halbtrocknende, Trane

u. dgl.) werden im Stickstoff- oder Kohlensäurestrom getrocknet.

Die stark abgekürzte Trocknungsduauer bei ersterem Verfahren erübrigt jedoch meist ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit die Benutzung des inerten Gasstromes oder von Vakuumtrockenvorrichtungen.

Der erhaltene Ätherextrakt enthält außer der eigentlichen Fettsubstanz (Neutralfett, Fettsäuren) auch andere ätherlösliche Stoffe (Harze, Naphthensäuren, unverseifbare Stoffe, gegebenenfalls auch Seifen u. a.).

### b) Ätherextrakt (im Extraktionsapparat bestimmt).

Bei Anwesenheit größerer Mengen Verunreinigungen (schleimiger Substanzen, Stärke, Silicate u. a.), insbesondere also bei Ölfrüchten und -saaten, Preßkuchen, Extraktionsfetten u. dgl., erfolgt die Bestimmung des Ätherextraktes durch Extraktion im Soxhlet-, Graefe- oder Bessonapparat.

Die grobzerkleinerte Substanz (5—30 g) wird ohne besondere Vortrocknung in eine Extraktionshülse gewogen und mit Äther erschöpfend extrahiert. Der Extraktionsrückstand ist, mit der halben abgewogenen Menge geglühten Sandes oder Asbestes verrieben, nochmals zu extrahieren.

Liegen stark wasserhaltige Stoffe vor, z. B. feuchte Bleicherderückstände, so ist die durch Differenzwägung abgewogene Probe (5—10 g, bei fettarmen Produkten entsprechend mehr) im Mörser mit einer genügenden Menge gebrannten Gipses zu einem möglichst trockenen Pulver zu verreiben, 1—2 h stehen zu lassen und quantitativ in die Hülse überzuführen.

Die ätherische Lösung wird nach a) weiterbehandelt.

### c) Ätherextrakt (unter Vorbehandlung mit Salzsäure).

3—5 g Fett werden mit 50—100 ccm Äther und ungefähr 10 ccm 25%iger Salzsäure bis zur bleibenden Rotfärbung von Methylorange am Rückflußkühler erwärmt, bis das Fett klar gelöst und keine Emulsion mehr sichtbar ist. Die Fettlösung mit dem Sauerwasser wird in einen Scheidetrichter gebracht, das Sauerwasser wird abgezogen, sobald es sich klar abgesetzt hat, und die ätherische Fettlösung durch wiederholtes Waschen mit 10%iger Kochsalzlösung mineralsäurefrei gewaschen.

In Rücksicht auf die Gegenwart wasserlöslicher freier Fettsäuren, z. B. bei Palmkernfett, und salzsäureunlöslicher Fremdkörper, die leicht Fett mitreißen, sind die Sauerwässer bis zur Erschöpfung auszuäthern (Verdampfungsprobe).

Sind sonstige, durch Salzsäure schwer angreifbare Beimengungen (Erdalkaliseifen, Beschwerungsmittel u. a.) vorhanden, so ist die Behandlung nur mit Salzsäure in der Wärme zu wiederholen.

Falls durch Emulsionsbildung infolge Anwesenheit emulgierender Stoffe usw. keine scharfe Schichtentrennung eintritt, müssen die störenden Anteile durch Filtration unter erschöpfendem Nachwaschen mit Äther entfernt werden.

Die ätherische Lösung wird nach a) weiterbehandelt. Der so erhaltene Ätherextrakt enthält außer den unter a) angegebenen Stoffen auch die als Seifen vorliegenden Fettsäuren.

## 4. Unverseifbares.

Das Unverseifbare im Sinne nachstehender Methode umfaßt die natürlichen unverseifbaren Stoffe (Sterine; bei Tranen auch Kohlenwasserstoffe, gewöhnlich bis 2, jedoch auch bis zu 90%) sowie die mit gewöhnlichem

<sup>5</sup>) Äther = Äthyläther 0,720.

Wasser dampf nicht flüchtigen organischen Stoffe wie Mineralöle u. dgl.

Besteht der Verdacht auf Vorhandensein flüchtiger organischer Stoffe (Benzin, ätherische Öle usw.), so können diese zunächst mit Wasser dampf nach der Vorschrift 6 d entfernt bzw. gleichzeitig auf diesem Wege bestimmt werden.

Bei von Wasser und flüchtigen Fettsäuren freien Fetten gibt auch die Bestimmung des Trockenverlustes (s. 6 c) Aufschluß über den Gehalt an solchen flüchtigen Bestandteilen.

a) Bestimmung nach Spitz-Hönig (für gewöhnliche Fette).

5 g des Fettes bzw. Ätherextraktes werden mit 12 bis 15 ccm alkoholischer 2 n-Kalilauge etwa 20 Minuten unter Rückfluß verseift, mit ebensoviel Wasser versetzt und, falls dabei Ausscheidungen auftreten, nochmals aufgekocht. Die abgekühlte Seifenlösung wird mit etwa 50%igem Alkohol in einen Scheidetrichter gespült und mindestens zweimal mit je 50 ccm Petroläther (Kp. 30—50°, frei von ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen) ausgeschüttelt. Etwaige Emulsionen werden durch Zusatz kleiner Mengen Alkohol oder konzentrierter Kalilauge beseitigt.

Die vereinigten Petrolätherauszüge sind zunächst mit 50%igem Alkohol, dem etwas Alkali zugefügt ist, und dann zur Entfernung mitgerissener Seifenreste wiederholt mit je 50 ccm 50%igem Alkohol zu waschen, bis diesem zugesetztes Phenolphthalein nicht mehr gerötet wird.

Die petrolätherische Lösung wird durch ein Filter, dessen Spitze mit entwässertem Natriumsulfat gefüllt ist, filtriert. Nach dem Verjagen des Petroläthers trocknet man den verbleibenden Rückstand nur so lange bei 100°, bis der Petroläthergeruch verschwunden ist, und wägt nach kurzem Erkalten.

b) Bestimmung nach Fahrion (für Trane und Wollfett).

5 g des Fettes oder Ätherextraktes werden mit 12 bis 15 ccm alkoholischer 2 n-Kalilauge in einer Schale auf dem Sandbade verseift, wobei das Gemisch unter vorsichtigem Erwärmen bis zur Trockne gerührt wird.

Die Seife wird mit etwa 50 ccm warmem Wasser unter Nachspülen mit 10 ccm Alkohol in einen Scheidetrichter gebracht. Die abgekühlte Seifenlösung wird mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt und dies ein- bis zweimal mit je 25 ccm wiederholt.

Sollte kein glattes Absitzen erfolgen, so läßt man einige Kubikzentimeter Alkohol am Rande des Scheidetrichters herabfließen.

Die vereinigten Ätherauszüge schüttelt man mit 2 ccm  $\frac{1}{2}$  n-Salzsäure und 8 ccm Wasser (wenn nötig mit mehr Salzsäure) unter Zusatz von Methylorange und entsäuerst sie nach dem Abziehen des Sauerwassers mit 3 ccm alkoholischer  $\frac{1}{2}$  n-Kalilauge und 7 ccm Wasser. Nach einigem Stehen wird die alkoholische Schicht abgezogen und die ätherische Lösung wie oben getrocknet und weiterbehandelt.

5. Gesamtfettsäuren.

a) Gesamtfettsäuren einschließlich petrolätherunlöslicher Oxysäuren.

Die nach Abtrennung des Unverseifbaren erhaltenen alkoholischen Seifenlösungen und Waschwässer werden vereinigt und eingedampft, bis der Alkohol völlig verjagt ist, darauf durch Kochen mit verdünnter Mineralsäure zerstellt und im Scheidetrichter mehrmals mit 50—100 ccm Äther ausgeschüttelt. Die mit Wasser, bei Anwesenheit wasserlöslicher Fettsäuren (aus Cocos- und Palmkernfett) mit 10%iger Kochsalzlösung neutralgewaschene Ätherlösung wird wie bei der Bestimmung des Ätherextraktes weiterbehandelt.

Der Trockenrückstand ergibt die Menge der Gesamtfettsäuren (normale und oxydierte Fettsäuren, evtl. Harzsäuren).

b) Gesamtfettsäuren ausschließlich petrolätherunlöslicher Oxysäuren.

Sollen die petrolätherunlöslichen Oxysäuren von der Bestimmung der Gesamtfettsäuren ausgeschlossen werden, so wird die Ausschüttelung gemäß a) nicht mit Äther, sondern mit Petroläther vorgenommen.

Der vorerwähnte Petroläther (Kp. 30—50°, frei von ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen) wird in dünnem Strahl unter gutem Umschwenken hinzugegeben, wobei sich die petrolätherunlöslichen Oxysäuren in braunen Flocken ausscheiden und an die Gefäßwand setzen oder zu Klumpen zusammenballen. Nach dem Ablassen des Petroläthers und Sauerwassers durch ein Filter wird das Gefäß und das Filter sorgfältig mit Petroläther nachgewaschen, die petrolätherische Lösung abgetrennt und wie die ätherische Gesamtfettsäurelösung weiterbehandelt.

c) Petrolätherunlösliche Oxysäuren.

Diese Oxysäuren ergeben sich als Differenz der nach a) bzw. b) erhaltenen Mengen Fettsäuren; ihre Sonderbestimmung geschieht folgendermaßen:

Die nach b) abgeschiedenen petrolätherunlöslichen Oxysäuren werden mit warmem Alkohol oder nötigenfalls mit Chloroform-Alkohol (1:1) aus dem Gefäß und Filter herausgelöst, nach Verjagen des Lösungsmittels bei 100° getrocknet und gewogen.

Unter Umständen führt es leichter zum Ziel, die bereits nach a) abgeschiedenen Gesamtfettsäuren in der Wärme mit Petroläther aufzunehmen. Die in einen gewogenen Kolben filtrierte petrolätherische Lösung enthält die „petrolätherlöslichen Fettsäuren“; die petrolätherunlöslichen Oxysäuren werden aus dem Gefäß und Filter wie oben mit Alkohol oder Chloroform-Alkohol herausgelöst und bestimmt.

Erhebliche Mengen der nach b) und c) abgeschiedenen Oxysäuren sind zur Entfernung etwa eingeschlossener Mengen normaler Fettsäuren nochmals zu verseifen und abzuscheiden; ebenso sind die Oxysäuren aus dem Sauerwasser nach Verseifung des Trockenrückstandes zu isolieren.

Die Oxyfettsäuren des Ricinusöles können nach diesem Verfahren nicht bestimmt werden (s. II, 8 „Acetylzahl“).

6. Verunreinigungen.

a) Aschengehalt.

Die Aschenbestimmung läßt den Gehalt an Mineralstoffen (Ton, Kreide, Kochsalz usw.), gegebenenfalls auch Seifen (Alkali- und Kalkseifen) erkennen.

3—5 g Fett, bei aschearmen Proben entsprechend mehr, werden im Platin-, Nickel- oder Porzellantiegel allmählich abgeschwelt, bis ein kohliger Rückstand bleibt; dieser wird völlig verascht und gewogen. Schwerbrennliche Kohle verascht sich leicht nach Befeuchten mit Wasserstoffperoxyd oder durch kurzes Glühen in schwach sauerstoffhaltiger Luft, die durch einen Rosetiegeldeckel in den Tiegel geleitet wird.

Sintern der Asche zeigt die Gegenwart flüchtiger Alkalosalze an; in diesem Falle zieht man den kohligen Rückstand zunächst mit heißem Wasser aus und verascht Kohle und Filter für sich. Darauf gibt man den wässrigen Auszug hinzu, dampft auf dem Wasserbade ein und verascht den Rückstand bei mäßiger Rotglut.

Bei der Veraschung größerer Fettmengen oder wasserhaltiger Proben wird ein aus aschefreiem Filtrerpapier gedrehter Docht in das Öl getaucht und angezündet; der Brennrückstand wird wie oben verascht.

Die Prüfung erstreckt sich nach dem Vorgang der anorganischen Analyse in erster Linie auf Alkali (aus Kochsalz, Seifen), Erdalkalien (Calcium, Magnesium), weiterhin auf Eisen, Nickel, Kupfer u. a.

#### b) Ätherunlöslicher Rückstand.

Der bei der Bestimmung des Ätherextraktes (s. 3) auf dem bei 105° getrockneten, tarierten Filter erhaltenen Rückstand wird bei 105° getrocknet. Sein Gewicht ergibt die Menge der ätherunlöslichen, bei 105° nicht flüchtigen Beimengungen anorganischer und organischer Natur (einschließlich ungelöst gebliebener Seifen).

Bei Verdacht auf Vorhandensein von Seifen sind diese mit heißem Elain (Ölsäure) auszuwaschen, dessen Reste durch Nachwaschen mit Benzin entfernt werden.

Der Gewichtsverlust des ätherunlöslichen Rückstandes bei der Behandlung mit Elain ergibt den Gehalt an nicht in Äther gelösten Seifen.

Die Gewichtsdifferenz zwischen dem mit Elain behandelten ätherunlöslichen Rückstand und seiner Asche gibt einen Anhalt für die Menge der nicht seifenartigen organischen Beimengungen. Größere Mengen an letzteren machen eventl. eine Prüfung auf Stärke, Zellstoff, Eiweißstoffe u. ä. in üblicher Weise erforderlich.

#### c) Trockenverlust bei 105°.

Diese Bestimmung hat nur den Wert einer Orientierung über den Gehalt an Wasser und anderen bis 105° flüchtigen Stoffen<sup>1)</sup>.

Man erwärmt etwa 5 g Fett und 20 g ausgeglühten Quarzsand in einer mit Glasstaub tarierten flachen Schale (Weinschale) allmählich im Luftbad auf 105°, röhrt öfters um und trocknet bis zur Gewichtskonstanz (vgl. 3 a). Bei Gegenwart oxydabler Stoffe trocknet man im Stickstoff- oder Kohlensäurestrom.

#### d) Flüchtige organische Stoffe (Extraktionslösungsmittel wie Benzin, Benzol, Chlorkohlenwasserstoffe, Tetralin usw.).

Aus 30—50 g Substanz treibt man durch Wasserdampfdestillation die flüchtigen wasserunlöslichen Stoffe in eine graduierte Vorlage ab und stellt ihre Menge aus ihrem Volumen und spezifischen Gewicht<sup>2)</sup> fest, ihre Art durch Untersuchung auf Geruch, Siedepunkt, Refraktion usw.

Gegeben: e = Einwage

v = Volumen des Destillates

d = spez. Gew. des Destillates

Berechnet:

$$\% \text{ flücht. organ. Stoffe} = \frac{100 \cdot v \cdot d}{e}$$

#### e) Wasser.

Der Wassergehalt wird als Differenz zwischen Rohfett einerseits und Ätherextrakt, ätherunlöslichem Rückstand, unter Umständen auch Extraktionsmittel anderseits ermittelt.

<sup>1)</sup> In der Praxis ist es vielfach üblich, folgende für Speisefette gebräuchliche Wasserbestimmungsmethode auch bei Rohfetten anzuwenden:

20—30 g Fett werden in einem Aluminiumbecher (6,5 cm Durchmesser, 5 cm hoch), dessen Boden mit Bimsteinstückchen beschickt ist, vorsichtig über freier Flamme erhitzt, wobei man den Becher in einer besonderen Zange hält und dauernd schwenkt. Sobald die Dampfblasen in der Schmelze und der Wasserdampf verschwinden, zeigt ein feiner blauer Rauch, der von der Zersetzung des Fettes herröhrt, an, daß das Wasser verjagt ist.

Diese Methode gibt auch bei Fetten mit flüchtigen Fettsäuren (z. B. rohem Cocosfett, Cocosfettsäuren) zuverlässige Werte.

<sup>2)</sup> Bei Mengen unter 1,5 ccm genügt es, ein mittleres spez. Gewicht von 0,8 bzw. bei Chlorkohlenwasserstoffen, Schwefelkohlenstoff u. dgl. von 1,4 anzunehmen.

Eine direkte Bestimmung ist exakt nur durch Destillation mit wassergesättigtem Xylol oder Benzol möglich, mit dem man aus 5—50 g Fett das Wasser in eine graduierte Vorlage nach Marcussen oder einen Aufsatz nach Liese gemäß Normann, Z. ang. Ch. 38, 380 [1925], oder Z. Öl- und Fettind. 45, 281 [1925], übertreibt und volumetrisch bestimmt.

#### f) Freie Mineralsäuren (vornehmlich Schwefel- und Salzsäure).

Im filtrierten wässrigen Auszug von 50 g Fett prüft man mit Methyloange auf freie Säure. Da Rotfärbung auch durch niedere wasserlösliche Fettsäuren verursacht werden kann, müssen bei positiver Reaktion Schwefel- und Salzsäure identifiziert werden.

Die quantitative Bestimmung erfolgt durch Titration eines aliquoten Teiles des wässrigen Auszuges mit  $1/10$  n-Alkalilauge.

Zuverlässiger ist mit Rücksicht auf die etwaigen organischen Säuren die gravimetrische Bestimmung der Schwefel- und Salzsäure (als Bariumsulfat oder Silberchlorid) im wässrigen Auszug sowie in Rücksicht auf die Gegenwart von Salzen der betreffenden Säuren auch in der Asche des Fettes. Die Differenz beider Mengen entspricht dem Gehalt an Mineralsäure.

#### 7. Gehalt an Seifen.

Besteht auf Grund der Voruntersuchung (s. 2), des Aschenbefundes (s. 6 a) oder der Behandlung des ätherunlöslichen Rückstandes mit Elain (s. 6 b) Verdacht auf Anwesenheit von Seifen, so läßt sich deren Menge folgendermaßen quantitativ bestimmen:

In einer Probe des Rohfettes werden die freien Säuren nach dem Vorgang der Säurezahlbestimmung (s. II, 2) titriert. Die titrierte Lösung wird nach dem Verjagen des Alkohols mit Salzsäure behandelt und ausgeäthert (vgl. 3 b); der mineralsäurefrei gewaschene ätherische Auszug wird wie oben titriert.

Eine besondere Probe des Fettes ist mit verdünnter Salzsäure zu kochen und das Sauerwasser auf die Art der Seifenbasis (meist Calcium oder Alkalimetalle) zu prüfen.

Aus der durch völlige Verseifung mit überschüssiger Kalilauge herzustellenden ätherisch-alkoholischen Seifenlösung scheidet man die Gesamt fettsäuren ab (vgl. 4 und 5), um titrimetrisch ihr Molekulargewicht festzustellen.

Gegeben:

e = Einwage an Rohfett

a = Verbrauch an  $1/10$  n-Lauge für freie Säuren

b = Verbrauch an  $1/10$  n-Lauge für freie Säuren und an Seifen gebundene Fettsäuren

M = Molekulargewicht der Gesamt fettsäuren

m = Äquivalentgewicht der Seifenbasis<sup>3)</sup>.

Berechnet:

$$\text{Proz. Seifen} = \frac{(b-a)(M+m-1)}{e \cdot 100}$$

Bei geringeren Seifenmengen (bis zu 5%) genügt es, 280 als mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren anzusetzen.

#### II. Chemische Kennzahlen.

##### 1. Vorbereitung der Proben.

Die chemischen Kennzahlen sind in der Regel an den filtrierten, entwässerten und alkali- oder mineralsäurefreien Mustern zu ermitteln. Sämtliche Bestimmungen werden doppelt ausgeführt.

<sup>3)</sup> Bei Kalkseifen m = 20, bei Natronseifen 23, bei Kaliseifen 39.

Werden Säure- und Verseifungszahl nach Lage des Auftrages für technische und andere Zwecke am unvorbereiteten Material festgestellt, so ist dies im Attest zu vermerken.

### 2. Säurezahl.

Die Säurezahl (S.-Z.) gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd zur Absättigung der in 1 g Fett oder Ölen enthaltenen Menge freier Fettsäuren nötig sind.

1—3 g Substanz werden in 50 ccm genau neutralisiert<sup>9)</sup> Benzol-Alkohol (2:1) oder Äther-Alkohol (1:1) gelöst und mit alkoholischer  $\frac{1}{2}$  n-Kalilauge, bei säurearmen Fetten mit  $\frac{1}{10}$  n-Lauge bis zur Neutralisation titriert<sup>10)</sup>.

Im allgemeinen dient als Indicator Phenolphthalein, bei dunklen Proben Thymolphthalein oder Alkaliblau 6 B.

Bei sehr dunklen Fetten oder Ölen empfiehlt es sich, die Fettsäuren aus 3—5 g Substanz mehrmals mit neutralisiertem Alkohol auszuziehen und in dem abgetrennten, meist weniger gefärbten alkoholischen Auszug zu titrieren.

Gegeben:

e = Einwage

a = Verbrauch an  $\frac{1}{2}$  n KOH.

Berechnet:

$$S.-Z. = \frac{28,055 \cdot a}{e}$$

Die Umrechnung auf Prozente freier Fettsäuren geschieht auf Grund nachstehender Tabelle und unter Angabe des zugrundegelegten mittleren Molekulargewichts im Attest.

Art des Fettes	Hauptsächliche Fettsäuren	Mittleres Mol.-Gew. der Fettsäuren	1 S.-Z.-Einheit entspr. %/o freien Fettsäuren
Cocosfett . . . .	Laurinsäure u.dgl.	206	0,367
Palmkernfett . . . .	"	220	0,392
Palmfett u. dgl. . .	Palmitinsäure . . .	256	0,456
Übrige Fette . . . .	Ölsäure . . . .	282	0,503

### 3. Verseifungszahl.

Die Verseifungszahl (V.-Z.) gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd zur Verseifung von 1 g Fett oder Öl nötig sind.

Etwa 2 g Substanz und 25 ccm alkoholische  $\frac{1}{2}$  n-Kalilauge<sup>11)</sup> werden in einem Jenaer Kolben<sup>12)</sup> unter Rückfluß und Verwendung von Siedesteinchen eine halbe Stunde auf dem Wasserbade gekocht; bei schwer verseifbaren Fetten oder Gegenwart größerer Mengen unverseifbarer Stoffe fügt man 10—15 ccm Benzol<sup>13)</sup> hinzu und versetzt eine weitere halbe Stunde.

In gleicher Weise wird ein Blindversuch ohne Fett angesetzt.

Nach beendeter Verseifung wird der Überschuß an Alkalihydroxyd in der warmen Seifenlösung mit  $\frac{1}{2}$  n-Salzsäure zurücktitriert (Indicator s. 2); dementsprechend wird der Titer der Blindprobe bestimmt.

<sup>9)</sup> Das Lösungsmittel wird mit einigen Tropfen der betr. alkohol. Indicatorlösung versetzt und mit alkohol.  $\frac{1}{10}$  n-Kalilauge bis zum deutlichen Farbenumschlag titriert.

<sup>10)</sup> Die Praxis verwendet häufig wässerige statt alkoholische Lauge. Dann muß Alkohol als Lösungsmittel genommen und, besonders bei stärkerem Säuregehalt, die Hydrolyse der beim Titrieren gebildeten Seifenlösung durch entsprechenden Alkoholzusatz zurückgedrängt werden.

<sup>11)</sup> Alkohol mindestens 90 %.

<sup>12)</sup> Sämtliche Gefäße sind mit neutralisiertem Alkohol vorzuspülen.

<sup>13)</sup> Neutralisiert, thiophenfrei.

Gegeben:

e = Einwage

a = Verbrauch an  $\frac{1}{2}$  n-HCl in der Blindprobe

b = Verbrauch an  $\frac{1}{2}$  n-HCl in der Hauptprobe.

Berechnet:

$$V.-Z. = \frac{28,055 \cdot (a - b)}{e}$$

### 4. Esterzahl.

Die Esterzahl (E.-Z.) gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd zur Verseifung der in einem Gramm Substanz enthaltenen Fettsäureester nötig sind.

Bei Abwesenheit innerer Ester oder Anhydride gibt die Esterzahl, d. h. die Differenz zwischen Säure- und Verseifungszahl, einen Maßstab für den Gehalt des Produktes an echtem Neutralfett, d. h. an Fettsäureestern von Glycerin.

In technischen Fettsäuren können Säure- und Verseifungszahl zweckmäßig in ein- und derselben Einwage hintereinander bestimmt werden.

### 5. Mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren.

Das mittlere Molekulargewicht (Mol.-Gew.) ergibt sich durch Verseifung (gem. 3) von etwa 1 g der nach Vorschrift I, 5 abgeschiedenen Gesamtfettsäuren.

Gegeben:

V.-Z.-Gs. = Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren.

$$\text{Berechnet } ^{14)} \text{ Mol.-Gew.} = \frac{56110}{V.-Z.-Gs.}$$

### 6. Berechnung des Gehaltes an freien Fettsäuren, Gesamtfettsäuren und Neutralfett.

(auf Grund der Säure-, Verseifungs- und Esterzahl eines Fettes, sowie der Verseifungszahl und des Molekulargewichtes seiner Gesamtfettsäuren).

Diese Berechnung läßt sich bei Fetten, deren Fettsäuren nur frei oder in Form von Triglyceriden vorliegen und frei von inneren Estern sowie Anhydriden sind, folgendermaßen durchführen:

Gegeben:

S.-Z. = Säurezahl des Fettes

E.-Z. = Esterzahl „ „

V.-Z. = Verseifungszahl des Fettes

V.-Z.-Gs. = „ „ der Gesamtfettsäuren

M. = Mol.-Gew. „ „

Berechnet:

$$\% \text{ freie Fettsäuren} = \frac{100 \cdot S.-Z.}{V.-Z.-Gs.}$$

$$\% \text{ Gesamtfettsäuren} = \frac{100 \cdot V.-Z.}{V.-Z.-Gs.}$$

$$\% \text{ Neutralfett} = \frac{100 \cdot E.-Z. \cdot 3M. + 38}{V.-Z.-Gs. \cdot 3M.}$$

$$\% \text{ Glycerin} = 0,0547 \cdot E.-Z.$$

### 7. Reichert-Meißl- und Polenske-Zahl.

Die Reichert-Meißl-Zahl (R.-M.-Z.) gibt an, wieviel Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  n-Alkalilauge zur Neutralisation der aus genau 5 g Fett erhältlichen, mit Wasser dampf flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren nötig sind.

Die Polenske-Zahl (P.-Z.) gibt an, wieviel Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  n-Alkalilauge zur Neutralisation der aus genau 5 g Fett erhältlichen, mit Wasser dampf flüchtigen, wasserunlöslichen Fettsäuren nötig sind.

<sup>14)</sup> Direkte Berechnung aus den Versuchsdaten:

Gegeben: e = Einwage an Gesamtfettsäuren

a = Verbrauch an  $\frac{1}{10}$  n-KOH.

$$\text{Berechnet: Mol.-Gew.} = \frac{10000 \cdot e}{a}$$

## a) R.-M.-Z.-Bestimmung.

Genau 5 g Fett werden mit 20 g Glycerin und 2 ccm 50%iger Natronlauge in einem Jenaer Rundkolben (300 ccm) über freier Flamme verseift, bis die Flüssigkeit unter ständigem Umschwenken klar wird. Dann läßt man das Verseifungsgemisch auf etwa 80° abkühlen, setzt 90 ccm frisch ausgekochtes Wasser von etwa gleicher Temperatur hinzu und zu der klaren Seifenlösung sofort 50 ccm verdünnte Schwefelsäure (25 ccm konz. Schwefelsäure in 1 Liter) sowie 0,6–0,7 g Bimssteinpulver oder Kieselgur. Nach sofortigem Verschluß des Kolbens wird destilliert (Apparatur s. Holde, 6. Aufl.; S. 572).

Der Kolben steht auf einem flachen Asbesteller mit 6,5 cm breitem Ausschnitt und wird mit der wenig abgestumpften Spitze der voll brennenden, freien Flamme erhitzt, so daß in 19–21 Minuten 110 ccm Destillat übergehen.

Sobald genau 110 ccm überdestilliert sind, wird die Flamme entfernt und die Vorlage durch ein anderes Gefäß ersetzt. Die Vorlage wird 10 Minuten lang so tief wie möglich in Wasser von 15° eingetaucht.

Durch vier bis fünfmaliges Umkehren des verschlossenen Kolbens wird das Destillat unter Vermeiden starken Schüttelns gemischt und hierauf durch ein trockenes glattes Filter (Durchmesser 8 cm) filtriert. Eine Trübung des Filtrates durch emulgierte feste Säuren läßt sich durch Schütteln mit wenig Kieselgur beseitigen.

100 ccm des Filtrates werden nach Zusatz von 3–4 Tropfen neutralisierter alkoholischer 1%iger Phenolphthaleinlösung mit  $\frac{1}{10}$  n-Alkalilauge titriert.

In gleicher Weise wird ein Blindversuch vorgenommen.

Gegeben:

a = Verbrauch an  $\frac{1}{10}$  n-Lauge beim Hauptversuch  
b = Verbrauch an  $\frac{1}{10}$  n-Lauge beim Blindversuch.

Berechnet:

$$R.-M.-Z. = 1,1 \cdot (a - b)$$

## b) P.-Z.-Bestimmung.

Zur völligen Entfernung der wasserlöslichen flüchtigen Fettsäuren wäscht man nacheinander das Kühlrohr, die zweite und erste Vorlage und das Filter (s. oben) dreimal mit je 50 ccm Wasser aus und darauf zum Herauslösen der wasserunlöslichen flüchtigen Fettsäuren in gleicher Weise mit je 15 ccm neutralisiertem 90%igen Alkohol. Das Filter darf jedesmal erst nach völligem Ablaufen der Flüssigkeit wieder aufgefüllt werden.

Die gesondert aufgefangenen, vereinigten alkoholischen Filtrate werden wie oben titriert.

Verbraucht: c ccm  $\frac{1}{10}$  n-Lauge.

$$P.-Z. = c$$

Die Abweichungen zwischen zwei Parallelbestimmungen sollen für P.-Z. bis 2 nicht mehr als 10% betragen, oder 8% für P.-Z. 2–5, und 4% für P.-Z. über 10. Eine Kontrollanalyse mit reinem Schweinefett muß P.-Z. 0,5 bis höchstens 0,65 ergeben.

## 8. Acetylzahl.

Die Acetylzahl (A.-Z.) gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd zur Bindung der aus 1 g acetylierter Fettsäuren abgespaltenen Essigsäure erforderlich sind.

6–8 g der nach I, 5 a abgeschiedenen Gesamtfettsäuren werden mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid zwei Stunden im Acetylierungskolben (eingeschliffenes Kühlrohr!) gekocht. Die Mischung wird eine halbe Stunde mit 500 ccm Wasser ausgekocht, in einen Scheide-trichter übergeführt und mehrmals mit sehr heißem Wasser neutral gewaschen (Lackmus).

Das abgetrennte Acetylprodukt wird durch ein trockenes Filter filtriert.

Etwa 2 g des Acetylproduktes (auf Zentigramm gewogen) werden in etwa 5 ccm neutralisiertem Alkohol gelöst und in der Kälte mit alkoholischer  $\frac{1}{2}$  n-Kalilauge titriert. (Acetylsäurezahl, d. h. die zur Absättigung der freien acetylierten Säuren erforderliche Anzahl Milligramm Kaliumhydroxyd.) Dann wird mit etwa 25 ccm ungefähr  $\frac{1}{2}$  n-alkoholischer Kalilauge eine halbe Stunde auf siedendem Wasserbad verseift. Die Fettsäuren werden aus dem Verseifungsgemisch nach dem Vertreiben des Alkohols mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt.

Mit Wasserdampf wird die abgeschiedene Essigsäure in einen mit neutralisiertem Alkohol gewaschenen Erlenmeyerkolben (1 l) überdestilliert und im Destillat (600/700 ccm) mit  $\frac{1}{10}$  n-Kalilauge titriert (Phenolphthalein).

Gegeben:

a = Einwage an Acetylprodukt  
b = ccm  $\frac{1}{10}$  n KOH.

Berechnet:

$$A.-Z. = \frac{5.611 \cdot b}{a}$$

## 9. Jodzahl.

Die Jodzahl (J.-Z.) gibt an, wieviel Prozent Halogen, berechnet als Jod, eine Substanz unter bestimmten Bedingungen addieren kann.

Die Bestimmung erfolgt nach der Methode von Hanus<sup>15)</sup>.

Die Substanzeinwage richtet sich nach der voraussichtlichen Höhe der Jodzahl:

0,1–0,2 g bei J.-Z. > 120  
0,2–0,4 g bei J.-Z. 60–120  
0,4–0,8 g bei J.-Z. < 60.

Die Einwage ist so zu bemessen, daß die zugesetzte Menge Reaktionslösung mindestens das  $2\frac{1}{2}$  fache der zur Addition erforderlichen beträgt; weicht bei einer Bestimmung der Halogenüberschuß beträchtlich von dem oben angegebenen ab, so ist die Bestimmung unter Zugrundelegung des ermittelten Näherungswertes zu wiederholen.

Die in Jodzahlkolben von 200–300 ccm Inhalt eingewogene Substanz wird in etwa 10 ccm Chloroform oder, wenn möglich, in Eisessig gelöst, mit 25 ccm Jodmonobromidlösung (10 g käuflisches Jodmonobromid in 500 g Eisessig) versetzt und im verschlossenen Kolben etwa 15 Min. stehengelassen. Bei Produkten mit höherer Jodzahl als 120 läßt man etwa dreiviertel Stunden einwirken.

Ein Blindversuch ist in gleicher Weise anzusetzen.

Nach Zusatz von 15 ccm 10%iger Jodkaliumlösung und 50 ccm Wasser wird der Halogenüberschuß unter stetem Umschwenken mit  $\frac{1}{10}$  n-Thiosulfatlösung zunächst bis zur Gelbfärbung und auf Zusatz von Stärkelösung (Blaufärbung) bis zur Farblosigkeit zurücktitriert.

Gegeben:

a = Einwage  
b = Verbrauch an  $\frac{1}{10}$  n-Thiosulfatlösung für die Blindprobe  
c = Verbrauch an  $\frac{1}{10}$  n-Thiosulfatlösung für die Hauptprobe.

Berechnet:

$$J.-Z. = \frac{1,269 \cdot (b - c)}{a}$$

<sup>15)</sup> Über die sehr beachtenswerte, bei der bisherigen Nachprüfung gut bewährte neuere Jodzahlmethode nach Margosches, Z. ang. Ch. 37, 335 [1924], soll später, wenn weitere Erfahrungen vorliegen, Beschuß gefaßt werden.

### 10. Hexabromidzahl.

Die Hexabromidzahl bezeichnet die nach folgendem Verfahren aus 100 g Fettsäuren gefällte Menge Linolensäurehexabromid, ausgedrückt in Gramm.

Abscheidung der Fettsäuren. Etwa 10 g Fett werden mit 120 ccm alkoholischer  $\frac{1}{2}$  n-Kalilauge verseift. Der Alkohol wird abdestilliert<sup>16)</sup>, die Seife in etwa 150 ccm Wasser gelöst und die warme Lösung in einen Scheidetrichter übergeführt.

Die mit 20 ccm 5 n-Schwefelsäure abgeschiedenen Fettsäuren<sup>17)</sup> werden nach Vorschrift I, 5 a erschöpfend ausgeäthert (Äthermenge insgesamt 200—300 ccm). Die ätherische Fettsäurelösung wird durch etwa dreistündiges Stehen über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und dann in einen gewogenen Rundkolben filtriert. Nun wird der Äther abdestilliert und der Kolben zur Entfernung der letzten Ätherreste unter Evakuieren, noch 15—20 Minuten im Wasserbade von 60—70° erwärmt.

Die abgeschiedenen Fettsäuren, deren Gewicht genau bestimmt wird, werden mit Äther zu genau 100 ccm gelöst.

Bromierung. 25 ccm der ätherischen Fettsäurelösung werden in einen gewogenen Erlenmeyerkolben (Inhalt 100 ccm) pipettiert und 10 Minuten auf —10° abgekühlt. Aus einer kleinen Bürette mit feiner Ausflußöffnung<sup>18)</sup> trägt man in folgender Weise allmählich 1 ccm Brom unter ständiger Kühlung ein:

Die Hälfte des Broms wird in einzelnen Tropfen, die man an der Wand des Kölbens entlang laufen läßt, innerhalb 20 Minuten zugegeben. Der Rest kann in Doppeltropfen innerhalb von 10 Minuten zugefügt werden. Nach jeder Bromzugabe wird gut umgeschüttelt. Das Bromierungsgemisch läßt man zwei Stunden bei einer Temperatur von höchstens —5° stehen.

Man filtriert darauf die Hexabromide durch einen bei 100—110° getrockneten Goochiegel oder Jenaer Glasfilteriegel<sup>19)</sup> ab, wobei man zunächst vom Niederschlag dekantiert. Mit 5 ccm auf —10° abgekühltem Äther bringt man die Hexabromide aufs Filter und wäscht noch 2 bis 3mal mit je 5 ccm Äther (—10°!) nach, nachdem man mit dem Äther jedesmal zunächst das Kölben ausgespült hat. Bei der Filtration ist darauf zu achten, daß der Niederschlag nicht trocken wird, da sonst nicht

<sup>16)</sup> Es ist nicht notwendig, den Alkohol bis auf den letzten Rest zu entfernen.

<sup>17)</sup> Bei Fetten, die Mineralöl oder sonstige ölfremde unverseifbare Stoffe enthalten, wird vor dem Zusatz der Schwefelsäure die Seifenlösung mit etwa 10 ccm leichtsiedendem Petroläther ausgezogen und dann von der petrolätherischen Schicht getrennt.

<sup>18)</sup> Zweckmäßig zieht man ein kurzes, mit Glashahn versehenes Röhrchen an einem Ende ganz spitz aus und schneidet das andere etwa so weit ab, daß es 2 ccm fassen kann. Das Rohr setzt man dann mittels eines eingekerbten Korkens auf das Bromierungskölben. Im oberen Rohre bringt man bei 1 ccm eine Marke an.

<sup>19)</sup> An Stelle der Filtration kann man vorteilhaft auch in einem gewogenen Zentrifugenglas zentrifugieren. Den scharf zentrifugierten Niederschlag verteilt man nach Abgießen der ätherischen Lösung mit einem hinreichend starken Draht in 5 ccm kaltem (—10° Äther, zentrifugiert wieder und wäscht in gleicher Weise noch einmal nach. Dann wird der Niederschlag nach nochmaligem Auflockern getrocknet und gewogen. Unmittelbares Trocknen ohne Auflockering kann zur Folge haben, daß das zusammengepreßte Hexabromid durch den Dampfdruck des Äthers herausgeschleudert wird. Steht nur eine kleinere Zentrifuge zur Verfügung, die nicht 25 ccm faßt, so zentrifugiert man die ganze Menge in 2 oder 3 Portionen im selben Röhrchen oder wendet nur 10 ccm Fettsäurelösung und 0,4 ccm Brom an, verfährt aber sonst in genau der gleichen Weise.

rein weiße Hexabromide erhalten werden. Beim Nachwaschen werden die Hexabromide auf dem Filter mit einem dünnen Glasstäbchen öfter aufgerührt. Endlich saugt man scharf ab und trocknet eine Stunde bei etwa 100°.

Da sich das Bromid schwer völlig aus dem Bromierungskölben entfernen läßt, bestimmt man die noch in ihm befindliche Menge durch Zurückwägen nach Trocknen bei etwa 100°.

Das erhaltene Hexabromid muß rein weiß sein, bei 176—178° schmelzen und sich beim Kochen mit der etwa 50fachen Menge Benzol völlig lösen.

Gegeben:

g = Gewicht der abgeschiedenen Fettsäuren

b = Gewicht der erhaltenen Hexabromide.

Berechnet:

$$\text{Hexabromidzahl} = \frac{400 \cdot b}{g} \quad [\text{A. 140.}]$$

### Zur Kenntnis des alten italienischen Geigenholzes.

Von Prof. C. G. SCHWALBE und R. SCHEPP.

Mitteilung aus der Versuchsstation für Holz- und Zellstoffchemie zu Eberswalde.

(Eingeg. am 15.8. 1925.)

Vor einiger Zeit wurde in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> unter dem Titel: „Chemische Untersuchung des Holzes einer alten Amatigeige“ über eine Untersuchung von Geigenhölzern berichtet, bei welcher die chemische Zusammensetzung des Holzes einer alten Amatigeige mit der Zusammensetzung neuzeitlicher italienischer und deutscher Geigenhölzer verglichen wurde. Die chemische Untersuchung ergab damals, daß wesentliche Unterschiede im Gehalt an Lignin, Pentosan usw. nicht zu finden waren. Neben einer etwas größeren Menge Harz war aber auffällig der sehr hohe Aschegehalt des Holzes der alten Amatigeige (1,28%), der weit über den Gehalt der neuzeitlichen Geigenhölzer (zwischen 0,18 und 0,45%) hinausgeht.

In dem erwähnten Aufsatz wurde nun einer alten Legende Erwähnung getan, nach der die Cremoneser Geigenbauer das zum Geigenbau bestimmte Holz monatelang in fließendem Wasser gewässert hätten. Da nun das Geigenholz aus Südtirol bezogen wurde, und die dortigen Flussläufe sehr kalkhaltiges Wasser führen, so lag die Möglichkeit vor, daß durch diese intensive Auslaugung die chemischen und kolloidchemischen Eigenschaften der Hölzer verändert werden.

Wir haben deshalb versucht, durch ein Experiment Aufschluß darüber zu gewinnen, ob Fichtenholz, längere Zeit hindurch in fließendem harten Wasser aufbewahrt, irgendwelche bemerkbaren Veränderungen erfährt. Es bot sich Gelegenheit, in sehr einfacher Weise diese Frage zu prüfen, durch Benutzung des Kühlwasserabflusses eines Wasserdestillationsapparates, der Tag für Tag im hiesigen Institute in Betrieb ist. Das Kühlwasser hat 12° deutsche Härte und kommt mit einer Temperatur von 30° aus dem Kühlungshahn heraus. Es ließ sich leicht ein Glasbehälter einbauen, mit welchem das zu untersuchende, in kleine Stücke geschnittene Holz dauernd von dem fließenden Wasser am Tage durchtränkt wurde, während in der Nacht bei Stillstand des Apparates wenigstens das Holz dauernd unter Wasser bleiben mußte. Der Versuch wurde nach 80 Tagen Wasserdurchströmung und 80 Nächten Aufbewahrung unter Wasser abgebrochen. Die Holzstücke zeigten äußerlich einen leicht abwischbaren

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 38, 346 [1925].