

Aether-Petroläthermischung (1:1) aus, verdunstet die Ausschüttelung, nimmt in wenig Wasser auf und prüft mit Eisenchlorid auf Salicylsäure.

b. Einen 2. Teil des Serums äschert man unter Zusatz von überschüssiger Kalkmilch ein, nimmt die Asche in verdünnter Salzsäure auf und prüft mit Curcumapapier (oder Tinktur) auf Borsäure.

c. Zur Prüfung auf Zusatz von Soda oder Bicarbonat giebt man nach *E. Schmidt* zu 10 cc der aufgekochten Milch 10 cc Alkohol und einige Tropfen Rosolsäurelösung (1:100) und mischt. Bei Gegenwart dieser Salze tritt eine Rosa-färbung ein. (Kontrollversuch mit reiner Milch!)

7. Prüfung auf Mehlzusatz.

Bei Gegenwart von Mehl in der Milch tritt auf Zusatz von Jodlösung Blaufärbung ein. Da die Milch Jod bindet, nehme man auf 10 cc Milch 12–13 cc $\frac{1}{100}$ Normaljodlösung.

Fette und fette Oele.

a. Bestimmung des spez. Gewichtes.

Man ermittelt das spez. Gewicht bei fetten Oelen direkt mittelst Pyknometers oder *Westphal'scher* Wage; bei festen Fetten fülle man das Pyknometer mit dem geschmolzenen Fett, hänge ins lebhaft siedende Wasserbad und fülle nach 1 Stunde genau bis zur Marke. Man lässt abkühlen und wägt.

Zu dieser, wie zu den folgenden Bestimmungen müssen die Oele und Fette gegebenen Falles filtriert werden. Die festen Fette sind zu diesem Behufe zu schmelzen und im Luft-trocknenkasten durch ein trockenes Filter zu filtrieren, damit sie nicht partiell unter Entmischung erstarren.

b. Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungs-punktes.

Die hier einschlägige Bestimmung des Arzneibuches lautet: „Die Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette und der fettähnlichen Substanzen wird in einem dünnwandigen, an beiden Enden offenen Glasröhrchen von höchstens 1 mm lichter Weite ausgeführt. In dieses saugt man soviel von dem klar geschmolzenen Fette auf, dass es eine etwa 1 cm hoch auf dem Boden stehende Schicht bildet. Das Röhrchen lässt man 24 Stunden lang bei niederer Temperatur (etwa 10°) liegen, um das Fett völlig zum Erstarren zu bringen. Erst dann ist das Röhrchen mit einem geeigneten Thermometer zu verbinden und in ein etwa 30 mm weites Reagensglas zu bringen, in welchem sich das zum Erwärmen dienende Wasser befindet. Das Erwärmen soll allmählich und unter häufigem Umrühren des Wassers geschehen. Der Wärmegrad, bei welchem das Fettsäulchen durchsichtig wird und in die Höhe schnell-

ist als der Schmelzpunkt anzusehen.“

Zur Bestimmung des Erstarrungspunktes füllt man ein weites Reagensrohr zur Hälfte mit dem geschmolzenen Fett und liest, indem man mit dem Thermometer im Fett rührt, von Zeit zu Zeit die Temperatur ab. Sie wird anfangs fortwährend sinken, dann beim Erstarrungspunkt eine Zeit lang konstant bleiben, endlich wieder abnehmen. (Zuweilen steigt während des Erstarrens die Temperatur wieder, ehe sie dann definitiv sinkt; in diesem Falle wird das Maximum, auf das die Temperatur zurücksteigt, als Erstarrungspunkt angegeben. — Liegt der Erstarrungspunkt bei oder unter 0° , so ist das Reagensrohr in Eis oder Kältemischung einzustellen.)

c. Ermittlung der *Hehner'schen* Zahl.

Bestimmt soll werden die Menge an unlöslichen Fettsäuren, die das Oel bei Verseifung u. s. w. giebt.

Zur Ausführung giebt man nach *Hehner* 3–4 g Fett oder Oel in ein Kölbchen, setzt 50 cc Alkohol und 2 g Kaliumhydroxyd zu und erwärmt auf dem Wasserbade. Das Oel löst sich allmählich auf und nach 10–15 Minuten ist es verseift; es darf dann beim Zusatz von Wasser keine Trübung mehr entstehen. Man verdampft den Alkohol unter zeitweiligem Einblasen von Luft, bringt zur Trockne, nimmt den Rückstand in 100 cc heissen Wassers auf und fügt 5 cc konz. Schwefelsäure zu. Es scheiden sich die unlöslichen Fettsäuren als Oelschicht aus, während die löslichen Fettsäuren im Wasser gelöst bleiben; man erwärme noch ca. 1 Stunde auf dem Wasserbade.

Mittlerweile hat man ein Filter nebst Wägegläschen getrocknet und gewogen. Dieses Filter giebt man in einen Trichter, befeuchtet es und füllt halb mit Wasser; dann giesst man aus dem Kölbchen die Flüssigkeit mit geschmolzenen Fettsäuren auf und wäscht mit kochendem Wasser nach, bis das ablaufende Wasser empfindliche Lackmüstinktur nicht mehr rötet; es werden ca. 3 l Wasser erforderlich sein. Man taucht den Trichter in ein mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas, bis die Fettsäuren erstarrt sind; dann giebt man Filter samt Fettsäuren in das Wägegläschen zurück und trocknet im Wassertrockenschrank. Man trockne 2 Stunden lang und wäge; nach $2\frac{1}{2}$ Stunden wird abermals gewogen u. s. f. Wenn zwischen 2 Wägungen das Gewicht nicht mehr als 1 mg abnimmt, beendet man das Trocknen. (Bei längerem Trocknen scheint zuerst infolge von Oxydation Gewichtszunahme, dann infolge der Verflüchtigung der gebildeten Produkte stetige Abnahme einzutreten.)

d. Ermittlung der *Reichert-Meissl'schen* Zahl.

Bei dieser Prüfung wird ermittelt, wieviel Alkali die aus einem Oele oder Fette erhältlichen flüchtigen Fettsäuren neutralisieren. (Diese Methode wird hauptsächlich zur Prüfung von Butter auf Beimengung fremder Fette angewandt.)

Nach der *Sendtner'schen* Modifikation der Methode werden 5 g des klaren filtrierten Fettes oder Oeles in einem Kölbchen von ca. 300 cc Rauminhalt mit 10 cc alkoholischer Kalilauge (20 g Aetzkali in 100 cc Alkohol von 70° Tr.) versetzt und zur Verseifung auf das kochende Wasserbad gebracht. Unter öfterem Umschütteln des Kolbeninhaltes lässt man die Hauptmenge des Alkohols weggehen; nach ca. 7 Minuten tritt Schaumbildung ein, die gebildete Seife wird zähflüssig. Mittelst eines Kautschukgebläses bläst man nun in Zwischenräumen von einer halben Minute unter Umschütteln des Kolbens einen langsamen Luftstrom ein, bis kein Alkoholgeruch mehr wahrnehmbar ist. Zur Verseifung, sowie zur vollständigen Entfernung des Alkohols sind höchstens 25 Minuten erforderlich.

Die Seife wird alsdann sofort in 100 cc destillierten Wassers bei mässiger Wärme gelöst, wobei der Kolben lose bedeckt gehalten wird. Die Seifenlösung muss vollständig klar sein, andernfalls war die Verseifung keine vollständige. Die mässig (ca. 50° C.) warme Seifenlösung zersetzt man mit 40 cc verdünnter Schwefelsäure (1:10), giebt 3 erbsengrosse Bimsteinstückchen zu und verbindet sofort mit dem wenigstens 50 cm langen Kühler. Von dem Destillat werden in einem Massesylinder genau 110 cc aufgefangen, hievon nach kräftigem Umschütteln 100 cc durch ein trockenes Filter abfiltriert und nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleinlösung mit $\frac{1}{10}$ Normalalkali titriert. Gegen Ende der Titration giebt man die Flüssigkeit wieder in das Gefäss, welches das Filtrat aufnahm, spült wieder in dasjenige, in dem titriert wurde, und titriert bis zur bleibenden Rötung. Die Anzahl der verbrauchten cc wird, der Gesamtmenge des Destillates entsprechend, um ein Zehntel vermehrt.

e. Ermittlung der *Köttstorfer'schen* Zahl.

Bestimmt soll werden, wieviel Milligr. Kaliumhydroxyd notwendig sind, um 1 g Fett zu verseifen.

Die Ausführung erfordert $\frac{1}{2}$ normale Salzsäure und $\frac{1}{2}$ normale alkoholische Kalilauge. Als Indikator verwendet *Köttstorfer* eine verdünnte weingeistige Lösung von Phenolphtalein, von der er beim Titrieren stets die gleiche Menge zusetzt.

Man wäge 1—2 g des Fettes oder Oeles in einen *Erlenmeyer'schen* Kolben von ca. 300 cc Inhalt, setze 50 cc $\frac{1}{2}$ normale alkoh. Kalilauge zu und erwärme im Wasserbade. Kommt der Weingeist nahe zum Sieden, so wird mit einem Glasstäbchen umgerührt, bis sich das Oel vollständig gelöst hat. Nun erwärme man 15 Minuten im bedeckten Kölbchen, doch nur bis zu mässigem Sieden. Man versetze dann die Lösung mit 1 cc weingeistigem Phenolphtalein und titriere mit $\frac{1}{2}$ Normalsalzsäure zurück. Die Grenze der Reaktion ist sehr scharf; es wird die Flüssigkeit beim Eintritt der sauren Reaktion rein gelb gefärbt.

Aus der Differenz zwischen der Menge Salzsäure, welche 25 cc Kalilösung entspricht, und der zum Zurücktitrieren erforderlichen Säure berechnet man die Menge des zur Verseifung erforderlichen Kaliumhydroxyds. — Da sich der Titer einer weingeistigen Kalilösung bei Zutritt der Luft, besonders beim Erwärmen, etwas verringert, ist es ratsam, bei Feststellung desselben 25 cc ca. 15 Minuten lang zu erwärmen und dann erst zu titrieren; auch ist die Kalilösung von Zeit zu Zeit zu kontrollieren.

Die verbrauchte Menge Kaliumhydroxyd drückt *Köttstorfer* aus in Milligrammen auf je 1 g Fett.

Für Ermittlung der *Köttstorfer'schen* Zahl; Bestimmung der freien Säure und des Neutralfettes (der Säure- und Aetherzahl) hat das Arzneibuch folgende Vorschriften bezüglich der Normalflüssigkeiten aufgenommen:

Halb-Normal-Salzsäure. Acidum hydrochloricum volumetricum $\frac{1}{2}$ normale. „Sie soll 18,23 g Chlorwasserstoff in 1 Liter enthalten“. Im Gebrauchsfalle aus der Normal-säure herzustellen.

Weingeistige Halb-Normal-Kalilauge. Liquor Kali caustici spirituosus volumetricus $\frac{1}{2}$ normalis. „Weingeistige Lösung von Kaliumhydroxyd, welche in 1 Liter 28,08 g enthalten soll. Farblose oder doch nur blaugelbliche Flüssigkeit; bei Bedarf gegen Halb-Normal-Salzsäure einzustellen.“

Die Einstellung der Lauge gegen die Säure hat unter den gleichen Bedingungen zu erfolgen, unter denen die Lauge später verwendet werden soll, d. h. es ist die Lauge $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler zu erhitzen und dann nach dem Erkalten unter Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung mit der Säure auf Entfärbung zu titrieren. — Zu verwenden sind alkalibeständige Kolben (aus Jenenser Hartglas).

Solche Bestimmungen sind vorgeschrieben für Oleum Lavandulae (pag. 79), Balsamum Copaivae, peruvianum und toltutanum (pag. 80—82), für Oleum Jecoris Aselli (pag. 138) und Colophonium (pag. 139).

f. Bestimmung der freien Säure und des Neutralfettes.

Zur Bestimmung des Gehaltes an freien Fettsäuren löse man nach *Köttstorfer* 3—10 g Oel oder Fett in einem mindestens 50 cc fassenden Kölbchen in der nötigen Menge säurefreien Aethers. (Da der käufliche Aether meist sauer reagiert, versetze man ihn vor der Verwendung mit einigen Tropfen weingeistiger Phenolphthaleinlösung und dann tropfenweise mit alkoholischer Kalilösung, bis bleibende Violettfärbung eintritt.) Die ätherische Lösung titriere man mit alkoholischer Kalilösung (s. oben e!) unter Umschwenken, bis bleibende Violettfärbung eintritt.

Aus der verbrauchten Kalimenge berechnet man die Säure-

grade, d. h. die Anzahl cc Normalkali, die für je 100 g Fett zur Neutralisation verbraucht werden. — Man kann auch berechnen die Säurezahl, d. h. die Milligr. Kaliumhydroxyd, die zur Neutralisation der freien Fettsäuren auf 1 g Oel oder Fett verbraucht werden. Subtrahiert man die Säurezahl von der *Köttstorfer'schen* Zahl, so erhält man die Aetherzahl, d. h. die zur Verseifung des in 1 g Oel oder Fett enthaltenen Neutralfettes erforderlichen Milligr. Kaliumhydroxyd.

g. Ermittlung der *Hübl'schen* Jodzahl.

Da die Fette und Oele ungesättigte Säuren, resp. deren Glyceride enthalten, binden sie Jod, indem z. B. die Oelsäure $C^{18}H^{34}O^2$ in Dijodstearinsäure $C^{18}H^{34}J^2O^2$ resp. Chlorjodstearinsäure $C^{18}H^{34}ClJO^2$ übergeht. 1 Mol. der Oelsäure und ihrer Homologen, sowie der Ricinol- und Ricinolsäure bindet 2 Atome, 1 Mol. Linolsäure 4 Atome, 1 Mol. der Linolen- und Isolinolensäure 6 Atome Jod. Es kann sonach hier durch Ermittlung der Jodzahl die Menge der ungesättigten Säuren, resp. ihrer Glyceride bestimmt werden.

Zur Durchführung der *v. Hübl'schen* Bestimmungsmethode sind herzustellen:

Jodlösung: 30 g Quecksilberchlorid werden in 500 cc fuselfreien Alkohols (95⁰/₁₀₀) gelöst und die Lösung eventuell filtriert; ebenso werden 25 g Jod in 500 cc Alkohol gelöst. Die Lösungen werden vermischt und nach 12stündigem Stehen titriert. (Der Titer ist öfters zu kontrollieren!)

Natriumthiosulfatlösung: $\frac{1}{10}$ normal; 24,832 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ im Liter. Vgl. Massanalyse!

Jodkaliumlösung: 1 g reines JK: 10 g Wasser.

Stärkelösung. Vgl. Massanalyse!

Chloroform: Das zum Lösen der Fette und Oele erforderliche Chloroform ist auf seine Reinheit dadurch zu prüfen, dass man einerseits 10 cc desselben mit 10 cc der Jodlösung versetzt und nach 2—3 Stunden die Jodmenge titriert, andererseits auch die Jodmenge in 10 cc derselben Jodlösung direkt titriert. Die Zahlen müssen übereinstimmen.

Die Vorschriften des Arzneibuches bezüglich der Normalflüssigkeiten lauten:

Weingeistige Jodlösung. *Liquor Jodi spirituosus volumetricus.* „25 g Jod sind in 500 cc Weingeist zu lösen.“

Weingeistige Quecksilberchloridlösung. *Liquor Hydrargyri bichlorati spirituosus.* „30 g Quecksilberchlorid sind in 500 cc Weingeist zu lösen.“

Bezüglich der sonst erforderlichen Lösungen, sowie der Einstellung der Jodlösung auf Thiosulfat vgl. oben, resp. Massanalyse!

Bei den Bestimmungen der Jodaufnahmefähigkeit, die vom Arzneibuche für *Adeps suillus* (pag. 137), *Oleum Cacao* (pag. 138), *Ol. Jecoris Aselli* (pag. 138), *Ol. Lini*

(pag. 138), Ol. Olivarum (pag. 139) und Ol. Papaveris (pag. 139) vorgeschrieben sind, verwendet man zweckmässig (nach *Fischer*) Erlenmeyerkolben von ca. 350 cc Inhalt mit eingeschliffenem Stöpsel, in die man das Fett oder Oel direkt einwägt. Beim Einwägen quäle man sich nicht damit ab, gerade 1 g oder 0,5 g abzuwägen, sondern wäge annähernd diese Menge, aber genau ab. Das Gewicht ist natürlich bei der Berechnung zu berücksichtigen. — Statt der bei den Bestimmungen vorgeschriebenen 1,5 g Jodkalium nehme man 3 g.

Zur Bestimmung der Jodzahl giebt man von trocknenden Oelen 0,15–0,2, von nichttrocknenden Oelen 0,3–0,4 von festen Fetten 0,8 bis 1 g in eine 2–300 cc fassende Schüttelflasche mit gut eingeriebenem Glasstöpsel, löst in 10 cc Chloroform und giebt soviel der Jodlösung (50 cc) hinzu, dass die Flüssigkeit nach 3stündigem Stehen noch stark braun gefärbt erscheint. Man schüttelt einige Male um und lässt nun 24 Stunden unter Lichtabschluss stehen. Ist die Mischung nach dem Umschwenken nicht völlig klar, so setzt man noch etwas Chloroform zu. Nach 24 Stunden giebt man etwa 15–20 cc Jodkaliumlösung hinzu, um die Ausscheidung von rotem Quecksilberjodid zu verhindern, und lässt Thiosulfatlösung zufließen, bis die Flüssigkeit hellgelb gefärbt erscheint; schliesslich fügt man ca. 150 cc Wasser und Stärkelösung zu und titriert unter stetem Umschütteln bis zum Verschwinden der Blaufärbung.

Analog titriert man (unter Zufügung von Jodkaliumlösung und dann von Wasser) auch die Jodlösung aus, um deren Wirkungswert zu kennen. Man rechnet schliesslich aus, wieviel Procente Jod das Oel gebunden hat; diese Zahl ist die *Hübl'sche* Jodzahl. (Wieviel Jod die Jodlösung enthält, erfährt man aus der Titration derselben gegen die Thiosulfatlösung.)

h Ermittlung der Acetylzahl.

Zur Ermittlung der besonders bei Ricinusöl in Betracht kommenden Oxyfettsäuren (Ricinölsäure = Ricinol- und Ricinisolsäure $C^{17}H^{32}(OH)COOH$) acetylieren *Benedikt* und *Ulzer* die Hydroxylgruppen derselben (Bildung von $C^{17}H^{32}(OCOCH^3)COOH$) und ermitteln dann die Kalimengen, welche einerseits zur Neutralisation, andererseits zur Verseifung erforderlich sind.

100 g des Oeles werden mit 70 g in 50 cc Wasser gelösten Kaliumhydroxydes und 150 cc starken Weingeistes bis zur vollständigen Verseifung am Rückflusskühler gekocht. Der Kolbeninhalt wird in eine geräumige Schale gegossen, mit 1 l Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und so lange gekocht, bis die Fettsäuren als klare Schicht oben aufschwimmen und der Alkohol verjagt ist. Die Fettsäureschicht wird noch zweimal mit Wasser ausgekocht, dann vom Wasser getrennt und in ein kleines Becherglas gegossen,

aus welchem sie nach dem völligen Absitzen im Lufttrockenkasten bei einer ihren Schmelzpunkt um 20—30° übersteigenden Temperatur auf ein trockenes Filter gegossen wird.

50 g der Fettsäuren werden dann mit 40 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang in einem Kölbchen am Rückflusskühler gekocht, die Mischung in ein hohes Becherglas von 1 l Inhalt geleert, mit 5—600 cc heissen Wassers übergossen und gekocht, indem man einen langsamen Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit leitet. Nach einiger Zeit hebert man das Wasser ab und kocht noch dreimal mit der gleichen Wassermenge aus, bis alle Essigsäure entfernt ist. Endlich filtriert man die acetylierten Fettsäuren im Luftbad durch ein trockenes Filter und wägt 4—5 g ab zur Bestimmung der Säurezahl (vgl. f.) und 1—1,5 g zur Bestimmung der Verseifungszahl (*Köttstorfer's* Zahl, vgl. e!). Die Differenz beider ist die Acetylzahl; sie wird um so grösser ausfallen, je mehr Acetylgruppen eingetreten waren und beim Verseifen wieder abgespalten werden mussten.

Die in obiger Weise aus Ricinusöl dargestellten acetylierten Fettsäuren lieferten als Säurezahl 142,8, Verseifungszahl 296,2, also Acetylzahl 153,4.

Die für wichtigere Fette und Oele beobachteten Zahlen sind in der Tabelle pag. 134 zusammengestellt.

Butter.

Die Butter, das auf mechanischem Wege aus der Kuhmilch abgeschiedene Fett, enthält im Gegensatze zu den übrigen tierischen und pflanzlichen Fetten, die fast ausschliesslich aus den Glyceriden hochmolecularer Fettsäuren (Stearin-, Palmitin-, Oelsäure etc.) bestehen, noch beträchtliche Mengen niedermolecularer Fettsäuren, wie Buttersäure, Capron-, Capryl- und Caprinsäure. Auf diese Verschiedenheit lässt sich der Nachweis der Verfälschung einer Butter mit fremden Fetten gründen. Ausserdem ist bei Butteruntersuchung der Wasser- und Fettgehalt, auch der Salzgehalt zu bestimmen, um die Güte oder die Marktfähigkeit derselben beurteilen zu können.

1. Bestimmung des Wassergehaltes.

Es werden ca. 5 g Butter für sich oder besser mit Sand gemischt (im letzteren Falle in einem *Vogel's*chen Schiffchen) im Wassertrockenkasten ca. 6 Stunden lang bis zu annähernder Gewichtskonstanz (auf 1 mg Differenz) getrocknet. Bez. d. Ausführung vgl. bei Milch pag. 122.

2. Bestimmung des Fettes.

Der mit Sand vermischte Trockenrückstand von voriger Bestimmung wird mit dem *Vogel's*chen Schiffchen im *Soxhlet's*chen Extraktionsapparat mit Aether extrahiert. Die Aetherfettlösung wird in einem Wäggläschen verdunstet, der Rück-