

Die Grundlagen der refraktometrischen Butteruntersuchung.

Von A. Partheil und J. von Velsen.

(Eingegangen den 31. III. 1900.)

Bereits im Jahre 1897 teilte der eine von uns auf der Braunschweiger Naturforscherversammlung den Plan der vorliegenden Untersuchung und die dabei bis dahin erzielten Resultate mit. Leider wurde unsere gemeinsame Arbeit durch längere Krankheit des Herrn von Velsen unliebsam unterbrochen, so dass wir erst im vorigen Jahre in München über den Fortgang derselben berichten konnten. Da nun einerseits der Gesundheitszustand meines Mitarbeiters zur Zeit nicht gestattet, die nahezu abgeschlossene Untersuchung völlig zu Ende zu führen, andererseits inzwischen von H. T. C. Scheij¹⁾ eine Abhandlung über die Triacyline veröffentlicht worden ist, welche unsere Untersuchungen in mancher Hinsicht berührt und ergänzt, so haben wir uns entschlossen, die Arbeit so zu publizieren, wie sie jetzt vorliegt, um dadurch Herrn von Velsen die Möglichkeit offen zu halten, sie später als Promotionsarbeit verwenden zu können.

Der erste, der auf die Verwendbarkeit der Refraktionsbestimmung zur Unterscheidung von Butter und Kunstbutter hinwies, war, soviel wir wissen, Alexander Müller²⁾. „Da es keinem Zweifel unterliegt, dass die charakteristischen Fette der reinen Butter, die Glyceride der niedrigen Fettsäuren, einen wesentlich niedrigeren Brechungskoeffizienten besitzen, als die Glyceride mit höherem Molekulargewicht,“ so glaubte er, dass sich das durch Auskrystallisieren bei bestimmter Temperatur gewonnene „Butteröl“ besonders für die Untersuchung im Abbe'schen Refraktometer eignen würde; er selbst hat zwar die Frage nicht experimentell geprüft, wohl aber die Anregung zu Untersuchungen über den Gegenstand gegeben. Die in der Folgezeit veröffentlichten Arbeiten über die Refraktion von Fetten und Oelen beziehen sich wesentlich auf drei Typen von Refraktometern. Amagat und Jean³⁾ arbeiteten mit ihrem Oleorefraktometer und empfehlen dasselbe für die Prüfung von fetten Oelen, von Harz- und Mineralölen, von Butter und Kunstbutter. Ihnen schliesst sich Ellinger⁴⁾ an, der auch beobachtet, dass das Brechungsvermögen des Butterfettes im Herbst

¹⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas. **18**, 169.

²⁾ Dieses Archiv 1886, **224**, 210.

³⁾ Compt. rend. 109, 616.

⁴⁾ J. pr. Chem. **44**, 157.

zunimmt, um im letzten Teil des Jahres wieder abzunehmen. Lobry de Bruyn und van Leent¹⁾, besonders aber Violette²⁾ erhielten mehr oder minder starke Abweichungen von den Zahlen von Jean und Amagat, und halten die Leistungsfähigkeit des Oleorefraktometers für erheblich geringer, als diese. Das Pulfrich'sche Refraktometer empfiehlt Thörner³⁾ für die Fettanalyse; auch Biel⁴⁾ hat zahlreiche Messungen von Oelen damit ausgeführt. Den dritten Typus bildet das Abbe'sche Refraktometer, von dem das Zeiss'sche Butterrefraktometer eine Abart ist, die sich durch die leichte Regulierbarkeit der Beobachtungstemperatur vorteilhaft unterscheidet und unter Mitwirkung von Wollny und Pulfrich aus demselben entstanden ist.

Unmittelbar an Alexander Müllers Notiz knüpft Skalweit⁵⁾ an und empfiehlt die Methode als sehr brauchbar, wenn auch ein abschliessendes Urteil erst gefällt werden könne, wenn eine erheblich grosse Zahl Untersuchungen von Butterproben verschiedenster Herkunft ausgeführt sei. Im gleichen Jahre haben auch auf Veranlassung Sell's Leone und Longi⁶⁾ die Refraktion von Olivenöl, Sesamöl und Baumwollöl untersucht. Für derartige Zwecke haben dann ferner Strohmer⁷⁾ und Marpmann⁸⁾ das Abbe'sche Instrument empfohlen.

Das Zeiss'sche Butterrefraktometer ist, ausser von Wollny, von Annacker⁹⁾ als ein vorzügliches „Selektionsinstrument“ empfohlen, mit dessen Hilfe man in einer Stunde 20—30 Butterproben prüfen könne. In ähnlichem Sinne äussern sich Mansfeld¹⁰⁾, Besana¹¹⁾, Delaite¹²⁾, Farnsteiner¹³⁾ und andere. Hefelmann¹⁴⁾ hält es sogar für geeignet, von Laien bei der polizeilichen Butterkontrolle angewendet zu werden, eine Meinung, der wir uns ebenso wenig wie Halenke¹⁵⁾ und Farnsteiner anschliessen möchten. Im Einklang mit diesen Ergebnissen schreibt denn auch die „Amtliche Anweisung zur Unter-

1) Chem.-Ztg., Rep. 1891, 72.

2) Chem.-Ztg. 1891, 1203 und 1894, 639.

3) Ebenda 1154.

4) Russ. Ztschr. Pharm. 1891, 1, 17.

5) Rep. analyt. Chem. 1886, 181, 235.

6) Gazz. chim. **16**, 393.

7) Ztschr. Zuckerind. 1889, 189.

8) Pharm. Zentrh. 1892, 209.

9) Ztschr. angew. Chem. 1893, 252.

10) Forschungsber. **1**, 68.

11) Staz. sperim. 1894, 26, 601.

12) Chem.-Ztg., Rep. 1895, 57.

13) Hamb. Ber. 1896, 60.

14) Pharm. Zentralh. 1895, 467.

15) Forschungsber. **1**, 467.

suchung von Butter, Margarine u. s. w.“ die refraktometrische Prüfung der Butter mit Hilfe des Zeiss'schen Butterrefraktometers als eine Methode der Vorprüfung vor.

Hinsichtlich der Höchstgrenze für die Refraktometeranzeige, bei deren Ueberschreitung also die Butter als verdächtig anzusehen wäre und einer eingehenden Analyse unterworfen werden müsste, weichen die Angaben der verschiedenen Autoren etwas von einander ab. Während Wollny dafür bei 25° C. = 52,5 setzt, nehmen an:

Halenke	51
Mansfeld	52
Farnsteiner	53,5.

Wollny hat bekanntlich die Ausführung der praktischen refraktometrischen Butterprüfung durch die Konstruktion des Wollnythermometers erheblich vereinfacht, eines Thermometers, auf dessen Skala statt der Temperaturgrade die diesen entsprechenden Höchstzahlen für die Refraktometeranzeigen aufgetragen sind, und zwar links für Butterfett, rechts für Schweineschmalz. Farnsteiner¹⁾ findet, dass das Wollnythermometer für die Hamburger Buttermarktverhältnisse nicht brauchbar sei, ohne dabei in prinzipiellen Gegensatz zu Wollny zu treten, dessen Untersuchungen zu der Grenzzahl 54 geführt hatten. Er setzt nur darum die Grenzzahl auf 52,5 zurück, um mit Sicherheit auszuschliessen, dass eine gefälschte Butterprobe der näheren Untersuchung entgeht.

Das Studium der Refraktion des Butterfettes hat aber auch in anderer Beziehung interessante Ergebnisse zu Tage gefördert. Zunächst hat sich gezeigt, dass die Vermutung von A. Müller und von Skalweit irrig war, dass die Refraktion des Butterfettes in offensichtlicher Beziehung desselben zu seinem hohen Gehalt an Triglyceriden niedriger Fettsäuren stehe. Vielmehr zeigten Hefelmann und unabhängig davon Halenke, dass ein Parallelismus zwischen der Reichert-Meissl'schen Zahl und der Refraktion nicht besteht.

Wohl aber fand man, dass mit der Hübl'schen Jodzahl die Refraktion wächst, sodass Hefelmann zu der Vermutung geführt wurde, dass die Refraktion auch ein Maß zu sein scheine für den Gehalt des Butterfettes an ungesättigten Verbindungen. Die beiden Ergebnisse werden u. a. auch von Beckurts und Heiler²⁾ bestätigt. Diese Forscher wollen aber auch einen Parallelismus zwischen der Reichert-Meissl'schen Zahl und dem Temperaturkoeffizienten für die Refraktion beobachtet haben.

1) Hamb. Ber. 1897, 27.

2) Dieses Archiv 233, 423.

Die besprochenen Ergebnisse sind abgeleitet von Untersuchungen, welche mit Butterfett und mit Kunstbutterfett ausgeführt worden sind. Beide Fette bestehen aus Gemischen einer Anzahl von Glyceriden. Um die obigen empirisch gefundenen Gesetzmässigkeiten auf ihre wissenschaftlichen Grundlagen prüfen zu können, war es nötig, die Brechungsindices der reinen Triglyceride zu bestimmen. Bei der Schwierigkeit, aus den naturellen Fetten die einzelnen Komponenten derart zu isolieren, dass sie thatsächlich chemisch reine Körper darstellen, zogen wir es vor, auf synthetischem Wege unser Material darzustellen. Wir wählten, um ganz sicher von Mono- und Diglyceriden freie Triglyceride zu erhalten, die Methode der Darstellung aus Allyltribromid und den Silbersalzen der betreffenden Säuren. Bei Gegenwart von Xylol geht die Reaktion leicht und vollständig von statten. Kürzlich hat Scheij¹⁾ die Brechungsindices einer Reihe von Triglyceriden gesättigter einbasischer Säuren mit gerader Zahl von Kohlenstoffatomen mitgeteilt, welche er durch Erhitzen von Glycerin mit den Säuren im Vakuum erhalten hatte. Seine Ergebnisse stimmen mit den unserigen teilweise überein, zum Teil bilden sie eine willkommene Bestätigung und Ergänzung unserer Arbeit.

Wir haben sodann mit Hilfe der beobachteten Brechungsindices die Frage geprüft, ob die oben erwähnten drei Gesetzmässigkeiten sich an der Hand derselben erklären lassen. Dabei ergab sich ohne weiteres, dass wir mit wachsender Jodzahl ein Ansteigen der Refraktometeranzeige erwarten müssen, dass aber durch das Ansteigen der Reichert-Meissl'schen Zahl nur so geringe Refraktionsänderungen bewirkt werden können, dass diese durch die Veränderungen im Oleingehalt verdeckt werden. Soweit stimmen also Theorie und Praxis überein.

Anders ist es hinsichtlich des Parallelismus, der zwischen der Reichert-Meissl'schen Zahl und dem Temperaturkoeffizienten beobachtet sein soll. Da die Temperaturkoeffizienten für die von uns untersuchten Triglyceride nahezu übereinstimmen, darf man wohl schliessen, dass auch die Zwischenglieder, welche wir nicht untersucht haben, nicht erheblich andere Temperaturkoeffizienten besitzen werden. Gemische aus Palmitin-Stearin-Oleïn mit wechselnden Mengen Butyrin zeigten ebenfalls nahezu denselben Temperaturkoeffizienten. Bei einer Anzahl von naturellen Butterproben gelangten wir zu dem gleichen Ergebnis, das wir nach dem Vorstehenden erwarten durften. Wir haben diese Versuche auch auf einige fette Oele ausgedehnt.

Bei der Untersuchung von Triglyceridgemischen, welche in dem Verhältnis hergestellt waren, wie Benedikt und Ulzer²⁾ die

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 21, 807.

Zusammensetzung des Butterfettes angeben, machten wir die Beobachtung, dass diese Gemische bereits bei Temperaturen erstarrten, welche etwa 10° höher lagen, als der Erstarrungspunkt des Butterfettes. Wir neigen daher zu der Ansicht, dass das Butterfett wesentlich anders zusammengesetzt ist, als bisher fast unbestritten angenommen wurde. Durch fraktionierte Destillation im Vakuum konnten wir aus den nicht flüchtigen Butterfettsäuren etwa 7 % einer Fraktion gewinnen, welche die Refraktion der Myristinsäure besass. Hat doch auch kürzlich C. A. Browne jr.¹⁾ im Butterfett 10,44 % Myristin und nur 1,91 % Stearin gefunden, während Koefoed²⁾ sogar 20,13 % Myristinsäure als Glycerid in einem Butterfette fand, neben derselben geringen Menge von Stearin wie Browne. Mischt man nun Palmitin, Olein, Myristin und Butyrin etwa in dem Verhältnis, wie es Browne fand, so zeigt das Gemisch ebenfalls noch einen erheblich höheren Erstarrungspunkt, als naturelles Butterfett. Möglich, dass das Fehlen der Glyceride der Capron-, Capryl- und Caprinsäure, die uns nicht zur Verfügung standen, diesen Unterschied bedingt; aber die Möglichkeit ist auch nicht ausgeschlossen, dass die Forscher Recht haben, welche in dem Butterfett die Existenz gemischter Triglyceride annehmen. Für diese Annahme scheint uns besonders der Umstand zu sprechen, dass Tributyrin intensiv bitter schmeckt, und, selbst in kleiner Menge Fetten zugesetzt, diesen einen bitteren Geschmack verleiht. Ferner ist Tributyrin in Wasser ziemlich löslich, aus dem Butterfett aber lässt sich mit Wasser kein Butyrin ausziehen.

Die Frage nach der Zusammensetzung des Butterfettes und anderer Fette wird im hiesigen Institute weiter bearbeitet, besonders nach der Richtung, die Ergebnisse für die analytische Unterscheidung von Butter und Kunstbutter nutzbar zu machen. Wir würden es aber freudig begrüßen, wenn auch andere Fachgenossen sich dieser Aufgabe zuwenden würden.

Experimenteller Teil.

Triacetin.

Unsere erste Aufgabe war, zu ermitteln, auf welchem Wege wir am bequemsten und sichersten in den Besitz chemisch reiner Triglyceride gelangen könnten. Für diese Vorarbeiten schien uns das Triacetin besonders geeignet, das zwar im Butterfett nicht vorkommt, aber als

¹⁾ Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, 3. Aufl., 1897, Seite 545.

²⁾ Bull. de l'Acad. Roy. Danoise, 1891; nach Browne, a. a. O.

Anfangsglied der Acyline mit gesättigten Fettsäuren immerhin einiges Interesse bot; vor allem aber lockte uns dazu der billige Preis der reinen Essigsäure. Wir begannen mit der Darstellung von Allylacetat nach der Methode von Cahours und Hofmann¹⁾ aus Allyljodid und Silberacetat. Der Ester wurde in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Brom behandelt und der 2—3-Dibrompropylester mit Essigsäure und Silberacetat 12 Stunden im Oelbade im Druckrohr auf 120° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Aether ausgezogen und im Vakuum mehrfach fraktioniert. Die Ausbeuten befriedigten weder in Bezug auf Menge, noch auf Reinheit.

Es wurde daher nach Michael und Norton²⁾ aus Allylalkohol und Brom in Schwefelkohlenstofflösung β -Dibromhydrin dargestellt, dieses nach Aschan³⁾ mittelst Essigsäureanhydrid in das Aceto- β -Dibromhydrin übergeführt und der Essigester wie oben mit Silberacetat behandelt. Die Ausbeuten waren hier etwas besser, aber auch aus diesem Produkt konnte keine Fraktion gewonnen werden, welche eine scharf stimmende Verseifungszahl besessen hätte.

Es wurde daher versucht, das Triacetin nach dem von A. C. Geitel⁴⁾ angegebenen Verfahren zu reinigen. Es wurde zu diesem Zweck in Benzol gelöst, die Lösung mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, dann mit Chlorcalcium getrocknet, von Benzol befreit und fraktioniert.

Das Triacetin siedete, entsprechend der Angabe von Geitel, unter 40 mm Druck bei 172°, verbrauchte aber bei der Bestimmung der Verseifungszahl stets 2—3% zu wenig an KOH. Die Reinigungsmethode wurde vielfach wiederholt, später dabei das Benzol durch Chloroform ersetzt, indessen das Ergebnis blieb dasselbe. Auch mit von Kahlbaum bezogenem Acetin gelangten wir zu keinem anderen Ergebnis, ohne dass wir eine Erklärung geben konnten, weshalb uns die Methode nicht zum Ziele führte, nach welcher Geitel so leicht zu reinem Triacetin gelangte.

Schliesslich versuchten wir, das Triacetin mittelst einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether zum Krystallisieren zu bringen, es entstand jedoch nur eine gelatinöse Masse.

Unser reinstes, mittelst Benzol gereinigtes Triacetin lieferte bei Natriumlicht folgende Refraktometerablesungen:

$$15^{\circ} = 13,6$$

$$22^{\circ} = 10,4$$

1) Ann. Chem. Pharm. 102, 295.

2) Amer. Chem. Journ. 2, 18.

3) Ber. 23, 1827.

4) J. pr. Chem. [2] 55, 417.

$$25^{\circ} = 8,5$$

$$30^{\circ} = 6,0$$

$$41^{\circ} = 0$$

Daraus berechnet sich bei 15° $n_D = 1,4328$, und, da nach Geitel $d^{15} = 1,1606$ ist, $M_D = 218 \frac{0,4328}{1,1606} = 81,3$.

Nach den von Zecchini für Natriumlicht berechneten Atomrefraktionen berechnet sich $M_D = 9 \cdot 4,71 + 14 \cdot 1,47 + 3 \cdot 2,65 + 3 \cdot 3,33 = 80,91$.

Der Temperaturkoeffizient berechnet sich aus obigen Ableisungen $= 0,52^{\circ}$.

Tributyryn.

Das Tributyrin wurde aus Silberbutyrat und Allyltribromid bei Gegenwart von Xylol in der Weise hergestellt, wie es im folgenden bei dem Trilaurin ausführlich beschrieben worden ist, nur dass die Verdunstungsrückstände der Aetherauszüge im Vakuum fraktioniert wurden. Dabei haben wir aber bisher noch keine Fraktion erhalten, welche bei der Verseifung scharfe Analysenzahlen gegeben hätte. Auch Scheij hat bei seinen Präparaten stets etwa 2% Ba zu wenig gebraucht. Wir halten daher weder unsere noch Scheij's Zahlen für ganz sicher.

Wir beobachteten bei $40^{\circ} = 14,5$ Refr.-Grade

$$45^{\circ} = 12$$

$$50^{\circ} = 9,7$$

$$55^{\circ} = 7$$

$$60^{\circ} = 5$$

$$68^{\circ} = 0$$

Daraus ergibt sich der Temperaturkoeffizient $0,514$ und, wenn nach Lebedeff¹⁾ das spez. Gew. des Tributyrins bei $22^{\circ} = 1,052$ ist, $M_D = 127,2$. Nach Zecchini würde $M_D = 126,8$ sich ergeben.

Scheij fand:

$$d_4^{20} = 1,0324 \quad n_D^{20} = 1,43587 \quad \text{daraus } M_D = 127,47$$

$$d_4^{40} = 1,0143 \quad n_D^{40} = 1,42785 \quad = 127,38$$

$$d_4^{60} = 0,9963 \quad n_D^{60} = 1,42015 \quad = 127,35.$$

Trilaurin.

Zur Darstellung des Laurins versuchten wir zunächst in ähnlicher Weise, wie bei der Darstellung des Acetins, Laurinsäureallylester durch Einwirkung von Brom in den Laurinsäuredibrompropylester überzuführen, in der Absicht, diesen dann mit laurinsäurem Silber

¹⁾ Ztschr. f. physiol. Chem. **6**, 150.

reagieren zu lassen. Gleiche Moleküle laurinsaures Silber und Allyljodid wurden zu dem Ende in einer Druckflasche sechs Stunden in einem Kochsalzbade, das bei etwa 104° siedete, erhitzt, der Ester dem erkalteten Reaktionsprodukt mit Aether entzogen und fraktioniert. Er ging bei 285° als farblose Flüssigkeit über, welche schon bei Zimmertemperatur zu einer farblosen, eisartigen Masse erstarrte.

In Aether gelöst, wurde das Allyllaurinat mit der berechneten Menge Brom in Reaktion versetzt und dadurch in den Laurinsäure- α - β -Dibrompropylester übergeführt. Der Ester ist selbst bei 11 mm Druck noch nicht unzersetzt destillierbar. Erst bei 1,5 mm ging er bei 195° unzersetzt über. Er bildet eine farblose, stark lichtbrechende, schwere Flüssigkeit, welche bei Zimmertemperatur alsbald zu einer farblosen, eisartigen Masse erstarrt.

Der Bromgehalt wurde nach Carius bestimmt. 0,2425 g Substanz lieferten 0,1335 g Ag (aus dem AgBr mittelst Wasserstoff reduziert).

Berechnet für $C^{15}H^{28}Br^2O^2$:

Br = 40,0 %

Gefunden:

40,01 %.

Die Ausbeuten an Ester waren aber derartig bescheiden, dass wir von einer weiteren Verarbeitung Abstand nahmen und zur Darstellung des Trilaurins aus Allyltribromid und laurinsauerm Silber übergingen. Die Methode hat uns in der folgenden Fassung nicht nur für das Trilaurin, sondern auch für die anderen Triglyceride der hochmolekularen Fettsäuren befriedigende Ergebnisse geliefert.

50 g Laurinsäure wurden in einem Liter Alkohol gelöst, mit Phenolphthalein versetzt und nun alkoholische Kalilauge bis zur Rötung hinzugefügt. Dann wurde die berechnete Menge Silbernitrat in möglichst wenig Wasser gelöst, mit einem Liter heissen Alkohols verdünnt und unter Umrühren langsam der Kaliumlaurinatlösung zugesetzt. Der weisse, gelatinöse Niederschlag des Silberlaurinats wurde am anderen Tage auf einer Nutsche abgesogen, mit Alkohol sorgfältig ausgewaschen und auf Thontellern, zuletzt im Exsiccator getrocknet. Das fein zerriebene Silbersalz wurde dann mit etwas mehr als der berechneten Menge Tribromhydrin im Porzellanmörser gemischt und soviel Xylol untergeknetet, dass ein dicker gleichmässiger Teig entstand. Diese Masse wurde in einen lang- und weithalsigen Rundkolben von 100—150 ccm Inhalt gebracht. Der Kolben trug ein etwa 5 mm weites, rechtwinklig gebogenes Rohr, das mit einem Kühler so verbunden war, dass der Kolben bequem geschüttelt und erforderlichenfalls rasch vom Kühler entfernt werden konnte. Das Kölbchen wurde nun in ein tiefes Valvolinölbad derartig eingesenkt, dass es bis fast zum Rande sich im Oel befand. Nun wurde zunächst langsam bis auf 140 — 150° erwärmt. Von Zeit zu Zeit wurde der Inhalt des Kölbchens kräftig durch-

geschüttelt. Als der grösste Teil des Xylols abdestilliert war, wurde weiter bis auf 181—184° erhitzt und dabei alle 5 bis 10 Minuten das Kölbchen kräftig durchgeschüttelt. Nach Verlauf einer Stunde hatte der Kolbeninhalt die Farbe des Bromsilbers angenommen. Ueber dem Niederschlag stand eine rote Flüssigkeit. Nach dem Erkalten wurde das Laurin mit Aether ausgezogen; auch das Bromsilber wurde noch mit Aether im Soxhlet'schen Apparat extrahiert. Dann wurde von den vereinigten Auszügen der Aether abdestilliert und das Trilaurin aus Alkohol oftmals umkrystallisiert.

Bei der Verbrennung lieferten I. 0,1141 g Substanz 0,3065 g CO² und 0,1180 g H²O, II. 0,1025 g Substanz 0,2745 g CO² und 0,1075 g H²O.

Berechnet für C⁵⁹H⁷⁴O⁶:

Gefunden:

	I.	II.
C = 73,35 %	73,26 %	73,03 %
H = 11,59 „	11,49 „	11,65 „

Scheij fand für sein Trilaurin $d_4^{60} = 0,8944$ und $n_D^{60} = 1,44039$.

Wir beobachteten

bei unserem synthetischen Trilaurin:

bei Trilaurin aus Ol. Lauri:

36° = 36 Refr.-Grade

40° = 34 „

45° = 31,5 „

48° = 29,8 „

50° = 29 „

55° = 26,2 „

60° = 24 „

65° = 21,3 „

70° = 18,5 „

75° = 16,3 „

80° = 13,5 „

34 Refr.-Grade

31,8 „

— „

29 „

26 „

24,3 „

21,4 „

18,5 „

16,2 „

Daraus folgt der Temperaturkoeffizient 0,511 und $n_D^{100} = 1,42464$.

Wir fanden ferner $d_4^{100} = 0,8687$ und es berechnet sich $M_D = 311,8$, während sich aus Scheij's Werten $M_D = 314,1$ und nach Zecchini $M_D = 310,4$ berechnen würde.

Tripalmitin.

Das Palmitin wurde genau in der beim Trilaurin beschriebenen Weise gewonnen und zeigte die Eigenschaften des reinen Esters.

Bei der Verbrennung lieferten 0,1335 g Substanz 0,3975 g CO² und 0,1452 g H²O.

Berechnet für C⁵¹H⁹⁸O⁶:

Gefunden:

C = 75,93 %	75,99 %
H = 12,16 „	12,08 „

Zur Verseifung erforderten	0,9935 g Substanz	7,4 ccm $\frac{1}{2}$ H ² SO ⁴	= 100,05 %
	1,0815 " "	8,05 " "	= 100,07 "
	1,1055 " "	8,25 " "	= 100,2 "

Scheij fand für sein ebenfalls aus Alkohol mehrmals umkrystallisiertes Palmitin $d_4^{80} = 0,8657$ und $n_D^{80} = 1,43807$.

Wir beobachteten bei $55^{\circ} = 32$ Refr.-Grade

$60^{\circ} = 29,2$	"
$65^{\circ} = 26,5$	"
$70^{\circ} = 24,1$	"
$75^{\circ} = 22,0$	"
$80^{\circ} = 19,2$	"
$84^{\circ} = 17$	"

Die beobachteten Werte führen zu dem Temperaturkoeffizient 0,517.

Ferner ergeben sie $n_D^{100} = 1,4285$

$$n_D^{80} = 1,4371$$

Daraus folgt $M_D = 406,9$, während sich nach Zecchini $M_D = 402,21$ und aus den von Scheij gefundenen Zahlen $M_D = 407,8$ berechnet.

Tristearin.

Auch diesen Ester gewannen wir leicht in völlig reinem Zustande auf dem beim Trilaurin ausführlich geschilderten Wege. Bei der Verseifung gebrauchten:

0,7622 g Substanz	5,15 ccm $\frac{1}{2}$ H ² SO ⁴	= 100,22 %
1,3540 " "	9,1 " "	= 99,69 "
1,2195 " "	8,25 " "	= 100,34 "

Scheij fand für den zuerst aus Alkohol, dann aus Petroläther umkrystallisierten Körper $d_4^{80} = 0,8621$ und $n_D^{80} = 1,43987$.

Unsere Messungen ergaben bei $55^{\circ} = 34$ Refr.-Grade

$65^{\circ} = 29$	"
$70^{\circ} = 26,3$	"
$75^{\circ} = 24,5$	"
$79^{\circ} = 22$	"

Aus diesen Werten berechnet sich der Temperaturkoeffizient 0,5 und

$$n_D^{100} = 1,43117$$

$$n_D^{80} = 1,4396.$$

Daraus ergibt sich $M_D = 449,1$, während sich nach Zecchini $M_D = 448,1$ und aus den von Scheij gefundenen Werten $M_D = 454,1$ berechnet.

Triolein.

Bei der Darstellung des Trioleins verfahren wir, wie es beim Laurin geschildert worden ist, indem wir ölsaures Silber mit Allyltribromid bei Gegenwart von Xylol erhitzten. Die Umsetzung erfolgt hierbei offensichtlich ebenfalls in glatter Weise, es ist aber bisher noch nicht gelungen, aus dem Rohprodukt das Triolein in chemisch reinem Zustande zu isolieren. Wir haben daher für die folgenden Versuche ein von Merck gekauftes Olein verwendet, dessen Jodzahl nahezu mit der für Triolein berechneten übereinstimmte.

Wir beobachteten bei diesem Präparate bei

18° = 66	Refraktometergrade.
20° = 65	„
32° = 88	„
55° = 45,5	„
60° = 43	„
80° = 32	„

Der Temperaturkoeffizient berechnet sich zu 0,548. Es besass also $n_D^8 = 1,46974$. Sein spez. Gew. betrug 0,91535 bei 18°.

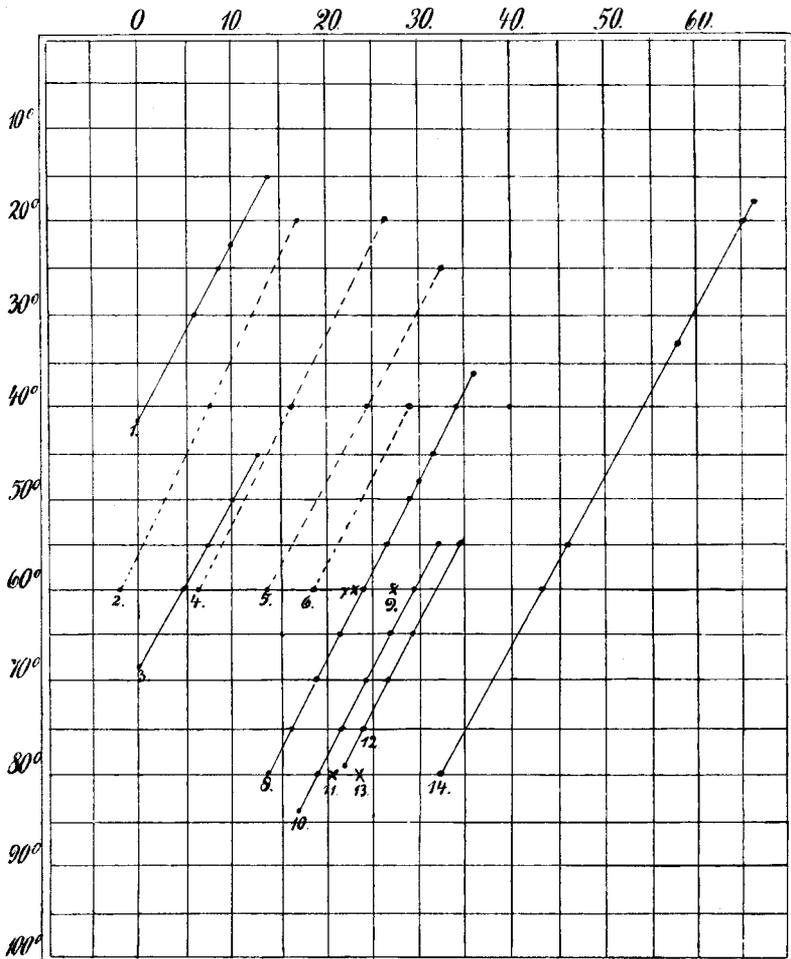
Daraus berechnet sich $M_D = 453,6$, während man nach der Berechnung mittelst der Zecchini'schen Atomrefraktionsdaten nur $M_D = 447,21$ erwarten sollte. Dem chemisch reinen Olein wird jedenfalls ein etwas geringeres Brechungsvermögen zukommen. Indessen gestatten die bisher erzielten Ergebnisse immerhin bereits die erwähnten Fragen nach dem Parallelismus zwischen Refraktion und Jodzahl bezüglich Reichert-Meissl'scher Zahl sowie zwischen dieser und dem Temperaturkoeffizienten zu diskutieren. Der Uebersicht halber stellen wir die von uns und von Scheij erhaltenen Daten in der folgenden Tabelle zusammen, in der die Vertikallinien die Skalenteile des Abbé'schen Butterrefraktometers, die Horizontallinien die zugehörigen Temperaturgrade bedeuten.

Zusammenhang zwischen Reichert-Meissl'scher Zahl, Jodzahl und Refraktion.

Ein Blick auf die Tabelle I lehrt, dass die Triglyceride der niederen Fettsäuren, welche für das Butterfett besonders charakteristisch sind, kleinere Refraktometeranzeigen geben, als bei gleicher Temperatur, die der höheren Fettsäuren, dass aber bei gleicher Temperatur und gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül die Glyceride ungesättigter Säuren grössere Refraktometeranzeigen besitzen, als die der gesättigten Säuren. Dass trotzdem eine Parallelität zwischen der Reichert-Meissl'schen Zahl und der Refraktometerzahl nicht er-

wartet werden darf, wohl aber zwischen der Jodzahl und Refraktometerzahl stattfinden muss, das lehrt folgende Betrachtung, deren Richtigkeit leicht durch den Versuch erhärtet werden kann.

Tabelle I.



In dieser Tafel bedeuten:

1. Triacetin. P. u. v. V.
2. Tributyrin. Sch.
3. " P. u. v. V.
4. Tricaproin. Sch.
5. Tricaprylin. Sch.

6. Tricaprin. Sch.
7. Trilaurin. Sch.
8. „ P. u. v. V.
9. Trimyristin. Sch.
10. Tripalmitin. P. u. v. V.
11. „ Sch.
12. Tristearin. P. u. v. V.
13. „ Sch.
14. Triolein Merck. P. u. v. V.

Nehmen wir für Naturbutterfett 25,7 und 38 als die äussersten, unter normalen Verhältnissen für die Jodzahl beobachteten Werte an und berechnen wir diese Jodzahlen auf Prozente des Butterfettes an Triolein, so ergibt sich ein Oleingehalt, der zwischen 29,81 und 44,08% Triolein schwankt. Die Schwankungsgrenze beträgt also rund 15%. Setzen wir ferner als äusserste Grenzen, welche bei normalem Butterfett für die Reichert-Meissl'sche Zahl beobachtet sind, 19 und 34, so entspräche das, auf Tributyrin umgerechnet, 3,8—6,8% Butyrin im Butterfett, also eine Schwankung im Prozentgehalt von höchstens 3%. Thatsächlich wird die zur Beobachtung kommende Schwankung erheblich kleiner sein, weil neben dem Tributyrin noch andere Triglyceride flüchtiger Fettsäuren in wechselndem Verhältnis vorhanden sind. So fanden

	C. Koefoed ¹⁾ :	Browne ²⁾ :
Caprinsäure	2 %	0,32 %
Caprylsäure	0,5 %	0,49 %
Capronsäure	2 %	2,09 %
Buttersäure	1,5 %	5,45 %

Zur Aufklärung des Einflusses der Jodzahl und Reichert-Meissl'schen Zahl auf die Refraktion haben wir folgende Messungen ausgeführt:

1. Ein Gemisch gleicher Teile Palmitin und Stearin zeigte bei
 - 50° = 35,6 Refr.-Grade.
 - 60° = 30,5 „
 - 65° = 28,0 „
 - 69° = 26,0 „
 - 74° = 23,5 „
2. Palmitin 38,2%, Stearin 38,2%, Olein 23,6% zeigte bei
 - 45° = 41,5 Refr.-Grade.
 - 50° = 39 „
 - 60° = 34 „
 - 65° = 31 „
 - 70° = 28,5 „

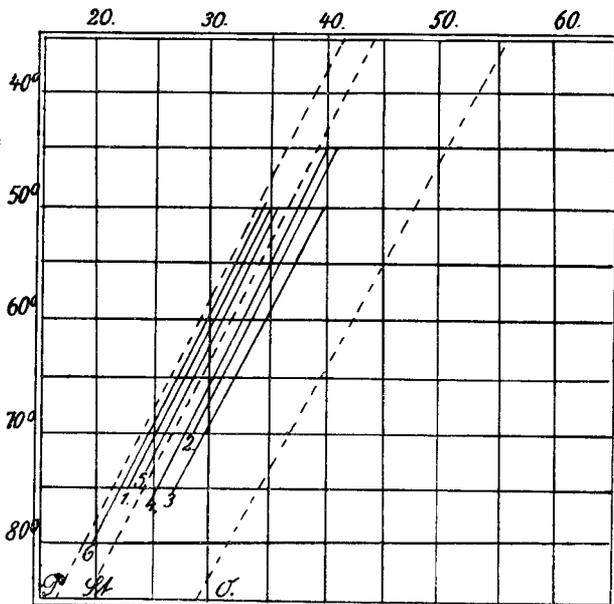
1) Chem. Centralbl. 1891, 2, 918.

2) J. of the Am. Chem. Soc. 1899, 822.

3. Palmitin 34,28, Stearin 34,28, Olein 31,43 % zeigte bei
 50° = 40 Refr.-Grade.
 55° = 37 " "
 60° = 34,5 " "
 65° = 32 " "
 70° = 29 " "
 75° = 26,5 " "
4. Palmitin 32,5, Stearin 32,5, Olein 29,77, Butyrin 5,23 zeigte bei
 45° = 40,3 Refr.-Grade.
 50° = 37,7 " "
 55° = 35 " "
 60° = 32,5 " "
 65° = 30 " "
 70° = 27,3 " "
 75° = 24,5 " "
5. Palmitin 30,35, Stearin 30,35, Olein 27,82, Butyrin 11,48 zeigte bei
 50° = 36,2 Refr.-Grade.
 60° = 30,8 " "
 65° = 28 " "
 73° = 24 " "
6. Palmitin 27,05, Stearin 27,05, Olein 24,82, Butyrin 21,08 zeigte bei
 49° = 35 Refr.-Grade.
 60° = 29 " "
 70° = 23,6 " "
 77° = 20 " "

Diese Ergebnisse werden durch folgende Tabelle veranschaulicht:

Tabelle II.



Die Versuche zeigen, dass, wenn man einem Gemisch gleicher Teile von Palmitin und Stearin 31,5% Olein zusetzt, es eines Zusatzes von ungefähr 11,5% Butyrin bedarf, um annähernd die ursprüngliche Refraktion des Palmitin-Stearin-Gemisches wiederherzustellen.

Es erhellt also ohne weiteres, dass wir mit wachsender Jodzahl ein Ansteigen der Refraktometeranzeige beobachten müssen, dass aber durch das Ansteigen der Reichert-Meissl'schen Zahl nur so geringe Refraktionsänderungen bewirkt werden können, dass diese durch die Änderungen im Oleingehalt verdeckt werden. In diesen beiden Punkten befinden sich also Theorie und Praxis in bester Uebereinstimmung.

Bei der Wahl der Verhältniszahlen für die vorstehenden Untersuchungen hatten wir uns von den bislang fast allgemein angenommenen Angaben über die Zusammensetzung des Butterfettes leiten lassen, wie sie z. B. Benedikt-Ulzer¹⁾ angeben. Wir waren überrascht, zu beobachten, dass unsere Mischungen, die der Zusammensetzung des Butterfettes entsprachen, aber auch die mit erheblich grösserem Butyringehalt einen Erstarrungspunkt aufwiesen, der beträchtlich über dem des Butterfettes lag. Nun verdanken wir Koefoed²⁾ und kürzlich Browne³⁾ die Mitteilung, dass die Zusammensetzung des Butterfettes eine wesentlich andere ist, als man bisher annahm. Der letztere fand an

Triglyceriden der Dioxystearinsäure . . .	1,04 %
Oelsäure	33,95 %
Stearinsäure	1,91 %
Palmitinsäure	40,51 %
Myristinsäure	10,44 %
Laurinsäure	2,73 %
Caprinsäure	0,34 %
Caprylsäure	0,53 %
Capronsäure	2,32 %
Buttersäure	6,23 %

in einem Butterfett, dessen Naturreinheit zweifellos ist, während Koefoed sogar 20,13% Myristinsäure als Triglycerid gefunden hat. Da es keine Schwierigkeiten machte, aus den unlöslichen Fettsäuren von 100 g Butterfett durch Destillation im Vakuum 7 g einer Fraktion zu gewinnen, welche die Refraktion der Myristinsäure zeigte, wiederholten wir die obigen Versuche in der Weise, dass wir das Mischungsverhältnis der Hauptbestandteile des Butterfettes etwa in dem von Browne angegebenen Verhältnis wählten. Der Versuch hatte folgendes Ergebnis:

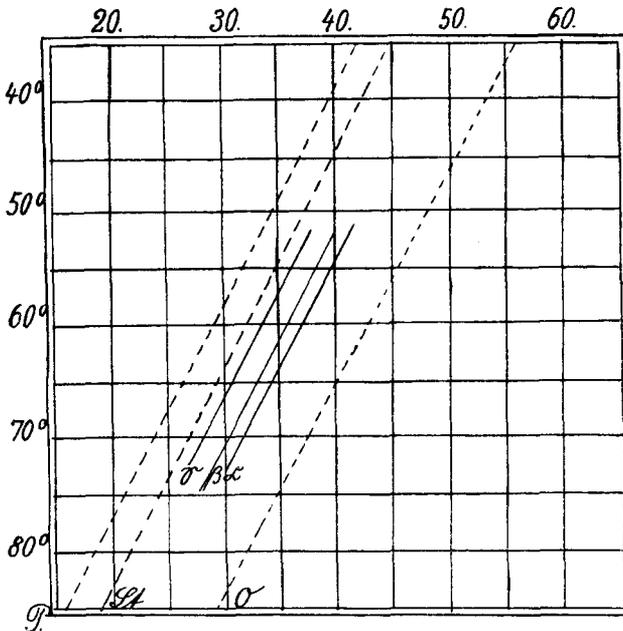
1) Analyse der Fette u. Wachsarten, 3. Aufl., 546.

2) a. a. O.

3) a. a. O. 823.

	Prozentgehalt an				Temperatur:	Refr.-Grade:
	Palmitin:	Olein:	Myristin:	Butyrin:		
α	55,05	44,95	—	—	65°	34
					62°	36
β	48,74	39,78	11,48	—	62,5°	34,6
γ	44,99	36,72	10,59	7,70	62,5°	32
					55°	36.

In graphischer Darstellung liefern diese Beobachtungen die
Tabelle III.



Auch bei diesen Versuchen fanden wir den Erstarrungspunkt erheblich höher, als bei Butterfett. Bezüglich eines Erklärungsversuches für diese Erscheinung verweisen wir auf die Schlussätze der Einleitung.

Der Temperaturkoeffizient und die Reichert-Meiss'sche Zahl.

Dass das Brechungsvermögen von der Temperatur abhängig ist, ist lange bekannt. Den Einfluss der Temperatur auf die Ablenkung für die verschiedenen Fette bei der Untersuchung im Zeiss'schen Butterrefraktometer hat wohl zuerst Mansfeld¹⁾ festgestellt. Dass man den Temperaturkoeffizienten nicht durch einfaches Abkühlenlassen

¹⁾ Forschungsber. 1894, 68.

des Refraktometers Grad für Grad feststellen kann, namentlich nicht bei höheren Temperaturen, lehrt ein Blick auf Mansfeld's Originalangaben, bei denen Differenzen von 0,25—1 Skalenteil für 1° C. bei demselben Butterfett vorkommen. Das Thermometer giebt da eben die Temperatur des Kühlwassers, aber nicht die des untersuchten Fettes an. Mansfeld bestimmt daher ganz richtig den mittleren Temperaturkoeffizienten, den er für Butterfett zu 0,53, für Margarine zu 0,52, Schweinefett 0,57, Rindstalg 0,55, Kakaofett 0,5, Olivenöl 0,75, Sesamöl 0,88, und für Cottonöl zu 0,58 angiebt. Auf den Druckfehler beim Olivenöl weist schon Halenke¹⁾ hin, aber auch die Angabe beim Sesamöl muss offenbar in 0,58 verbessert werden. Man kann mit dem Butterrefraktometer nur dann richtig arbeiten, wenn man das den Apparat durchströmende Wasser auf konstanter Temperatur hält und die Refraktometergrade erst dann abliest, wenn man konstant bleibende Ablenkung beobachtet. Aus der Nichtbeachtung dieser Regel erklären wir uns die abweichenden Ergebnisse, über welche Beckurts und Heiler²⁾ berichten. Während diese Forscher den Parallelismus zwischen Jodzahl und Refraktion bestätigen, beobachteten sie keinen solchen zwischen Refraktion und Reichert Meissl'scher Zahl. Wohl aber glauben sie einen Parallelismus zwischen dieser und dem Temperaturkoeffizienten nachgewiesen zu haben. Der Temperaturkoeffizient beträgt nach ihnen für Butter 0,54—0,58, bei fetten Oelen fanden sie zum Teil noch grössere Differenzen, die beispielsweise beim Sesamöl 0,7 Skalenteile für 1° betragen.

Die Temperaturkoeffizienten für die bisher untersuchten Triglyceride stimmen, wie Tafel I zeigt, nahezu überein. Man konnte daraus wohl schliessen, dass auch die Fette, die wesentlich aus den bisher untersuchten Glyceriden bestehen, nahezu übereinstimmende Temperaturkoeffizienten besitzen müssten. Unsere Gemische aus Palmitin-Stearin-Olein mit wechselnden Mengen (etwa 5, 11 und 21%) Butyrin hätten aber einen Zusammenhang zwischen Reichert-Meissl'scher Zahl und Temperaturkoeffizienten evident machen müssen, da sie Butterfetten mit den Reichert-Meissl'schen Zahlen 26, 57 und 105 entsprachen. Statt dessen zeigten die Mischungen 4, 5 und 6 (auf Tafel II) Temperaturkoeffizienten von 0,526; 0,530; 0,535.

Aber auch bei Naturbutter fanden wir keine Parallelität; wir bestimmten z. B.

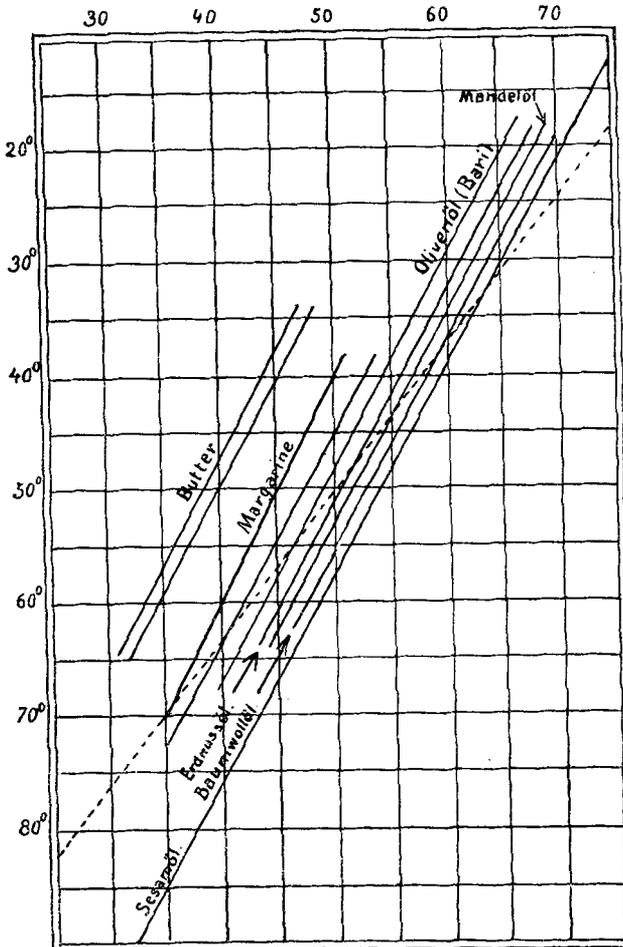
	R. M. Z.:	Temperaturkoeffizient:
1.	30,68	0,515.
2.	20,45	0,521.
3.	24,0	0,524.

1) Ebenda, 469.

2) Dieses Archiv 233, 425 ff.

Im Mittel einer Anzahl von Butterproben fanden wir den Temperaturkoeffizienten = 0,516, für Margarine 0,526, für Erdnuss-Oel 0,546, für ein Bari-Olivenöl 0,547, für Mandelöl 0,549, für Baumwollöl 0,569 und für Sesamöl 0,571. Auf der folgenden Tafel sind für diese Fette und Oele die von uns beobachteten Refraktionskurven eingetragen; die punktierte Linie würde die Sesamölkurve sein, wenn das Sesamöl thatsächlich den Temperaturkoeffizienten 0,7 besäße.

Tabelle IV.



Hinsichtlich der Verwendbarkeit des Refraktometers zur Vorprüfung von Butter und Margarine haben unsere Untersuchungen nichts

ergeben, was diese Anwendung als irrationell erkennen liesse. Darüber hat ja aber die Praxis selbst zu entscheiden. Jedenfalls dürften einstweilen noch nicht viele praktische Nahrungsmittelchemiker bereit sein, dem Butterrefraktometer einen Ehrenplatz in den bekannten Glas-schränken¹⁾ anzuweisen, die zur Aufnahme der apparatlichen Kuriositäten bestimmt sind.

Bonn, im März 1900.

Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut der
Universität Strassburg.

Ueber die Natur der Klunge'schen Aloë-Reaktionen
und die Oxydationswirkungen von Kupferoxydsalzen
bei Gegenwart von Cyanverbindungen.

Von Ed. Schaer.

(Zweite Mitteilung.)

(Eingegangen den 6. IV. 1900.)

Im Anschlusse an die im letzten Artikel (d. Ztschr. 1900, Heft I.) dargelegten Beobachtungen sollen im folgenden weitere Erfahrungen über Entstehungsweise und chemisches Verhalten, sowie physikalische Eigenschaften des „Aloinrotes“ (d. h. des bei zwei der Klunge'schen Reaktionen auftretenden Oxydationsproduktes des Barbaloinis) mitgeteilt werden. Es geschieht dies im wesentlichen nur insoweit, als gewisse Analogien mit dem Verhalten des Guajakharzes, bezw. der Guajakonsäure, zu Kupferoxydsalzen und anderen oxydierenden Stoffen vorliegen; die durchgreifendere Untersuchung der Zusammensetzung und der Konstitution jenes rotgefärbten Sauerstoff-Additionsproduktes, des Aloinrotes, soll selbstverständlich den Fachgenossen des Berner pharmazeut. Instituts vorbehalten oder überlassen bleiben, welche bereits das Studium der verschiedenen Aloine und ihrer Beziehungen zu den Dioxyanthrachinonen etc. an die Hand genommen haben.

Von vornherein soll hier bemerkt werden, dass ich das bei mehreren Klunge'schen Reaktionen auftretende, unter analogen Um-

¹⁾ Forschungsber. 1894, 467.