

Über Farbenreaktionen fetter Öle.

Von
Hans Kreis.

Vorgetragen in der Sitzung vom 11. März 1903.

Im Winter 1898¹⁾ hatte ich die Ehre, Ihnen über eine Reihe von Butteruntersuchungen zu berichten, die zu dem Zwecke unternommen worden waren, zu erfahren, innerhalb welcher Grenzen der Gehalt des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren, Schwankungen unterworfen sein könne. Damals handelte es sich also um rein quantitative Untersuchungen. Heute möchte ich mir gestatten, Ihnen einiges über die qualitativen Methoden der Fettanalyse, im besondern über die sog. Farbenreaktionen, mitzuteilen. Ich beabsichtige, Ihnen eine Auswahl der wichtigeren und schöneren Reaktionen dieser Art vorzuführen, um dann, daran anschliessend, auf einige eigene Beobachtungen einzugehen, die ich im Laufe der letzten Jahre zu machen Gelegenheit hatte.

Bevor ich jedoch damit beginne, wollen Sie mir erlauben, einige allgemeine Bemerkungen über die Entwicklung und Bedeutung der Fettanalyse vorzuschicken. Das Problem, exakte Methoden zu finden, mit deren Hilfe die einzelnen Fette scharf von einander unterschieden und in Mischungen mit Sicherheit wieder erkannt werden können, ist von ebenso grosser praktischer Bedeutung, als anziehend in rein wissenschaftlicher Hinsicht.

¹⁾ Verhandl. der naturforsch. Gesellschaft Basel, Band XII Heft 1, 1898.

Praktisch wichtig ist diese Aufgabe, weil die Fette je nach ihrer Art und Herkunft sehr verschiedenen Handelswert besitzen und es deshalb von jeher üblich, weil lohnend gewesen ist, teure Fette mit billigeren zu verfälschen. Dass es sich dabei um enorm grosse materielle Werte handeln kann, wird sofort klar, wenn man sich vergegenwärtigt, welchen gewaltigen Umfang die Produktion und der Verbrauch von Fetten zu Speisewecken sowohl, als zu technischen Verwendungen angenommen hat.

Deutlicher als durch lange Zahlenreihen lässt sich die hohe wirtschaftliche Bedeutung der Speisefettindustrie, lassen sich die in grösstem Masstab betriebenen Verfälschungen auf diesem Gebiete dartun, durch einige typische Beispiele, die der Fachliteratur entnommen sind. Ganz besonders lehrreich waren in dieser Hinsicht die Erfahrungen, die man mit dem amerikanischen Schweinefett gemacht hat. Als im Jahr 1888 gelegentlich der Beratung eines Gesetzentwurfes über den Verkehr mit Schweineschmalz die Produktion dieses wichtigen Volksnahrungsmittels durch eine besondere Kommission des amerikanischen Parlaments eingehend studiert wurde, stellte es sich heraus, dass bei einer jährlichen Produktion von ca. 300 Millionen Kg. seit etwa 10 Jahren gegen 40 % mit Baumwollsamölen und Rindsfett verfälscht worden waren. Es wurde u. a. amtlich konstatiert, dass im Jahr 1886 bei einem Umsatz von 135 Millionen Kg., aus Chicago 36 Millionen Kg. Schweinefett mehr ausgeführt worden waren, als dort die Einfuhr und die Produktion betragen hatte. Und im Olivenölhandel scheint es damals nicht viel besser ausgesehen zu haben. So hatte beispielsweise im Jahre 1889 die Verfälschung des Olivenöles in Salon so beträchtliche Dimensionen angenommen, dass die Ölproduzenten in

Nizza die Regierung zu besondern gesetzlichen Massnahmen gegen diesen unlautern Wettbewerb aufforderten. Und in Italien wurde im Jahr 1886 durch das Finanzministerium eine aus fünf Chemieprofessoren bestehende, von Cannizzaro präsiidierte Kommission eingesetzt, eigens zu dem Zwecke, um ein von Bechi angegebenes Verfahren zum Nachweis von Baumwollsamönl im Olivenöl auf seine Brauchbarkeit zu prüfen.

Diese Tatsachen reden eine deutliche Sprache; sie lassen einerseits den gewaltigen Umsatz in Speisefetten und damit ihre nationalökonomische Bedeutung erkennen und zeigen andererseits, dass der Überwachung dieses Handels an der Hand zuverlässiger Methoden die grösste Wichtigkeit zuerkannt wird.

Was sodann den rein wissenschaftlichen Wert der Fettanalyse anbetrifft, so hoffe ich durch meine heutigen Ausführungen wenigstens andeuten zu können, dass hier ein Arbeitsgebiet vorliegt, das von jeher der theoretischen Forschung und Spekulation eine reiche Fülle von anregenden Fragen geboten hat und immer noch bietet.

Um so auffallender mag es erscheinen, dass, obwohl es sich hier um praktisch wie wissenschaftlich gleich lohnende Aufgaben handelt, eine intensive und erfolgreiche Bearbeitung dieses Gebietes eigentlich erst in den letzten 20 Jahren des vergangenen Jahrhunderts begonnen hat. Nichts dürfte geeigneter sein, den Unterschied zwischen damals und jetzt augenfälliger hervortreten zu lassen, als eine Vergleichung der damaligen mit der heutigen Literatur. Während das vor kurzem in 4. Auflage erschienene Handbuch der Fettanalyse von Benedikt-Ulzer einen stattlichen Band von gegen 1000 Seiten bildet, ist in dem berühmten Handbuch der chem.-techn. Untersuchungen von Bolley-Kopp vom Jahre 1874 die ganze Fettanalyse auf 30 Seiten abge-

handelt. Und in dem damals vollkommen auf der Höhe stehenden Lebensmittelbuch von Dietzsch vom Jahr 1879, hat alles, was der Verfasser über Speisefette mitzuteilen weiss, auf 15 Seiten Platz, während ein voluminöses Werk des Franzosen A. J. Zune (*Traité général d'analyse des beurres*, Paris et Bruxelles 1892) vorwiegend der Analyse der Butter gewidmet ist.

Rein äusserlich betrachtet tritt also die Dürftigkeit der fettanalytischen Methoden von damals unverkennbar hervor und dieser Eindruck wird noch verstärkt, wenn man genauer zusieht, was eigentlich an brauchbaren wissenschaftlichen Hilfsmitteln vorhanden war. Treffend charakterisiert Kopp in seinem schon erwähnten Werke den damaligen Stand und die praktische Verwendbarkeit der wissenschaftlichen Fettanalyse. Nachdem er auf die Unzulänglichkeit der auf die Sinnesprüfung und die chemischen Reaktionen begründeten Untersuchungsmethoden hingewiesen hat, fährt er fort: Die Sache steht so, dass wir sagen müssen, zur Unterscheidung der einzelnen Öle haben wir bis jetzt keine zuversichtlichen Mittel, die Schwierigkeit ist noch grösser, wenn die fraglichen Öle gemischt vorkommen und vollends sind unsere Mittel nicht ausreichend, um die Mengenverhältnisse solcher Mischungen zu bestimmen.

Zu jener Zeit kannte man von quantitativen Methoden nur die Bestimmung des spezifischen Gewichtes und von Farbenreaktionen nur die Calvert'schen, die Behrens'sche Sesamölreaktion, sowie die Elaidinprobe. Dem gegenüber verfügen wir heute über eine ganze Anzahl exakter quantitativer Methoden und wir kennen eine Reihe von äusserst charakteristischen Farbenreaktionen, durch die man imstande ist, in einzelnen Fällen noch Bruchteile eines Prozentes gewisser Öle in Mischungen mit Sicherheit nachzuweisen. Es würde zu

weit führen, heute auf eine auch nur flüchtige Besprechung der quantitativen Methoden einzutreten, doch sollen die wichtigsten derselben der Reihenfolge ihres Bekanntwerdens nach hier wenigstens genannt werden. Als erste erschien im Jahr 1877 die Hehnerzahl, 1879 brachte die Verseifungszahl und die Reichertsche Zahl, 1886 die Jodzahl und die Refraktionszahl, 1888 die Acetylzahl. Seit 1898 besitzen wir in der Bömer'schen Phytosterin- und Phytosterinacetatprobe ein untrügliches Mittel, um noch 1 % eines pflanzlichen Fettes in Gemischen mit tierischen Fetten zu erkennen.²⁾

Es soll aber nicht unerwähnt bleiben, dass man die praktische Bedeutung der „Zahlen“ anfänglich, in der ersten Freude darüber, etwas Quantitatives zu haben, sehr zu überschätzen geneigt war, indem man den Fehler beging, die Voraussetzung zu machen, es sei die Zusammensetzung der Fette keinen grösseren Schwankungen unterworfen und es könnten demnach die Zahlen innerhalb ziemlich enger Grenzen als konstant betrachtet werden. Erst ganz allmählich ist die Erkenntnis dieses Irrtums durchgedrungen und es darf hier vielleicht daran erinnert werden, dass meine eingangs erwähnten Butteruntersuchungen eben den Zweck hatten, das Dogma von der Konstanz der Reichert-Meissl'schen Zahl für unsere schweizerischen Verhältnisse zu bekämpfen. Noch aus dem Jahr 1895³⁾ lässt sich aus der Literatur ein treffliches Beispiel anführen für die unkritische Anwendung der Jodzahl. A. a. O. wird als unübertroffene Methode für die Olivenöluntersuchung die Hübl'sche Jodadditionsmethode empfohlen und angegeben, dass reines Olivenöl die Jodzahl 80—84,

²⁾ Zeitschr. für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 1898, S. 21, 81, 532, u. 1902 S. 1018.

³⁾ Centralblatt f. Nahrungs- u. Genussmittelchemie, 1895, S. 10.

Arachisöl (Erdnussöl) durchschnittlich die Jodzahl 96 habe. Dann heisst es wörtlich: „Ein Öl mit Zahl 88 ist zusammengesetzt aus Oliven- und Arachisöl zu gleichen Teilen; die Zahl 86.1—87.0 gibt Gehalt von $33\frac{1}{3}$ % an, die Zahl 85.5—85.8 zeigt 25 % Arachisöl an.“

Zunächst hat der Autor vollständig übersehen, dass eine erhöhte Jodzahl des Olivenöles auch durch andere Öle als nur durch Arachisöl verursacht sein kann, und ferner war ihm offenbar unbekannt, dass die Jodzahl des Olivenöles 79—88, diejenige des Erdnussöles 83—100 betragen kann. Er würde gestützt auf seine Argumentation unter Umständen einerseits reines Olivenöl als stark verfälscht bezeichnen und andererseits müssten ihm ganz grobe Verfälschungen einfach entgehen, ja es könnte sich ihm sogar ereignen, dass er ein Erdnussöl für reines Olivenöl halten würde.

Je mehr die Zahlen als allein massgebend für die Beurteilung betrachtet wurden, um so mehr gerieten die Farbenreaktionen, zu denen ich mich jetzt wenden will, in Misskredit, und zwar aus Gründen, die noch zu besprechen sein werden. Zuvor aber möchte ich einige allgemeine Bemerkungen über ihr Wesen und ihren Wert voraus schicken.

Wer sich mit der Chemie der Fette nicht eingehender befasst hat und etwa nur weiss, dass dieselben im wesentlichen aus Gemischen der Verbindungen des Glycerins mit Stearin-, Palmitin- und Ölsäure bestehen, der ist gewöhnlich etwas erstaunt, wenn er von Farbenreaktionen der Fette sprechen hört. Denn die erwähnten Verbindungen des Glycerins, das Stearin, das Palmitin und das Olein finden sich nicht in der Liste der farbstoffgebenden Substanzen. Nun handelt es sich ja hier allerdings auch nicht um eigentliche Farbstoffbildungen,

sondern nur um gefärbte Körper, und ferner sind es nicht die Hauptbestandteile der Fette, welche die Farbenreaktionen geben, sondern diese Farbenreaktionen verdanken ihr Entstehen der Einwirkung der verschiedenartigsten Reagentien auf gewisse, zumeist noch ganz unbekannte Substanzen, die in einzelnen Fetten und stets nur in sehr geringer Menge vorkommen. So erklärt es sich, dass, während die intensivsten und schönsten Farbenreaktionen schon lange bekannt sind, es bisher nur in einem Falle gelungen ist, den die Reaktion verursachenden Körper zu isolieren, während die chemische Identifizierung derselben immer noch auf sich warten lässt. Es erklärt dies auch, dass von wenigen Ausnahmen abgesehen, die meisten Farbenreaktionen durch zufällige Beobachtungen und nicht auf dem Wege wissenschaftlicher Überlegung gefunden worden sind. Bemerkenswert ist ferner die Tatsache, dass typische Farbenreaktionen fast ausschliesslich nur von pflanzlichen Fetten bekannt sind und dass man für Olivenöl immer noch keine Farbenreaktion kennt.

Die Vorteile, welche sichere Farbenreaktionen bei der Untersuchung der Fette bieten, liegen zunächst darin, dass diese Reaktionen, wie Sie sich selbst werden überzeugen können, leicht und rasch ausführbar sind und sozusagen keine Apparatur erfordern, während die quantitativen Methoden meist längere Zeit in Anspruch nehmen, eine gewisse analytische Geschicklichkeit erfordern und den Besitz einer chemischen Wage oder eines Refraktometers voraussetzen. So eignen sich die Farbenreaktionen ganz besonders zu sog. Vorprüfungen, sei es bei zolltechnischen Revisionen, sei es bei Massenuntersuchungen zu lebensmittelpolizeilichen Zwecken. Es liegt ja auf der Hand, dass eine Lebensmittelkontrolle um so wirksamer ist, je öfter die zu überwachenden Objekte

geprüft werden können und es ist deshalb für den Lebensmittelchemiker von der grössten praktischen Wichtigkeit, Methoden zu haben, mit denen unter einer grossen Zahl von Untersuchungsobjekten rasch die verdächtigen herausgefunden und einer eingehenderen Prüfung zugeführt werden können. Zu diesem Zwecke leisten nun, wie schon erwähnt, bei Fettuntersuchungen die Farbenreaktionen vorzügliche Dienste.

Ein anderer, ganz unschätzbare Vorzug derselben besteht darin, dass die Anwesenheit gewisser Öle in Gemischen überhaupt nur in dem Falle herauszufinden ist, wenn das betreffende Öl eine Farbenreaktion gibt, während andernfalls entweder umständliche Wege eingeschlagen werden müssen oder sogar die peinlichste quantitative Untersuchung überhaupt nicht zum Ziele führt. Hiefür zwei Beispiele:

Für das Erdnussöl (Arachisöl) war bis vor wenigen Jahren keine Farbenreaktion bekannt und um dieses in Gemischen zu entdecken, war man darauf angewiesen, einen nur im Erdnussöl vorkommenden Bestandteil, die Arachinsäure, abzuscheiden.*) Alle Verfahren, die diese Aufgabe zu lösen versuchen, sind aber entweder recht zeitraubend oder, wenn abgekürzt, nicht ganz zuverlässig. Auch bei der von mir im Jahr 1895⁴⁾ ausgearbeiteten Methode zum Nachweis der Arachinsäure, die in das Schweiz. Lebensmittelbuch aufgenommen worden ist,

*) Es hat zwar van Engelen in der Sitzung der Association belge des Chimistes vom 16. Mai 1896 (Chem. Zeitg. 1896 S. 440) als charakteristische Reaktion für Arachisöl angegeben, dass es sich beim Vermischen mit einer Lösung von molybdänsaurem Natron in conc. Schwefelsäure stark purpurn färbt. Allein nach eingehenden Versuchen von Dieterich (Helfenberger Annalen 1896 S. 170) ist diese Reaktion weder für Arachisöl charakteristisch, noch geeignet, dieses Öl in Mischungen mit anderen nachzuweisen.

⁴⁾ Chemiker-Zeitung 1895, S. 451.

muss man immerhin einen Tag auf das Resultat warten, man kann dafür aber auch noch 5 % Erdnussöl in Mischungen sicher entdecken.

Während beim Erdnussöl wenigstens die Möglichkeit eines Nachweises noch gegeben ist, würde eine Untersuchung ohne Farbenreaktionen beispielsweise ganz aussichtslos sein bei einem Gemisch von Sesamöl und Cottonöl (Baumwollsamensöl). Die Zahlen dieser beiden Öle sind nämlich so wenig von einander verschieden, dass selbst Zusätze von 50 % und darüber sich kaum würden erkennen lassen.

Ein dritter Vorzug der Farbenreaktionen ist sodann, dass einzelne derselben geeignet sind, annähernde quantitative Bestimmungen auf kolorimetrischem Wege zu gestatten, so dass man vielfach in der Lage ist, sofort unterscheiden zu können, ob es sich um eine wirkliche Verfälschung oder nur um eine zufällige Verunreinigung handelt.

Die Gründe, warum trotz dieser beträchtlichen Vorteile, ja trotz der teilweisen Unentbehrlichkeit die Farbenreaktionen an Vertrauen haben einbüßen können, sind verschiedener Art. Am meisten mag dazu beigetragen haben, dass angebliche Farbenreaktionen veröffentlicht worden sind, die sich bei genauer Nachprüfung als Täuschung oder doch als unsicher erwiesen haben. Ein Beispiel hiefür ist eine Reaktion von Hauchecorne. Dieser hat im Jahr 1863⁵⁾ angegeben, dass verschiedene Öle beim Schütteln mit Wasserstoffsperoxyd charakteristische Färbungen geben würden, mittelst welcher Verfälschungen des Olivenöles erkannt werden könnten. Schon im darauffolgenden Jahr empfiehlt derselbe aber, statt Wasserstoffsperoxyd starke Salpetersäure anzuwenden. In der Tat muss seine erste Mitteilung auf einer irrthümlichen Be-

⁵⁾ Zeitschr. für analytische Chemie 1863, S. 443.

obachtung beruht haben, denn beim Schütteln von Ölen mit Wasserstoffsuperoxyd erhält man überhaupt keine Färbungen. Dagegen tritt, wie ich erst kürzlich beobachtet habe, wenigstens mit Sesamöl, eine intensiv olivengrüne Färbung ein, wenn man dieses Öl mit Schwefelsäure von 75 Gew. %, die etwas Wasserstoffsuperoxyd enthält, schüttelt.

Dann sind auch manche Misserfolge darauf zurückzuführen, dass die Reaktionen nicht genau nach den Angaben der Entdecker ausgeführt wurden. Gewöhnlich geht es so, dass sobald eine neue Farbenreaktion bekannt wird, dieselbe von vielen Seiten nachgeprüft und dabei oft so lange daran herumgeändert wird, bis schliesslich vor lauter Modifikationen das ursprünglich gute Verfahren verloren geht.

Weiter haben unrichtige Beobachtungen in anderer Hinsicht zur Diskreditierung der schönsten Farbenreaktionen nicht wenig beigetragen. So ist z. B. mehrfach behauptet worden, das Erdnussöl gebe die für Baumwollsamöl und Sesamöl charakteristischen Reaktionen, während es sich nachträglich herausstellte, dass den betr. Beobachtern eben kein reines Erdnussöl vorgelegen hatte. Einen in dieser Hinsicht besonders typischen Fall kann ich aus meiner eigenen Praxis anführen. Es war eine ganze Reihe von Mohnölen aus verschiedenen Verkaufsstellen untersucht und bei allen die Baudouin'sche Sesamöl-Reaktion erhalten worden, was den betr. Analytiker zu der Vermutung veranlasste, es möchte diese Reaktion auch dem Mohnöl eigen sein. Zufällig war ich in der Lage, diesen Irrtum aufzuklären. Kurz vorher hatten wir ein Mohnöl wegen einer groben Verfälschung mit Sesamöl beanstandet und es war dann nachträglich von dem Lieferanten zugegeben worden, dass man in der Fabrik vor dem Mohnöl Sesamöl ausgepresst habe, wodurch

ganz wohl Sesamöl bis zu 20 % in das Mohnöl habe hineinkommen können und es stellte sich ferner heraus, dass die vorhin erwähnten Mohnöle alle aus dieser Quelle stammten.

Endlich ist das Vertrauen in die Farbenreaktionen nicht wenig erschüttert worden durch Beobachtungen, die unzweifelhaft dargetan haben, dass die für gewisse Öle charakteristischen Reaktionen unter Umständen ausbleiben können, z. B. wenn das betr. Öl auf Temperaturen gegen 200° erhitzt worden ist. Erst in der jüngsten Zeit wurde ferner in unserem Laboratorium beobachtet, dass eine sehr intensive Reaktion, diejenige von Bellier, von der noch eingehend zu sprechen sein wird, nicht mehr eintritt, wenn die Öle längere Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt waren.

⁠ Aus diesen allgemeinen Bemerkungen über die Vorzüge und Nachteile der Farbenreaktionen haben Sie wohl den Eindruck gewonnen, dass dieselben in manchen Fällen sehr nützlich sein können, dass sie aber nur mit Vorsicht und Kritik angewendet werden dürfen, und die Erkenntnis, dass die Farbenreaktionen in diesem Sinne behandelt, ganz wertvolle Anhaltspunkte bei der Untersuchung der Fette geben können, bricht sich denn auch immer mehr Bahn. Gestatten Sie mir jetzt, Ihnen eine Auswahl solcher Farbenreaktionen vorzuführen.

Den ersten Anstoss zu der Beobachtung, dass die Öle unter dem Einfluss gewisser Reagentien verschiedenartige Färbungen zeigen können, gab wahrscheinlich die sog. Elaidinprobe, die von Apotheker Poutet in Marseille zur Prüfung des Olivenöls vorgeschlagen und schon im Jahr 1832 von Boudet⁶⁾ zum Gegenstand einer gründlichen wissenschaftlichen Untersuchung gemacht wurde. Die Elaidinprobe beruht auf der Tatsache, dass das Glycerid der

⁶⁾ Liebigs Annalen, Band IV, 1832, S. 1.

Ölsäure, das Olein, durch salpetrige Säure in eine bei gewöhnlicher Temperatur feste Masse verwandelt wird, während die Glyceride der Leinölsäuren flüssig bleiben. Die Probe kann auf verschiedene Arten ausgeführt werden, am einfachsten wohl so, dass man Salpetersäure (25 %) mit dem zu untersuchenden Öl überschichtet und durch Einbringen eines Kupferdrahtes die Entwicklung von salpetriger Säure veranlasst. Olivenöl wird bei dieser Behandlung nach mehreren Stunden fest, während andere Öle mehr oder weniger flüssig bleiben. Am deutlichsten tritt der Unterschied im Verhalten bei der Elaidinprobe bei Olivenöl und Leinöl hervor.

Bei der Benützung dieser Probe machte man die Beobachtung, dass einzelne Öle sich beim Zusammenreffen mit Salpetersäure verschieden und zum Teil sehr auffällig färbten. Dies hat offenbar zu den sog. Crace-Calvert'schen oder Château'schen Reaktionen, wie sie auch genannt worden sind, geführt. Bei diesen Reaktionen, welche lange Zeit die einzigen gebräuchlichen blieben, verwendete man folgende Reagentien:

1. Salpetersäure von 3 verschiedenen Konzentrationsgraden.
2. Ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure.
3. Schwefelsäure von 3 verschiedenen Konzentrationsgraden.
4. Königswasser.
5. Syrupöse Phosphorsäure.
6. Natronlauge.

Die Beobachtungen, welche man beim Schütteln dieser Reagentien mit den verschiedenen Ölen machen kann, sind tabellarisch zusammengestellt worden. Heute werden diese Reaktionen in ihrer Gesamtheit wohl kaum mehr angewendet. Schon im Jahr 1871 sind sie von

unserem Herrn Prof. Goppelsröder⁷⁾ auf Grund zahlreicher sorgfältiger Versuche ganz richtig gewertet worden, indem er sagt: „Diese Reaktionen bieten nichts charakteristisches und sind daher für die Butteruntersuchung nicht zu empfehlen.“ Das gleiche Urteil passt, von wenigen Ausnahmen abgesehen, auch für die übrigen Fette.

Von all diesen Reaktionen ist eigentlich nur diejenige mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.4 übrig geblieben und mehrfach von verschiedenen Seiten empfohlen worden. Diese Säure gibt wirklich, wie Sie sich gleich werden überzeugen können, mit einigen Ölen ganz kennzeichnende Färbungen. Reines Olivenöl färbt sich damit nicht und es ist dies deshalb eine recht gute Vorprüfung bei Olivenöluntersuchungen. Hier bietet sich auch Gelegenheit ein Beispiel dafür anzugeben, in welcher wenig rationeller Weise etwa versucht wird, solche einfache Reaktionen zu modifizieren. So hat im Jahr 1878 Bieber⁸⁾ vorgeschlagen, an Stelle der Salpetersäure ein Gemisch von gleichen Gewichtsmengen conc. Schwefelsäure, roter rauchender Salpetersäure und Wasser zu verwenden und einen Teil der völlig erkalteten Mischung mit 5 Teilen Öl zu schütteln.

Ich muss an dieser Stelle auch der in mehrfacher Hinsicht interessanten Reaktion von Behrens⁹⁾ gedenken. Dieser, ein Apotheker in Orbe, hat im Jahr 1852 die Beobachtung gemacht, dass Sesamöl mit einem Gemisch von gleichen Teilen Salpetersäure und Schwefelsäure geschüttelt, eine intensiv grüne, aber rasch vorübergehende Färbung gibt. Diese Beobachtung wurde damals als so wichtig betrachtet (es war eben die erste typische Re-

⁷⁾ Milch-Zeitung 1871, S. 47.

⁸⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 1878, S. 264.

⁹⁾ Mitteilungen des schweiz. Apothekervereins 1852, S. 117.

aktion auf Sesamöl), dass zwei Mitglieder des Apothekervereins in Paris den Auftrag erhielten, das Verfahren zu prüfen. Das Resultat ihrer Untersuchungen fiel günstig aus, es wurde auf ihren Antrag dem Entdecker ein Dankschreiben überreicht und beschlossen, das Verfahren im *Journal de chimie et pharmacie* zu veröffentlichen, da es nützliche Dienste zur Auffindung des Sesamöles leisten könne. Noch im Jahr 1866 hebt Flückiger¹⁰⁾ den Wert dieser Reaktion besonders hervor, indem er bereits erwähnt, dass die Ursache derselben in einem im Sesamöl enthaltenen harzartigen Stoff zu suchen sei. Seither ist die Reaktion durch andere ersetzt worden und so ziemlich in Vergessenheit geraten.

Wie ich gelegentlich beobachtet habe, erhält man die Grünfärbung unter Umständen auch mit Salpetersäure allein, aber merkwürdiger Weise nur bei einer gewissen Art von Sesamölen, die sich in anderer Hinsicht ganz eigenartig verhalten.

Eine der wichtigsten Spezialreaktionen ist diejenige von Bechi¹¹⁾ auf Cottonöl. Ich finde diese Reaktion, die im Laufe der Jahre zu einer grossen Anzahl von Modifikationen Anlass gegeben hat, unter dem Namen Emilio Bechi zuerst im Jahr 1884 erwähnt. *) Das Verfahren beruht darauf, dass Baumwollsamensöl unter geeigneten Verhältnissen mit Silbernitrat erhitzt, sich schwarz färbt und zwar offenbar aus dem Grunde, weil darin Stoffe enthalten sind, die Silbersalze zu reduzieren vermögen.

¹⁰⁾ Schweiz. Wochenschr. f. Pharmacie 1866, S. 283.

¹¹⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie 1884, S. 97.

*) *O. Dietzsch* gibt in seinem Buche (Die wichtigsten Nahrungsmittel und Getränke, deren Verunreinigungen und Verfälschungen 3. Aufl., Zürich 1879) schon an, dass Rüböl und Baumwollsamensöl durch eine weingeistige Lösung von Silbernitrat zu erkennen seien, ohne aber einen Autor für diese Reaktion zu nennen.

Heute wird die Reaktion so ausgeführt, dass man das Öl mit einer alkoholisch-ätherischen Lösung von Silbernitrat, die etwas freie Salpetersäure enthalten muss, während 15 Minuten im Wasserbade erhitzt. Nur um Ihnen zu zeigen, von welchen Kleinigkeiten das Gelingen solcher Versuche oft abhängt, will ich anführen, dass die Reaktion nicht eintritt, wenn etwas zu viel Salpetersäure vorhanden ist und dass man sie andererseits auch mit andern Ölen erhält, wenn zu wenig Salpetersäure zugegen ist. Diese Reaktion, von der etwa zehn Modifikationen bekannt geworden sind und die auf Grund von Experimentalarbeiten von den Einen als ganz unzuverlässig und unbrauchbar, von den Andern als absolut sicher bezeichnet wird, ist in den letzten Jahren von Raikow¹²⁾ sehr gründlich studiert worden und seine Arbeiten haben wesentlich dazu beigetragen, die Ansichten über diese und die später zu besprechende Halphen'sche Reaktion abzuklären. Auf alle Fälle ist es interessant, zu sehen, wie die Bechi'sche Reaktion, nachdem sie die Prüfung durch die eingangs erwähnte italienische Kommission siegreich bestanden hatte und mehr als 10 Jahre lang in zahlreichen Laboratorien fast täglich benützt wurde, immer wieder von verschiedenen Seiten als unsicher bezeichnet werden konnte. Daran mögen allerdings die vielen Modifikationen nicht wenig Schuld sein. Dazu kamen noch Beobachtungen, die anfangs der 90er Jahre eine grosse Unsicherheit hervorriefen, indem es sich nämlich zeigte, dass schon ein Erhitzen auf etwa 200° genüge, um einem Cottonöl die Fähigkeit zu nehmen, nach Bechi zu reagieren.

Im Jahr 1891 wurde eine neue Reaktion bekannt, die im Gegensatz zu den schon vorhandenen, durch Zu-

¹²⁾ Chem. Zeitung 1899, S. 1025, 1900 S. 562 u. 583.

fall aufgefundenen, sich als die Frucht einer wissenschaftlichen Überlegung darstellt. Welmans,¹³⁾ der damals im Englerschen Laboratorium in Karlsruhe arbeitete, ging von der Annahme aus, dass in den pflanzlichen Fetten Glycoside oder Alkaloide in kleinen Mengen enthalten sein könnten. Er untersuchte deshalb die Einwirkung der bekannten Alkaloidreagentien auf Fette und fand, dass mit einer einzigen Ausnahme, keines derselben irgendwelche bemerkenswerte Reaktion gab. Nur die salpetersaure Lösung von molybdän - phosphorsaurem Natron verhielt sich ganz auffallend. Schüttelt man z. B. Cottonöl, das in Chloroform gelöst ist, mit diesem Reagens, so färbt sich dieses intensiv grün. Die Färbung beruht auf einer Reduktion der Molybdänsäure, das Reduktionsprodukt ist blau gefärbt und gibt mit dem überschüssigen gelbgefärbten Reagens grün. Fügt man Ammoniak hinzu, so wird das Reagens entfärbt und die blaue Farbe tritt rein hervor. Alle Pflanzenfette, mit Ausnahme des Cocosfettes, geben diese Reaktion, wenn auch in verschieden intensivem Grade. Tierische Fette verändern nach Welmans Angabe das Reagens nicht, mit Ausnahme des Leberthrans, der damit intensiv reagiert. Welmans erklärt dies durch den Gehalt des Leberthrans an aliphatischen Aminen und Alkaloiden.

Diese Reaktion ist von Engler und Rupp,¹⁴⁾ die eine grosse Anzahl von amerikanischen Schweinefetten damit geprüft haben, warm empfohlen worden, ebenso von Mecke und Wimmer,¹⁵⁾ namentlich mit dem Hinweis darauf, dass auch erhitzte Cottonöle die Reaktion noch geben. Jetzt ist sie ziemlich in Misskredit geraten, weil

¹³⁾ Vierteljahrsschrift Chemie der Nahrungs- und Genussmittel 1891, S. 459.

¹⁴⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, S. 389.

¹⁵⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, S. 518.

mehrere Beobacher, u. a. Lewkowitsch,¹⁶⁾ sie auch mit reinen tierischen Fetten, sowie mit Mineralölen und Harzölen eintreten sahen. So geben z. B. die meisten Butterproben etwas Grünfärbung, und nach Soltsien¹⁷⁾ soll die Reaktion überhaupt bei allen gelben Fetten eintreten, d. h. durch den gelben Farbstoff der Fette bedingt sein. Ähnliches haben in jüngster Zeit Seiler und Verda¹⁸⁾ bestätigen können. Andererseits ist berichtet worden, dass die Reaktion mit ranzigem Cottonöl nicht mehr gelinge. So ist es gekommen, dass von dieser seinerzeit so schöne Hoffnungen erweckenden Reaktion im Jahr 1900 in der Literatur bereits sehr abfällig geurteilt wird und dass an dieser Beurteilung trotz einer geschickten Verteidigung Welmans¹⁹⁾ heute nicht viel zu ändern ist.

Ein besseres Schicksal scheint einer im Jahr 1897 bekannt gewordenen Spezialreaktion auf Cottonöl beschieden zu sein. Von Halphen²⁰⁾ ist zufällig beobachtet worden, dass die Zinkseifen der Fettsäuren aus Cottonöl, über denen Schwefelkohlenstoff verdunstet war, sich schön rot färbten und dass diese Färbung intensiver wurde, wenn er Schwefel und Amylalkohol zugab. Dies führte ihn dazu, eine Reihe von Ölen mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff und Amylalkohol zu erhitzen, wobei er sich überzeugte, dass allein das Cottonöl sich rot färbte.

Auch diese Reaktion, mit der man noch weniger als 1 % Cottonöl in Gemischen nachweisen kann, ist

¹⁶⁾ Vierteljahrschr. Chem. d. Nahrungs- u. Genussmittel 1894, S. 340. S. auch Benedikt-Ulzer, Anal. der Fette und Wachsarten 3. Aufl., S. 416 (4. Aufl. S. 557).

¹⁷⁾ Zeitschr. f. öffentliche Chemie 1900, S. 187.

¹⁸⁾ Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharm. 1903, S. 63.

¹⁹⁾ Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1900, S. 127.

²⁰⁾ Vierteljahrschr. Chemie der Nahrungs- u. Genussmittel 1897, S. 524.

vielfach nachgeprüft worden, ohne dass es bis jetzt gelungen wäre, das Vertrauen zu derselben zu erschüttern. Sie gilt gegenwärtig als die zuverlässigste und intensivste Reaktion auf Cottonöl. Über den Bestandteil des Cottonöles, der ihre Ursache ist, bestehen bis jetzt nur Vermutungen.

Nachdem ich Sie nun mit den Reaktionen auf Cottonöl bekannt gemacht habe, will ich nicht unterlassen, eines interessanten Versuches zu gedenken, welcher die gewiss überraschende Tatsache zu Tage gefördert hat, dass von den Bestandteilen des Cottonöls, welche zu Farbenreaktionen Anlass geben, bei der Verfütterung von Baumwollsaamenpresskuchen einige in das Körperfett übergehen, andere dagegen nicht. Am 10. März 1901 erhielt Soltsien²¹⁾ Fettgewebestücke von amerikanischen Schweinen, die mit Baumwollsaamenpresskuchen gefüttert und in Gegenwart eines deutschen Konsularbeamten geschlachtet worden waren. Das im Laboratorium ausgelassene Fett gab die Halphen'sche Reaktion und die Salpetersäurereaktion so intensiv, als ob es ca. 25 % Cottonöl enthalten hätte, dagegen gab es die Silberreaktion von Bechi nur mässig stark und die Molybdänphosphorsäurereaktion von Welmans nicht.

Durch Swaving²²⁾ ist erst vor kurzem nachgewiesen worden, dass bei Verfütterung von Baumwollsaamenmehl der Körper, der die Halphen'sche Reaktion gibt, in das Butterfett übergeht. Bei Verfütterung von Sesamkuchen gibt dagegen das Butterfett keine Reaktion nach Boudouin oder Soltsien.

Noch reaktionsfähiger als das Cottonöl hat sich das Sesamöl erwiesen; von keinem andern Öl sind so viele

²¹⁾ Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1901, S. 140.

²²⁾ Zeitschr. f. Unters. der Nahrungs- und Genussmittel 1903, S. 97.

und schöne Farbenreaktionen bekannt, wie von diesem. Schon seit dem Jahr 1878 haben wir die Reaktion von Baudouin, die im Jahr 1882 von De la Souchère²³⁾ nochmals entdeckt wird und bis heute alle Angriffe siegreich überwunden hat. Von der Behrens'schen Reaktion habe ich bereits gesprochen.

Schüttelt man Sesamöl mit stärkster Salzsäure und etwas Rohrzucker, so tritt bald eine prächtige und beständige Rotfärbung auf. Es ist dies eine der schönsten und empfindlichsten Farbenreaktionen. Villavecchia und Fabris²⁴⁾ haben 1892 gezeigt, dass nur Lävulose und solche Zuckerarten, die mit Salzsäure Lävulose abspalten, die Baudouinsche Reaktion geben und 1893 ist es ihnen gelungen, die Substanz, welche die Ursache der Reaktion ist, zu isolieren. Es ist das sog. rote Öl, eine stickstofffreie Substanz, deren chemischer Charakter im übrigen noch nicht näher aufgeklärt ist. Dieses rote Öl gibt die Reaktion noch in Verdünnungen von 1 : 500,000.²⁵⁾ Gleichzeitig haben Villavecchia und Fabris gefunden, dass man mit Vorteil statt des Zuckers eine verdünnte Furfurollösung anwenden kann, wobei sie von der Tatsache ausgegangen sind, dass durch Einwirkung von starken Säuren auf Lävulose Furfurol sich am reichlichsten bildet. Wie man sich leicht überzeugen kann, tritt in der Tat die Reaktion mit Furfurol viel rascher ein als mit Zucker. Wenn man sich ein wenig mit dieser absolut sichern Reaktion vertraut gemacht hat, kann man es kaum begreifen, dass noch im Jahr 1894 die Reaktion in ihrer ursprünglichen Form, mit Zucker ausgeführt, als irrtümlich bezeichnet werden konnte. Tatsächlich aber findet

²³⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 1882, S. 445.

²⁴⁾ Zeitschr. für angew. Chemie, 1892 S. 509 u. 1893, S. 505.

²⁵⁾ Zeitschr. f. Unters. der Nahrungs- u. Genussmittel 1899, S. 705.

sich um jene Zeit in der Literatur die Angabe, dass in der Kälte bei Sesamöl keine Reaktion, in der Wärme aber bei allen Ölen Rötung eintrete²⁶⁾. Man kann sich dies nur durch die Annahme erklären, dass der betr. Beobachter eine zu schwache Salzsäure genommen habe, während anderseits das Erwärmen ganz vorschriftswidrig ist.

1893 hat Soltsien²⁷⁾ die interessante Beobachtung gemacht, dass Sesamöl beim Erhitzen mit stark salzsäurehaltiger Zinnchlorürlösung, d. h. mit dem Bettendorf'schen Reagens, intensive und ziemlich beständige, Rotfärbungen gibt. Diese Reaktion hat sich namentlich bei der Untersuchung von Fetten bewährt, die mit einem Azofarbstoff gefärbt sind (z. B. Dimethylamidoazobenzol), der mit roter Farbe in die Salzsäure übergeht und dadurch allenfalls bei Ausführung der Baudouin'schen Reaktion Sesamöl vortäuschen oder sonst störend wirken kann. Durch das Bettendorf'sche Reagens werden die Azofarbstoffe zerstört und Rotfärbung tritt nur ein, wenn Sesamöl zugegen ist.

Eine merkwürdige Eigenschaft des Sesamöles hat Bishop²⁸⁾ im Jahr 1889 entdeckt. Er beobachtete nämlich, dass Sesamöl, wenn es einige Tage dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt gewesen ist, die Fähigkeit erhalten hat, beim Schütteln mit starker Salzsäure intensive Grünfärbungen zu erzeugen. Dieses eigentümliche Verhalten ist ziemlich unbeachtet geblieben: eine zufällige Beobachtung hat mich erst darauf aufmerksam gemacht. Gelegentlich der Untersuchung einer zuckerhaltigen Substanz, bei der

²⁶⁾ Vierteljahrschr. für Chem. der Nahrungs- und Genussmittel 1894, S. 516.

²⁷⁾ Vierteljahrschr. f. Chem. der Nahrungs- und Genussmittel 1893, S. 372.

²⁸⁾ Vierteljahrschr. f. Chem. der Nahrungs- und Genussmittel 1889, S. 434.

ich mich rasch überzeugen wollte, ob dieselbe Rohrzucker enthalte, führte ich damit die Baudouin'sche Reaktion aus, bekam aber statt einer roten erst eine grüne, dann blaue und schliesslich violette Färbung. Ich muss noch hinzufügen, dass ich zufällig ein Sesamöl verwendete, welches schon lange in unserer Sammlung gestanden hatte und ganz gebleicht war. Die abnorme Färbung erinnerte mich nun daran, dass Ambühl²⁹⁾ im Jahr 1892 von einem ähnlichen Fall berichtet hatte, ohne eine andere Erklärung dafür zu geben, als dass es sich um ein ranziges Sesamöl gehandelt habe. Als ich deswegen die Literatur nachsah, fand ich die Bishop'sche Reaktion erwähnt und wie ich mich gleich überzeugte, gab mein Sesamöl dieselbe in kräftiger Weise. Damit war die abnorme Färbung bei der Baudouin'schen Reaktion erklärt: es ist dies nichts anderes als eine Mischfarbe, entstanden durch das gleichzeitige Auftreten der grünen Bishop'schen und der roten Baudouin'schen Reaktion.³⁰⁾

Die Beschäftigung mit diesen Versuchen führte mich dann zu einer andern eigenartigen Beobachtung, indem ich von folgender Überlegung ausging: Man ist heute berechtigt anzunehmen, dass bei gewissen Arten des Ranzigwerdens der Fette sich aldehydartige Oxydationsprodukte bilden. Nun kann man die Bishop'sche Reaktion so deuten, dass man sich sagt, die Grünfärbung mit Salzsäure ist eine Baudouin'sche Reaktion, bei welcher das Furfurol, der Aldehyd der Brenzschleimsäure, durch einen andern oder andere im ranzigen Sesamöl entstandene Aldehyde ersetzt ist. Trifft diese Annahme zu, so konnte es gelingen, die Grünfärbung auch in der Weise

²⁹⁾ Schweiz. Wochenschr. f. Chemie und Pharmacie 1892, S. 381.

³⁰⁾ Chem. Zeitung 1899, S. 802.

zu erhalten, dass man ein Gemisch von *frischem* Sesamöl und einem beliebigen anderen, *ranzigen* Fett mit Salzsäure schüttelt. Denn das Sesamöl enthält den einen, die Reaktion bedingenden Bestandteil, das rote Öl, und das ranzige Fett enthält den andern Bestandteil, den Aldehyd oder die Aldehyde. In der Tat hat sich diese Voraussetzung als richtig erwiesen. Vermischt man Sesamöl, das mit Salzsäure nicht die geringste Färbung gibt, beispielsweise mit Cottonöl, das durch Belichten gebleicht ist, aber mit Salzsäure ebenfalls unverändert bleibt und schüttelt mit Salzsäure 1.19, so tritt sofort die Grünfärbung ein.³¹⁾

Ich füge hinzu, dass alle belichteten Fette nach einiger Zeit die Eigenschaft annehmen, mit *frischem* Sesamöl und Salzsäure geschüttelt, Grünfärbungen zu geben, selbst wenn sie durch das Belichten noch nicht merklich gebleicht sind. Wir haben somit in dieser Reaktion ein Mittel, um auf chemischem Wege eine gewisse Art des Verdorbenseins der Fette erkennen zu können, für die man bisher allein auf die Sinnesprüfung angewiesen war. Von dieser Reaktion wird später noch einmal zu sprechen sein, vorher aber möchte ich Sie noch mit der neuesten Farbenreaktion, mit derjenigen von Bellier, bekannt machen, mit der ich mich in der letzten Zeit etwas eingehender beschäftigt habe.

Bellier³²⁾ hat 1899 gefunden, dass beim Vermischen gewisser Öle mit einer kalt gesättigten benzolischen Resorcinlösung und Salpetersäure 1.4 prachtvolle, aber rasch vorübergehende Violettfärbungen eintreten. Diese Reaktion ist schon insofern von grosser praktischer Wichtigkeit, als es bis jetzt die einzige ist, die auch mit

³¹⁾ Chem. Zeitung 1899, S. 802.

³²⁾ Ann. chim. anal. 1899, S. 217, u. Schweiz. Wochenschrift f. Chem. u. Pharm. 1899, S. 472.

Erdnussöl eintritt, von dem bisher keine Farbenreaktion bekannt war. Fast alle Samenöle geben diese Reaktion, Olivenöl aber, das bekanntlich ein Fruchtöl ist, gibt sie nicht und es kann deshalb nicht genug auf die Wichtigkeit dieser Reaktion für die Untersuchung des Olivenöles hingewiesen werden.

In der Tat ist diese Reaktion nach unseren bisherigen Erfahrungen so zuverlässig, dass man sagen darf, wenn ein Olivenöl keine Reaktion nach Bellier gibt, so wird man auf anderem Wege meist keine Verfälschung darin entdecken können. Aber auch diese Regel ist nicht ohne Ausnahme, es gibt gewisse Fälle, die bei der Anwendung dieser Reaktion zur Vorsicht mahnen und von denen noch die Rede sein wird.

Vorher aber möchte ich noch einige Beobachtungen erwähnen, die gelegentlich des Studiums dieser Reaktion gemacht worden sind. Da Bellier gar nichts darüber sagt, wie er zu seiner Reaktion gekommen ist, war es nicht ohne Interesse zu versuchen, wie sich andere Phenole verhalten würden, bzw. ob sich das Resorcin durch andere Phenole ersetzen liesse. Anfangs verliefen alle diese Versuche resultatlos: Carbonsäure, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin und Naphthole, die in Benzollösung angewendet wurden, gaben gar nichts. Am meisten wunderte mich das vom Phloroglucin, das doch bezüglich der Stellung seiner drei Hydroxylgruppen dem Resorcin so nahe verwandt ist. Ich nahm deshalb später die Versuche mit diesem nochmals auf und bemerkte jetzt, dass es in kaltem Benzol so gut wie unlöslich ist. Dies war der Grund des anfänglichen Misserfolges. Sobald mit einer ätherischen Phloroglucinlösung operiert wurde, trat eine Farbenreaktion ein und zwar intensive Rotfärbung bei allen Ölen, welche die

Bellier'sche Reaktion geben.³³⁾ Die Färbungen sind etwas beständiger als bei der Resorcinreaktion und lassen deshalb unter Umständen kolorimetrische Bestimmungen zu.

Auch da verhält sich das Sesamöl wieder ganz eigenartig. Die Färbung ist mehr bläulich und beim Verdünnen mit Wasser geht ein blauer Farbstoff in Lösung, während bei andern Ölen das Wasser ungefärbt bleibt.

Gelegentlich dieser Studien wurde auch eine neue Farbenreaktion des Thiophens gefunden.³⁴⁾ Nachdem es ursprünglich nicht gelungen war, bei der Bellier'schen Reaktion das Resorcin durch andere Phenole zu ersetzen, gedachte ich die Reaktion mit Chinolinabkömmlingen zu versuchen. Zu diesem Zweck wurden die zu verwendenden Substanzen zunächst in benzolischer Lösung *ohne* Zusatz von Öl mit Salpetersäure 1.4 zusammengebracht und dabei zeigte es sich nun, dass mit Thallin (Tetrahydro-p-oxychinolinmethyläther) eine intensive Violett-färbung entstand. Es wurde sodann festgestellt, dass diese Färbung durch das im Handelsbenzol immer vorhandene Thiophen verursacht war und nicht mehr eintrat, als das Benzol mittelst konzentrierter Schwefelsäure vom Thiophen befreit worden war. Diese Reaktion ist äusserst empfindlich, sie ist beispielsweise noch wahrnehmbar, wenn man Thiophen und Thallin im Verhältnis von 1 : 100,000 in Petroläther löst und mit 2 Vol. % Salpetersäure schüttelt.

Nach dieser Beobachtung drängte sich nun die Frage auf, ob etwa auch bei der Bellier'schen Reaktion das Thiophen im Spiele sei. Das ist indessen nicht der Fall: die Bellier'sche Reaktion tritt auch ein, wenn man thiophenfreies Benzol als Lösungsmittel für das Resorcin verwendet.

³³⁾ Chem. Zeitung 1902, S. 897.

³⁴⁾ Chem. Zeitung 1902, S. 523.

Es ist höchst wahrscheinlich, dass die der Bellier'schen Reaktion analogen Farben-Reaktionen nur erhalten werden mit aromatischen Hydroxylverbindungen, die mindestens zwei Hydroxylgruppen in Metastellung enthalten. So gibt z. B. das Dioxynaphtalin 2.7 keine Reaktion, wohl aber das Naphtoresorcin (Dioxynaphtalin 1.3), von dem ich eine kleine Probe der Freundlichkeit des Herrn Prof. Rich. Meyer in Braunschweig verdanke. Die eintretende Färbung ist grün und sehr rasch vorübergehend.

Wenn ich vorhin bemerkte, dass in gewissen Fällen die Bellier'sche Reaktion mit Vorsicht angewendet werden müsse, so hat es damit folgende Bewandtnis. Es hat sich nämlich gezeigt, dass unter gewissen Umständen die Bellier'sche Reaktion entweder ganz ausbleiben kann, oder nur noch in schwachem Masse auftritt. Ganz ebenso verhält es sich mit der Phloroglucinreaktion. Bis jetzt weiss ich nur, dass es belichtet gewesene oder vielleicht auch durch andere Ursachen in ähnlicher Weise veränderte Öle sind, welche diese beiden Reaktionen nicht mehr geben. Das ist insofern fatal, als solche Öle, wenn zur Verfälschung verwendet, sich dem Nachweis durch die Bellier'sche Reaktion entziehen würden. Ganz besonders misslich wäre dies beim Arachisöl, für das wir ja keine andere Farbenreaktion kennen.

Mit diesen Beobachtungen hat sich aber erfreulicherweise auch das Mittel gefunden, um Öle, die in der beschriebenen Art verändert sind, zu erkennen.³⁵⁾ Ich will dies an einem praktischen Beispiel erläutern. Angenommen, es läge ein Olivenöl zur Untersuchung vor und man hätte damit keine Bellier'sche Reaktion erhalten. In diesem Falle sind zwei Möglichkeiten vorhanden, nämlich,

³⁵⁾ Chem. Zeitung 1902, S. 897.

entweder ist das Olivenöl unverfälscht oder es enthält ein Öl, das belichtet war und somit nach Bellier nicht mehr reagiert. Um diese Frage zu entscheiden, hat man nur nötig, das Olivenöl mit *frischem* Sesamöl und Salzsäure zu schütteln: Tritt Grünfärbung ein, so ist belichtetes Öl vorhanden und man muss nun auf anderem Wege zu erfahren versuchen, welcher Art dieses Öl ist. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass auch unverfälschtes, aber belichtet gewesenes Olivenöl die Ursache der Grünfärbung sein kann.

Da aber vielleicht nicht immer Sesamöl zur Hand ist, das für sich allein mit Salzsäure keine Grünfärbung gibt, so war es wünschenswert, andere Reagentien zu haben, um belichtete Öle zu erkennen. Es ist denn auch gelungen, solche zu finden, die mit derartigen Ölen ganz prachtvolle Farbenerscheinungen erzeugen.³⁶⁾ Diese Reagentien sind Resorcin, Phloroglucin und Naphtoresorcin, d. h. die nämlichen, welche bei Gegenwart von Salpetersäure die Bellier'sche und analoge Reaktionen geben. Schüttelt man belichtete Öle mit Salzsäure 1.19 und den ätherischen (1⁰/₀₀) Lösungen der erwähnten Reagentien, so entstehen Färbungen (violett, rot und grün), die in ihrer Schönheit und Beständigkeit an Anilinfarben erinnern. Eigenartig verhalten sich das Oxyhydrochinon und das Pyrogallol. Nach der Stellung der Hydroxylgruppen im Oxyhydrochinon wäre zu erwarten, dass es sich bei der Salpetersäurereaktion dem Resorcin analog verhalten sollte. Das ist aber nicht der Fall: mit Salpetersäure erhält man keine Farbenreaktionen, wohl aber gibt das Oxyhydrochinon die Reaktion mit Salzsäure auf belichtete Fette. Die hierbei eintretende Färbung ist grün.

Ein ähnliches Verhalten wurde von Herrn Otto Wolf beim Pyrogallol beobachtet. Dieses gibt ebenfalls die

³⁶⁾ Chem. Zeitung 1902, S. 1014.

Salpetersäurereaktion nicht, erzeugt aber beim Schütteln mit Salzsäure und belichteten Fetten schöne Blaufärbungen, die allerdings nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit ihre volle Intensität erreichen.

Bei diesen Reaktionen ist das Sesamöl, bezw. der wirksame Bestandteil desselben, das rote Öl, durch Phenole ersetzt worden, sollte da nicht der Rückschluss erlaubt sein, dass das rote Öl phenolartiger Natur sei? Ein erster Versuch schien diese Annahme zu bestätigen. Bei einem Sesamöl, das ich mit einer wässerigen Emulsion von Diazonaphtionsäure schüttelte, trat nach Zusatz von Alkali sofort Farbstoffbildung ein, was das Vorhandensein eines Phenols wahrscheinlich machte. Leider aber gaben weitere Versuche, mit andern Sesamölen angestellt, die Farbstoffbildung nicht.*) Bis jetzt habe ich zwischen diesen beiden Arten von Sesamölen nur den einen Unterschied herausfinden können, dass die azofarbstoffgebenden Öle sich mit Salpetersäure allein grün färben, die andern dagegen orange.

Das wäre also noch genauer zu studieren und es wird jetzt meine nächste Aufgabe sein zu versuchen, die azofarbstoffgebende Substanz aus dem Sesamöl zu isolieren. Dadurch und durch die nähere Verfolgung der heute mitgeteilten Beobachtungen hoffe ich, wieder einen Schritt weiter zu kommen in meinem Bestreben, etwas beizutragen zur Aufklärung der Farbenreaktionen fetter Öle.

*) Es möge noch ausdrücklich erwähnt sein, dass die Diazonaphtionsäure, auf Zusatz von Natronlauge allein, vollkommen farblos in Lösung ging, womit bewiesen ist, dass die Diazotierung vollständig war und die bei Sesamöl beobachtete Farbstoffbildung nicht etwa durch unveränderte Naphtionsäure verursacht sein konnte.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel](#)

Jahr/Year: 1904

Band/Volume: [15_1904](#)

Autor(en)/Author(s): Kreis Hans A.

Artikel/Article: [Über Farbenreaktionen fetter Öle 225-251](#)