

Leber etc. ist das Untersuchungsobjekt zunächst mit verdünnter Kalilauge (1 Teil auf 12—15 Teile Wasser) bis zu vollständig gleichartigem Brei zu kochen, dann mit Schwefelsäure stark anzusäuern und wie oben beschrieben weiter zu behandeln.

Sind die spanischen Fliegen in Substanz, z. B. als Pulver, verwendet worden, so gelingt der Nachweis sehr häufig auch schon auf optischem Wege, da die Substanz der charakteristischen Flügeldecken sehr energisch der Verdauung widersteht. Man hat daher in erster Linie in dem etwa Erbrochenen, sowie in dem Mageninhalt darnach zu fahnden, ob sich keine grünglänzenden Pünktchen finden lassen, die sich mit Hilfe des Mikroskopes als Trümmer der spanischen Fliege zu erkennen geben.

Düngstoffe des Handels. Untersuchung und Wertbestimmung derselben. Der Verbrauch künstlicher Düngemittel hat Dank den Forschungen unserer Agrikulturchemiker im letztverflossenen Dezenium einen grossartigen Aufschwung erfahren und die Herstellung dieser Düngesubstanzen aus den Rohmaterialien bildet gegenwärtig einen sehr hervorragenden Faktor in der chemischen Grossindustrie. — Nach der Erschöpfung der überseeischen Guanolager war man darauf angewiesen, nach neuen Bezugsquellen für Pflanzennährstoffe zu fahnden und fand dieselben auch teils in neuerschlossenen Phosphoritlagern, teils in den sogenannten Abraumsalzen der Stassfurter Steinsalzbrüche, teils boten sich billigere Bezugsquellen für Ammoniaksalze, seit man aus den Gichtgasen der zur Koksbereitung nötigen Steinkohlen das Ammoniak im grossen zu gewinnen im stande war. Auch liefern neuerdings viele früher kaum beachtete Abfallstoffe, hauptsächlich animalischen Ursprungs, eine reichlich fliessende Quelle für Pflanzennährstoffe.

Der Handelswert aller Düngestoffe ist bedingt durch ihren Gehalt an drei Körpern: an Phosphorsäure, Kali und Stickstoff. Da das Bedürfnis für diese Körper für die verschiedenen Bodenarten und ebenso das Bedürfnis derselben für die verschiedenen Kulturgewächse ein äusserst mannigfaltiges ist, so hat die chemische Industrie, hierauf Rücksicht nehmend, eine grosse Anzahl mit den verschiedensten Namen belegte Düngergemische in den Handel gebracht. Der Gehalt an wirksamen Bestandteilen im Dünger pflegt gegenwärtig von den Verkäufern garantiert zu werden, aber trotz dieser Garantie sieht sich der Landwirt, der grössere Bezüge von Handelsdünger macht, häufig in der Lage, sich über den wahren Gehalt an wirksamen Bestandteilen zu versichern und sich an die Laboratorien der Handelschemiker oder der zahlreichen landwirtschaftlichen Versuchsstationen zu wenden. Hier sei gleich bemerkt, dass von Seiten der Einsender oft grosse Fehler begangen werden, indem dieselben dem Chemiker kein richtiges Durchschnittsmuster zur Analyse vorlegen oder auch dadurch, dass sie zur Einsendung nicht die richtige Verpackung wählen.

Die sorgfältigst ausgeführte Analyse eines Düngers hat für den praktischen Landwirt keinen Wert, wenn sie ihm nicht den wahren Durchschnittsgehalt des ganzen Bezuges angiebt. Einen sehr wichtigen Faktor, der aber häufig übersehen wurde, bildet die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes eines Düngers. Es können gewissen Düngestoffen, so dem Guano und den Superphosphaten, bis zu 20 Prozent Wasser über ihren gewöhnlichen Feuchtigkeitsgehalt betrügerischerweise zugesetzt werden, ohne dass sie äusserlich durch ihr Aussehen es verraten. Um aber eine richtige Feuchtigkeitsbestimmung ausführen zu können, ist es vor allem erforderlich, dass der Feuchtigkeitsgrad der vorliegenden Probe auch dem durchschnittlichen Feuchtigkeitsgehalte des ganzen Quantumts entspreche. Es sei deshalb im folgenden zuerst über die Probenahme selbst und dann über die Verpackung der zur Untersuchung bestimmten Mengen das Wichtigste mitgeteilt.

Besteht der Dünger aus dickeren, festen Stücken, so muss eine grössere Partie, aus den verschiedensten Teilen des Haufens gesammelt, zerkleinert und gleichmässig gemischt werden. Wenn feineres Pulver und gröbere Stücke zusammen vorliegen, so ist der feinere Teil abzusieben, die gröberen Stücke sind zu zerkleinern und dem abgeseibten Teile gleichmässig zuzumischen. Aus in Fässern oder Säcken verpackter pulverförmiger Ware geschieht die Probenahme mittelst des Probeziehers, einer aus starkem Eisenblech bestehenden festen, etwa 60 *cm* langen und 3 *cm* weiten Röhre, die ihrer Länge nach einen Spalt hat und in der Regel mit einer Spitze versehen ist. Man sticht mit diesem Instrumente an verschiedenen Stellen in den Inhalt der Säcke oder Fässer und dreht einmal um, wodurch sich der Probezieher füllt, und erhält auf diese Weise Muster aus den verschiedensten Lagen der Behälter.

Soll aus einer grösseren Menge der auf angegebene Weise erhaltenen Durchschnittsprobe eine kleinere Menge für den Untersuchungschemiker genommen werden, so breitet man die ganze gut gemischte Menge in gleichmässig dicker Schicht auf einer Tischplatte oder dem sauberen Fussboden kreisförmig aus, zieht mit einem Lineale verschiedene im Mittelpunkte sich kreuzende Linien und wählt aus den so erhaltenen Segmenten zwei oder mehr heraus, so dass die einzusendende Menge nicht unter 500 *g* beträgt. Zur Verpackung und Aufbewahrung dieser zur Analyse bestimmten Proben sind Gefässe zu wählen, bei deren Verwendung weder ein Feuchtigkeitsverlust, noch auch eine chemische Umsetzung des Düngers mit dem Verpackungsmaterial, noch auch die Wirkung der Atmosphärrilien auf die Probe eintreten kann. Glasgefässe mit gutschliessenden Stöpseln werden daher immer am geeignetsten sein. Dünger ohne freie Säure können auch in dichtschiessenden Blechdosen zur Versendung kommen.

Analyse der Dünge-substanzen. Im folgenden seien die besten und erprobtesten Methoden angeführt und zwar in der Reihen-

folge, dass zuerst der analytische Gang für Dünger, die nur einen der wichtigen Pflanzennährstoffe enthalten, und dann erst die analytische Untersuchungsweise für komplizierter zusammengesetzte Düngemittel Erwähnung finden werden.

Feuchtigkeitsbestimmung im allgemeinen. Die zur Analyse bestimmten Proben sind in der Regel noch einer weiteren Zerkleinerung bedürftig. Da aber ein Verlust an Feuchtigkeit bei der Operation des Zerkleinerns und des unerlässlichen Siebens kaum vermeidlich ist, so nimmt man zur Wasserbestimmung die Substanz in dem Zustande, wie sie eben vorliegt, und zwar in einer grösseren Menge von etwa 5—10 g, und trocknet sie bei einer Temperatur von 110° C bis zur Gewichtskonstanz. Sollten beim Trocknen ausser dem Wasser noch anderweitige Körper sich verflüchtigen, so sind für diesen Fall Vorsichtsmassregeln zu ergreifen, die unten bei den speziellen Fällen nähere Berücksichtigung finden werden.

Bestimmung der Phosphorsäure. Hierüber gaben wir schon in Bd. I., S. 296—307 ziemlich ausführliche Angaben, auf die hiermit verwiesen sei. Es wird daher genügen, wenn an dieser Stelle nur noch diejenigen Operationen Erwähnung finden, die sich auf die Bestimmung der Phosphate in Düngersubstanzen ganz speziell beziehen.

Wie schon an der genannten Stelle erwähnt, hat man ganz wesentlich auseinander zu halten, ob die Dungphosphate wasserlöslich, ob die darin unlöslichen in Ammoniumcitratlösung löslich sind oder ob sie auch hierin unlöslich sind. Dem entsprechend hat auch der Analytiker auf jede einzelne dieser Arten von Phosphaten Rücksicht zu nehmen und ausser der Ermittlung des Gesamtphosphatgehaltes die wasserlösliche und citratlösliche Phosphorsäure der Menge nach zu ermitteln.

a) Die Phosphorsäure ist in in Wasser unlöslicher Form enthalten. Die Lösung der feingepulverten Substanz geschieht am besten, sofern sie nur geringe Mengen von durch Säure zerlegbaren Silikaten oder organische Substanz enthält, durch Behandeln von etwa 4—5 g Substanz mit verdünnter Salpetersäure zu 500 ccm Flüssigkeit, von denen man 50 ccm zur Analyse verwendet. Enthält die Substanz, bei nur geringem Gehalte an organischen Bestandteilen, Verbindungen, die sich nur schwierig in verdünnter Salpetersäure lösen, so versucht man die Lösung mit rauchender Salzsäure durch Digestion auf dem Wasserbade. Die so erzielte Lösung ist behufs vollständiger Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne einzudampfen, der Rückstand mit Salpetersäure aufzunehmen und die klare Lösung auf 500 ccm zu bringen, von denen wiederum 50 ccm zur Analyse verwendet werden. Dünger, die reich an organischer Substanz sind, werden am besten in sehr feinpulverigem Zustande mit der drei- bis vierfachen Menge kohlsaurem Natron, dem etwa 1 Teil Salpeter zugesetzt wird, in einem Platintiegel zusammengeschmolzen, die Schmelze mit Wasser in einem Becherglase aufgeweicht und vorsichtig Salzsäure zugesetzt bis zur starksauren Reaktion. Die Lösung wird in einer Por-

zellanschale auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und mit Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. aufgenommen. Da das Schmelzen grösserer Quantitäten Substanz nur schwer zu bewerkstelligen ist, so verwendet man zur Analyse etwa 0,4—0,5 g Substanz. Die auf die eine oder andere Weise erzielte salpetersaure Lösung, entsprechend 0,4—0,5 g ursprünglicher Substanz, wird in einem Becherglase mit einem Überschusse einer Lösung von molybdänsaurem Ammoniak*) versetzt, und zwar mit soviel Molybdänlösung, dass auf 0,1 Phosphorsäure etwa 100 *ccm* Lösung kommen; hierauf wird 4 bis 6 Stunden bei 50° C digeriert. Nun überzeugt man sich, dass man hinreichend Molybdänlösung zugesetzt hat, indem man eine kleine, von dem gelben Bodensatze klar abpipettierte Probe der Flüssigkeit mit der gleichen Menge Ammoniak mehrere Stunden bei 50° C digeriert. Entsteht hierbei keine weitere Ausscheidung, so dekantiert man die Flüssigkeit durch ein kleines Filter und wäscht den im Becherglas verbleibenden Niederschlag so lange mit verdünnter Molybdänlösung aus, bis in dem Filtrate keine Calciumverbindungen mehr nachweisbar sind. Nun löst man den gelben, aus phosphomolybdänsaurem Ammoniak bestehenden Niederschlag in möglichst wenig wässriger Ammoniakflüssigkeit, die man etwas erwärmt hat, neutralisiert die Lösung annähernd mit Salzsäure, fügt eine genügende Menge Magnesianixtur (auf 0,1 Phosphorsäure 10 *ccm* Magnesianixtur) und $\frac{1}{3}$ Volum Ammoniak zu und lässt 3 bis 4 Stunden stehen. Der entstandene Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia ist auf einem Filter zu sammeln und mit einem Gemische aus 3 Teilen Wasser und 1 Teil Ammoniakflüssigkeit so lange auszuwaschen, bis das mit Salpetersäure angesäuerte Filtrat durch Silbernitrat keine Trübung mehr giebt. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag zuerst gelinde, dann stark und zuletzt, um Spuren von mitgefällter Molybdänsäure zu verjagen, im Gebläse geglüht und das hinterbleibende Magnesiumpyrophosphat gewogen.

Neuerdings giebt C. Glaser eine Methode zur Phosphorsäurebestimmung an, die den grossen Vorzug der Einfachheit hat und sich darauf gründet, dass sämtliche Phosphorsäure direkt durch Magnesianixtur gefällt wird 1. bei Gegenwart von Ammoniumnitrat und 2. wenn genügend Schwefelsäure vorhanden ist, um alle Calciumsalze in Sulfat überzuführen, und 3. wenn nicht mehr citronsäures Ammonium angewendet wird, als nötig ist, um die Calciumsalze in alkalischer Lösung zu halten. — Die Ausführung geschieht in folgender Weise:

*) Die Molybdänlösung wird erhalten durch Lösen von 150,0 g molybdänsaurem Ammoniak in 8prozentiger Ammoniakflüssigkeit, Verdünnen zu 1 l und Eingiessen dieser Lösung in 1 l offizineller Salpetersäure (von 1,185 spez. Gew.). Nach mehrtägigem Stehen wird die Flüssigkeit von dem etwa gebildeten Bodensatze klar abgezogen und an einem dunkeln Orte aufbewahrt. Sie enthält 5—6 Proz. Molybdänsäure.

Die saure Phosphatlösung wird mit Ammoniakflüssigkeit versetzt, bis eine Trübung entsteht, und dann tropfenweise so viel einer Citronensäurelösung zugesetzt, bis die Flüssigkeit wieder klar ist, aber noch alkalische Reaktion zeigt. Der zuvor abgekühlten Flüssigkeit setzt man nur die nötige Menge Magnesiamixtur*) und Ammoniakflüssigkeit im starken Überschusse bei. Nach zwölfstündigem Stehen wird der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit ausgewaschen, hierauf in 15prozentiger Schwefelsäure gelöst und das Filtrat wiederum mit Ammoniak und etwas Magnesiainmixtur gefällt. Der so erhaltene Niederschlag wird nach einstündigem Stehen filtriert und wie oben behandelt.**)

b. Dünger, deren Phosphorsäure teilweise in Wasser löslich ist.

Hierher gehören die wichtigsten Düngesubstanzen, die sogenannten Superphosphate, welche aus den teils natürlich vorkommenden Calciumphosphaten, wie Phosphoriten, Apatiten, Koprolithen, Osteolithen und manchen Guanosorten, teils durch Behandeln schon vorbereiteter, wie Knochenasche und Knochenkohle, mit konzentrierter Schwefelsäure — Aufschliessen — hergestellt werden. Je nach der Menge der verwendeten Schwefelsäure wird der hierdurch bedingte Zersetzungsprozess ein mehr oder weniger eingreifender sein, und dementsprechend eine grössere oder geringere Menge der im natürlichen Phosphate enthaltenen Phosphorsäure in in Wasser lösliche Verbindungen übergehen. Die wichtigsten in Wasser löslichen Verbindungen der Phosphorsäure in den Superphosphaten sind teils freie Phosphorsäure oder das saure Calciumphosphat. Neben diesen wasserlöslichen Körpern enthalten die Superphosphate die Phosphorsäure noch in anderer in Wasser unlöslicher Form als neutrales Calciumphosphat. In dieser Verbindung ist die Phosphorsäure bedeutend leichter löslich, als im basischen Calciumphosphat in dem der Aufschliessung entgangenen Teile der Superphosphate. Man pflegt diesen Anteil der Phosphorsäuren als „zurückgegangene“ oder, weil sie in citronensaurem Ammoniak löslich ist, als „citratlösliche“ zu bezeichnen. (Vergleiche Bd. I., S. 303.)

Da der Düngewert der wasserlöslichen und der zurückgegangenen Phosphorsäure ein verschiedener ist, da — wie P. Wagner durch genaue Düngeversuche nachgewiesen hat — 100 Teile Phosphorsäure in zurückgegangenen Phosphaten den nämlichen landwirtschaftlichen Wert haben, wie 70 Teile in Wasser lösliche, so ist es unerlässlich, um den

*) C. Glaser verwendet zur Darstellung der Magnesiamixtur statt der Chloride die entsprechenden Sulfate und zwar in folgendem Verhältnisse: 140 g schwefelsaure Magnesia, 150 g schwefelsaures Ammoniak und 20 g Chlorammonium werden in 350 ccm 16proz. Ammoniakflüssigkeit und 1650 ccm Wasser gelöst und nach mehrtägigem Stehen wird filtriert.

**) C. Glaser filtriert über Asbest, der sich in einem Platintiegel befindet, dessen Boden siebartig durchlöchert ist, mittelst Absaugens.

Wert eines Superphosphates richtig beurteilen zu können, sowohl seinen Gehalt an wasserlöslicher, sowie auch den an citratlöslicher Phosphorsäure zu bestimmen. Auch dürfte es für den Fabrikanten, wie für den Käufer von Interesse sein, ausserdem auch den Phosphorsäuregehalt des dem Aufschliessungsprozesse entgangenen Teiles des Rohmateriales zu kennen. Um nun den Gesamtphosphorsäuregehalt eines Superphosphates zu ermitteln verfährt man nach Seite 610.

a. Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure. Die deutschen landwirtschaftlichen Versuchsstationen haben zur Erlangung übereinstimmender Resultate das schon Bd. I. S. 306 angegebene Verfahren angenommen.

b. Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure. Die zurückgegangene Phosphorsäure wird entweder auf direktem oder indirektem Wege bestimmt. In der Regel wird der letztere vorgezogen, da bei der Bestimmung auf direktem Wege eine Reihe mühevoller und zeitraubender Arbeiten vorzunehmen sind. Es sei deshalb hier nur die Methode der indirekten Bestimmung erwähnt:

1. Man bestimmt einmal die Phosphorsäuremenge in dem mit Wasser erschöpften Rückstand von 2 g Superphosphat.

2. Man bestimmt die Phosphorsäuremenge in dem mit Wasser und citronensaurem Ammon erschöpften Teile von 2 g Superphosphat. Indem man die letztere Menge von der ersteren abzieht, erhält man die „zurückgegangene“ oder „citratlösliche“ Phosphorsäuremenge.

Die Ausführung geschieht in folgender Weise:

Man bringt zweimal je 2 g Superphosphat auf ein Filterchen und laugt solange mit Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert, oder man benutzt zwei gleiche Gewichtsmengen des bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure erhaltenen Rückstandes.

In dem einen Rückstande bestimmt man nach der S. 610 beschriebenen Methode die unaufgeschlossene und zurückgegangene Phosphorsäuremenge, den andern Auslaugerückstand breitet man mit dem Filter auf einer Glasplatte aus, spritzt mittelst einer kleinen, mit 100 *ccm* Ammoniumcitratlösung von 1,09 spez. Gew. gefüllten Spritzflasche denselben in einen mit Ausguss versehenen Porzellanmörser und schlämmt allmählich den Inhalt in ein Kölbchen, welches man bei 30—40° C $\frac{1}{2}$ Stunde unter häufigem Umschütteln stehen lässt. Nach dem Absitzen wird filtriert und mit einem Gemische aus gleichen Teilen Wasser und obiger Ammoniumcitratlösung 2—3 mal nachgewaschen, hierauf wird noch mit reinem Wasser völlig ausgesüsst. Den Filterrückstand behandelt man nach S. 610 und findet so die unaufgeschlossene Phosphorsäuremenge. Zieht man diese Menge, wie schon oben angedeutet ist, von der zuerst gefundenen ab, so resultiert die der „zurückgegangenen“ Phosphorsäure.

Unter den neuerdings in den Handel kommenden phosphorsäurehaltigen Düngern nimmt die gepulverte sogenannte Thomasschlacke einen sehr hervorragenden Anteil. Die Thomasschlacke wird bei der

Reinigung des Roheisens mittelst des von Gilchrist und Thomas verbesserten „Bessemerprozesses“ als Nebenprodukt erhalten.

Sie besteht im Mittel aus:

16	Proz. Phosphorsäure,
50	„ Kalk,
12	„ Eisenoxyd und Eisenoxydul,
7	„ Kieselsäure.

Der Gehalt an Phosphorsäure kann zwischen 10 und 25 Proz. schwanken.

Nach Aussonderung der Eisenpartikel wird sie zerkleinert, feingemahlen und gesiebt und kommt als „Thomasschlackenmehl“ oder „Thomasphosphatmehl“ auf den Düngemarkt.

Unter dem Namen „Patentphosphatmehl“ kommt ein Schlackenmehl in den Handel, das nach einem Patent von Scheibler aus „angereicherter“ Thomasschlacke hergestellt ist und 24—28 Proz. Phosphorsäure enthält. (Die Phosphorsäurebestimmung geschieht nach der auf Seite 610 angegebenen Weise. Der landwirtschaftliche Wert dieses Düngemittels ist aber, wie P. Wagner durch vielfache exakte Versuche nachgewiesen hat, nicht nur abhängig von seinem Phosphatgehalte, sondern es spielt der Feinheitsgrad, in welchem es dem Boden dargeboten wird, bei diesem Dünger für seinen Düngewert eine sehr wichtige Rolle. Bisher pflegte man den Feinheitsgrad wenig zu beachten; nach den Versuchen von P. Wagner stellt sich der Düngewert der Phosphorsäure:

1. in staubfeinem Thomasphosphatmehl auf 61,
2. in einem Mehle, das zu 80 Proz. aus staubfeinem und zu 20 Proz. aus Pulver bestand, das ein 0,1—0,2 mm Sieb passierte auf 59,
3. in Mehl, das zur Hälfte aus 0,1—0,2 mm Körnung, zur andern Hälfte aus 0,2—0,4 mm Körnung bestand auf 13,

wenn der Düngewert der löslichen Phosphorsäure im Superphosphat gleich 100 gesetzt wird.

Diese Zahlen beweisen zur Genüge, wie wichtig es für den untersuchenden Chemiker ist, bei Abgabe eines Urteils über den Wert eines Thomasphosphatmehles zuvor sich genau über den Feinheitsgrad des vorliegenden Mehles zu vergewissern. Zur Erzielung übereinstimmender Resultate ist es erforderlich, dass man gleichmässig hergestellte Siebe von bestimmter Maschenweite verwendet und die Sieboperation immer mit einer gleich grossen Menge bei gleicher Zeitdauer vornimmt. P. Wagner empfiehlt zu diesem Zwecke ein Messingdrahtsieb Nr. 100 E, das von Amandus Kahl in Hamburg gefertigt wird. Das Sieb ist sehr genau gearbeitet. Die Öffnungen betragen seitlich gemessen 0,14 bis 0,17 mm (Mittel 0,15 mm), diagonal gemessen 0,22 bis 0,24 mm (Mittel 0,23 mm). Das Mittel der seitlichen und diagonalen Messung

beträgt also 0,19 mm oder rund 0,2 mm. Derjenige Teil des Thomasphosphatmehles, welcher das vorgenannte Sieb passiert, wird „0,2 mm-Mehl“ oder besser „Feinmehl“ und der im Siebe verbleibende Rückstand wird „Grobmehl“ genannt. Das Thomasphosphatmehl wird nach einer Vereinbarung der hervorragendsten Repräsentanten der Thomasphosphatindustrie unter einem bestimmten Minimalgehalte an „Feinmehl“ in den Handel gebracht. Unter „Feinmehl“ wird zugleich verstanden, dass es zu 80 Proz. aus Staub bestehe. Thomasmehle, welche weniger als 60 Proz. Feinmehl enthalten, sollen dem Lieferanten zur Verfügung gestellt werden. Unter „Grobmehl“ soll derjenige Anteil verstanden werden, welcher nach 10 Minuten langem Sieben eines Quantums von 50 g Schlackenmehl in dem 35 cm im Durchmesser haltenden Messingdrahtsieve Nr. 100 E von A. Kahl als Rückstand verbleibt.

Bestimmung des Stickstoffes. Der Stickstoff kann in den verschiedenen Stickstoffdüngern in drei Verbindungsformen auftreten: 1. als Ammoniak, 2. als Salpetersäure und 3. an der Konstitution organischer Verbindungen teilnehmend. Die Methoden der Bestimmung desselben sind verschieden, je nachdem er in der einen oder andern Verbindungsform vorliegt. Bei den „gemischten Düngern“, z. B. der Pudrette, kann er in allen drei Verbindungsformen enthalten sein.

1. Bestimmung des Ammoniakstickstoffes. Besteht der zu untersuchende Dünger aus rohen Ammoniaksalzen, so löst man 20 g einer richtigen Durchschnittsprobe zu einem Liter und verwendet hiervon 50 ccm, entsprechend, 1 g Substanz, zur Destillation mit Ätzlauge. Die Destillation führt man mit denselben Vorsichtsmassregeln aus, wie bei der Bestimmung des Ammoniaks Bd. I. S. 248 angegeben ist. In die Vorlage bringt man die genügende Anzahl Kubikzentimeter Normalsalzsäure oder Normalschwefelsäure und titriert nach Beendigung der Operation den Überschuss der vorgelegten Säure mit Normalalkali oder Normalbarytwasser zurück. Die hieraus berechnete Anzahl Kubikcentimeter der vom entwickelten Ammoniak neutralisierten Normalsäure werden mit 1,4 multipliziert, um den Stickstoff in Prozenten zu finden.

Enthält der zu untersuchende Dünger ausser Ammoniaksalzen noch Cyan- oder Rhodanverbindungen, was ziemlich häufig vorkommt, wenn die Ammoniaksalze aus Gaswässern dargestellt wurden, oder enthält er anderweitig Stickstoff in organischer Verbindung, so destilliert man mit gebrannter Magnesia statt mit Natron- oder Kalilauge, da letztere auch aus den andern stickstoffhaltigen Körpern Ammoniak entwickeln.

2. Bestimmung des Salpetersäurestickstoffes. Den Salpetersäurestickstoff bestimmt man am besten nach der von Schlösing herührenden und von P. Wagner modifizierten Methode, welche darauf beruht, die Menge des aus der Salpetersäure durch Destillation mit Ferrochlorid und Salzsäure entwickelten Stickoxydgases als Mass für die Menge der vorhandenen Salpetersäure zu benutzen.

Zur Ausführung der Bestimmung sind erforderlich: eine Lösung

von Eisenchlorür, die im Liter 200 *g* Eisen enthält, eine Lösung von reinem Natriumnitrat, 33 *g* im Liter, und Salzsäure von 1,1 spez. Gew.

Man bringt in ein 300 *ccm* fassendes Kölbchen 40 *ccm* der Eisenchlorürlösung und die gleiche Menge Salzsäure von 1,1 spez. Gew., verschliesst mit einem doppeltdurchbohrten Kork, in dessen einer Öffnung ein zweifach gebogenes Gasleitungsrohr, in dessen anderer Öffnung eine Trichterröhre mit Glashahn und fein ausgezogener Spitze eingepasst ist, die in den Bauch des Kochfläschchens mündet. In diese Trichterröhre bringt man einige Kubikzentimeter der Eisenchlorürlösung und verdrängt durch vorsichtiges Öffnen des Glashahnes die in dem Rohre befindliche Luft, ohne natürlich den ganzen Inhalt des Trichters einfließen zu lassen. Die doppelt gebogene Gasleitungsrohre taucht in eine mit kaltem Wasser stets gekühlte Wanne, in der eine Anzahl mit Wasser gefüllter, in Kubikzentimeter geteilter Glasröhren durch eiserne Gestelle festgehalten werden. Den Inhalt des Kölbchens bringt man nun zum Sieden, um alle Luft aus dem Apparate zu verdrängen; nach dessen vollständiger Bewerkstellung stülpt man eine der graduierten Messröhren über das Ende der Gasleitungsrohre und lässt 10 *ccm* obiger Lösung von reinem Natriumnitrat durch das Trichterrohr langsam zufließen, so dass der Inhalt des Kölbchens in fortwährendem Sieden erhalten bleibt. Bevor der letzte Rest der Natriumnitratlösung ausgeflossen ist, spült man das Trichterrohr zweimal mit Salzsäure nach und lässt diese soweit nachfließen, bis die Trichterröhre noch gerade gefüllt bleibt. Sobald das Gasvolumen in der Messröhre nicht mehr zunimmt, schiebt man die Messröhre weg, ersetzt sie durch eine frische und bestimmt nun auf die ganz gleiche Weise in der zu untersuchenden Substanz, von der man 33 *g* zu einem Liter gelöst hat, die Stickoxydmenge. Zur Kontrolle kann man den Versuch, der nur einige Minuten Zeit erfordert, noch einigemal wiederholen; die angewandte Menge Eisenchlorürlösung reicht für 8—10 Versuche aus. Die das Stickoxydgas enthaltenden Messröhren bringt man durch Einsetzen in ein tiefes Gefäss mit Wasser auf gleiche Temperatur und liest die Anzahl Kubikzentimeter Gas ab. — Den Prozentgehalt der untersuchten Substanz an reinem Natriumnitrat erhält man durch den einfachen Ansatz: Die Anzahl der Kubikzentimeter aus dem reinen Natriumnitrat verhalten sich zu der aus der untersuchten Substanz wie 100 zu *x*. — Will man den Stickstoffgehalt in Prozenten ausdrücken, so berechnet man, welcher Menge Stickstoff 1 *ccm* aus dem reinen Natriumnitrat erhaltenen Stickoxydes entspricht, multipliziert hiermit die gefundene Anzahl Kubikzentimeter Stickoxyd aus der untersuchten Substanz und bezieht auf 100.

Eine andere Methode, auf einfachere Weise mit hinreichender Genauigkeit die Salpetersäure oder den Stickstoff im Chilisalpeter zu bestimmen, wurde von Persoz angegeben. Sie beruht darauf, dass die wasserfreien Alkalinitrate, mit der dreifachen Menge zuvor geschmolzenem und gepulvertem Kaliumdichromat erhitzt, leicht ihre sämtliche

Salpetersäure abgeben und diese aus dem Gewichtsverlust bestimmt werden kann. Die Ausführung geschieht in folgender Weise:

Man bestimmt zuerst in circa 1 g genau gewogener Substanz durch Erwärmen bei 100° bis zur Gewichtskonstanz den Feuchtigkeitsgehalt. Die gleiche Menge vollständig ausgetrockneter Substanz mengt man mittelst eines Glasstabes mit der dreifachen Menge vorher geschmolzenem und gepulvertem Kaliumdichromat in einem geräumigen Platintiegel, worauf man denselben genau wägt. Man erwärmt nun bei lose aufgelegtem Deckel anfangs sehr gelinde, steigert dann die Hitze, nachdem die meiste Salpetersäure entwichen, bis zur dunklen Rotglut, worauf man, nachdem die Masse ruhig fließt, den Tiegeldeckel von oben erwärmt, um auch die darangespritzten Partikelchen zu schmelzen. Man lässt im Exsiccator erkalten und wägt. Der Gewichtsverlust ergibt die Menge gebunden gewesener Salpetersäure, woraus sich leicht durch einfache Rechnung der Stickstoff in Prozenten bestimmen lässt.

3. Bestimmung des Stickstoffes, der an der Konstitution organischer Verbindungen teilnimmt. Zur Bestimmung dieses Stickstoffes dient die Will und Varrentrappsche Methode mit der Modifikation, dass das gebildete Ammoniak von Normalsäure absorbiert und massanalytisch bestimmt wird. Diese Methode ist genau beschrieben Bd. I, S. 751. Neuerdings hat Kjeldahl eine Methode veröffentlicht, den Stickstoff in organischer Verbindung zu bestimmen, die sich durch ihre Einfachheit, leichte Ausführbarkeit und Billigkeit bei genauen Resultaten vorteilhaft auszeichnet und allseitige Verbreitung gefunden hat. Sie beruht auf der Wahrnehmung, dass stickstoffhaltige organische Körper längere Zeit mit konzentrierter Schwefelsäure nahe bei deren Siedepunkt erwärmt, ihren Stickstoff entweder ganz oder teilweise in Form von Ammoniak abspalten und dass der der Zersetzung entgangene Teil durch Behandeln der heissen Flüssigkeit mit gepulvertem Kaliumpermanganat vollständig und ohne Verlust als Ammoniak abgespalten wird. Durch Destillation mit einer hinreichenden Menge Kali- oder Natronlauge kann das Ammoniak auf die Bd. I. S. 248 angegebene Weise ermittelt werden. Im folgenden sei die Ausführung der Methode, wie sie gegenwärtig meistens von den Chemikern angenommen ist, beschrieben:

1,0 bis 1,5 g einer richtig entommenen Durchschnittsprobe*) werden in einem 150 bis 200 ccm fassenden Kölbchen aus gutem Glase mit ziemlich langem und engem Halse mit 20 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure übergossen und 2 g Phosphorsäureanhydrid hinzugefügt. Das Kölbchen wird in schiefer Lage an einem Stative befestigt und

*) Liegt eine Lösung zur Untersuchung vor, so bringt man so viel von derselben, als 1,0 bis 1,5 g Trockensubstanz entspricht, in das Kölbchen, verdampft entweder im Trockenkasten oder auf dem Wasserbade zur Trockne und behandelt die Trockensubstanz wie oben angegeben. Sollte sich beim Eintrocknen Ammoniak entwickeln, so sind der Flüssigkeit zuvor einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zuzusetzen.

anfangs sehr gelinde über freiem Feuer erhitzt. Nachdem die Masse eine schwarze Farbe und dickliche Konsistenz angenommen und sich reichlich schwefelige Säure entwickelt hat, steigert man die Temperatur bis nahe zum Sieden und erhält darin, bis die Flüssigkeit eine hellbraune (weingelbe) Farbe angenommen hat und die anfänglich an die Seitenwandungen des Kölbchens gespritzten Teile von den Schwefelsäuredämpfen zersetzt und zusammengewaschen sind. Je nach der Natur der zu untersuchenden Substanz ist die Zeitdauer des Erhitzens eine verschiedene; bei sehr vielen Körpern ist die Zersetzung nach $\frac{1}{2}$ - bis 1 stündigem Erhitzen vollendet, nur wenige werden zu ihrer Zersetzung 2 stündiges Erhitzen benötigen. Nach Erzielung einer klaren, hellbraunen Lösung entfernt man die Flamme und giebt in kurzen Pausen gepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen mittelst eines langstieligen Löffelchens hinzu, bis die Flüssigkeit eine blaugrüne Färbung angenommen hat. Bei Zugabe des Kaliumpermanganates findet eine heftige Reaktion statt, die oft von kleinen Feuererscheinungen begleitet ist. Nachdem sich der Inhalt des Kölbchens abgekühlt hat, spült man denselben in einen 500—750 *ccm* fassenden Destillierkolben, wobei die Farbe der Flüssigkeit aus Blaugrün in Braun übergeht. Hierauf fügt man soviel Kalilauge zu, dass die Säure beinahe abgestumpft wird und lässt wieder erkalten. Alsdann setzt man einen genügenden Überschuss von Kalilauge rasch zu und wirft, um das nach längerem Kochen eintretende Stossen zu vermeiden, einige Zinkstückchen hinein. Man erhitzt nun zum Sieden und destilliert das Ammoniak mittelst eines anfangs etwas schräg aufwärts gebogenen (mit einer mit Glasperlen gefüllten Kugel versehenen) Gasleitungsrohres in vorgelegte Normal-Säure, wobei man alle die Vorsichtsmassregeln zu beachten hat, die Bd. I. S. 248 bei der Ammoniakbestimmung angegeben sind.

Bei stickstoffhaltigen Düngern, die den Stickstoff teilweise in Form von Nitraten enthalten, kann der Gesamtstickstoff nach dem von Jodlbauer modifizierten Kjeldahlschen Verfahren bestimmt werden. Jodlbauer setzt der konzentrierten Schwefelsäure einen leicht nitrierbaren Körper zu in Form von Phenolschwefelsäure. Er verwendet auf 0,2 bis 0,5 *g* Kaliumnitrat 2,5 Phenolschwefelsäure.*) Ausserdem giebt er noch 2—3 *g* Zinkstaub und 5 Tropfen einer 4 proz. Platinchloridlösung bei. Im übrigen wird wie oben verfahren.

Bestimmung des Kalis. Diejenigen Düngemittel, welche ihre Wirkung der Hauptsache nach ihrem Kaligehalte verdanken, sind grösstenteils aus den Stassfurter Abraumsalzen hergestellt und kommen unter den mannigfaltigsten Namen auf den Düngemarkt. Sie bestehen neben Kaliumchlorid oder Kaliumsulfat aus wechselnden Mengen von Natrium- und Magnesiumsalzen.

Um das Kali in diesen Salzgemengen zu bestimmen, löst man, so-

*) Die Phenolschwefelsäure wird erhalten, indem man 500 *g* Phenol in konzentrierter Schwefelsäure zu 1 / löst.

fern keine Sulfate zugegen sind, 25 g einer richtig entnommenen Durchschnittsprobe zu $\frac{1}{2}$ l, filtriert durch ein trockenes Filter und bestimmt in 10 ccm Lösung nach der Bd. I, S. 187 beschriebenen Methode das Kali. Sofern das Salzgemenge beträchtliche Mengen von Sulfaten enthält, löst man ebenfalls 25 g zuerst in wenig heissem Wasser und fügt hierauf so viel Chlorbaryumlösung hinzu, um alle Schwefelsäure auszufällen, lässt absitzen, filtriert und bringt auf 500 ccm. In 10 ccm hiervon bestimmt man das Kali.

Enthält der zu untersuchende Dünger neben Kalisalzen organische Substanzen, so sind diese letzteren zuvor durch mässiges Glühen, (um einen Verlust von Kaliumchlorid zu verhindern) zu zerstören und im Glührückstand nach den oben angegebenen Methoden das Kali zu bestimmen.

Guano. Unter den Düngesubstanzen, die ihren Wert einem Phosphorsäure- und Stickstoffgehalte verdanken, nimmt der Guano gegenwärtig noch eine hervorragende Stelle ein. Als Guano bezeichnet man von Seevögeln herrührende verwitterte Exkreme und mancherorts in bedeutender Mächtigkeit und Ausdehnung gefunden werden, und entweder in natürlichem Zustande als „roher Guano“ oder, mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, als „aufgeschlossener Guano“ in den Handel kommen. Da der Guano häufig mit einem grösseren Feuchtigkeitsgehalt, als ihm im natürlichen Zustande zukommt, im Handel betroffen wird, so gehört die Feuchtigkeitsbestimmung im Guano zu den häufigeren Arbeiten des Chemikers. Die Feuchtigkeitsbestimmung des Guanos lässt sich nicht auf die gewöhnliche Weise durch Erwärmen einer bestimmten Menge Guano im Thermostaten erreichen, weil auf diese Weise mit dem Wasser auch Ammoniak entweichen würde. Behufs Erzielung einer richtigen Feuchtigkeitsbestimmung im Guano ist es erforderlich, das mit dem Wasser während des Trocknens entweichende Ammoniak aufzufangen und zu bestimmen. Zu diesem Zwecke bringt man etwa 2—3 g einer richtig entnommenen Durchschnittsprobe des vorliegenden Guanos in ein Porzellan- oder Platinschiffchen und schiebt dasselbe in eine Glasröhre, die durch einen Wasserthermostaten hindurchgeht. An das vordere Ende der Röhre setzt man eine mit (mit konz. Schwefelsäure benetzten) Glasperlen gefüllte Röhre; an das andere Ende legt man einen mit Normal-Salz- oder Schwefelsäure (10 ccm) beschickten Kugelapparat vor. Den Kugelapparat verbindet man mit einem Aspirator, mittelst dessen man während des Trocknens einen langsamen Luftstrom hindurchleitet, der durch die im vordern Rohre befindliche Schwefelsäure zuvor getrocknet wurde. Der Gewichtsverlust des Porzellanschiffchens *minus* des für Ammoniak gefundenen Wertes giebt den Wassergehalt des Guanos an.

Die Phosphorsäure im Guano bestimmt man nach einer der oben angegebenen Methoden. Um die organische Substanz zu zerstören, erhitzt man etwa 2 g mit dem 4fachen Gewichte eines Gemenges aus 2 Teilen entwässertem Natriumkarbonat und Kaliumnitrat anfangs gelinde

in einem Platintiegel und steigert allmählich die Hitze, bis der Inhalt des Tiegels weiss geworden ist. Diesen behandelt man auf die oben angegebene Weise und bestimmt in der salpetersauren Lösung die Phosphorsäure.

Der Stickstoff kann im Guano in allen drei Verbindungsformen enthalten sein. In der Regel wird vom Chemiker die Bestimmung des Gesamtstickstoffes verlangt, welche man nach der Kjeldahlschen Methode ausführt, sofern im Guano keine Salpetersäure nachzuweisen ist; andernfalls bedient man sich der von Jodlbauer modifizierten Methode. (Siehe oben.) Soll der Stickstoffgehalt des Guano, wie er in den einzelnen Verbindungsformen enthalten ist, bestimmt werden, so erhält man den Ammoniakstickstoff durch Destillation mit gebrannter Magnesia, den Salpetersäurestickstoff nach der von P. Wagner modifizierten Schlösing-schen Methode und durch Differenz dieser beiden vom Gesamtstickstoff den Stickstoffgehalt des Guano, der in organischer Verbindung darin enthalten ist. (Die Ausführung der einzelnen Bestimmungsweisen siehe oben.)

Auf einer der im Obigen beschriebenen Weise, wie sie eben für den vorliegenden Fall passend und anwendbar ist, bestimmt man die den Düngwert ausmachenden Körper: Phosphorsäure, Stickstoff und Kali in allen übrigen zahlreichen Düngermischungen, wie sie gegenwärtig in den Handel gebracht werden und mit den verschiedensten Namen belegt sind.

Dungschwarz (Knochenkohlendünger). Man versteht hierunter die zum Entkalken und Entfärben der Zuckerlösungen unbrauchbar gewordene Knochenkohle, wie sie von den Zuckerraffinerien geliefert wird, um auf Superphosphat verarbeitet zu werden.

Die zu Düngerzwecken verwendete Knochenkohle enthält ausserdem noch mehr oder weniger Kalk und organische Substanzen, mit welchen Stoffen ihre Poren ausgefüllt sind. Ihren Düngewert verdankt sie in erster Reihe ihrem Phosphorsäuregehalt, in zweiter Reihe ihrem Stickstoffgehalt. Die Bestimmungsmethoden dieser Stoffe siehe oben. Im übrigen vergleiche unter „Knochenkohle“, Bd. II, S. 58.

Der norwegische Fischguano ist ein stickstoffhaltiger Calciumphosphat-Dünger, er enthält etwa 7—8,5 Proc. Stickstoff und 12 bis 14 Proc. Phosphorsäure.

Das sogenannte Fleischmehl enthält 6—7 Proz. Stickstoff und bis zu 10 Proz. Phosphorsäure.

Hornmehl enthält 12—13 Proz. Stickstoff, 75—80 Proz. Hornsubstanz und 10—13 Proz. Calciumphosphat.

Man pflegt in der Regel die Analysenresultate in der Weise auszudrücken, dass man für die einzelnen wesentlichen Bestandteile des untersuchten Düngers auf Grund des jeweiligen Handelwertes dieser einzelnen Bestandteile den Geldwert berechnet und als wahren Wert des Düngers die Summe der hierbei sich ergebenden Positionen betrachtet. Auf Seite 303 und 304 Bd. I sind solche Rechenexempel für die Be-

rechnung des Phosphorsäurewerts ausführlich angegeben. Weitere konkrete Zahlen hierfür anzuführen, wird aus dem Grunde unterlassen, weil infolge des in letzter Zeit unaufhörlichen Auftauchens von neuen Kraftdüngern der Marktwert der einzelnen Substanzen ein allzu schwankender ist.

Fette, fette Öle, Tier- und Pflanzenfette. Die im Pflanzen- und Tierreiche produzierten Fette und fetten Öle sind mit wenigen Ausnahmen (Wachs, Walrat) chemisch als Glycerinäther bestimmter Säuren aufzufassen, die man deshalb mit dem Namen „Fettsäuren“ belegt hat. Sie stimmen in gewissen physikalischen und chemischen Eigenschaften überein; so z. B. rufen sie auf Papier einen bleibenden Fettfleck hervor, sie lassen sich mit Hilfe der Ätzkalien verseifen, sind unter gewissen Umständen brennbar; in einer physikalischen Eigenschaft, nämlich im Schmelzpunkt, bieten sie die grössten und charakteristischsten Unterschiede. Man teilt sie je nach der Lage des Schmelzpunktes in flüssige und feste Fette ein und versteht unter den ersteren solche, die bei mittlerer Temperatur (16--18° C) noch flüssig bleiben.

Da der Schmelzpunkt ein charakteristisches Kriterium abgibt, so mögen hier die Schmelzpunkte einer Anzahl bekannterer Fette angeführt werden.

Die Schmelzpunkte der festen oder nichtflüssigen Öle liegen bei

Butter der Kuh	27—30° C	Menschenfett	22—26° C
Cacaobutter	25—27 „	Muskatbutter	25—27 „
Dachsfett	25—28 „	Pferdefett	50—60 „
Elefantenfett	26—28 „	Rindertalg	36—40 „
Fuchsfett	50—54 „	Schweineschmalz	28—32 „
Gänsefett	22—25 „	Wachs, gelbes	60—63 „
Hasenfett	45—48 „	Wachs, weisses	65—69 „
Hundefett	23—27 „	Wachs, japanisches	50—60 „
Kalbsfett	45—55 „	Walrat	38—47 „
Kamelfett	50—55 „	Ziegentalg	30—33 „

Bei den flüssigen Fetten oder Ölen kann man eine Einteilung treffen, je nachdem dieselben durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft trocknen oder nicht; eine dritte Klasse von fetten Ölen steht in der Mitte zwischen diesen beiden.

Die ersteren pflegt man trocknende Öle zu nennen; es sind die Glyceride der Leinölsäure und sie sind dadurch charakterisiert, dass sie sich an der Luft verdicken und zu einer festen Masse eintrocknen, sowie dadurch, dass sie durch salpetrige Säure nicht in „Elaïdin“ verwandelt werden. Die wichtigsten der hierher gehörenden Öle sind:

Leinöl,	Nussöl,	Hanföl,	Kürbisöl,	Dotteröl.*)
Mohnöl,	Leberthran,	Thran,	Traubenkernöl,	

Zu den fetten Ölen im engeren Sinne, die die Glyceride der Oxalsäure sind und auch nicht trocknende Öle genannt werden, gehören:

Olivenöl (Baumöl),	Erdnussöl
Mandelöl,	Erdmandelöl,
Ricinusöl,	Klauenfett,
Rüböl,	Behenöl.

Sie verändern sich in Berührung mit der atmosphärischen Luft nicht in dem Sinne wie die trocknenden Öle; sie bleiben vielmehr schmierig und werden nur infolge von Oxydation ranzig. Mit salpetriger Säure bilden sie Elaïdin.

Die dritte Klasse, unbestimmte Öle, die zwischen den trocknenden und nicht trocknenden stehen, bilden mit salpetriger Säure nur sehr langsam und unvollkommen Elaïdin. Es gehören zu denselben:

Baumwollsamensöl,	Pfirsichkernöl,
Bucheckernöl,	Sesamöl,
Madiaöl,	Sonnenblumenöl.

Die chemischen Reaktionen, die uns zur Erkennung und Unterscheidung der einzelnen Öle und Fettarten zu Gebote stehen, sind keine sonderlich scharfen, besonders sofern es sich um den Nachweis von Fettarten in Fettgemischen handelt. Die eigentlichen Fälschungsmittel, die nicht fetter Natur sind, lassen sich dagegen mit viel grösserer Sicherheit erkennen. Die vorzüglichsten Reaktionen, die man zur Konstatierung der Identität eines Öles oder dazu verwendet, um zu erfahren, ob ein Öl zu der einen oder andern der oben erwähnten Klassen gehört, gründen sich auf das Verhalten gegen naszierende salpetrige Säure und auf das gegen konzentrierte Schwefelsäure. Ersteres pflegt man die „Elaïdinprobe“ zu nennen. Diese und die Schwefelsäureprobe werden daher zunächst beschrieben werden.

Die Elaïdinprobe, die das charakteristische Unterscheidungsmerkmal für die einzelnen Klassen von Ölen abgiebt, wird am besten auf folgende Weise ausgeführt: Man giebt je 5 *ccm* des betreffenden Öles und 25 prozentige Salpetersäure in einen Reagiercylinder, fügt einige Schnitzel Kupferblech hinzu und stellt die gut durchgeschüttelte Mischung bei etwa 15° C zwölf Stunden lang beiseite. Von Zeit zu Zeit sieht man nach, um die Zeitdauer zu erfahren, in welcher das Gemisch zu der weisslichen, krümligen Masse erstarrt ist, die man als „Elaïdin“ zu bezeichnen pflegt. Die verschiedenen Öle brauchen verschiedene Zeit bis zum Eintreten des Erstarrens; auch bietet das äussere Ansehen des Elaïdins bezüglich der Farbe und Konsistenz charakteristische Unterschiede, was aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich ist:

*) Das Öl aus dem Samen von *Camelina sativa*.

Elaidinprobe.

(Temperatur 15—20° C).

Öl	Nach $\frac{1}{4}$ —2 Stunden erscheint die Mischung	Nach 8 Stunden bis 2 Tagen ist die Mischung
Nicht trocknende Öle.		
Olivenöl oder Baumöl	weisslich trübe, oft durch die Farbe des ursprünglichen Öls modifiziert.	je nach der Farbe des Baumöls weisslich oder weisslich gelbbraun, starr, beim Rühren körnig. Die starre Masse erscheint äusserlich wie eine gleichmässige Masse (nach 4—8 Stunden).
Provenceröl	weiss oder weisslich trübe	weiss oder gelblichweiss, starr, beim Rühren körnig. Sie erscheint als eine ziemlich gleichmässige Masse (nach 4—8 Stunden).
Arachisöl	ebenso	ebenso.
Mandelöl (aus süssen Mandeln)	weiss, trübe	weiss oder weisslich, starr, beim Rühren körnig. Es erscheint als eine gleichmässige Masse (nach 8—12 Stunden).
Mandelöl (aus bitteren Mandeln)	weiss oder gelblichweiss, mehr oder weniger trübe	gelblich, nur zum Teil starr, obere Schicht der Fettsubstanz halbflüssig und durchsichtig (nach 1 Tage).
Ricinusöl	weisslich	weisslich und starr (nach 8 Stunden und auch früher).
Rüböl (rohes)	gelbbraun oder rötlichbraun	rötlich gelbbraun, flüssig, erst nach 16—24 Stunden starr, bräunlich oder gelbbraunlich, mehr oder weniger körnig beim Umrühren. Die Körnchen erscheinen mit einer öligflüssigen Schicht umhüllt. Die starre Ölschicht erscheint meist nicht gleichmässig in Konsistenz und Farbe.
Rüböl (raffiniertes)	weissgelblich bis gelb oder rötlichbräunlich, je nach der Reinheit des Öles	rötlich gelbbraun, flüssig, erst nach 16—24 Stunden starr, gelblich oder gelb, beim Umrühren körnig oder breiigschmierig. Die Körnchen sind von einer Ölschicht umhüllt. Nur zuweilen erscheint die starre Ölschicht nicht gleichmässig in Konsistenz und Farbe.

Öl	Nach $\frac{1}{4}$ —2 Stunden erscheint die Mischung	Nach 8 Stunden bis 2 Tagen ist die Mischung
Nicht trocknende Öle		
Specköl	weissgelblich	stellenweise durchscheinend, weissgelblich oder gelblich, etwas körnig, steif, zuweilen mit einer oberen halbflüssigen Schicht, die aber nach 15—25 Stunden ebenfalls starr wird.
Knochenöl	weissgelblich	fast starr, die klare, gelbe Ölschicht ist mit einer krystallinischen weisslichen, feinkörnigen Abscheidung gleichmässig durchsetzt (nach 1 Tage), dem Provenceröl ähnlich (nach 20 Stunden).
Öl der Waldameisen	dem Provenceröl ähnlich	
Unbestimmte Öle.		
Baumwollensamenöl (gereinigtes)	rötlichgelb oder bräunlich	breiig oder breiigflüssig, oft zu $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ der Ölschicht mit klarem, braungelbem Öle durchsetzt. Die festen Abscheidungen sind an einzelnen Stellen der Ölschicht angehäuft (nach 1 Tage.)
Bucheckeröl	gelblich oder rötlichgelb	dickflüssig, wenig klar, nach 2 Tagen nur unbedeutende Elaïdinabsonderung.
Sesamöl	rot bis dunkel hochrot	schmutzig gelbbraunlich od. schmutzig rötlichbraun, undurchsichtig, breiigflüssig. Zuweilen scheidet sich oberhalb oder unterhalb eine durchsichtige flüssige Ölschicht ab (nach 1 Tage).
Sonnenblumenöl	schwach rötlich oder gelb	bräunlichgelb, breiigflüssig (nach 1 Tage).
Pfirsichkernöl u. Aprikosenöl des Handels.	gelblich oder rotgelb	gelb, breiigflüssig, mit einigen starren Abscheidungen (nach 1 Tage).
Trocknende Öle.		
Hanföl	grün	flüssig, ziemlich klar, gelb.
Krotonöl	etwas heller als Krotonöl	dickflüssig klar, heller als Krotonöl.
Leberthran	je nach der Farbe des Leberthrans weissgelblich bräunl. od. rötlichbraun	gelbrot oder rötlichbraun, flüssig, durchsichtig.
Leinöl	kaum verändert	rötlichbraun, flüssig, durchsichtig.
Mohnöl	kaum verändert	rötlich gelbbraun oder rötlichgelb, flüssig, durchsichtig.
Nussöl	kaum verändert	flüssig, klar, gelb.

Gemische von nicht trocknendem mit trocknendem Öle. Liegt ein fettes Öl vor, welches mit einem trocknenden Öle verfälscht ist, so ist dies durch die Elaïdinprobe leicht zu erfahren. Zunächst ist die Elaïdinmasse entweder halbflüssig oder von flüssigen Schichten durchsetzt; oder eine flüssige Ölschicht lagert über der Elaïdinmasse. Zur näheren Konstatierung dieser Fälschung wiederholt man die Elaïdinprobe, lässt aber nach Verlauf eines Tages die unberührte und nicht geschüttelte Elaïdinmasse circa 12 Stunden an einem Orte von 22—25° C stehen und bringt sie, ohne umzurühren, an einen Ort von gewöhnlicher Temperatur. Gewöhnlich erstarrt hier das von dem flüssigen Öle freiwillig sich absondernde Elaïdin, und man findet das trocknende Öl entweder auf der Elaïdinmasse obenauf schwimmend oder diese in ziemlich scharfbegrenzten Schichten durchsetzend, zuweilen selbst inmitten der Elaïdinmasse eingeschlossen. Man stellt nun die Masse an einen Ort von + 8 bis 10° C auf eine tarierte, vielfach zusammengelegte Schicht Fliesspapier, welche das flüssige Öl einsaugt. Das Mehrgewicht des Papiers ist annähernd die Menge des eintrocknenden Öles, oder man sammelt nach einiger Zeit die Elaïdinmasse und wägt sie, um die Menge des nicht eintrocknenden Öles zu erfahren.

Schwefelsäureprobe. Eine Schwefelsäure von der Konzentration der Englischen (1,820—1,830 spez. Gew.) giebt mit einigen Ölen charakteristische Reaktionen. Eine konzentriertere Säure wirkt schnell verkohlend. Die Schwefelsäureprobe, welche nur zum Nachweise der Identität eines Öles dient, wird in folgender Weise ausgeführt: Man stellt ein Uhrgläschen auf ein weisses Papier und giesst in das Uhrglas circa 8 Tropfen des Öles und 2 Tropfen jener englischen Schwefelsäure, sodass diese letzteren vom Rande des Gefässes in das Öl fiesst. Es entstehen dann folgende Farbenreaktionen:

Öle	Ohne umzurühren	Nach einigem Umrühren
Arachisöl	gelb	grünlichbraun
Fischthran	rot, nach und nach violett	braunrot bis dunkelbraun
Leberthran	zuerst violett, dann rot	braunrot mit violettem Rande, zuletzt dunkelbr.
Leinöl	braunrot	schwarzbraun
Madiaöl	schwach braunrot	olivengrün
Mandelöl	klar, gelb	schmutzig gelb
Mohnöl	gelb	bräunlich olivengrün
Olivenöl	gelb	schmutzig braun
Provenceröl	gelb	schmutzig braun
Ricinusöl	sehr wenig blassbräunlich	matt schmutzig bräunlich
Rochenleberthran	hellrot	dunkelviolet
Rüböl, rohes	grünlichblau	grünlichblau
Rüböl, raffiniertes	bräunlichgelb	—
Schmalzöl od. Specköl	bräunlichgelb	braun

Calvert schlägt folgende, der Reihenfolge nach auszuführende Reaktionen zur Prüfung der Öle vor:

1. Ätznatronlauge. Diese dient hauptsächlich zum Nachweise der Identität eines Öles, besonders aber zur Erkennung des Thranes. 4 Teile trocknes Ätznatron in 6—7 Teilen destilliertem Wasser gelöst oder eine Ätznatronlauge von 1,33 spez. Gew. 1 Volum dieser Lösung wird mit circa 4—5 Volumen des Öls geschüttelt und bis zum Aufkochen erhitzt. Die Verseifung geht mit alkoholischer Natronlauge prompt von statten. Bei Ricinusöl bleibt die Mischung schön weiss, bei Rüböl, Mohnöl, Walnussöl, Sesamöl, Klauenfett gelblich weiss, bei Leinöl gelb und flüssig, bei Baumöl bräunlich, bei Hanföl braungelb und starr, bei Thran und Leberthran dunkelrot. Die entstehende Seife, der trocknenden Öle ist weich, die der nicht trocknenden Öle meist hart.

2. Schwefelsäure von 1,475 spez. Gew. (gemischt aus 10 Gew.-Teilen konz. Schwefelsäure von 1,840 spez. Gew. und 7 Teilen destill. Wasser). Es wird 1 Vol. mit 5 Vol. Öl durchmischt und 10 Minuten stehen gelassen. Leinöl und auch Hanföl werden dadurch intensiv grün, Thran rot gefärbt.

3. Schwefelsäure von 1,530 spez. Gew. (gemischt aus 10 Gew.-Teilen konz. Schwefelsäure von 1,840 spez. Gew. und 6 Teilen destill. Wasser). Es wird 1 Vol. mit 5 Vol. durchgeschüttelt und 5 Minuten stehen gelassen. Walnussöl, Leinöl, Hanföl, Sesamöl färben sich grün (Olivenöl grünlich), Thran rot.

4. Schwefelsäure von 1,635 spez. Gew. (gemischt aus 10 Gew.-Teilen konz. Schwefelsäure von 1,840 spez. Gew. und 4 Teilen destill. Wasser). Verfahren wie bei Reagens 3.

5. Salpetersäure, 25prozentige. Es wird 1 Vol. mit 5 Vol. Öl stark durchgeschüttelt und 5 Minuten beiseite gestellt.

6. Salpetersäure, 30prozentige. Verfahren wie bei Reagens 5. Dient zur Erkennung von Sesamöl, Nussöl, Mohnöl, Hanföl.

7. Salpetersäure von 1,330 spez. Gew. oder mit 45 Proz. anhydri-schem Säuregehalt. Verfahren wie vorstehend. Dient zur Erkennung von Sesamöl oder Walnussöl in Olivenöl. 5 Minuten nach der Mischung setzt man einen Überschuss Ätznatronlauge von 1,33 spez. Gew. hinzu.

8. Phosphorsäure von Sirupkonsistenz (5 Teile Phosphorsäure von 1,120 spez. Gew. auf 1 Teil Rückstand eingedampft). Dient zur Erkennung von Thran in anderen Ölen und soll noch auf 1 Tausendstel desselben reagieren, indem sie eine rote in Schwarz übergehende Farbenreaktion giebt.

9. Salpetersäure von 1,330 und Schwefelsäure von 1,840 spez. Gew. zu gleichen Volumen gemischt. 1 Vol. der Mischung wird mit 5 Vol. Öl gemischt.

10. Königswasser, gemischt aus 25 Vol. Salzsäure und 1 Vol. Salpetersäure von 1,330 spez. Gew. Es wird 1 Vol. mit 5 Vol. Öl gemischt und alsbald darauf Ätznatronlauge von 1,33 spez. Gew. zugesetzt.

Reaktionstabelle für Öle nach Calvert.

	Schwefelsäure		Salpetersäure		Salpetersäure 1,330.	Alz- lange 1,330	Phos- phorsäure	Schwefel- und Sal- petersäure.	Königs- wasser	Atz- natron 1,330.
	1,475.	1,530.	1,180.	1,220.						
Olivenöl	blasse- grünlich	grünlich	grünlich	grünlich	grünlich	weissflüssig	grünlich	orange	—	weissflüssig
Kokosöl	weisslich	schmutzig weiss	bräunlich	—	—	weiss fest	—	blasse- orange	—	weissstarr
Rüböl	schmutzig gelbweiss	nelkenfar- ben	braun	—	—	weissflüssig	—	tiefbraun	—	schmierig weissgelb
Mohnöl	do.	schmutzig weiss	—	orangegelb	rot	rosaflüssig	—	blassegelb	—	rosaflüssig
Walnussöl	do.	bräunlich	braun	rot	tiefrot	rotstarr	gelbbraun	dunkel- braun	gelb	schmierig orange
Sesamöl	do.	grünlich	—	gelb	do.	rot, unten braun	—	grün in Rot übergehend	do.	orange, unten braun
Ricinusöl	weiss	schmutzig weiss	—	—	—	schmierig weiss	—	braunrot	—	schmierig blasserot
Hantöl	braungelb, starr	dunkelgrün	dunkelgrün	schmutzig- grün	braungrün	braun schmierig	grün	grün in Schwarz ziehend	grün	schmierig braun
Leinöl	gelbflüssig	schmutzig- grün	grün	gelb	grün ins Braune übergehend	ge- libflüssig	grünlich braun	do.	gelbgrün	flüssig orange
Schweine- schmalz	weissrot	trübweiss	bräunlich	—	blassegelb	flüssig	—	braun	—	flüssig braun
Klauefett	schmutzig gelblich- weiss	schmutzig- bräunlich	braun	blassegelb	blassebraun	weiss schmierig	—	braun	blassegelb	schmierig gelbbraun
Walfisch- thran	dunkelrot	rot	tiefbraun	do.	rot	flüssig	dunkelrot	do.	do.	flüssig orange
Leberthran	do.	purpur	do.	—	do.	do.	do.	do.	gelb	do.

40*

Erkennung von Paraffin-, Steinkohlen- und anderen pyrogenen Ölen in fetten Ölen. Die Unterscheidung ist insofern nicht schwierig, als Tier- und Pflanzenfette sich leicht verseifen lassen. Paraffinöle und andere pyrogene Öle verseifen sich nicht. Gemische aus beiden Arten untersucht man in der Weise, dass man mit Natronlauge verseift, im Wasserbade das Wasser abdampft und den Rückstand mit Äther oder Petroläther extrahiert. Die Seife bleibt ungelöst, das Paraffinöl geht in Lösung über. Das Abdampfen des Äthers oder Petroläthers nimmt man nicht in einer Schale vor (aus der sich ein grosser Teil der Lösung über den Rand hinwegziehen würde) sondern in einem tarierten Kölbchen.

Erkennung einer Verfälschung eines Öles mit Ölsäure. Man schüttelt in einem Reagiercylinder gleiche Volume des Öls und einer wässrigen Lösung aus 10,0 g krystallisiertem Natriumkarbonat, 1,0 g Natriumbikarbonat und 30,0 ccm destilliertem Wasser bereitet, tüchtig durcheinander und stellt an einem Orte von mittlerer Temperatur beiseite. Bei Abwesenheit von Ölsäure scheiden sich beide Flüssigkeiten (mehr oder weniger trübe); bei Gegenwart der Ölsäure aber entsteht eine emulsionähnliche Mischung, welche sich erst nach tagelangem Stehen unvollkommen schichtet. Alte fette Öle enthalten Spuren fetter Säuren, welche die Probe im allgemeinen nicht stören. Behufs quantitativer Bestimmung der Ölsäure werden 10,0 g des Öls mit 2,5 g gepulvertem Natriumbikarbonat und 25 Tropfen Wasser unter Umrühren im Wasserbade eine Stunde erhitzt und nach dem Erkalten mit Petroläther durch Schütteln oder unter Zerreiben extrahiert. Petroläther löst das fette Öl und von der etwa entstandenen Seife nur entfernte Spuren. Benzin ist hier nicht gut verwendbar.

Der qualitative Nachweis von Fett- oder Harzsäuren in Fetten und Ölen lässt sich schon mit befeuchtetem blauem Lackmuspapier erbringen, indem dasselbe, wenn es in das Öl getaucht und zwischen Fliesspapier gepresst wird, eine rote Farbe annimmt. Von der Raffination herführende Schwefelsäure, die dem Öle bisweilen noch anhaftet, kann zu Täuschungen Anlass geben.

E. Jacobsen empfiehlt zur Erkennung der Ölsäure das Öl mit Rosanilin zu schütteln; dasselbe löst sich in diesem Falle momentan auf und erteilt dem Öle eine intensiv rote Farbe.

Widerhold bedient sich zur Erkennung freier Fett- und Harzsäuren des Kupferoxyduls oder des Kupferhammerschlages, mit dem er das Öl in einem Gläschen zusammenbrachte. Sauer reagierendes Öl färbt sich, besonders in den der Kupferverbindung zunächst gelegenen Schichten, sehr bald intensiv grün.

Der quantitative Nachweis von freien Fett- und Harzsäuren geschieht durch Titrieren mit alkoholischer Normalkalilauge unter Anwendung von Rosolsäure als Indikator und Berechnung der gefundenen Quantität als Ölsäure. Burstyn schüttelt das zu untersuchende Öl mit

90 prozentigem Weingeiste aus und berechnet den Säuregehalt nach Graden. Er begeht dabei den Fehler, dass er den Säuregehalt nicht ganz bekommt, indem ein gewisser Teil derselben von dem Öle zurückgehalten wird. Es ist daher zweckmässiger, eine Lösung des Öles in Äther zur Titration zu verwenden, wie dies von Geisler empfohlen wird.

Verfälschung eines Öles mit Fichtenharz, Venezianischem Terpentin etc. Das Harz der Pinien entzieht man einem fetten Öle (Ricinusöl ausgenommen), wenn man ein gewisses Quantum desselben wiederholt mit 60 prozentigem Weingeist erwärmt, durchschüttelt, erkalten lässt und dekantiert. Setzt man dem weingeistigen Auszuge einige Tropfen weingeistiger Bleiacetatlösung hinzu, so entsteht bei Gegenwart eines Harzes ein starker, weisser, käsiger oder klumpiger Niederschlag (eine weisse Trübung findet auch bei reinem Öl nicht statt). Beim Verdampfen des weingeistigen Auszuges bleibt das Harz als Rückstand und kann gewogen werden. Die Menge des fetten Öls, welches von dem Weingeist von 0,9 spez. Gew. gelöst wird, ist sehr unbedeutend.

Olivenöl, Baumöl, *Oleum olivarum*. Das Olivenöl ist das aus dem Fruchtfleische des Ölbaumes, *Olea Europaea*, ausgepresste, fette Öl. Es wird entweder ohne Anwendung von künstlicher Wärme gepresst, ist in diesem Falle von gelblicher Farbe und nur schwachem Geruche und bildet das sogenannte Provencer-Öl des Handels. Durch eine zweite Pressung, unter Anwendung von künstlicher Wärme, erhält man ein infolge von Chlorophyllgehalt mehr grünlich gefärbtes und weniger angenehm riechendes Öl, das im Handel unter dem Namen *Oleum olivarum commune s. viride* vorkommt. Von dem feineren Olivenöle kommen wieder verschiedene Qualitätsgrade vor, die mit verschiedenen Namen, wie Jungferöl, oder je nach dem Ausfuhrhafen, Genua und Nizza oder Livorno, bezeichnet werden. Auch das gemeine Öl führt eine Handelsbezeichnung nach dem Ausfuhrhafen Lecco und heisst gewöhnlich Leccoeröl. Es wird gewöhnlich zur Erzielung der Zollfreiheit mit gemeinem ätherischem Öle, wie Rosmarinöl oder Terpentinöl, denaturiert.

Das Olivenöl hat das spezifische Gewicht 0,915 bis 0,918; es scheidet schon bei $+10^{\circ}$ C krystallinische Absätze aus und verdickt sich bei 0° C gänzlich zu einer salbenartigen Masse.

Es ist mannigfachen Verfälschungen ausgesetzt, von denen einige, z. B. die mit Baumwollensamenöl, zu gewissen Zeiten und zwar in den Produktionsländern des Olivenöles selbst in so grossartigem Massstabe zur Ausführung gekommen sind, dass sich die italienische Regierung genötigt gesehen hat, auf die Auffindung eines sicheren Erkennungsmerkmals für reines Olivenöl einen hohen Preis auszuschreiben.

Die deutsche Pharmakopöe lässt zur Konstatierung der Reinheit des besseren und gewöhnlicheren Olivenöles die Elaïdinprobe in der Weise ausführen, dass sie 15 Teile des Olivenöles mit einer Mischung von 2 Teilen Wasser und 3 Teilen rauchender Salpetersäure kräftig durch-

einander schütteln lässt und vorschreibt, dass das Gemisch im Verlaufe von höchstens 2 Stunden zu einer weissen Masse erstarrt. Beim Provenceröl schreibt sie vor, dass die Elaïdinnischung weisslich, aber nicht rot oder braun gefärbt (Sesamöl) aussehen dürfe und dass sie nach Verlauf von 1 bis 2 Stunden sich in eine starre Masse und eine kaum gefärbte Flüssigkeit scheiden solle. — Nach Hager ergiebt die Elaïdinprobe bei gutem Baumöle folgende Resultate: In den ersten 2 bis 4 Stunden wird das echte Öl weisslich trübe, gewöhnlich mit einem Stich von der Farbe des ursprünglichen Öls, nach 6 bis 8 Stunden bildet es aber eine weissliche oder weissgelbliche oder gelbe, undurchsichtige, starre, beim Rühren mit einem Stäbchen krümlige Masse. Bei Gegenwart fremder Öle ist die Ölschicht in den ersten zwei Stunden rötlich oder bräunlich gefärbt und nach 6 bis 8 Stunden entweder nicht völlig erstarrt oder von halbflüssigen und flüssigen, mehr oder weniger gefärbten Schichten durchsetzt, oder sie ist breiig und butterartig. Das wegen des geringeren Einfuhrzollens mit Terpentïnöl oder Rosmarinöl versetzte sogenannte denaturierte Baumöl erstarrt bei dieser Probe vollständig und das flüchtige Öl findet sich in winziger Schicht auf der starren Elaïdinmasse. Das mit Paraffinöl verfälschte Baumöl erstarrt erst nach 10 bis 15 Stunden und bildet dann eine sehr weiche Masse, ähnlich dem Vaseline.

Ein Gehalt von Schmalzöl giebt sich im Provenceröl durch den beim Reiben in der Hand auftretenden charakteristischen Geruch nach Speck zu erkennen; auch scheiden sich aus einem solchen Öle schon bei viel höherer Temperatur, als dies beim Olivenöl der Fall ist, weisse, feinkörnige Massen aus. Die Elaïdinmasse des reinen Olivenöles ist, abgesehen von der weissen Farbe, vollkommen undurchsichtig, durch die Masse gleichmässig und erscheint beim Rühren mit einem Glasstabe grobkrümlig. Ist dieselbe gelb, gelbbraunlich, rot oder rötlichbraun oder auch nur von derartig gefärbten Massen schmierig durchsetzt, so kann man mit Sicherheit auf eine Verfälschung schliessen.

Die Schwefelsäureprobe wurde von der deutschen Pharmakopöe nur für das gemeine Olivenöl aufgenommen und zwar in der Ausführung vorgeschrieben, dass man 5 g des Öles mit 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in einem Reagiercylinder zusammenschüttelte und dabei eine grünliche Mischung erhalten müsse, die beim Einsetzen des Cylinders in kochendes Wasser nicht schwarz werden darf. Das Erwärmen darf man nur auf 2 Minuten ausdehnen, da bei einer Dauer von fünf bis zehn Minuten starke Schwärzung eintreten kann, wenn die Schwefelsäure sehr hochgradig ist. Hager giebt statt dieser Probe eine, von ihm Schwefelsäure-Kontakt-Probe genannte, an, die darin besteht, dass man etwa 2 *ccm* reiner konzentrierter Schwefelsäure in einem 1½ *cm* weiten Reagiercylinder vorsichtig mit einem gleichen Volumen des zu untersuchenden Öles überschichtet. Bei echtem Olivenöle färbt sich die Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten nur etwas kräftiger gelb, nach

3 bis 5 Minuten braungelb, doch so, dass die Flüssigkeiten, gegen eine weisse Fläche beobachtet, noch eine gewisse Durchsichtigkeit behalten. Erst nach 10 Minuten nimmt die Berührungsfläche eine etwas braunere Färbung an. Bei ganz guten Sorten kann sich die braungelbe Färbung noch nach 15 Minuten erhalten. Ist nur eine mässige Bräunung eingetreten, so dass man daraus auf eine Fälschung nicht schliessen kann, so mischt man das Öl mit der Säure durch Schütteln. Es resultiert eine in dünner Schicht klare, durchsichtige, rotbraune, anfangs wie Sirup fließende Mischung, welche nach einigen Stunden dickflüssig wie Honig und beim gewöhnlichen Olivenöle starr ist. Eine trübe oder schwarzbraune Mischung deutet auf Verfälschung.

Wird nun jene Mischung aus gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure und Öl nach einer Viertelstunde mit einem gleichen Volum Wasser mit Hilfe eines Glasstabes gemischt, so resultiert eine Flüssigkeit, welche sich sofort in eine wässrige und eine ölige grüne Schicht trennt; resultiert dagegen ein starres Gemisch, welches sich, während des Umrührens, nicht leicht oder gar nicht scheidet, so liegt eine Verfälschung vor (z. B. Rüböl, ostind. Sesamöl etc.). Diese Flüssigkeit stellt man nun einige Stunden an einen warmen Ort (70—100° C) und dann einige Stunden an einen kalten Ort. Nach dieser Zeit findet man eine Wasserschicht und eine starre salbenartige Ölschicht. Von letzterer nimmt man etwas mittelst eines Glasstabes heraus und streicht es auf ein Objektglas. Beim Provenceröl erscheint diese Masse starr oder geschmolzen, blass grün, blass grasgrün, bei Baumöl gewöhnlich meergrün. Wäre diese Masse andersfarbig, so läge auch eine Verfälschung vor, z. B. deutet eine braungrüne, rotbraune oder violette Farbe auf Rüböl.

Maumené hat gefunden, dass die trocknenden und nicht trocknenden Öle beim Vermischen mit konzentrierter Schwefelsäure sich in verschiedener Weise erwärmen und hat diesen Umstand speziell auf die Prüfung des Olivenöles verwendbar gemacht. Vermischt man nämlich 50 g reinen Olivenöles mit 10 *ccm* möglichst entwässerter englischer Schwefelsäure, die dieselbe Temperatur wie das Öl hat, so findet eine Temperaturerhöhung um etwa 42 Grad statt, während bei gleicher Behandlung des Mohnöles eine Wärmezunahme um 71 bis 74° eintritt. Maumené hält eine Verfälschung des Olivenöles für erwiesen, wenn die Temperatur einer solchen Mischung um mehr als 42° zunimmt. Faisst und Knauss haben dieses Verhalten genauer geprüft und gefunden, dass das beste Mischungsverhältnis 15 g Öl und 5 g Schwefelsäure sei; auf die von Maumené vorgeschlagenen 50 g Öl kämen 17 g Schwefelsäure, die man am besten tropfenweise aus einer Burette zu dem Öl fließen lässt.

Sie haben auf Beobachtungen bei Anwendung von 5 g Schwefelsäure und 15 g Öl eine Tabelle zusammengestellt für Mischungen von Olivenöl mit Mohnöl, aus welcher von der abgelesenen Temperaturerhöhung auf den Prozentgehalt an Mohnöl geschlossen werden kann.

Es ergeben hierbei:

	bei 15 g reinem Olivenöle	38° C
	bei 15 g Olivenöl 5 Proz. Mohnöl enthaltend	39,6° C
"	" " 10 " " "	41,2° C
"	" " " 15 " " "	42,8° C
"	" " " 20 " " "	44,4° C
"	" " " 25 " " "	46° C
"	" " " 30 " " "	47,6° C
"	" " " 40 " " "	50,8° C
"	" " " 50 " " "	54° C
"	" " " 60 " " "	57,2° C
"	" " " 70 " " "	60,4° C
"	" " " 80 " " "	63,6° C
"	" " " 90 " " "	66,8° C
	reinem Mohnöl	70° C

Der Nachweis von Rüböl und Baumwollsamensöl, die hauptsächlich zum Verschneiden von Olivenöl verwendet werden, bot lange Zeit grosse Schwierigkeiten, da sich selbst ein Gehalt von 20 Proz. bei der Elaäidinprobe oft der Beobachtung entzogen hat. In der Silbernitratprobe hat man endlich ein ganz spezielles Mittel zur Erkennung dieser beiden Verfälschungsmittel gefunden. Dieselbe wird in folgender Weise ausgeführt: In einen Reagiercylinder giebt man 2 *ccm* des Baumöles, 4—5 *ccm* absoluten Weingeist, 4—6 Tropfen Silberlösung und nach kräftigem Umschütteln noch 10—15 Tropfen Ammoniakflüssigkeit. Nach nochmaligem Umschütteln erhitzt man zum Aufkochen, unterhält dasselbe 1—2 Sekunden, stellt in ein Wasserbad von 65—75° C 3—5 Stunden hindurch, schüttelt auch während dieser Zeit einige Male um und stellt, wenn an der Ölschicht keine Veränderung wahrzunehmen ist, bis zum folgenden Tage beiseite. Reines Öl, auf diese Weise behandelt, bildet eine hellfarbige gelbe oder gelbgrünliche Ölschicht, bei Gegenwart von Baumwollkernöl oder Rüböl eine mehr oder weniger dunkelfarbige, gelbbraune oder rotbraune Schicht, oder innerhalb der Ölschicht beobachtet man bei Baumwollkernöl einen silbergrauen Belag von reduziertem Silber, bei Rüböl einen schwarzen Belag von Silbersulfid.

Die in Italien polizeilich adoptierte und von Becci herrührende Modifikation dieser Probe besteht darin, dass man 5 *ccm* des Öles mit 15 *ccm* absolutem Weingeist und 5 *ccm* einer 1proz. alkoholischen Silbernitratlösung vermischt und nach dem Umschütteln auf dem Wasserbade auf 85° C erwärmt. Bei Gegenwart von Baumwollsamensöl findet Dunkelfärbung der Ölschicht statt.

Mit Hilfe dieser Proben dürfte es in allen Fällen gelingen, darüber klar zu werden, ob ein reines oder ein verfälschtes Olivenöl vorliegt.

Einen etwa vorkommenden Gehalt an Schwermetallen, z. B. Kupfer oder Blei, würde man in Olivenöl, wie in andern fetten Ölen, in der

Weise erkennen, dass man das betreffende Öl mit verdünnter Essigsäure ausschüttelt und in der sauren Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff reagiert.

Mandelöl, *Oleum amygdalarum*, das fette Öl, das man durch Auspressen der Samen des Mandelbaumes, *Prunus Amygdalus*, erhält. Es ist hell strohgelb, dünnflüssig, von mildem Geschmacke, bleibt bei -10° C noch klar und hat ein zwischen 0,915 und 0,92 schwankendes spez. Gew. Bei der Elaïdinprobe (15 Öl, 2 Wasser und 3 rauchende Salpetersäure) muss eine weissliche, keineswegs bräunliche oder braune Mischung entstehen, die sich nach einigen Stunden in eine weisse, starre Masse und eine nahezu farblose Flüssigkeit trennen muss. Das Öl der süssen Mandeln ist etwas verschieden von dem Öle der bitteren Mandeln; das letztere giebt bei der Elaïdinprobe eine weniger starre Mischung.

Das Mandelöl ist sehr häufig Verfälschungen ausgesetzt; das im Handel gemeinlich vorkommende ist wohl nur in sehr seltenen Fällen ein aus süssen Mandeln bereitetes Öl, vielmehr wird fast durchweg das aus bitteren Mandeln und noch mehr das aus Pflirsichkernen bereitete fette Öl als Mandelöl verkauft. Die fremden Öle, wie Arachisöl, Sesamöl, Mohnöl ergeben keine weissen Elaïdinmassen, das Pflirsichkernöl, wie das schon oben erwähnte Öl der bitteren Mandeln ein halbfüssiges Säuregemisch.

Seifried empfiehlt zur Erkennung von Olivenöl, Mohnöl oder Nussöl das fragliche Mandelöl mit Bleiessig zu schütteln. Reines Mandelöl soll hierbei eine ganz weisse Trübung geben, während das Gemisch bei Vorhandensein der andern Öle mehr gelblich ist. Das spez. Gew. ist ebenfalls ein Kriterium, indem die meisten zur Verfälschung des Mandelöles dienenden Öle etwas schwerer als dieses sind. Ein Gehalt an Sesamöl verursacht, dass das Mandelöl schon weit leichter erstarrt. Cruciferenöl wird durch die Silberprobe erkannt.

Rüböl, *Oleum Rapae*. Es ist das dickflüssige fette Öl, das durch Auspressen der verschiedenen Varietäten Reps oder Raps, wie sie bei uns als Handelsgewächse gebaut werden, gewonnen wird. Es ist von braungelber Farbe, erstarrt bei 0° zu einer gelben, krystallinischen Masse, hat einen nicht sonderlich angenehmen Geruch und Geschmack. Das Rapsöl gehört zu den nichttrocknenden Ölen. Das spez. Gew. desselben beträgt bei 15° C 0,913—0,914.

Es kommt als rohes und als raffiniertes Öl in den Handel. Das letztere hat eine Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure erfahren. Verfälschungen kommen bei Rüböl kaum vor, da mit Ausnahme der billigen Thranarten so ziemlich alle andern Öle, die man als Verfälschungsmittel nehmen könnte, einen höheren Wert besitzen. Thranöle würden sich zu erkennen geben, wenn man 20 Tropfen des Öles in 5 *cem* Schwefelkohlenstoff löst und einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzufügt, an der eintretenden blauen oder violetten Färbung;

bei reinem Rüböl wird die Flüssigkeit zunächst blassgrünlich, hinterher bräunlich. Thran kann auch durch Einleiten von trockenem Chlorgas in das Öl erkannt werden, wodurch alle tierischen Fette stark gebräunt werden. Auch durch Vermischen von 1 Volum sirupdicker Phosphorsäure mit 5 Volumen des Öls lässt sich die Gegenwart von Thran erkennen, indem nach Calvert — selbst bei Gegenwart von nur 1 Milligr. Thran — eine stark rote, in Schwarz übergehende Färbung eintreten soll.

Ein mit Harzöl verfälschtes Rüböl giebt mit einem drittel Volum Salmiakgeist vermischt ein dünnflüssiges Liniment, das schon nach wenigen Minuten in zwei Flüssigkeiten geschieden wird. Harzöl bleibt auch beim Verseifen des Öles mittelst Kalilauge unverseift und kann aus der Seife durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen werden.

Ricinusöl, *Oleum Ricini*, Kastoröl, wird durch Auspressen aus den Samen von *Ricinus communis* oder des sogenannten Wunderbaumes erhalten. Letzterer ist ursprünglich in China einheimisch gewesen und wird im südlichen Europa vielfach angebaut. Das Ricinusöl ist sehr dickflüssig, schwach gelblich oder nahezu farblos, vom spez. Gew. 0,950 — 0,970. Bei 0° C scheidet es anfangs weisse, krystallinische Flocken aus und bei andauernder Temperaturerniedrigung nimmt es Butterkonsistenz an. Es hat einen eigenartigen Geruch und Geschmack und trocknet, wenn es in dünner Schicht ausgebreitet ist, langsam ein. Mit Essigsäure und wasserfreiem Weingeist ist es in jedem Verhältnisse klar mischbar; ebenso mit 1 bis 3 Teilen 90proz. Weingeiste.

Verfälschungen des Ricinusöles sind nicht gut möglich, da dasselbe das einzige fette Öl ist, das sich mit Weingeist klar mischen lässt. Die deutsche Pharmakopöe lässt ausserdem 3 g Ricinusöl mit 3 g Schwefelkohlenstoff und 2 g konzentrierter Schwefelsäure zusammenschütteln und verlangt, dass diese Mischung keine schwarzbraune Färbung annehmen dürfe. — Bei der Elaïdinprobe liefert das Ricinusöl anfangs ein weissliches Säuregemisch, das nach 6 bis 8 Stunden zu einer wachsähnlichen weisslichen Masse erstarrt.

Leinöl, *Oleum Lini*, Nussöl, *Oleum nucum Juglandis* und Mohnöl, *Oleum Papaveris*. Die Prüfung dieser trocknenden Öle beschränkt sich vorzugsweise auf die Elaïdinprobe, denn die trocknenden Öle bilden kein Elaïdin. Sind sie mit fetten oder unbestimmten Ölen (besonders Rüböl) verfälscht, so werden sich im Verlauf von 36—48 Stunden Elaïdinkörner absetzen. Ein mit fettem Öle versetztes trocknendes Öl kann nicht in der Malerei und als Firnis verbraucht werden. Mohnöl ist besonders der Verfälschung mit Sonnenblumenöl ausgesetzt, es ist aber diese Verfälschung durch die gedachte Probe sehr gut zu konstatieren.

Neben vielen anderen Verfälschungen des Leinöls kommt in neuerer Zeit nach Morell auch eine solche durch fast gänzlich geruchlos gemachtes Codöl (*Cod-oil*, eine Art hellfarbigen Thrans, schottischer Leber-

thran) und zwar in dem Masse vor, dass man nicht im stande ist, dem Geruche, sowie dem äusseren Ansehen nach in jenem Öle diese Beimischung zu vermuten.

Um letztere nun auf eine sehr einfache Weise konstatieren zu können, übergiesst man in einem Cylindergläschen 10 Gewichtsteile des zu prüfenden Öles mit etwa 3 Gewichtsteilen roher Salpetersäure, rührt vermittelt eines Glasstäbchens tüchtig um und überlässt das Ganze der Ruhe, worauf sich das Öl bald wieder von der Säure abscheidet. Hat man es mit einem mit Codöl verfälschten Leinöl zu thun, so erscheint nach längerem Stehen die Ölschicht dunkelbraun bis schwarzbraun gefärbt, während die auf dem Boden des Gefässes befindliche Säure eine hellorange- bis orange- und dunkelgelbe Farbe annimmt, je nach Anwesenheit des Verfälschungsmittels in kleinerer und grösserer Menge, dessen Existenz sich übrigens schon bei einem Zusatz von 3 Proz. auf die erwähnte Weise zu erkennen giebt. War das in Untersuchung gezogene Öl hingegen rein und unverfälscht, so wechselt dasselbe während des Umrührens seine Farbe in Meergrün, darauf in schmutziges Grüngelb und die abgeschiedene Säure erscheint dabei leicht hellgelb gefärbt.

Um ein Öl als trocknendes und für Zwecke der Malerei brauchbares Öl zu bestimmen, giebt man in einen Reagiercylinder circa 0,25 g reines zerriebenes Kaliumpermanganat und 4—5 ccm des Öls, kocht zwei bis drei Minuten, lässt erkalten, bestreicht mit dem Öle dünn eine Porzellanfläche und setzt den Aufstrich 5—6 Stunden der Wärme des Wasserbades aus. Nach dieser Zeit muss das Öl eine trockne glänzende durchsichtige Schicht bilden.

Leberthran, *Oleum Jecoris Aselli*, kommt in mehreren Sorten in den Handel. Er ist klar rötlich oder bräunlich oder gelb oder gelblich, von circa 0,930 spez. Gew., von eigentümlichem, mildem, an Fische erinnerndem Geschmack und Geruch; er erstarrt erst bei -5 — 10° C. Zu seiner Lösung bedarf er 30—40 Teile absoluten Weingeistes. Die Reaktion ist meist schwach sauer. Weisses Leberthran ist meist aus Lebern der Stockfische und Dorsche bereitet. Verfälschungen sind fette Samenöle, Kolophon und Thrane, welche nicht Leberthran sind.

Zurückzuweisen sind Leberthrane (für den medizinischen Gebrauch), welche bei 0° C bereits weissliche oder gelbliche starke Abscheidungen machen und mit Schmalzöl verfälscht zu sein scheinen.

Der Leberthran erlaubt eine sehr sichere Prüfung. Wegen seines Gehaltes an Gallebestandteilen giebt er in der Schwefelsäureprobe eine sehr auffallende Reaktion. Giesst man in ein Uhrgläschen, welches auf weisses Papier gestellt ist, 10—15 Tropfen Leberthran, dazu 2—3 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure und rührt nur sehr wenig mit einem Glasstäbchen um, so färbt sich der Leberthran da, wo die Mischung stattgefunden hat, braun und diese Stelle umzieht sich mit einem

2—3 mm breiten violetten Rande. Man kann auch den Leberthran mit einem 5fachen Volum Schwefelkohlenstoff mischen und mit konzentrierter Schwefelsäure versetzen, um die schnell vorübergehende violette Farbenreaktion zu erzielen. Ein mit rohem Rüböl verfälschter Leberthran giebt eine ähnliche Reaktion, doch dokumentiert sich dieses Öl, sowie andere fette und unbestimmte Öle, durch die Elaïdinprobe, denn Leberthran erstarrt nicht und bleibt flüssig, setzt auch innerhalb zweier Tage keine Elaïdinkörner ab. Ein mit trocknenden Ölen und Kolophon gemischter Leberthran besteht die Schwefelsäureprobe nicht. Mit Kolophon verfälschten Leberthran schüttelt man mit einem 4fachen Volum 80 proz. Weingeistes aus, filtriert durch ein mit 60 proz. Weingeist gefeuchtetes Filter und dampft das Filtrat im Wasserbade ab. Der Rückstand ist dann auf Konsistenz und seine Löslichkeit in 60 proz. Weingeist und Fällbarkeit aus dieser Lösung mit Bleiacetat zu prüfen.

Den natürlichen Gehalt des Leberthrans an Jod und Brom kann man nur dadurch erforschen, dass man ihn mit Kali verseift, eintrocknet und einäschert. In der Asche findet man die erwähnten Haloide nach der bekannten Methode.

Cailletet hat ein besonderes Prüfungsverfahren für Leberthran empfohlen. Er bedient sich hierzu eines Säuregemisches, welches man dadurch herstellt, dass man 12,0 g Phosphorsäure von 1,453 spez. Gew., 7,0 g Schwefelsäure von 1,842 spez. Gew. und 19,0 g Salpetersäure von 1,384 spez. Gew. in der vorstehenden Reihenfolge in eine Flasche giebt und unter äusserer Abkühlung die Mischung bewerkstelligt.

Zur Prüfung soll man 5 *ccm* Leberthran und 1 *ccm* jenes Säuregemisches 15 Sekunden hindurch zusammenschütteln, dann 5 *ccm* Benzin, welches durch das Säuregemisch jedoch nicht gefärbt wird, dazusetzen, nochmals durchschütteln und beiseite stellen. Die blanken bernsteinfarbenen und blonden Leberthrane färben sich mit dem Säuregemisch rot und eine halbe Stunde nach Zusatz des Benzins gelb; auch brauner Leberthran und Rochenleberthran färben sich mit dem Säuregemisch rot, alle übrigen Fischthrane aber dunkelbraun. Ein Leberthran, welcher 9 Proz. Fischthran enthält, färbt sich zwiebelrot, bei 13—14 Prozent Fischthran rot, bei 25—35 Prozent aber rotbraun. Diese Färbungen sollen stets eine halbe Stunde nach dem Benzinzusatz beobachtet werden.

Fischthran. Thran, von dem eine Menge verschiedener Handelsorten existiert, giebt kein Elaïdin. Eine charakteristische Probe auf Thran ist nicht bekannt und sind daher zu seiner Erkennung die physikalischen Eigenschaften zu beobachten. Verfälschungen mit Elaïdin gebenden Ölen sind leicht zu erkennen, weniger leicht Verfälschungen mit trocknenden Ölen, wie Leinöl. Nach Davidson soll man den fraglichen Thran mit einem gleichen Volum 95 proz. Weingeistes schütteln und zum Absetzen beiseite stellen. Bei Gegenwart von Leinöl soll

der Weingeist eine grünlichgelbe Farbe zeigen, reiner Thran aber ihn ungefärbt lassen.

Anschliessend an die seither abgehandelten eigentlichen fetten Öle finde das als Verfälschungsmittel häufig angewandte Harzöl hier noch Erwähnung. Dasselbe ist ein gelbbraunes fluorescierendes Destillationsprodukt aus dem Kolophonium. Um die Gegenwart dieses Öles in fetten Ölen nachzuweisen, verseift man etwa 10 g des zu prüfenden Öles bei gelinder Wärme mit alkoholischer Natronlauge (3 Ätznatron, 30 g Alkohol). Bringt ein Tropfen Wasser in der Flüssigkeit keine Trübung mehr hervor, so erachtet man die Verseifung als vollendet, verdunstet den Alkohol bei gelinder Temperatur und extrahiert die eingetrocknete und zerleinerte Seife mit Petroleumäther. Der so gewonnene Auszug hinterlässt beim Verdunsten des Lösungsmittels das Harzöl, welches nicht verseifbar ist. Nach Jüngst bewirkt man die Trennung des Harzöles von dem fetten Öle durch 90 proz. Weingeist, von welchem 100 Teile bei 15° C 0,534 Teile Rüböl, 0,602 Teile Leinöl, 0,561 Teile Traubenkernöl und 4,97 Harzöl lösen. Jüngst lässt 20 ccm des verdächtigen Öls in eine 200 ccm fassende Bürette mit einer bis zu 0,2 ccm gehenden Teilung eingiessen, dann die Bürette mit 90 proz. Weingeist füllen, diese Flüssigkeiten wiederholt durchschütteln und dann 24 Stunden beiseite stellen. Nach dieser Zeit findet man das Volum des Öles vermindert. Diese Volumverminderung mit 20 multipliziert giebt die Prozente Harzöl in dem fetten Öle an.

Zur Erzielung einer besseren Übersicht folgt hier noch ein Verzeichnis der bekannten fetten flüssigen Öle nebst ihren physikalischen Eigenschaften. Das spez. Gew. ist bei 16—18° C bestimmt; die nicht trocknenden Öle geben starres Elaïdin, die trocknenden geben kein Elaïdin, die unbestimmten erstarren in der Elaïdinprobe nur teilweise.

Baumwollensamenöl, gereinigtes (unbestimmtes Öl), ist gelblich, gelb bis bräunlichgelb, von circa 0,920 spez. Gew., erstarrt bei + 1 bis 3° C; der Geschmack ist mild.

Behenöl oder Beenöl, Öl aus der Nuss einiger Moringa-Arten (nicht trocknendes Öl), ist farblos oder gelblich, geruch- und geschmacklos, von circa 0,910 spez. Gew. Es wird schwer ranzig. Bei + 20° noch dickflüssig, bei + 25° dünnflüssig und dem Provenceröl ähnlich. In der Ruhe trennt es sich in zwei Schichten, von denen die untere starr, die obere flüssig ist. Dieser flüssige Anteil erstarrt selbst in einer Kälte von 5 bis 10° C nicht.

Bucheckernöl, Buchöl, aus den Samen von *Fagus silvatica* (unbestimmtes Öl), ist gelblich, fast geruchlos und von mildem Geschmack, von 0,920 spez. Gew., beginnt bei — 13° dick zu werden und erstarrt bei — 17° C.

Crotonöl (unbestimmtes Öl), aus den Samen von *Croton Tiglion*, wird durch seine Entzündung und Pusteln erzeugende Einwirkung auf die Haut und die drastisch purgierende Wirkung erkannt. (Vergl. S. 280.)

Döglingsthran (von *Balaena rostrata*) ist gelblich, geruchlos, von widrigem Geschmack, 0,865 spezif. Gewicht. Es verdickt sich an der Luft und giebt bei der trocknen Destillation nur Spuren Akrolein.

Dotteröl (ein trocknendes Öl) von *Camelina sativa* ist hellgelb, fast geruch- und geschmacklos, von 0,924 spez. Gew., erstarrt bei -18° C.

Erdmandelöl, das Öl aus den Wurzelknollen von *Cyperus esculentus*, ist dem Mandelöl ähnlich.

Erdnussöl oder Arachisöl (nicht trocknendes Öl) aus den Samen von *Arachis hypogaea*, ist farblos oder gelblich, von circa 0,915 spez. Gew., kalt gepresst geruchlos, heiss gepresst unangenehm riechend; es schmeckt nach Bohnen und erstarrt bei -3° C.

Fischthran, Walfischthran, (trocknendes Öl) aus dem Fette verschiedener Seetiere ausgeschmolzen, ist mehr oder weniger bräunlich, von widrigem, eigentümlichem Geruch und Geschmack, circa 0,925 spez. Gew. Setzt gewöhnlich bei 0° C festes Öl ab.

Haifischthran, spez. Gew. circa 0,870, erstarrt erst bei starker Kälte.

Hanföl (trocknendes Öl), aus den Früchten von *Cannabis sativa*, ist dünnflüssig, frisch grünlich, nachher bräunlichgelb, von unangenehmem Geruch und fadem Geschmack, von circa 0,926 spez. Gew., wird bei -15° dick, bei -25° fest.

Leberthran (trocknendes Öl) aus der Leber verschiedener Gadus-Arten ist klar gelblich, gelb, bräunlich, rotbräunlich, von saurer Reaktion, eigentümlichem mildem Fischgeschmack und Fischgeruch und circa 0,930 spez. Gew.

Leinöl (trocknendes Öl), aus den Samen von *Linum usitatissimum*, ist von eigentümlichem Geruch und Geschmack, kalt gepresst goldgelb, warm gepresst dunkler bis braungelb und von stärkerem Geruch und Geschmack, von circa 0,934 spez. Gew., bei -15° dicker und trübe werdend, bei -27° C zu einer festen Masse erstarrend.

Madiaöl (trocknendes oder unbestimmtes Öl), aus den Samen von *Madia sativa*, ist dunkelgelb, von eigentümlichem Geruch und mildem Geschmack, häufig schon bei -10° C erstarrend, kalt gepresst erst bei -20° erstarrend. Rohes Öl hat ein spez. Gew. von circa 0,930, raffiniertes ein solches von circa 0,926.

Mandelöl (aus süssen Mandeln nicht trocknendes, aus bitteren Mandeln und Pfirsichkernen unbestimmtes Öl) ist blass, oder strohgelb, dünnflüssig, von kaum merklichem Geruch und mildem Geschmack, circa 0,916 spez. Gew. Bei -15° C wird es trübe und dicklich, bei -20° erstarrt es.

Mohnöl (trocknendes Öl), aus den Samen von *Papaver somniferum*, ist blass- oder strohgelb, dünnflüssig, von schwachem, angenehmem Geruch und Geschmack, kalt gepresst von circa 0,923, heiss gepresst von 0,924 spez. Gew.

Nussöl, Walnussöl (trocknendes Öl), aus den Samen von *Juglans regia*, grünlich, gelblich oder kaum gefärbt, von kaum erkennbarem Geruch, mildem Nussgeschmack, dickfließend, von circa 0,925 spez. Gew. Bei -18° verdickt es sich merklich, bei -28° erstarrt es zu einer weissen festen Masse.

Olivenöl (nicht trocknendes Öl). Baumöl ist grünlich und von eigentümlichem Geruch, Provenceröl ist gelb oder gelblich oder fast farblos, dicklich fließend, geruchlos, süsslich mild schmeckend, von circa 0,916 spez. Gew. Ungefähr bei $+8^{\circ}$ C setzt es festes Fett ab, bei $+5^{\circ}$ fängt es an zu gerinnen und bei $+2^{\circ}$ wird es gewöhnlich starr.

Rapsöl, Rüböl (nicht trocknendes Öl), aus den Samen verschiedener Brassica-Arten, ist gelb oder gelbbraun, dicklich fließend; das rohe Öl von geringem eigentümlichem Geruch und ähnlichem mildem Geschmack. Raffiniert ist es hellgelblich, dünnflüssiger, von unangenehmem Geruch und Geschmack. Das spez. Gew. variiert zwischen 0,911 und 0,914. Bei -3 bis 4° scheidet das Rüböl starres Fett ab, bei -6 bis 8° erstarrt es.

Ricinusöl wird von vielen zu den trocknenden Ölen gerechnet. Nach den hier als Norm aufgestellten Prinzipien gehört es zu den nicht trocknenden Ölen. Es ist sehr dickflüssig, farblos oder schwach gelblich, geruchlos, von mildem, nur hintennach etwas kratzendem Geschmack, von circa 0,959 spez. Gew., setzt zuweilen schon bei 0° starres Fett ab und erstarrt bei -10 bis 15° C. Mit absolutem Weingeist ist es in allen Verhältnissen mischbar. Vergl. Bd. II, S. 364.

Schmalzöl, Specköl (nicht trocknendes, bisweilen auch unbestimmtes Öl), ist wie Olivenöl flüssig, farblos oder fast farblos; bei $+10^{\circ}$ bis 6° C setzt es weisses, starres Fett ab und erstarrt bei $+3$ bis 0° . Der Geruch entspricht dem Schweinefett oder Speck.

Senföl aus schwarzem Senfsamen (nicht trocknendes Öl), aus den Samen von *Sinapis sativa*, ist kalt gepresst*) gelb und geruchlos, von eigentümlichem mildem Geschmack, kalt circa 0,915 spez. Gew. und erstarrt erst bei -15 bis 18° C. Ein Schwefelgehalt ist kaum nachweisbar.

Senföl aus weissem Senf (wahrscheinlich unbestimmtes Öl) ist dem vorigen im ganzen ähnlich, von circa 0,913 spez. Gew.

Sesamöl (unbestimmtes Öl), aus den Samen von *Sesamum Indicum*, ist gelb, von mildem Geruch und Geschmack, circa 0,921 spez. Gew., setzt bei 0° festes Öl ab und erstarrt bei -5 bis 10° C.

Sonnenblumenöl (unbestimmtes Öl), aus den Samen von *Helianthus*

*) Heiss gepresstes Öl aus schwarzem Senf kommt nicht vor.

annuus, ist gelblich, dünnflüssig, ohne besonderen Geruch und Geschmack, von 0,924 spez. Gew., bei -15° erstarrend.

Weintraubenkernöl, Traubenkernöl (trocknendes Öl), aus den Samen von *Vitis vinifera*, ist gelb oder bräunlich, fast geruchlos, mild schmeckend, von 0,918 spez. Gew., wird bei -13° dick, bei -18° starr.

Butter, Kuhbutter ist das in der Kuhmilch in Suspension enthaltene und durch mechanische Hilfsmittel daraus gesammelte Fett. Die physikalischen Eigenschaften, wie Farbe, Geruch und Geschmack werden durch die Art der Fütterung der Tiere wesentlich beeinflusst. Eine gute Butter ist von weisslichgelber bis gelblicher Farbe, hat bei mittlerer Temperatur die Konsistenz von Schweineschmalz, wird bei niedriger Temperatur hart. Zwischen 30 bis 35° C schmilzt sie zu einem klaren Öle, das spezifisch leichter als Wasser ist und bei etwa 20° C wieder erstarrt. Sie enthält in der Regel von der Bereitung her noch etwas Wasser, Käsestoff und andere Milchbestandteile; ausserdem wird ihr in gewissen Gegenden Kochsalz zugesetzt, um sie haltbarer zu machen. Durch letztere Prozedur wird eine wesentliche Gewichtszunahme nicht erzielt, da in dem Verhältnis, als man der Butter Salz zusetzt, das in derselben mechanisch untermengte Wasser austritt. Der mittlere Kochsalzgehalt einer gesalzenen Tischbutter beträgt etwa $2\frac{1}{2}$ Proz.; zum Zwecke der grösseren Haltbarkeit (Dauerbutter) wird derselben bis zu 8 Proz. getrocknetes Kochsalz beigemischt, was sich schon beim Durchschneiden der kalten Butter mit einem Messer durch das Gefühl bemerkbar macht.

Das reine Butterfett, wie man es durch Ausschmelzen der Kuhbutter erhält, besteht annähernd zu $\frac{9}{10}$ aus den Glyceriden der Stearinsäure, Palmitin- und Ölsäure und etwa zu $\frac{1}{10}$ aus Glycerinestern der Butter-, Capron-, Capryl- und Caprin- und noch einiger flüchtiger Fettsäuren. Sie ist mannigfachen Verfälschungen ausgesetzt, die meistens in einer Substitution durch minderwertige Fettarten, bisweilen auch in einer absichtlichen Beschwerung mit den verschiedensten Substanzen, wie Kartoffelmehl, Getreidemehl, zerriebenen Mohrrüben oder auch Mineralsubstanzen bestehen. Eine weitere unstatthafte Manipulation wird mit der Butter noch ausgeführt, indem sie zur Verbesserung des Aussehens mit den verschiedenartigsten Farbstoffen gefärbt wird.

Unter den fremden Fetten, die seit neuerer Zeit als Ersatz und als Verfälschungsmittel verwendet werden, nimmt das „Margarin“ den ersten Rang ein. Man versteht hierunter denjenigen Anteil von dem Talge junger Rinder, der beim langsamen Abkühlen aus dem geschmolzenen Zustande am längsten flüssig bleibt und von den ausgeschiedenen stearinreichern Partien abgepresst wird. Ausserdem wird aber auch Schweineschmalz und viele Fette pflanzlichen und tierischen Ursprunges der Butter beigemischt.

Die Untersuchung der Butter hat auf die darin enthaltenen Bestand-

teile Rücksicht zu nehmen und zerfällt in eine Bestimmung des Wassergehaltes, des Kaseïns, der Salze und des eigentlichen Fettgehaltes, der sich noch eine Ermittlung etwa darin enthaltener fremder Fette zugesellt.

Der Wassergehalt wird ermittelt, indem man 10 g einer sorgfältig entnommenen Durchschnittsprobe der zu prüfenden Butter in einem dünnwandigen Becherglase unter bisweiligem Umschwenken auf dem Wasserbade erhitzt, bis keine Wassertröpfchen mehr bemerkbar sind, und dann im Thermostaten bis zur Gewichtskonstanz austrocknet. — Man hat bei dieser Probe Gelegenheit, den sich unter der klaren Fettschicht bildenden Bodensatz zu beobachten und kann aus der ungefähren Menge und der Färbung bei einiger Übung einen Schluss ziehen, ob bei der Bereitung der Butter die nötige Sorgfalt und Reinlichkeit gehandhabt wurde, oder ob die eigentlich zur Butter nicht gehörenden Milchbestandteile (Buttermilch) hinreichend entfernt worden sind.

Zur Bestimmung des Kaseïns, einschliesslich des noch vorhandenen Milchzuckers und der Mineralsalze, wird der bei der Wasserbestimmung hinterbleibende Rückstand mit Petroleumäther erschöpft, durch ein kleines, gewogenes Filter filtriert, das ungelöst Gebliebene auf dem Filter gut mit Petroleumäther ausgewaschen und mit dem Filter bei 100° C getrocknet. Die Gesamtmenge desselben soll bei guter ungesalzener Butter höchstens 1,1 bis 1,3 Prozent, bei gesalzener Tafelbutter 3,3—4 Prozent, bei Fassbutter 3,6—7 Prozent und bei Schmelzbutter 5—6 Prozent betragen. Etwa vorhandene stärkemehlhaltige Beimengungen lassen sich durch das Mikroskop und die Jodreaktion erkennen; auch mineralische Beimengungen, wie Kreide, Schwespat werden, wenn sie vorhanden sind, in diesem Rückstande nach den gewöhnlichen Regeln der qualitativen Analyse nachgewiesen. Eine spezielle Ermittlung des Kaseïngehaltes, die jedoch nur dann angezeigt sein dürfte, wenn der beim vorsichtigen Schmelzen sich bildende Absatz aussergewöhnlich erheblich erscheint, lässt sich mit dem mit Petroleumäther ausgewaschenen Rückstande in der Weise ausführen, dass man denselben in verdünnter Kalilauge löst und aus dieser Lösung das Kaseïn durch Übersättigen mit Essigsäure zur Abscheidung bringt.

Gewöhnlich pflegt man den Gehalt der Butter an Kaseïn und Milchzucker auf indirektem Wege bei der Ermittlung des Salzgehaltes zu bestimmen. Man äschert zu diesem Zwecke den nach dem Auswaschen mit Petroleumäther hinterbleibenden getrockneten Rückstand ein, erhitzt bei nicht zu hoher Temperatur und genügender Sauerstoffzufuhr, bis die Asche weiss geworden, und berechnet die Differenz als Kaseïn plus Milchzucker.

Bei der Prüfung des Fettgehaltes der Butter nimmt man entweder nur auf die Bestimmung des Gesamtgehaltes an Fettsubstanzen Rücksicht, oder man sucht diejenigen speziellen Fettarten daraus zu

isolieren und der Menge nach zu bestimmen, die für das Butterfett charakteristisch sind.

Zur Ermittlung des Gesamtfettgehaltes erhält man schon bei der Bestimmung des Kasein- und Salzgehaltes einen Petroleumätherauszug, der, wenn er vorsichtig gesammelt und abgedunstet,*) das Gewicht des Gesamtfettes repräsentiert.

Nach Hager bringt man eine gewogene Menge der Butter in einem dünnwandigen Kölbchen mit etwas Wasser in das Wasserbad, erwärmt auf 55° C und verschliesst nach dem Schmelzen mit einem Korke, den man am besten festbindet. Nun schüttelt man kräftig durch, stellt dann das Gefäss umgekehrt, mit dem Hals nach unten, in das Wasserbad und hält 2 Stunden auf 45—55° C; hierauf lässt man in dieser Lage erkalten. Öffnet man nun das Gefäss, so kann man Wasser und Buttermilch abgiessen: da aber noch etwas Kasein an der Butter haftet, so schmilzt man die Butter durch Erwärmen des Gefässes, giebt etwa den vierten Teil ihres Volumens warmes Wasser zu, schüttelt durch und lässt nach Verschluss der Flasche mit dem Kork, die Flasche auf den Kopf gestellt, wieder 2 Stunden im Wasserbade stehen, worauf man abgiesst. Die rückständige Butter kann durch Austrocknen bei 100° C von dem anhaftenden Wasser befreit und gewogen werden. Zur Anstellung von qualitativen Reaktionen schmelzt man dieselbe wieder und bringt davon 3 *cem* in ein Reagensglas. Dann gießt man 3—4 *cem* konzentrierte Schwefelsäure zu und schüttelt sanft, bis Mischung erfolgt ist. Bei echter Butter entsteht hierdurch eine gelbe, bis in helles Gelbroth übergehende, dickliche, klare Flüssigkeit, die bei 20—25° C nicht dunkler wird, nach Verlauf einer halben Stunde erstarrt und ihre Durchsichtigkeit verliert.

Bei Gegenwart von Rüböl, Schweinefett, Talg, ist die Farbe der Mischung anfangs auch gelb; bald aber tritt unter Selbsterwärmung ein Dunkelwerden ein, so dass nach einer halben Stunde die Mischung dunkelbraunrot oder braun bis braunschwarz erscheint. Zu der erkalten Mischung giebt man 1½ Volum Weingeist und erhitzt im Sandbade. Ist Butterfett zugegen, so entwickelt sich neben schwefliger Säure auch Butteräther.

Schweinefett erkennt man daran, dass die damit versetzte Butter beim Erhitzen über freiem Feuer einen Schweinebratengeruch entwickelt. Auf Talg prüft man in folgender Weise: Man nimmt zwei Schälchen aus Blech, giebt in das eine reine Tafelbutter, in das andere das Untersuchungsmaterial, schmilzt und legt in jede Schale einen dünnen baumwollenen Docht; das eine Ende des Dochtes hängt man über den Rand des Schälchens. Nach dem Erstarren der Fette zündet man die Dochte an,

*) Das Abdunsten dieser und aller ähnlicher Lösungen geschieht am besten in dünnwandigen Glasgefässen mit senkrechter Wandung oder einem Fraktionierkölbchen, da die ätherische Lösung grosse Neigung zum Übersteigen hat.

lässt sie 1 bis $1\frac{1}{2}$ Minuten brennen und bläst sie aus: tritt hierbei in der zweiten Schale ein Geruch nach Talg, Unschlitt, Acrolein auf, so ist Talg vorhanden; der nicht üble Geruch der ersten Schale ist der Buttergeruch.

Ein sichereres Urteil, ob eine vorliegende Butter fremde Fette enthält, bietet der quantitative Nachweis der darin enthaltenen, in Wasser unlöslichen Fettsäuren nach O. Hehner, sowie die Ermittlung der für Kuhbutter speziell charakteristischen flüchtigen Fettsäuren nach E. Reichert, die von Meisel modifiziert wurde.

Die seiner Zeit preisgekrönte Methode von O. Hehner gründet sich darauf, dass alle tierischen Fette mit Ausnahme der Butter nur Gemische von Tristearin, Tripalmitin und Triolein sind und bei der Zersetzung der aus ihnen bereiteten Seifen nur unlösliche Fettsäuren ausgeben, während die Butter ausserdem beträchtliche Mengen Glyceride von solchen Fettsäuren enthält, die sich im freien Zustande in Wasser lösen. Man erhält aus Tristearin 95,73 Prozent, aus Palmitin 95,28 Prozent und aus Triolein 95,70 Prozent*) freie, in Wasser unlösliche Fettsäure, während reines Butterfett davon nur 86,5 und 87,5, selten 88 Prozent enthält. Sobald also der Gehalt der Butter an in Wasser unlöslicher Fettsäure diese Grenze überschreitet, so liegt kein reines Butterfett mehr vor. Man kann aus dem Masse dieser Überschreitung den Prozentgehalt an fremdem Fett in folgender Weise berechnen: Die Differenz zwischen dem für Butter angenommenen Maximalgehalt an unlöslichen Fettsäuren (87,5 Prozent) und dem Durchschnittsgehalt der übrigen Tierfette (95,5 Prozent) beträgt 8. Hat man nun z. B. in einer untersuchten Butter 91,5 Prozent unlöslicher Fettsäuren gefunden, so beträgt die Differenz dieser Zahl von der für Butter und für fremde Tierfette angenommenen Prozentzahl 4, also genau die Hälfte von der Differenz, die man eigentlich erhalten sollte, wenn man reines Butterfett mit Tierfett vergleicht. Die fragliche Butter wird daher aus einem Gemisch von gleichen Teilen Butter und fremdem Fett bestehen. Ganz ebenso lässt sich der Prozentgehalt an fremdem Fett aus der für unlösliche Fettsäuren gefundenen Prozentzahl berechnen, indem man von derselben den für Butter angenommenen Maximalgehalt abzieht und die so erhaltene Differenz gegen die normale Differenz (8) in Prozenten berechnet. Für einen gefundenen Prozentgehalt von 93,5 würde man daher zu folgender Rechnung gelangen: $93,5 - 87,5 = 6$, also $8 : 6 = 100 : x$, $x = 75$ Proz. Die Butter würde mithin in diesem Falle 75 Prozent fremde Fette enthalten.

Zur Ausführung der Probe schmilzt man etwa 20—25 g Butter auf dem Wasserbade und filtriert das vom Bodensatze abgessene

*) Da Stearin und Olein in der Regel überwiegen, so kann man als durchschnittlichen Fettsäuregehalt der tierischen Fette mit Ausnahme der Butter zu 95,5 Prozent annehmen.

flüssige Fett durch ein in einem heissen Trichter befindliches Filterchen in ein trockenes Becherglas. Nun bringt man 5 g davon in ein Porzellanschälchen, setzt 50 *ccm* Alkohol und 2 g Ätzkali hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Verseifung, was man daran erkennt, dass einige Tropfen Wasser keine Trübung von ausgeschiedenem Fett mehr hervorbringen. Ist dies erreicht, so dampft man die Seifenlösung auf dem Wasserbade zur Entfernung des Alkohols bis zur Sirupdicke ein, löst den Rückstand in 100—150 *ccm* Wasser und fügt Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion hinzu. Die auf diese Weise zur Abscheidung gebrachten Fettsäuren scheiden sich in Form von Flocken aus, die sich rasch an der Oberfläche sammeln und hier zu einer klaren Fettschicht schmelzen.*) Man kann dieselben nun auf ein gewogenes, mit Wasser gleichmässig benetztes Filter aus dichtem Filtrierpapier bringen, auf demselben mit heissem destilliertem Wasser vollkommen auswaschen, bei 100° C trocknen und wägen.***) Das Sammeln und Wägen der ausgeschiedenen Fettsäuren geschieht bequemer nach dem zuerst von Dietzsch gemachten Vorschlage, wonach man zu der die ausgeschiedenen Fettsäuren enthaltenden Flüssigkeit ein genau gewogenes Stück von etwa 5 g reinen weissen oder gelben Wachses hinzufügt, das in der heissen Flüssigkeit schmilzt, die Fettsäuren aufnimmt und nach dem vollkommenen Erkalten als kompakte Scheibe abgenommen werden kann, die man mit Wasser sorgfältig abspült und bei gelinder Wärme bis zur Gewichtskonstanz austrocknet. Die Gewichtszunahme des Wachses drückt das Gewicht der unlöslichen Fettsäuren aus, die in den in Arbeit genommenen 5 g Butter enthalten sind.

Die Reichertsche Methode, die, wie schon oben bemerkt, die Ermittlung der in freiem Zustande flüchtigen (destillierbaren) Fettsäuren bezweckt, wird auf folgende Weise ausgeführt: 2,5 g des durch Baumwolle filtrierten flüssigen Butterfettes werden in einem 150 *ccm* fassenden Kölbchen mit 1 g Ätzkali und 20 *ccm* 80proz. Weingeist auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Verseifung erhitzt. Alsdann löst man die gebildete Seife durch Zusatz von 50 *ccm* Wasser, fügt 20 *ccm* 10prozentige Schwefelsäure hinzu und destilliert unter Hindurchleitung eines Luftstromes und Kühlung der Dämpfe mittelst eines kleinen Liebigschen Kühlers langsam in ein 50 *ccm* fassendes Kölbchen. Man bringt die zuerst übergegangenen 10—20 *ccm* in den Destillationskolben zurück, destilliert genau bis zur Marke und ermittelt den Säuregehalt des Destillates mittelst Zehntel-Normalalkali. Als Indikator kann man Lackmus, Rosolsäure oder Phenolphthaleïn benutzen, nur em-

*) Die Digestion der sauren Flüssigkeit hat so lange zu geschehen, bis die wässrige Flüssigkeit vollkommen klar und die Fettsäuren als gleichmässige Ölschicht an der Oberfläche schwimmen.

**) Das Trocknen und Wägen hat in der Weise zu geschehen, dass man das Filter nebst Inhalt in ein Wägegläschen bringt, dessen Gewicht man kennt, bei 100° trocknet und nach dem Erkalten im Exsiccator wägt.

pfeiht es sich zur Erzielung übereinstimmender Resultate immer den gleichen Indikator zu nehmen.

Bei reinem Butterfett verbraucht man durchschnittlich 14 *ccm* Zehntel-Normalnatronlauge, während man bei Schweinefett, Talg und Rüböl unter den gleichen Verhältnissen ein Destillat erhält, das im Durchschnitt nur 0,3 *ccm* der Zehntel-Normalnatronlauge verbraucht. Eine Butter, die mehr als 13 *ccm* davon verbraucht, ist sicher echt, während eine solche, bei der nur 12,5 *ccm* verbraucht werden, schon als gefälscht zu betrachten ist. Die Berechnung des Gehaltes an reinem Butterfett geschieht ähnlich, wie dies bei der Hehnerschen Probe der Fall ist. Man zieht von der Anzahl der zur Neutralisation des Destillates verbrauchten *ccm* 0,3 ab und multipliziert den Rest mit dem Quotienten 7,3, der sich ergibt, wenn man 100 durch (14—0,3) dividirt. Hat man z. B. nur 9 *ccm* Zehntel-Normalalkali verbraucht, so enthält die Butter $(9-0,3) \times 7,3 = 63,5$ Prozent reines Butterfett; mithin 36,5 Prozent fremde Fette.

Die Modifikation der Reichertschen Methode durch Meissel besteht darin, dass dieser zunächst das in Arbeit zu nehmende Butterquantum von 2,5 *g* auf 5 *g* erhöht; ferner nimmt er verdünnteren Weingeist, um einem durch Ätherbildung bedingten Verluste vorzubeugen. Auch leitet er keinen Luftstrom hindurch, sondern sucht den damit gewünschten Erfolg durch Einlegen von Bimssteinstückchen zu erzielen.

Diese beiden Proben geben über das etwaige Vorhandensein von fremden Fetten so sichere Auskunft, dass auf alle die übrigen für diesen Zweck noch bekannt gewordenen Prüfungsmethoden keine Rücksicht mehr genommen werden soll; nur möge das von Mylius angegebene Verfahren, das einen raschen Schluss auf das etwaige Vorhandensein von krystallisierbaren Fetten gestattet, noch kurz erwähnt sein. Mylius streicht die zu untersuchende Butter dünn auf einen Objektträger aus und beobachtet dieselbe im polarisierten Lichte unter dem Mikroskope. Helleuchtende Partien im Gesichtsfelde deuten auf das Vorhandensein von krystallisierten Fettarten hin.

Zur Ermittlung, ob eine Butter künstlich gefärbt ist, kann man sich am besten der bei der Hagerschen Schmelzprobe (siehe oben) resultierenden wässrigen Flüssigkeit, in der auch die gewichtsvermehrenden Zusätze zu finden sind, bedienen. Man konzentriert dieselbe und bringt zu einigen Tropfen etwas Ammoniakflüssigkeit; eine hierdurch eintretende Braunfärbung lässt auf das Vorhandensein von Curcuma-farbstoff schliessen. — Zu einer weiteren Probe fügt man etwas Salzsäure. Entsteht hierdurch ein hellgelber krystallinischer Niederschlag unter gleichzeitiger Entfärbung der Flüssigkeit, so war Viktoriagelb (Dinitrokressolkalium) zugesetzt; entsteht aber ein hellgelber Niederschlag ohne Entfärbung der Flüssigkeit, so ist Martiusgelb vorhanden; eine andere Probe mit Ätznatron versetzt, giebt dann einen orange-farbigem Niederschlag. — Entsteht auf Zusatz von Silbernitrat ein

grünlichbrauner, flockiger Niederschlag, so ist Safflor vorhanden; die Flüssigkeit bleibt blassgelb oder wird klar. Entsteht hingegen ein lockerer, grauschwarzer Niederschlag bei heller oder bleichgelber Flüssigkeit, so deutet dies Ringelblumenfarbstoff an. — Eisenchlorür, zu einer Probe gesetzt, bewirkt bei Gegenwart von Ringelblumenfarbstoff einen flockigen, schwarzen Niederschlag in schwärzlichbrauner Flüssigkeit; bei Gegenwart von Safflor entsteht braunschwarze Färbung; entsteht dunkelbraunrote Färbung und zugleich mit Silbernitrat nur eine Trübung, so ist Saffran vorhanden. — Orlean lässt sich auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure an einer Blaufärbung erkennen, die Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von Wasser grüne Flocken ab; bei Gegenwart von Saffran wird die mit konzentrierter Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit blau, dann lila; Citronsäure färbt in diesem Falle eine frische Probe grasgrün. — Ein Zusatz von verdünnter Salzsäure zu einer weiteren Probe giebt durch Verschwinden der Farbe und durch nachheriges Kochen mit etwas Zucker an einer eintretenden Rotfärbung Saffran zu erkennen. Auf Zusatz von Kali bleibt die rote Farbe (Unterschied von Curcuma). — Chromgelb wird sich als gelber Bodensatz in dem zum Schmelzen der Butter verwendeten Wasser finden und kann nach den bekannten Reaktionen für Blei (siehe dort) als solches erkannt werden.

Schweinefett, Schweineschmalz (*Adeps suillus, Axungia porci*). Das Schweinefett bildet als Nahrungs- und Genussmittel einen sehr bedeutenden Handelsartikel. Ausserdem findet dasselbe in den Apotheken, sowie in der Technik eine so vielseitige Anwendung, dass die Versuchung zur Unterschiebung von wohlfeileren Fetten sehr nahe liegt und man findet thatsächlich im Handel unter dem Namen „Schweinefett“ Produkte, die diesen Namen nur in sehr geringem Masse verdienen.

Das für Küchen- und pharmazeutische Zwecke bestimmte wird aus dem Netz- und Nierenfett, dem sogenannten „Schmer“, durch Auswaschen und Ausschmelzen bis zur vollkommenen Entfernung der Feuchtigkeit gewonnen. Es setzt sich aus einem flüssigen Anteil (Triolein) und aus festen Bestandteilen (Tripalmitin und Tristearin) zusammen, welche letztere sich beim langsamen Erkalten zuerst ausscheiden und deshalb ein fleissiges Umrühren des erstarrenden Schweineschmalzes erfordern, wenn man ein gleichmässiges Produkt erhalten will.

Ein richtig bereitetes Schweinefett ist von gleichmässiger, weicher Konsistenz, schmilzt bei 38° bis 42° C zu einer durchsichtigen, schwach gelblich gefärbten, öligen Flüssigkeit, die keinen ranzigen Geruch besitzen darf. Das spezifische Gewicht beträgt durchschnittlich 0,938 bei 15° C. Es ist in Äther, Chloroform, Petroleumäther, in Schwefelkohlenstoff und vielen ätherischen Ölen löslich.

Zu seiner Prüfung schüttelt man es zunächst mit kochendheissem Weingeist durch und prüft das Verhalten des nach dem Erkalten abgossenen und mit gleichviel Wasser verdünnten Weingeistes gegen

Reagenspapier. Eine Rotfärbung von blauem Papier könnte durch Ranzidität bedingt sein oder auch dadurch hervorgerufen werden, dass das Schweineschmalz mit einem freie Fettsäure enthaltenden Fettgemische verfälscht wäre. Eine etwa stattfindende Bläuung von rotem Papier könnte darin ihren Grund haben, dass man dem Schmalz, sei es zur Verdeckung der Ranzidität, sei es in betrügerischer Absicht, um die wasserbindende Kraft des Fettes zu erhöhen, Atzlauge zugesetzt hätte. Ein solches Fett wird nie zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen. Ein Fett, das nicht klar schmilzt, kann Wasser, Kochsalz, zurückgebliebene Gewebselemente, sowie absichtlich zugesetzte Beschwerungsmittel*) enthalten; alle diese lassen sich in der beim ruhigen Stehen absitzenden Flüssigkeit oder dem sich bildenden Bodensatz nachweisen. Derartige grobe Verfälschungen dürften jedoch nur sehr selten vorkommen, in der Regel sind es minderwertige Fette oder Fettgemische, mit denen das Schweinefett verfälscht wird.

Die deutsche Pharmakopöe schreibt als Identitätsreaktion für Schweineschmalz vor, dass zwei Teile desselben mit zwei Teilen 15-prozentiger Kalilauge und einem Teil Weingeist bis zur Erzielung einer klaren Flüssigkeit gekocht und dann auf dem Wasserbade eingedampft, eine weiche Seife hinterlassen müssen, die sich in 50 Teilen warmem Wasser und 10 Teilen Weingeist lösen muss.

Eine etwa verlangte Wasserbestimmung liesse sich am besten in der Weise ausführen, dass man eine gewogene Menge des wasserhaltigen Fettes in einem unten verengten und am verengten Teile mit einer Teilung versehenen Reagiercylinder durch Einstellen in ein Wasserbad längere Zeit auf etwa 80 ° C erwärmt und dann ruhig an einem kühlen Orte erkalten lässt. Der Wassergehalt kann dann einfach an der Skala abgesehen werden. — Die Erkennung von pulverförmigen Körpern geschieht am besten durch Auflösen des Fettes in Benzin oder Äther und Absitzenlassen.

Schmalzöl ist ein Name für zwei untereinander verschiedene Substanzen. Die eine ist in seiner Hauptmenge das flüssige Fett des Schweineschmalzes, welches in geschmolzenem Zustande bei langsamer Abkühlung das feste Fett zuerst ausscheiden lässt. Dieses Schmalzöl liefert das Fett der in Nord-Amerika gezüchteten Schweine in besonders reichlicher Menge und wird in bedeutenden Quantitäten in den Handel gebracht. Je nach seiner Güte wird es zum Verschneiden der Olivenöle oder auch an Stelle des Olivenöls in der Wollspinnerei verbraucht. Es ist dickflüssig und bildet schon bei einer Temperatur von 12 ° C weissliche Bodensätze; andererseits verrät der Geruch seine Abstammung.

Das andere Schmalzöl dient als Speiseöl und ist auch wohl

*) Als solche werden Kreide, Bolus, Gips, Speckstein, sowie Stärke und Mehl genannt.

flüssige Schmalzbutter genannt worden. Man bereitet es durch Erhitzen von rohem frischem Rapsöl mit 3—4 Prozent Stärke bis zur beginnenden Verkohlung der letzteren.

Fette verschiedener Tiere. In forensischer Beziehung wird zuweilen von dem Chemiker die Bestimmung eines Fettes gefordert. Fast alle Zweihüfer haben ein talgartiges Fett. Das Fett der Hunde, des Dachses, Hamsters ist von weicherer Konsistenz als das reine (grobkörnige) Gänsefett, bei einer Temperatur von 18—20° C halbflüssig. Hasenfett ist von Butterkonsistenz. Kammfett, Fett aus den Halsteilen des Pferdes, ist talgähnlich und schmilzt bei 60°. Fett aus anderen Teilen des Pferdes ist weicher und schmilzt bei circa 48°.

Talg. Rindertalg. Hammeltalg. Ziegentalg (*Sebum* oder *Sevum*). Der Rindertalg ist gelblich-weiss, der Hammeltalg weiss. Letzterer wird im Verlaufe von 8 bis 14 Tagen ranzig, der erstere hält sich längere Zeit. Hammel- und Ziegentalg sind dem Rindertalg ähnlich, haben aber einen besonderen, wahrscheinlich von Hircinsäure herrührenden, etwas unangenehmen Geruch und enthalten mehr Stearin. Talg ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und hart, so dass er sich nur mit einiger Anstrengung mit den Fingern zerdrücken lässt. Das spezifische Gewicht des Talges ist 0,910—0,920; der Schmelzpunkt liegt zwischen 42—50° C.

Rindertalg schmilzt bei 43—45° und erstarrt wieder bei 23°, Hammeltalg schmilzt bei 46—50° und erstarrt bei 36—37°. Rindertalg besteht aus 72—75 Prozent festem und 25—28 Prozent flüssigem Fett, Hammeltalg aus 75—78 Prozent festem und 22—25 Prozent flüssigem Fett. Talg ist bei gewöhnlicher Temperatur nur teilweise in den hauptsächlichsten Lösungsmitteln der Fette löslich; Petroläther löst z. B. höchstens ein Drittel des Talges bei 10—15° C, Benzin und Schwefelkohlenstoff circa neun Zehntel oder gänzlich, aber nur zu einer trüben Lösung. Äther löst mehr als Petroläther. Bei 20—25° erfolgt in allen Fällen eine vollständige Lösung. Diese letztere ist meist auch bei 15° C gesichert, wenn Talg mit einigen anderen Fetten, z. B. Cacaoöl, vermischt ist.

Ungehörige Beimischungen und Verfälschungen mit mineralischen Substanzen, Stärke, Wasser, werden in gleicher Weise wie bei der Butter aufgefunden und abgesondert. Als bestes Lösungsmittel der Fettsubstanz ist hier das Benzin verwendbar.

Der Wert des Talges oder einer anderen Fettsubstanz wird, wenn solche zu Kerzen oder Stearin verarbeitet werden sollen, nach der Grösse des Stearinsäure- oder Margarinsäuregehalts abgeschätzt. Die Oleinsäure hat einen tief, die starre Fettsäure einen hoch liegenden Schmelzpunkt; beide Säuren lassen sich in allen Gewichts-Verhältnissen mischen und die Gemische haben einen diesen Verhältnissen entsprechenden

Schmelzpunkt. Nach Chevreul verseift man das zu untersuchende Fett mit Ätzkali, scheidet die Seife durch Kochsalz, zersetzt sie mit verdünnter Schwefelsäure, dekantiert die abgeschiedene Fettsäure in einen weiten Reagiercylinder, lässt sie erstarren und dann im allmählich angeheizten Wasserbade schmelzen, wobei die Thermometerkugel in die Fettschicht eingesetzt wird. Nach vollständiger Schmelzung wird der Temperaturgrad notiert und die Berechnung unter Beihilfe folgender Tabelle gemacht:

Ölsäure	starre Fettsäure	Schmelzpunkt									
69	31	38,0	51	49	44,0	33	67	48,1	15	85	51,8
68	32	38,5	50	50	44	32	68	48,2	14	86	52
67	33	38,7	49	51	44,3	31	69	48,3	13	87	52,3
66	34	39	48	52	44,5	30	70	48,4	12	88	52,5
65	35	39,5	47	53	45	29	71	48,5	11	89	52,7
64	36	39,7	46	54	45	28	72	48,5	10	90	53
63	37	40	45	55	45,7	27	73	48,7	9	91	53
62	38	40	44	56	46	26	74	49,2	8	92	53,2
61	39	41	43	57	46,3	25	75	49,3	7	93	54
60	40	41	42	58	46,5	24	76	49,5	6	94	54
59	41	41,7	41	59	46,6	23	77	49,8	5	95	54,2
58	42	42	40	60	46,7	22	78	50	4	96	54,5
57	43	42	39	61	47	21	79	50,2	3	97	54,7
56	44	42,2	38	62	47,6	20	80	50,3	2	98	55
55	45	42,5	37	63	47,7	19	81	50,5	1	99	55
54	46	43	36	64	47,8	18	82	50,7	0	100	55,2
53	47	43,5	35	65	48	17	83	51	—	—	—
52	48	43,7	34	66	48	16	84	51,5	—	—	—

Nach Gottlieb schmelzen Mischungen von

30 Teilen Stearinsäure und	10 Teilen Margarinsäure bei	65,5° C
25	"	65
20	"	64
15	"	61
10	"	58
10	"	57
10	"	56,6
10	"	56
10	"	56