

Est 4 10952 11 mg
Din 253350 210 mg

Autoksüdatsiooniprotsessist rasvõlides

Über den Verlauf des
Autoxydationsprozesses bei
fetten Ölen

Alma Tomingas

TARTU 1933

Tartu Ülikooli Farmakognoosia Instituudist

Direktor: prof. dr. J. STAMM

Autoksüdatsiooniprotsessist rasvõlides

Väitekirj

esitatud Tartu Ülikooli arstiteaduskonnale

DOCTOR PHARMACIAE

kraadi omandamiseks

ALMA TOMINGAS

Tartu Ülikooli Farmakognoosia Instituudi van. assistent

TARTU 1933

Über den Verlauf des
Autoxydationsprozesses bei
fetten Ölen

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

DOKTORS DER PHARMAZIE

der

Medizinischen Fakultät der Universität Tartu (Dorpat)

eingereicht von

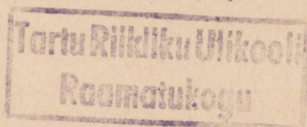
ALMA TOMINGAS

I Assistentin am Pharmakognostischen Institut

Trükitud Tartu Ülikooli arstiteaduskonna otsuse põhjal
3. IV. 1933.

Dekaan: **prof. A. Lüüs.**

Est. A



22 223

Avaldan sügavamat tänu oma lugupeetud
õpetajale ja šefile, härra professor J. Stammile,
minus huvi äratamise eest teaduslikule tööle, mulle
antud teema, alalise lahkuse, nõu ja vastutulelik-
kuse eest nii käesoleva töö läbiviimisel kui ka
ametikohuste täitmisel.

Inhaltsübersicht.

Inhaltsübersicht	1
Einleitung	3
Literaturübersicht	
Allgemeiner Teil	5
I. Chemie der fetten Öle	5
II. Untersuchung der fetten Öle	7
1. Physikalische Untersuchungsmethoden	7
2. Chemische Untersuchungsmethoden	9
3. Beziehungen zwischen den Fettkonstanten	9
4. Farbenreaktionen der fetten Öle	11
III. Ranzidität der Fette	12
1. Ursachen der Ranzidität der Fette	13
Luft und Licht 13. Feuchtigkeit 14. Fermente 15. Mikroorga-	
nismen 15. Fremde Beimengungen 16.	
2. Chemismus des Ranzigwerdens der Fette	16
3. Oxydations- und Spaltungsprodukte in den ranzigen Fetten . .	21
4. Geruch und Geschmack der ranzigen Fette	23
5. Kennzahlen der ranzigen Fette	23
6. Verhütung des Ranzigwerdens der Fette	23
IV. Nachweis der Ranzidität	24
1. Freie Fettsäuren und flüchtige Fettsäuren	25
2. Aldehyde	26
Verdorbenheitsreaktion nach Kreis 26. Quantitative Kreissche	
Reaktion 28. Brauchbarkeit der Kreisschen Reaktion 30.	
Aldehydreaktion nach v. Fellenberg 31. Methode nach	
H. S. Bailey und H. C. Ebert 33.	
3. Superoxydische Verbindungen	33
Reaktion nach Fr. Wiedmann 33. Peroxydasenreaktion nach	
Vintilescu und Popescu 33. Reaktionen auf Wasserstoff-	
superoxyd 34.	
4. Kaliumpermanganat-reduzierende Stoffe	34
5. Reaktion nach J. Stamm	35
6. Methode nach L. Szählender	36
7. Methode nach W. L. Davies	37
8. Methode nach Stohmann und Langbein	37
Spezieller Teil	38
V. Olivenöl	38
1. Charakteristik des Öles	38
Chemie des Öles 38. Jodzahl 39. Freie Fettsäuren 40. Farben-	
reaktionen 41. Forderungen der Pharmakopöen 42.	
2. Der Autoxydationsverlauf beim Olivenöl	43
Aufbewahrungsweise 45.	
VI. Ricinusöl	46
1. Charakteristik des Öles	46
Chemie des Öles 46. Forderungen der Pharmakopöen 47.	
2. Der Autoxydationsverlauf beim Ricinusöl	48
Aufbewahrungsweise 49.	
VII. Sesamöl	50
1. Charakteristik des Öles	50
Chemie des Öles 50. Baudouinsche Probe 51. Soltsiensche	
Reaktion 52. Forderungen der Pharmakopöen 52.	
2. Der Autoxydationsverlauf beim Sesamöl	53
Aufbewahrungsweise 53.	

Eigene Untersuchungen	54
Einführung	54
I. Das Untersuchungsmaterial	56
Olivenöl 56. Ricinusöl 57. Sesamöl 58.	
II. Vergleichende Untersuchungen der unter verschiedenen Bedingungen von 1926/1927 bis 1931 aufbewahrten Ölproben. (Auszug aus den Protokollen der Untersuchung)	59
1. Eigenschaften der Ölproben auf Grund organoleptischer Prüfungen	59
2. Das spezifische Gewicht der Ölproben	62
3. Die Viskosität der Ölproben	62
4. Der Erstarrungspunkt und die Erstarrungsfähigkeit der Ölproben	64
5. Das Lichtbrechungsvermögen der Ölproben	67
6. Das optische Drehungsvermögen der Ölproben	69
7. Das Verhalten der Ölproben im ultravioletten Licht	71
8. Die Jodzahl der Ölproben	73
9. Gehalt der Ölproben an freien Fettsäuren	76
10. Die Verseifungszahl der Ölproben	78
11. Die Esterzahl der Ölproben	81
12. Bestimmung des Unverseifbaren der Ölproben	81
13. Die Reichert-Meisslsche und Polenskezahl der Ölproben	83
14. Die Schwefelsäure-Thermozahl und die spezifische Reaktionstemperatur der Ölproben	87
15. Die Oxydationszahl der Ölproben	89
16. Die Elaidinierungsfähigkeit der Ölproben	91
17. Prüfung der Ölproben vermittle einiger Reaktionen zur Feststellung des Frischezustandes der Fette	92
Kreissche Reaktion 94. Fellenbergsche Reaktion 94. Stammsche Reaktion 95. Reaktion nach Vintilescu und Popescu 95.	
18. Prüfung der Sesamölproben vermittle der Furfurolreaktion nach DAB-6	96
19. Zusammenfassung der im Jahre 1931 ausgeführten vergleichenden Untersuchungen	97
1. Olivenöl	97
2. Ricinusöl	101
3. Sesamöl	103
III. Der Autoxydationsverlauf bei den unter verschiedenen Bedingungen von 1926/1927 bis 1931 aufbewahrten Ölproben	106
1. Olivenöl	107
2. Ricinusöl	110
3. Sesamöl	113
IV. Resultate	116
V. Literaturverzeichnis	119
Thesen	121

Einleitung.

Das Problem der Autoxydation der Fette ist in den letzten Jahrzehnten von vielen Forschern bearbeitet worden. Einige derselben stellten sich die Aufgabe den Chemismus des Autoxydationsprozesses aufzuklären, während andere den Verlauf dieses Prozesses verfolgten und nach Methoden suchten, welche es ermöglichen würden, die beginnende sowie die vorgeschrittene Ranzidität graduell zu ermitteln. Die in der letztgenannten Richtung unternommenen Untersuchungen führten zur Anwendung verschiedener Stoffe, die mit den in den Fetten entstandenen Spaltungs- und Oxydationsprodukten auffällige Reaktionen hervorriefen. Vermittels dieser Reaktionen ist es möglich geworden die Erscheinungen der Ranzidität von Beginn an erkennen zu können.

Diese Untersuchungsverfahren sind bisher noch nicht gebührend beachtet worden, da dieselben z. B. noch keine Aufnahme in die Arzneibücher gefunden haben. Das von der Praxis diktierte Bedürfnis nach solchen Hilfsmitteln hat die Verfasser der III Auflage des Schweizerischen Lebensmittelbuches veranlasst, die von H. Kreis geschaffene Reaktion zum Nachweis des Frischezustandes der Fette in dieses aufzunehmen, wodurch die Notwendigkeit solcher Prüfungsverfahren dokumentiert wird.

Bei der grossen Bedeutung, welche den fetten Ölen als Nahrungsmittel, jedoch auch in der Pharmazie, Medizin und Technik, zukommt, ist es unumgänglich notwendig, sich über den Frischezustand derselben orientieren zu können. Die Arzneibücher aller Länder führen fette Öle und fordern Qualitätsnachweis derselben auf Grund organoleptischer Prüfungen, einiger Kennzahlen und Reaktionen zur Erkennung von Verfälschungen mit anderen Ölen. Vermittels dieses Qualitätsnachweises ist es nicht möglich Aufschluss über den Frischezustand der fetten Öle zu erlangen.

Die fetten Öle erfahren infolge zu langer Aufbewahrung oder unzweckmässiger Aufbewahrungsweise unter dem Einfluss von Licht, Luft, Feuchtigkeit und Wärme Veränderungen, welche die Ranzidität einleiten. Dieses Vorstadium der Verdorbenheit kann als prodromales Ranziditätsstadium bezeichnet werden und entsteht auf dem Wege der Autoxydation.

Das Fehlen von offiziell vorgeschriebenen Prüfungsmethoden zum Nachweis des Frischezustandes bietet im Welthandel die Möglichkeit die Vorräte an fetten Ölen im Falle ungünstiger Konjunktur zurückzuhalten, um dann nach längerer Lagerung die ev. in den prodromalen Ranziditätszustand übergegangenen Produkte als frisch abzugeben. Wenn im Nahrungsmittelgesetz eines Landes die Forderung

auf Prüfung des Frischezustandes beim Import der fetten Öle vorgesehen wäre, müsste der Grosshandel diesem Umstand Rechnung tragen. Unter solchen Bedingungen würden nur frische Öle zur Ausfuhr gelangen.

Die in der Literatur bisweilen auftretende abfällige Kritik der Reaktionen zum Nachweis des Frischezustandes der fetten Öle, muss z. Z. als nicht zu Recht bestehend bezeichnet werden, solange die bisher vorgeschlagenen Methoden, die zum Teil mit einigen Mängeln behaftet sind, nicht durch bessere ersetzt werden konnten.

In vorliegender Arbeit ist es meine Aufgabe gewesen die am Pharmakognostischen Institut in den Jahren 1926/1927 begonnenen systematischen Untersuchungen über den Verlauf des Autoxydationsprozesses bei einigen fetten Ölen, und zwar dem Oliven-, Ricinus- und Sesamöl, zu Ende zu führen. Die Untersuchung hatte den Zweck die Einwirkung des Lichtes, der Luft, Feuchtigkeit und Wärme auf Proben ein und desselben Öles kennen zu lernen. Ausgehend von ganz frischen Ölen, sollte der Verlauf des Autoxydationsprozesses bis zum Eintritt hochgradiger Ranzidität bei den unter ungünstigen, und des prodromalen Ranziditätsstadiums bei den zweckmässig aufbewahrten Ölproben verfolgt werden. An diesem Material sollten die vorhandenen Untersuchungsverfahren vergleichend geprüft und festgestellt werden, durch welche Methoden der Frischezustand und durch welche die prodromalen Ranziditätszustände der Öle am zuverlässigsten zu ermitteln sind. Ferner sollten Grundlagen für die zweckentsprechendste Aufbewahrungsweise sowie Aufbewahrungsdauer der Öle geschaffen und schliesslich eine Übersicht über den gesamten Autoxydationsverlauf bei den untersuchten fetten Ölen geliefert werden.

Allgemeiner Teil.

I. Chemie der fetten Öle.

Die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen pflanzlichen Fette werden im Sprachgebrauch als fette Öle bezeichnet.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach sind die fetten Öle Gemische von Glyceriden der Säuren verschiedener homologen Reihen. Wie bekannt bestehen die natürlichen Fette und Öle hauptsächlich aus Glyceriden der Säuren:

1. der aliphatischen, gesättigten und ungesättigten Reihen,
2. der aliphatischen, ungesättigten Reihen mit Oxysäuren,
3. der cyklischen, ungesättigten Reihe.

Von diesen verschiedenen Säurereihen kommt die Hauptbedeutung bei den flüssigen pflanzlichen Fetten der ungesättigten C_{18} — Reihe, sowie der aliphatischen, gesättigten Reihe zu. Von anderen aliphatischen Säurereihen sind in den Ölen nachgewiesen: die Oxysäuren, die Oxyölsäure (Ricinolsäure) und die Dioxystearinsäure im Ricinusöl. Säuren der zyklischen (?) ungesättigten Reihe sind bekannt in Ölen verschiedener Hydnocarpusarten und zwar: die Hydnocarpus-säure und die Chaalmugrasäure.

Die reinen Ester sind farb-, geruch- und geschmacklos und von neutraler Reaktion. Der spezifische Geruch und Geschmack der Fette rührt von den Begleitstoffen her. Die fetten Öle enthalten als Beimengungen schwankende Mengen freier Säuren, Farbstoffe, Phosphatide, Sterine, ferner Verunreinigungen, wie Eiweisskörper und Schleimstoffe, Geruch- und Geschmackstoffe, Kohlenwasserstoffe und Vitamine.

Das Vorkommen von Fermenten in fetten Ölen wird von verschiedenen Autoren angenommen. Nach Willstätter¹⁾ ist die pflanzliche Lipase im Cytoplasma fest verankert und zwar an einen Proteinkomplex, der entweder adsorptiv mit dem eigentlich wirksamen Fermentmolekül verbunden ist, oder sogar zum Molekül selbst gehört. Es ist jedoch bisher durch Reinigungsprozesse nicht gelungen Ferment und Protein zu trennen. Demnach ist anzunehmen, dass die Fermente beim Pressen der Samen, wenn auch nur teilweise und auf mechanischem Wege, in die fetten Öle übergehen. Nach Th. M. Rector³⁾ enthält rohes, chemisch nicht behandeltes, filtrierte Olivenöl stets ein hydrolysierendes Ferment. Nach Tolomei⁴⁾ ⁷³⁾ geht die

Olease, ein in den Oliven enthaltenes Ferment, in das Olivenöl über und bewirkt, dass das Öl unter Abscheidung gefärbter Massen sich völlig entfärbt. Die Wirkung der Olease wird durch Belichtung sehr gefördert. Wird durch Schütteln mit Wasser dem Öle die Olease entzogen, so behält dieses auch im Lichte seine Farbe bei. Tschirsch⁸⁾ führt bei Erläuterung des Zersetzungsprozesses der fetten Öle an, dass sich die Ester unter dem Einfluss der Enzyme (Lipase, Steapsin) aufspalten.

Die chemische Zusammensetzung des fetten Öles hängt von der Kulturvarietät der ölliefernden Pflanze, sowie von der Herstellungsweise des Öles ab. Auch von den Lebensbedingungen der Pflanze wird der Chemismus des Öles beeinflusst. S. Ivanov¹⁸⁾ hat feststellen können, dass sich das Verhältnis von ungesättigten Säuren untereinander im Öle in der Pflanze nach dem Klima, der Höhe über dem Meeresspiegel und der Lichtbestrahlung verändert. Seine Versuche an einer Reihe von ölliefernden Pflanzen ergaben folgende Resultate: das Klima von Südrussland begünstigt die Bildung der Ölsäure, das nördliche die der Linolensäure. Pflanzen, welche in ihren Ölen Säuren mit 2 oder 3 Doppelbindungen enthalten, sind gegen Veränderungen des Klimas empfindlicher als solche, deren Öl Säuren mit einer Doppelbindung enthält. Die Menge der Linolensäure fällt mit zunehmender Intensität der Sonnenbestrahlung von den nördlichen Breiten nach den südlichen; gleichzeitig wechselt die Menge der Ölsäure.

Die pflanzlichen flüssigen Fette werden nach der allgemein angewandten Gruppierung auf Grund ihrer Trockenfähigkeit bei gewöhnlichen Temperatur- und Lichtverhältnissen im dünnen Aufstrich in nichttrocknende, halbtrocknende und trocknende Öle eingeteilt. Einige Öle, die eine Zwischenstellung einnehmen weil ihr Verhalten an der Luft sich nicht mit Sicherheit entscheiden lässt, werden von den Autoren zu verschiedenen Gruppen gezählt.

Die nichttrocknenden fetten Öle bestehen im wesentlichen aus den Glyceriden der einfach-ungesättigten Olefinsäuren, der Ölsäure und ihrer Homologen und Isomeren. In den meisten Fällen finden sich auch Glyceride der gesättigten Fettsäuren, der Palmitin- und Stearinsäure, vor. Diese Öle enthalten nur geringe Mengen Glyceride doppelt-ungesättigter und mehrfach ungesättigter Säuren³⁵⁾. Nach Halden und Grün²⁹⁾ sind in nichttrocknenden Ölen bisher keine dreifach-ungesättigten Fettsäuren nachgewiesen worden. Die nichttrocknenden Öle sind durch die Elaidinreaktion charakterisiert, die auf der Umlagerung ungesättigter Säuren oder ihrer Glyceride in Stereoisomere von höherem Schmelzpunkt und geringerer Löslichkeit beruht. Die Elaidinprobe dient zur Unterscheidung einfach-ungesättigter, hauptsächlich Ölsäure enthaltender Öle, von Ölen mit mehrfach ungesättigten Säuren. Die Jodzahlen dieser Öle sind niedrig, unter oder wenig über 100. Der Luft ausgesetzt, oxydieren sie sich sehr langsam.

Die halbtrocknenden Öle enthalten neben dem Triolein grössere Mengen von Glyceriden doppelt-ungesättigter Säuren, zumeist

der Linolsäure. Sie enthalten keine oder nur wenig Glyceride der Linolensäure. Die Jodzahlen dieser Öle liegen um 130—140.

Die trocknenden fetten Öle bestehen vorwiegend aus den Glyceriden der doppelt- und dreifach-ungesättigten Säuren und enthalten nur geringe Mengen Glyceride gesättigter Säuren. Als Hauptbestandteil dieser Öle ist das Glycerid der Linolsäure, ferner dasjenige der Linolen- und Isolinolensäure zu verzeichnen. Infolge des hohen Gehaltes an ungesättigten Säuren werden sie rasch durch den Sauerstoff der Luft in feste, firnisartige Massen oxydiert. Die Trockenfähigkeit der Öle und die Endprodukte der Oxydation sind entsprechend der Beschaffenheit der in den Ölen enthaltenen ungesättigten Säuren verschieden. In welchem Masse die Konstitution der Säuren (nicht nur Zahl, sondern auch Lage der Lückenbildungen) die Trockenfähigkeit beeinflusst und wie sich die Verschiedenheiten in der Konstitution der Glyceride auswirken, bedarf noch weiterer Erforschung. (Halden und Grün¹⁹). Die trocknenden Öle zeigen hohe Jodzahlen, bis gegen 200.

II. Untersuchung der fetten Öle.

Die Untersuchung der fetten Öle umfasst Methoden verschiedenster Art, die zur Identifizierung, zur Beurteilung der Reinheit sowie zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Bestandteile derselben verwendet werden. Man unterscheidet physikalische und chemische Untersuchungsmethoden.

1. Physikalische Untersuchungsmethoden.

Von den physikalischen Methoden kommen vorwiegend in Betracht: die Bestimmung der Konsistenz, der Farbe, der Löslichkeit, des spez. Gewichtes, der Zähigkeit, des Lichtbrechungsvermögens, des optischen Drehungsvermögens, ferner der Oberflächenspannung, der elektrischen Leitfähigkeit, des Erstarrungspunktes, des Verhaltens im filtrierten ultravioletten Licht u. a.

Von den erwähnten physikalischen Untersuchungsmethoden bedarf einer näheren Besprechung an dieser Stelle nur das Verhalten der fetten Öle im filtrierten ultravioletten Licht.

Es ist in den letzten Jahren versucht worden das filtrierte ultraviolette Licht zur Erkennung und Beurteilung der fetten Öle anzuwenden. Die Ergebnisse dieser Forschungen sind jedoch wenig übereinstimmend.

Nach Croner⁵⁰), der als erster die fetten Öle diesem Prüfungsverfahren unterzog, zeigen dieselben in Petrischalen eine teils charakteristische Fluoreszenz an der Oberfläche und teils eine sehr eigenartige Färbung der Flüssigkeit selbst. Nach Wolmar⁵¹) zeigen

die meisten vegetabilischen Öle eine violette bis blaue Fluoreszenz, das *Olivenöl* allein eine grünlichgelbe. Dagegen zeigt nach Angaben von Popp⁵²⁾ das *Olivenöl* kein Leuchten, das *Sesamöl* eine ganz schwache Lumineszenz; das *Mohnöl* leuchtet deutlich bläulich. Marcille⁵³⁾ bezeichnet die Leuchterscheinungen einiger kalt bereiteter Pflanzenöle wie folgt: *Sesamöl* — schwachgelbe Fluoreszenz, *Ricinusöl* — ziemlich deutliche blaue Fluoreszenz, *Mandelöl* — sehr geringe Gelbfärbung, *Sojaöl* — dunkelgrüne matte Farbe, *Sonnenblumenöl* — matt weissgelblich. Kirchhof⁵⁴⁾ hat beim *Olivenöl* eine lavenblau, beim *Ricinusöl* eine hellblaue Fluoreszenz beobachtet. Die letzten Angaben beziehen sich nach Danckwortt⁵⁴⁾ wahrscheinlich auf Oberflächenfluoreszenz und stimmen mit seinen Untersuchungen gut überein. Von Parry⁵⁶⁾ wird aber die Prüfung des *Olivenöles* unter der Ultralampe für wertlos und irreführend gehalten.

Von einigen Autoren werden die Fluoreszenzerscheinungen der fetten Öle mit deren Raffination in Zusammenhang gebracht. So ist durch die Untersuchungen von van Raalte⁵⁹⁾ nachgewiesen worden, dass gewisse raffinierte Fette im ultravioletten Licht lumineszieren, natürliche — nicht raffinierte — dagegen nicht. Seiner Theorie nach enthalten die natürlichen Fette eine Lumineszenz hemmende Substanz, die durch Raffination entfernt wird. Die raffinierten Öle zeigen eine blaue Fluoreszenz. Diese Beobachtungen sind auch durch die Arbeit von Pierce⁶⁰⁾ bestätigt worden. Beim Vergleich von 48 verschiedenen raffinierten und nicht raffinierten Olivenölen miteinander im ultravioletten Licht, wurde festgestellt, dass das natürliche Olivenöl eine kanariengelbe bis gelbe Färbung, die raffinierten Öle dagegen eine bläuliche Fluoreszenz zeigen. Durch diese Versuche soll die Möglichkeit gegeben sein raffiniertes Öl in unraffiniertem nachzuweisen.

Zur Unterscheidung von frischen und alten Ölen hat man auch die Prüfung im Ultraviolett heranzuziehen versucht. Nach Danckwortt⁵⁵⁾ war ein frisches Olivenöl unter der Analysenlampe hell, ein altes Öl wesentlich dunkler; ein altes Rüböl fluoreszierte viel intensiver hellblau als eine frische Probe. Nach Niethammer⁶¹⁾ kann ein altes Olivenöl von einem neuen Öl im ultravioletten Licht nicht unterschieden werden; beide Proben geben einen weissblauen Ton. Im allgemeinen stellt sich jedoch heraus, dass auch bei diesbezüglichen Beobachtungen Widersprüche vorhanden sind.

Nach Pierce⁶⁰⁾ können die abweichenden Ergebnisse bei diesem Prüfungsverfahren vom angewandten ultravioletten Licht, von der Beobachtungsweise, von der Bezeichnung des Farbeffektes sowie von der Art und den Eigenschaften des zu bestrahlenden Öles bedingt sein. Nach seinen Angaben existieren annähernd 2500 bestimmte Olivenölypen, von denen 250 bemerkenswerte Unterschiede in bezug auf Konsistenz, Farbe, Geschmack oder Geruch aufweisen.

2. Chemische Untersuchungsmethoden.

Zu den chemischen Untersuchungsmethoden gehören die Bestimmungen der Kennzahlen der Fette, welche von der Art und dem Mengenverhältnis der einzelnen Fettbestandteile abhängig sind. Diese Kennzahlen, Konstanten resp. Variablen sind das Mass für eine bestimmte Atomgruppe (z. B. Carboxylgruppe, Hydroxylgruppe, Doppelbindungen usw.), eine bestimmte Verbindung (z. B. Buttersäure, Linolensäure), oder eine bestimmte Gruppe von Verbindungen (z. B. freie Säuren, flüchtige Säuren). Die Methoden zur Ermittlung der erwähnten Kennzahlen werden von Hübl⁶²⁾ als „quantitative Reaktionen“ bezeichnet und als die einzig rationellen betrachtet, da sie mit der chemischen Konstitution der Fette in Zusammenhang stehen. Zu diesen Untersuchungsmethoden gehören: die Bestimmung der Jodzahl, der Verseifungszahl, der Esterzahl, der Hehnerzahl, der Acetylzahl, der Reichert-Meisslschen Zahl, der Polenskezahl, der Kirschnerzahl, der Thermo- zahl, die Ermittlung der Säurezahl (des Säuregrades) u. a.

Zur Identifizierung sowie zur Beurteilung der Fette genügen die oben angeführten Untersuchungsmethoden. Eine vollständige Analyse der Fette würde ferner die Bestimmung der Bestandteile eines Fettes nach Gruppen, nämlich des Gehalts an freien Fettsäuren, Neutralfett, Gesamtfettsäuren, Unverseifbarem, sowie die Differenzierung der einzelnen Bestandteile dieser Gruppen, erfordern.

In den neueren Arzneibüchern sind für die Beurteilung der fetten Öle ausser der Bestimmung der Dichte, die Bestimmung der Jodzahl, des Säuregrades, der Verseifungszahl und der unverseifbaren Anteile vorgeschrieben.

3. Beziehungen zwischen den Fettkonstanten.

Die Beziehungen zwischen den Fettkonstanten sind durch eingehende Untersuchungen von J. Lund⁷⁾ festgestellt worden. Es hat sich erwiesen, dass die verschiedenen Konstanten nicht unabhängig voneinander sind, sondern sich auseinander berechnen lassen, wobei in der gesättigten Reihe der ausschlaggebende Faktor die Verseifungszahl, in der ungesättigten Reihe die Jodzahl ist.

Von J. Lund sind die Beziehungen zwischen spezifischem Gewicht (Litergewicht), Lichtbrechung, Verseifungszahl, Neutralisationszahl (Verseifungszahl der Fettsäuren) und der Jodzahl ermittelt worden.

Für die aliphatischen Glyceride und Säuren, die den Hauptbestandteil aller Fette bilden, gelten folgende Beziehungsgleichungen für das Litergewicht (D) bei 15° und den „Brechungswert“ (Brechungsindex $\times 1000$) (R) bei 40°. In den Gleichungen sind die Kennzahlen der neutralen Fette bzw. Glyceride mit dem Index_g, die der Fettsäuren mit dem Index_f versehen.

Beziehungsgleichungen:

Für Glyceride:

$$D_g = 847,5 + 0,3 V + b J_g$$

$$R_g = 1468,8 - 0,08 V + c J_g$$

D_g = Dichte, V = Verseifungszahl, J = Jodzahl, R = Brechungswert,
 $b = 0,14$ bis $0,16$ und $c = 0,10$ bis $0,11$.

Für die aus dem Fett hergestellten Fettsäuren:

$$D_f = 847,5 + 0,18 N + b_1 J_f$$

$$R_f = 1468,8 - 0,125 N + c_1 J_f$$

D_f = Dichte, N = Verseifungszahl der Fettsäuren, J = Jodzahl,
 R = Brechungswert,

$b_1 = 0,135$ bis $0,155$ und $c_1 = 0,095$ bis $0,105$.

Nach den Gleichungen lassen sich Verseifungszahl und Jodzahl der Fette aus dem spez. Gewicht und der Refraktion berechnen. Der ev. Gehalt an freien Fettsäuren muss bei der Rechnung berücksichtigt werden.

Von J. Lund sind ferner Beziehungsgleichungen für Oxy Säuren-fette sowie für cyclische und polymerisierte Fette aufgestellt worden, die für die Faktoren b und c von den angeführten abweichende Werte zeigen.

Wenn die Konstanten eines Fettes bekannt sind, können die Konstanten der aus dem Fett hergestellten Fettsäuren nach den von J. Lund für die Differenzen zwischen den Konstanten der Fette und Fettsäuren aufgestellten Gleichungen berechnet werden:

$$\text{Differenz } (N - V) = K_v \cdot V^2, \quad \text{wo } K_v \text{ meistens} = 0,000236$$

$$\text{Differenz } (J_f - J_g) = K_v \cdot J_g \cdot V, \quad \text{wo } K_v \text{ " } = 0,000236$$

$$\text{Litergewichtsdifferenz } (D_g - D_f) = K_d \cdot V, \quad \text{wo } K_d \text{ " } = 0,112$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Brechungswert-} \\ \text{differenz} \end{array} \right\} (R_g - R_f) = K_r \cdot V, \quad \text{wo } K_r \text{ " } = 0,051.$$

N = Verseifungszahl der Fettsäuren, V = Verseifungszahl, J_f = Jodzahl der Fettsäuren, J_g = Jodzahl der Glyceride, D_g = spez. Gewicht (Litergewicht) der Glyceride, D_f = spez. Gewicht (Litergewicht) der Fettsäuren, R_g = Brechungswert (Brechungsindex $\times 1000$) der Glyceride, R_f = Brechungswert der Fettsäuren.

Die Gleichungen für die Differenzen der chemischen Konstanten gelten für Fette und Öle mit mittlerem Molekulargewicht ohne Rücksicht auf ihre Konstitution.

Die Gleichungen für die Differenzen der physikalischen Konstanten gelten für die gewöhnlichen aliphatischen Fette und Öle von mittlerem Molekulargewicht. Diese Gleichungen sind von der Konstitution nicht völlig unabhängig.

Bezüglich der Wechselbeziehungen der Konstanten der Fette mit Oxy Säuren sowie der Fette mit cyclischen Säuren untereinander sei auf die Originalabhandlung von Lund verwiesen.

4. Farbenreaktionen der fetten Öle.

Zur Identifizierung der Öle werden in der Literatur sehr viele Farbenreaktionen empfohlen, welche durch Einwirkung verschiedener Säuren, Oxydations- und Reduktionsmittel auf Fette hervorgerufen werden. Als Reagenzien werden nach A. Grün³⁵⁾ benutzt: Chlorgas (Fauré 1839) konz. Schwefelsäure (Heydenreich 1842), Bichromatschwefelsäure (Penot), Salpeterschwefelsäure (Behrens), dann Salpetersäure, sirupöse Phosphorsäure und Königswasser (Crace-Calvert 1854), Wasserstoffsuperoxyd (Hauchecourt-Yvetot) u. a.

Die Farbenreaktionen werden zum Nachweis ganzer Gruppen von fetten Ölen sowie zur Identifizierung einzelner Fette vorgeschlagen. Die meisten dieser Reaktionen haben jedoch an Wert verloren, seitdem man erkannt hat, dass die Färbungen durch Anwesenheit von Begleitstoffen und zufälligen Beimengungen beeinflusst werden können. Infolgedessen werden in neuerer Zeit in der Praxis der Fettuntersuchung die erwähnten chemischen und physikalischen Untersuchungsverfahren an Stelle von Farbenreaktionen benutzt.

Einige von den zahlreichen vorgeschlagenen Farbenreaktionen, die durch charakteristische Bestandteile gewisser fetten Öle hervorgerufen werden, haben sich einigermaßen bewährt und sind zur Kennzeichnung dieser Öle in Gebrauch. Die gebräuchlichsten von diesen Farbenreaktionen sind:

1. Die Belliersche³⁵⁾ Reaktion zur Identifizierung eines Pflanzenöles.

1 Vol. farblose Salpetersäure (40° Bé = $d_{4}^{15} : 1,383$) wird bei höchstens 35° mit 1 Vol. Öl und 1 Vol. einer gesättigten (= 1,5 Proz.) Lösung von Resorcin in Benzol vorsichtig überschichtet, worauf man einmal kräftig durchschüttelt. Bei Gegenwart eines Samenöles tritt sofort oder längstens binnen 5 Sekunden eine rasch vorübergehende Färbung auf, die beim Absetzen in die Benzolschicht übergeht (bei späterem Auftreten der Färbung gilt die Probe nicht als positiv).

Nach Olig und Brust⁷¹⁾ geben die reinen Öle bei der Bellierschen Reaktion folgende Färbungen:

Sesamöl — grünblau, schmutzigblau, violett (nach A. Grün³⁵⁾) eine blauschwarze oder violette Färbung, die Säureschicht wird grün).

Olivenöl — schmutzig grün, missfarbig; nach A. Grün (l. c.) bleibt Olivenöl farblos. Man hat auch bei tunesischen Ölen leicht violette oder rotviolette Färbungen beobachtet (M. Malacarne¹²⁶⁾).

Erdnussöl — intensiv blau, *Leinöl* — blau, *Mohnöl* — indigoblau, rotviolett, *Maisöl* — blau, rot, rotviolett, *Kottonöl* — violett.

2. Die Baudouinsche Reaktion nach der Ausführungsweise von Villavecchia und Fabris und die Soltsiensche Reaktion, beide zum Nachweis von Sesamöl.

3. Die Halphensche Reaktion zum Nachweis von Baumwollsamensöl.

Die Sesamölreaktionen sowie die zuletzt erwähnte Halphensche Reaktion werden im Kapitel über das Sesamöl näher beschrieben.

III. Ranzidität der Fette.

Die Fette erleiden beim Aufbewahren mit der Zeit unter dem Einfluss verschiedener Faktoren Veränderungen, welche man als Ranzigwerden der Fette bezeichnet. Dieser Vorgang ist ein Autoxydationsprozess.

Etymologisch leitet sich das Wort „Ranzigkeit“ vom lateinischen ranciditas, ātis ab. Demnach bedeutet rancēo = ranzig od. stinkend sein; rancēso = ranzig werden; rancīde = ranzig, stinkend; rancidulus, a, um = etwas ranzig; rancīdus, a, um = ranzig, stinkend; rancor, ōris = ranziger Geschmack²⁾.

Der Begriff „Ranzigkeit“ oder „Ranzidität“ ist nicht genügend genau definiert. Infolge verschiedenartiger chemischer Zusammensetzung der Fette und der Mannigfaltigkeit der in diesen vor sich gehenden Zersetzungsprozesse sind auch die in den Fetten auftretenden Ranzigkeitserscheinungen verschieden. Demzufolge unterscheidet man verschiedene Arten oder Typen von Ranzigkeit der Fette.

Nach dem Codex alimentarius Austriacus⁸²⁾ ist zwischen „Ranzigkeit“ und „Talgigkeit“ zu unterscheiden. Die „Talgigkeit“ soll durch die Oxydation der Fettsäuren unter dem Einfluss von Luft und Licht hervorgerufen werden. Die „Ranzigkeit“ soll dagegen durch die Tätigkeit von Mikroben unter gleichzeitiger Einwirkung der Luft bedingt sein.

Von K. Täufel⁸³⁾ werden drei Arten von verdorbenen Fetten unterschieden: die „sauren“ Fette, gekennzeichnet durch eine erhöhte Säurezahl; die „talgigen“ Fette, die eine Veränderung der Konsistenz infolge Bildung höher schmelzender Bestandteile erfahren haben, und die „ranzigen“, die einen unangenehmen Geruch und Geschmack aufweisen.

Von anderen Autoren wird die Verdorbenheit der Fette, entsprechend den verschiedenen Erscheinungen derselben, als „Geruchsranzigkeit“, „Talgranzigkeit“ und „Entfärbungsranzigkeit“ bezeichnet.

Nach A. Tschirch und A. Barben⁸⁴⁾ entsteht eine Geruchsranzigkeit, wenn in dem Fett die Ester niederer Fettsäuren, z. B. solche der Buttersäure oder Caprinsäure, durch Einwirkung von Lipasen gespalten werden, da diese abgespaltenen Fettsäuren einen spezifischen Geruch besitzen. Die Ranzigkeitserscheinungen, welche Geruch und Geschmack am ungünstigsten beeinflussen, werden von einigen Autoren auch als „eigentliche Ranzigkeit“ bezeichnet.

Man unterscheidet ferner eine aromatische oder „Ketonranzigkeit“ und eine „Ölsäureranzigkeit“, welche in erster Linie auf einer Autoxydation der reaktionsfähigen Lückenbildungen der ungesättigten Glyceride beruht.

Die Ranzigkeit der Fette ist vielfach mit deren Säuregehalt in Zusammenhang gebracht worden, weil die verdorbenen Fette meist

auch sauer sind. Die sauren Fette sind jedoch nicht mit „ranzigen“ Fetten gleichzustellen, da es bekannt ist, dass z. B. Olivenöle beträchtliche Mengen freier Fettsäuren enthalten können, ohne dabei ranzig zu sein. Man hat auch beobachtet, dass Öle manchmal schon ranzig sind, bevor sich der Gehalt derselben an freien Fettsäuren vermehrt hat.

Schon A. Schmid⁸⁷⁾ (1898) gelangte zur Ansicht, dass „saure Fette“, „ranzige Fette“ und „saure und ranzige“ Fette zu unterscheiden sind.

Vintilescu und Popescu⁸⁵⁾ haben sogar beobachtet, dass dem Licht und der Luft ausgesetzte Fette guter Qualität ranzig wurden ohne Zunahme des Gehaltes an freier Säure. Auch von Azadian⁸⁶⁾ ist die Beobachtung gemacht worden, dass eine unmittelbare Beziehung zwischen dem Gehalt an freier Fettsäure und der Ranzigkeit im Olivenöl nicht besteht. Bei seinen Versuchen verhielten sich sowohl nahezu neutrale als auch stark saure Öle hinsichtlich des Ranzigwerdens völlig gleich.

1. Ursachen der Ranzidität der Fette.

Die Ursachen, welche das Ranzigwerden der Fette bewirken, sowie die Entwicklung des Ranziditätsprozesses, sind der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Es ist versucht worden die Natur dieser Erscheinungen in verschiedener Weise zu erklären, wobei die Forscher vielfach zu wenig übereinstimmenden Anschauungen gelangten.

Nach Ansicht vieler Autoren ist die Hauptursache für die Einleitung der Zersetzung eines Fettes der Einfluss von **Luft und Licht**. Ferner wird das Ranzigwerden der Fette der Einwirkung von Feuchtigkeit, Fermenten, Bakterientätigkeit u. a. Faktoren zugeschrieben.

Die zersetzende Wirkung des Lichtes ist bereits in alten Zeiten angenommen worden, denn schon Theophrast⁵⁷⁾ (370 v. Chr.) hatte erkannt, dass für die Fette „sol inimicus est“. Seine Beobachtungen beziehen sich wohl auf die Einwirkung von Licht und Luft, da unter gewöhnlichen, beim Aufbewahren der Fette in Betracht kommenden Bedingungen, die Wirkungen des Lichtes und der Luft sich nicht trennen lassen.

Der Einfluss dieser Faktoren ist durch wissenschaftliche Untersuchungen vielfach bestätigt worden. So wird z. B. von Duclaux⁷⁴⁾ (1886) die Zersetzung der Fette als eine kombinierte Wirkung der Luft und des Lichtes erklärt, wobei er annimmt, dass die Fette durch den Sauerstoff der Luft unter gleichzeitiger Einwirkung des Lichtes zersetzt werden.

Diese Ansicht ist durch die Untersuchungen von Ritsert⁷⁴⁾ (1890) bestätigt worden, von dem das Ranzigwerden als ein Oxydationsprozess bezeichnet wurde. Weiter haben seine Untersuchungen ergeben, dass die Sauerstoffaufnahme um so rascher erfolge, je grösser die

gleichzeitige Lichtintensität sei. Ferner ist vom selben Autor festgestellt worden, dass weder Luft noch Licht allein imstande sind das Ranzigwerden eines Fettes hervorzurufen.

Neuerdings ist dieselbe Ansicht auch von Tschirch und Barben⁸⁴⁾ bestätigt worden. Die genannten Autoren haben durch eine besonders darauf gerichtete Versuchsreihe festgestellt, dass es Luft und Licht sind, die als primäre Ursachen des Ranzigwerdens anzusehen sind, und zwar nicht Luft allein und nicht Licht allein. In Reagenzgläser eingeschmolzenes, über 100° erhitztes Astrafett (hydrogenisiertes Arachisöl) von der Jodzahl 65 war 6 Wochen dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt gewesen und nach dieser Zeit noch unverändert befunden worden, weil die Luft keinen Zutritt hatte. Dasselbe Fett im Dunkeln aufbewahrt, aber der Luft ausgesetzt, hatte sich nach 6 Wochen gleichfalls als unverändert erwiesen. Der Luft und dem Licht ausgesetzt, war dasselbe Fett nach 10 Tagen ranzig geworden. Aus diesen Versuchen folgern die Autoren, dass das Fett unbegrenzt haltbar sei, wenn Luft und Licht ausgeschlossen werden.

Bei Luftzutritt ist bekanntlich schon das zerstreute Tageslicht wirksam, das direkte Sonnenlicht wirkt rascher und auch intensiver ein.

Nach Lewkowitsch⁹¹⁾ wirkt **trockene Luft**, wenn jede Feuchtigkeit und das Licht ausgeschlossen wird, auf Fette nicht ein. Daher bleiben trockene Fette in zugeschmolzenen Röhren unbeschränkte Zeit unverändert. Wenn jedoch etwas Feuchtigkeit zugegen ist, so werden geringe Mengen von Fettsäuren gebildet, ohne dass die Fette ranzig werden. Feuchte Fette werden an Luft und Licht bald ranzig. In Gegenwart von Feuchtigkeit spalten sich die Glyceride unter dem Einfluss von fettsplattend Enzymen, die in den Handelsölen in geringen Mengen vorkommen, wobei freie Fettsäuren gebildet werden und die Säurezahl steigt.

Übereinstimmend mit der zuletzt angeführten Ansicht wird die Mitwirkung von **Feuchtigkeit** beim Ranzigwerden der Fette von mehreren Autoren als notwendig befunden. Von Gröger⁶⁸⁾ wird der Verlauf des Ranzigwerdens in der Weise erklärt, dass die Fette durch Wasser in Fettsäuren und Glycerin gespalten werden, worauf eine Oxydation dieser Spaltungsprodukte durch den Sauerstoff der Luft erfolgt. Von Hefer⁸⁸⁾ wird beim Zersetzungsprozesse der Fette die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd angenommen. Von Keller (bei Thoms¹⁷⁶⁾) wird als Ursache des Ranzigwerdens der Fette die gleichzeitige Einwirkung von Luft und Licht bei Gegenwart von auch nur Spuren von Feuchtigkeit genannt. Desgleichen wird auch von Fierz-David¹⁰⁰⁾ darauf hingewiesen, dass die Ranzigkeit einerseits durch Luft, Licht und Wasser hervorgerufen werde, wodurch die ungesättigten Fettsäuren in Aldehyde und Säuren gespalten werden. Die unter diesen Bedingungen unverändert bleibenden gesättigten Fettsäuren werden andererseits durch Schimmelpilze zu den entsprechenden Methylalkylketonen oxydiert. Die Notwendigkeit des Zutrittes von Feuchtigkeit beim Ranzigwerden der Fette wird dagegen von Czapek¹⁰¹⁾ in Abrede gestellt.

Das Ranzigwerden der Fette wird ferner von vielen Autoren als eine durch fettspaltende **Fermente** bewirkte Zersetzung angesehen.

Nach Ubbelohde⁷⁶⁾ hat schon Liebig und später Schädler und Benedikt als Ursache des Ranzigwerdens der Fette die Gegenwart fermentartig wirkender fremder Stoffe angenommen, welche die Fette in Fettsäuren und Glycerin zersetzen. Das Glycerin soll sodann durch Einwirkung von Sauerstoff in Produkte übergeführt werden, welche die Ranzidität verursachen. Der Tätigkeit von Fermenten wird auch später von vielen Autoren eine grosse Bedeutung zugesprochen (Reinmann, Connstein, Hoyer und Wartenberg⁷⁵⁾). Durch die intensive Tätigkeit von Fermenten kann das Fett in hohem Grade zersetzt werden, wenn es mit der organischen Substanz, aus welcher es gewonnen wurde, längere Zeit in Berührung geblieben war. So wurde nach Tschirch⁸⁾ Bagasseolivenöl*) bis zu 70% und Palmöl fast ganz in Fettsäuren gespalten. Von Lewkowitsch⁹¹⁾ wird, wie schon erwähnt, angenommen, dass die Handelsöle geringe Mengen fettspaltender Enzyme enthalten und durch deren Wirkung der Gehalt an freien Fettsäuren in denselben einige Prozente betragen kann. Daher wird vom selben Autor die primäre Ursache der Ranzidität, d. h. die Bildung freier Fettsäuren, der Einwirkung von Feuchtigkeit in Gegenwart von Enzymen zugeschrieben. Wenn Luft und Licht zu sauren Fetten Zutritt haben, sind die Bedingungen für den Eintritt der Ranzidität gegeben. Als *ranzig* werden von Lewkowitsch diejenigen Öle und Fette definiert, auf deren freie Fettsäuren Sauerstoff der Luft eingewirkt hat.

Das Ranzigwerden der Fette wird von mehreren Autoren auch auf die zersetzende Tätigkeit der **Mikroorganismen** zurückgeführt, während andere gegen diese Annahme Stellung nehmen. Von Grün³⁷⁾ wird z. B. die Ansicht vertreten, dass gewisse Ranzigkeitserscheinungen nur durch Mikroben (und zwar durchwegs Aerobier) hervorgerufen werden; die „eigentliche Ranzigkeit“ hauptsächlich durch Schimmelpilze, Bakterien und Hefen, wie: *Penicillium glaucum*, *Cladosporium butyri* und verwandte Arten, besonders auch *Cl. herbarium*, durch *Aspergillus*arten, *Oidium lactis*, *Bact. fluorescens*, *Bact. prodigiosum* u. a. m.

Auch haben Versuche von G. Pigulewsky und M. Charik¹⁰²⁾ ergeben, dass die Veränderung von Olivenöl in Gegenwart von Purpurbakterien und aus ranziger Kuhbutter isolierten Stäbchen anders als im Sonnenlicht und bei Luftzufuhr verläuft. Bei dieser Zersetzung wird das Olivenöl unter Spaltung des Öles, Oxydation der freigewordenen Ölsäure und weiterer Umwandlung des Oxydationsproduktes, ausgenutzt. Die Fähigkeit feste Produkte zu bilden war bei den Stäbchen stärker ausgeprägt, als bei den Purpurbakterien; in den festen Produkten wurde Ketostearinsäure $C_{18}H_{34}O_3$ gefunden.

*) Ein aus gelagertem Olivenfruchtfleisch dargestelltes Öl.

Nach Duclaux, Ritsert und Mjoen (s. Tschirch⁸⁾) können die Mikroorganismen den Ranziditätsprozess einleiten, sind aber hierzu nicht erforderlich.

Duclaux⁶⁴⁾ erklärt, dass die Mikroorganismen die Fette nicht zersetzen können, da diese in Wasser unlöslich sind, und daher dem Protoplasma der Zelle keine Nahrung zu geben vermögen. Es können wohl auf Ölen Organismen vorhanden sein, welche aber von den Kohlehydraten und den stickstoffhaltigen Stoffen leben, die in den Ölen vorkommen. Duclaux nimmt ferner an, dass die Mikroben auch auf zersetzten Fetten leben können, weil das abgespaltene Glycerin ein wasserlösliches Substrat ist. Die Ansicht, dass auf ranzigen Fetten aerobe sowie anaerobe Bakterien zu leben vermögen, wird auch von Ritsert⁶⁴⁾ vertreten. Nach diesem Autor können aber die Mikroorganismen darauf nicht gedeihen, weil im ranzigen Fett zu viel freie Fettsäuren enthalten sind. Nach Bömer¹⁰⁸⁾ sind die durch Einwirkung von Luft und Licht ranzig gewordenen Fette steril; eingeimpfte Bakterien sterben darin ab.

Durch die Versuche von Tschirch und Barben⁸⁴⁾ ist neuerdings wieder bestätigt worden, dass die Mikroorganismen beim Verderben der Fette nicht in Betracht kommen: Schweinefett und hydrogenisiertes Arachisöl wurden, trotzdem sie durch Erhitzen über 100° sterilisiert waren, mit der Zeit ranzig. Dieselbe Beobachtung ist von Kerr¹⁰⁶⁾ gemacht worden, der die Sterilisation für wirkungslos erklärt. Der Grund hierfür, dass die Mikroorganismen für das Ranzigwerden der Fette verantwortlich gemacht worden sind, liegt nach Tschirch und Barben⁸⁴⁾ u. a. darin, dass die an der Butter gemachten Beobachtungen auf alle Fette übertragen wurden. Da die Butter aber durch ihren Gehalt an Salzen, Milchzucker Eiweissstoffen und anderen Bestandteilen der Milch ein günstigeres Substrat für Mikroorganismen darstellt, als reines Fett, nimmt die Butter unter den Fetten eine Sonderstellung ein.

Fremde Beimengungen in den Fetten sind von mehreren Autoren als Ursache des Ranzigwerdens derselben betrachtet worden. O. Keller (s. Thoms¹⁷⁶⁾) ist der Ansicht, dass das Ranzigwerden durch die Anwesenheit von Eiweiss, Schleim und Geweberesten gefördert, jedoch hierdurch allein nicht bedingt wird.

Nach E. Schmidt¹⁰⁷⁾ fördern die geringen Mengen von Verunreinigungen, welche die Fette an Eiweissstoffen, Schleim und Geweberesten enthalten, unter Mitwirkung von Fermenten, vielleicht auch Bakterien (Lipobakterien), besonders im Lichte die Aufnahme von Sauerstoff.

2. Chemismus des Ranzigwerdens der Fette.

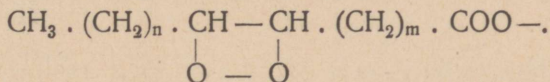
In neuerer Zeit wird der Chemismus des Ranzigwerdens der Fette durch Autoxydation der im Fette enthaltenen ungesättigten Fettsäuren erklärt. Da alle natürlichen Fette und Öle in grösserer

oder geringerer Menge ungesättigte Säuren enthalten, so werden sie alle mit der Zeit ranzig. Die Geschwindigkeit des Autoxydationsprozesses hängt vom Gehalt an ungesättigten Säuren und der Art derselben ab.

Die Sauerstoffaufnahme-fähigkeit der Fette ist von zahlreichen Forschern festgestellt worden.

Schon von A. Scala²⁹⁾ (1897) wurde angenommen, dass das Ranzigwerden der Fette von der Oxydation der Ölsäure herrührt. Durch entsprechende Versuche stellte er fest, dass dasjenige Fett unter Einwirkung von Licht und Luft am meisten an Gewicht zunimmt, welches die grösste Menge Ölsäureglyceride enthält, und am wenigsten ein solches, welches die geringste Menge dieser Verbindungen enthält. Stearinsäure und Palmitinsäure hatten ihr Gewicht nach 4—6 Monaten langer Einwirkung von Licht und Luft nicht verändert, wogegen Ölsäure unter denselben Bedingungen an Gewicht beträchtlich zunahm.

Von Vintilescu und Popescu⁸⁵⁾ ist nachgewiesen worden, dass ranzige Fette lose gebundenen Sauerstoff enthalten, den sie aus der Luft ohne vorhergehende Spaltung aufgenommen haben und welcher denselben durch leicht oxydierbare Substanzen wieder entzogen werden kann. Durch diese Feststellung sind Kerr und Sorber⁸⁶⁾ zur Hypothese über den Beginn der Ranzigkeit gelangt, nach welcher als erster Schritt in der Entwicklung derselben der Eintritt eines Sauerstoffmoleküls in ein Molekül der ungesättigten Fettsäure zu betrachten ist. Darauf tritt das Sauerstoffmolekül an die doppelte Bindung und an dieser Stelle entsteht eine Peroxydgruppe:

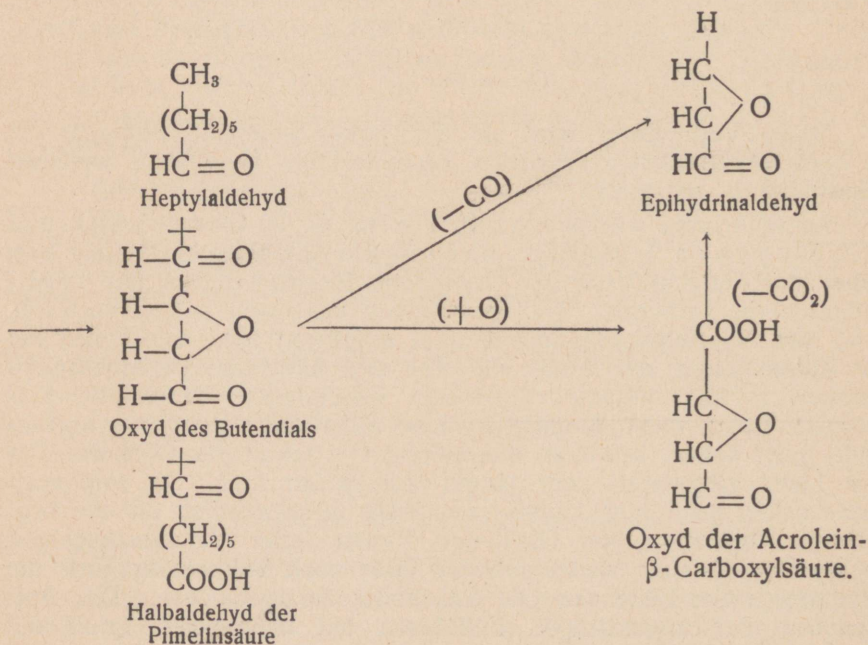
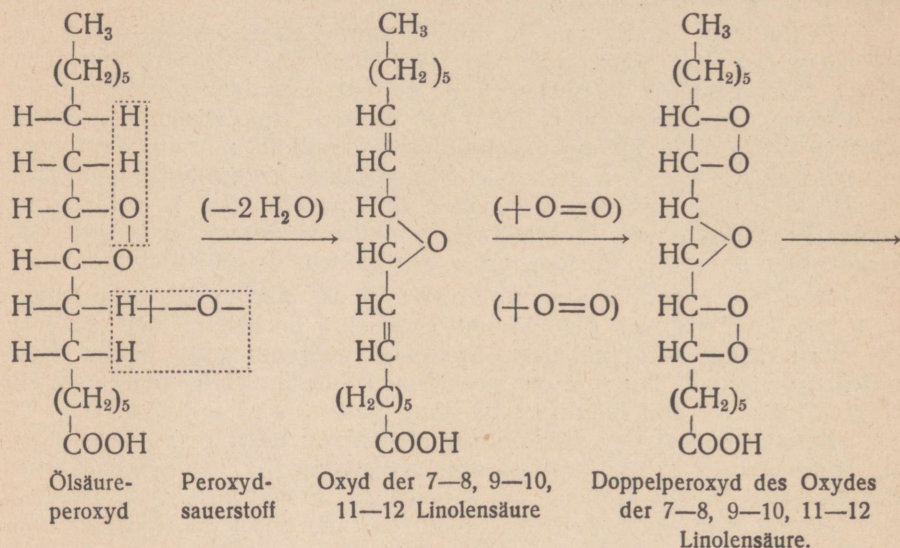


Diese Verbindung wird als ein starker Sauerstoffüberträger auf die noch unveränderten Glyceride, besonders bei Gegenwart weiteren Luftsauerstoffs, betrachtet.

Diese Ansicht wird von G. E. Holm, G. R. Greenbank und E. F. Deysher⁸⁰⁾ bestätigt. Nach diesen Autoren schreitet das Verderben der Fette und Öle auf Grund von Reaktionen, die mit Sauerstoffaufnahme verbunden sind, gewöhnlich dann sehr schnell vorwärts, wenn die Sauerstoffaufnahme einmal eingesetzt hat. Die ersten bei der Autoxydation der Fette und Öle sich bildenden Veränderungen bestehen in der Bildung von locker gebundenen Sauerstoffverbindungen. Diese Verbindungen, die eine nicht unbedeutende oxydierende Kraft haben, bewirken die weitere Oxydation des Öles, wenn es dem Licht ausgesetzt, oder länger aufbewahrt wird. Sie sind auch nach Ansicht genannter Autoren zweifellos verantwortlich für die beobachtete Oxydation von Ölen und Fetten unter Vakuumabschluss. Es vermögen daher weder inaktive Gase noch Vakuumabschluss die Oxydation vieler Fette und Öle vollständig zu verhindern. Die Autoxydation der ungesättigten Fettsäuren hat neuerdings durch die

Untersuchungen und Hypothese von W. C. Powick²⁶⁾ sowie durch die Autoxydationstheorie von A. Tschirch²⁷⁾ eine befriedigende Erklärung gefunden.

Von Powick wird der Prozess des Ranzigwerdens der Ölsäure durch folgenden hypothetischen Vorgang veranschaulicht:

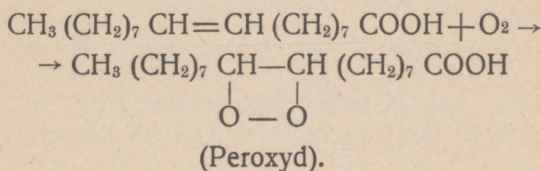


Unter dem Einfluss des Sauerstoffs bildet sich aus der Ölsäure das Ölsäureperoxyd, aus welchem zunächst ein Oxyd der Linolensäure und dann ein Doppelperoxyd des Oxydes der Linolensäure entsteht. Das Doppelperoxyd spaltet sich in Heptylaldehyd, das Oxyd des Butendials und den Halbaldehyd der Pimelinsäure. Aus dem Oxyd des Butendials bildet sich der Epihydrinaldehyd und das Oxyd der Acrolein- β -Carboxylsäure.

Durch die Untersuchungen von Powick ist der Epihydrinaldehyd als Träger der Verdorbenheitsreaktion von Kreis erkannt worden. (s. pag. 27).

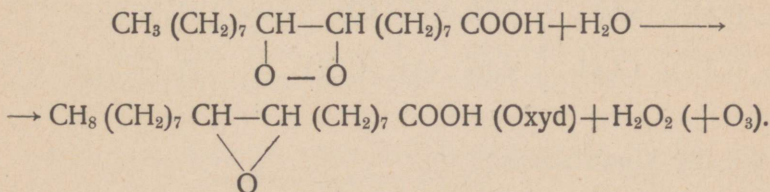
Nach der Theorie von A. Tschirch²⁷⁾ verläuft die Autoxydation der Ölsäure beim Ranzigwerden in folgenden Phasen:

An die doppelte Bindung der Ölsäure, welche stets die Angriffsstelle ist, wird Sauerstoff zunächst angelagert, wobei ein Peroxyd entsteht:

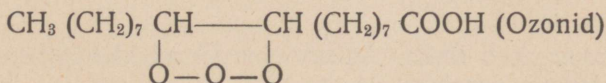


Wie Tschirch angibt, wurde die Peroxydbildung bei Luft- und Lichteinwirkung ausgesetzten Ölen bereits von Weger bewiesen und Hazura hat gezeigt, dass die Aufnahme von Sauerstoff proportional der Jodzahl, also der Menge der doppelten Bindungen vor sich geht.

Dieses Peroxyd wird aber durch Wasser allmählich zerlegt:



Es entsteht demnach ein Oxyd und Wasserstoffsuperoxyd sowie Ozon, das nach Houzeau stets da, wo Wasserstoffsuperoxyd entsteht, auch auftreten soll. Letzteres bildet alsbald ein Ozonid:



und nun sind, sobald Wasser zugegen ist, die Bedingungen der Aufspaltung des Moleküls der ungesättigten Fettsäure gegeben.

Die Feststellung von Harries, dass die Ozonide der ungesättigten Fettsäuren durch Wasser mehr oder weniger schnell zerlegt

werden, wobei das Molekül an der Stelle der Doppelbindung auseinanderbricht unter gleichzeitiger Bildung einerseits von Aldehyden und Ketonen mit kürzerer Kohlenstoffkette und anderseits von Säuren, ebenfalls mit kürzerer Kohlenstoffkette, wird von A. Tschirch²⁷⁾ an Ölsäure folgendermassen erklärt:

Es entstehen aus der Ölsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ neben Peroxyden und Wasserstoffsuperoxyd

einerseits:

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COH}$ Nonylaldehyd (flüchtig) und $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ [z.B. $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$] ein Nonylketon; aus dem Nonylaldehyd entsteht weiter: $\text{COH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ Azelinaldehyd (mit Wasserdampf flüchtig);

anderseits:

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ Pelargonsäure (flüchtig) F 12,5° und

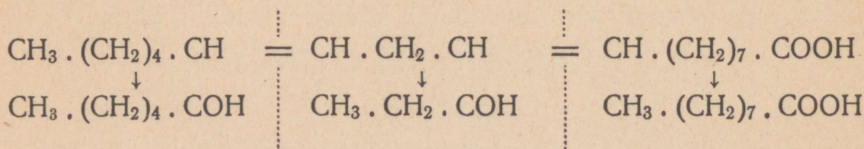
daraus weiter:

$\text{COOH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (fest) F 106° Azelainsäure.

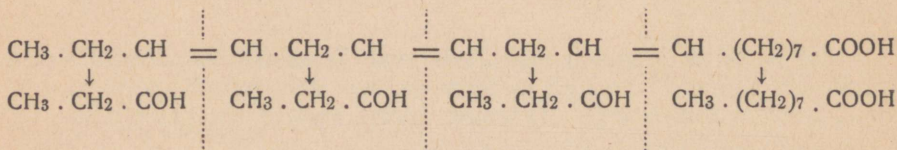
Die Aldehyde und Ketone riechen und sind mit Wasserdampf flüchtig; sie erklären den eigenartigen Geruch des ranzigen Fettes.

Auch von der Linol- sowie Linolensäure können in ähnlicher Weise Aldehyde und Ketone bzw. Säuren mit kürzeren Kohlenstoffketten abgeleitet werden (J. Pritzker⁸²⁾):

Bei der Linolsäure:



Bei der Linolensäure:



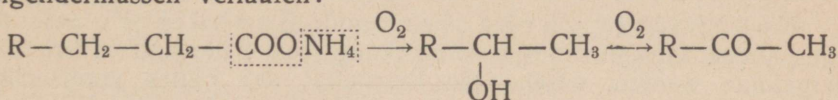
Es werden nach diesen Ableitungen Hexylaldehyd, Propylaldehyd und Pelargonsäure erhalten.

Die Autoxydationstheorie von Tschirch²⁷⁾ wird von J. Pritzker und R. Jungkuntz²⁴⁾ der Hypothese von Powick (l. c.) vorgezogen, da diese glatt und elegant die Entstehung von Epihydrinaldehyd bzw. dessen Derivate ableiten lässt. Nach Meinung

dieser Autoren hätte Tschirch noch eine weitere Oxydationsstufe annehmen müssen, um vom Propylaldehyd: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$ durch Oxydation zum Epihydrinaldehyd $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{COH}$ zu gelangen.



Nach Fierz-David¹⁰⁰⁾ wird die Ranzidität der Fette durch oxydativen Abbau der Triglyceride wie folgt erklärt. Die ungesättigten Fettsäuren werden seiner Meinung nach durch Luft, Licht und Wasser, ohne Mitwirkung von Bakterien, in Aldehyde und Säuren gespalten, wogegen die gesättigten Fettsäuren unter diesen Bedingungen nicht verändert werden. Die Fette, welche gesättigte Fettsäuren enthalten, werden durch Schimmelpilze (vorwiegend *Penicillium glaucum*) zu den entsprechenden Methylalkylketonen oxydiert, wobei jede Fettsäure nur eine einzige charakteristische Verbindung liefert. Die Methylketonbildung soll im Sinne der Dakinschen Synthese etwa folgendermassen verlaufen:



Der Autor verlangt, dass in jedem Falle untersucht werden muss, ob Ölsäureranzigkeit (Önanthaldehydpelargonsäure) oder Ketonranzigkeit (Schimmelpilze) vorliegt, oder beide zusammen. Ferner wird von ihm angenommen, dass aus der Ölsäure nicht Önanthaldehyd oder ähnliche Produkte entstehen, sondern Nonylaldehyd, Pelargonsäure und Azelainsäurealdehyd gebildet werden.

Die Ansicht von Fierz-David, dass beim Ranzigwerden der Fette praktisch immer Luft, Licht und Wasser einerseits und *Penicillium glaucum* andererseits in Tätigkeit sind, wird von A. Tschirch⁸²⁾ bestritten. Von diesem Autor wurde Schimmel nur auf der Butter und beim Kokosnussfett, aber auf keinem anderen Öl oder Fett gefunden, da Pilze und auch andere Mikroorganismen auf den allermeisten nichtranzigen Ölen überhaupt nicht wachsen.

3. Oxydations- und Spaltungsprodukte in den ranzigen Fetten.

Die beim Ranzigwerden der Fette entstehenden Oxydations- und Spaltungsprodukte sind nach der Art des Fettes sowie nach dem Verlauf des Autoxydationsprozesses von verschiedenartigster Natur. Die Frage, welche Oxydationsprodukte beim Ranziditätsprozesse überhaupt sowie bei dessen einzelnen Phasen entstehen, kann bis heute noch nicht vollkommen beantwortet werden.

J. Nagel¹⁶²⁾ hat in den ranzigen Fetten und Ölen folgende Verbindungen nachgewiesen:

1. Freie gesättigte und ungesättigte Fettsäuren;
2. Oxsäuren der Fettsäurereihe;

3. Laktone und Anhydride der Fettsäuren;
4. Alkohole (Butyl-, Amyl-, Caproyl- und Caprylalkohol);
5. Ester der gesättigten, ungesättigten und Oxysäuren der Fettsäurereihe mit höheren und bisweilen auch mit mehrwertigen Alkoholen (Butyl-, Caproyl- und Caprylalkohol etc., Glykol etc.);
6. Gesättigte und ungesättigte Aldehyde (Butyr-, Capron-, Caprylaldehyd etc., Akrolein und Önanthaldehyd);
7. Acetale der oben erwähnten Aldehyde und Alkohole;
8. Terpene.

Über das Vorkommen von Glycerin sowie über das Schicksal desselben beim Ranzigwerden der Fette, gehen die Ansichten der Autoren weit auseinander, wobei von älteren Autoren hauptsächlich ein oxydativer Abbau des Glycerins angenommen wird.

Nach Liebig, Schädler und Benedikt⁷⁵⁾ soll das abgespaltene Glycerin durch Einwirkung von Sauerstoff in Produkte übergeführt werden, welche die Ranzidität des Fettes verursachen. Diese Spaltprodukte zusammen mit den Spaltprodukten der Fettsäuren werden als Träger der Ranzigkeit betrachtet. Diese Ansicht wird auch von Schmid⁸⁷⁾ vertreten, nach dessen Meinung das freigewordene Glycerin teilweise oder ganz zu Aldehyden und Ketonen oxydiert wird. Ubbelohde⁷⁶⁾ meint, dass das Glycerin *in statu nascendi* beim Ranzigwerden weiter gespalten wird.

Holde⁷⁷⁾ hat in lange aufbewahrten und sauer gewordenen fetten Ölen kein freies Glycerin nachweisen können. Auch Gröger⁷⁷⁾¹⁶⁷⁾ konnte kein Glycerin in freiem Zustande im ranzigen Fett nachweisen. Nach seiner Ansicht erstreckt sich die Oxydation auch auf Glycerin. Lewkowitsch⁹⁶⁾ hält diese Behauptungen nicht für erwiesen, da der Nachweis geringer Mengen freien Glycerins im Fett mit grössten Schwierigkeiten verbunden ist. Hierbei muss der Umstand in Betracht gezogen werden, dass bei der Spaltung die Bildung von Mono- und Diglyceriden voranschreitet.

Die Ansicht Lewkowitsch's ist durch die Versuche von M. Winckel¹⁶⁸⁾ bestätigt worden, der feststellte, dass die im ranzigen Fett enthaltenen Aldehyde aus der Ölsäure hervorgehen, nicht aber aus dem Glycerin. Diese Feststellung ist durch spätere Untersuchungen anderer Forscher vielfach bestätigt worden, wogegen aber in Thoms Handbuch¹⁷⁶⁾ noch im Jahre 1925 gesagt wird, dass die riechenden Stoffe aldehyd- und ketonartiger Natur vermutlich nach teilweiser Verseifung der Fette unter dem Einfluss von Feuchtigkeit durch Oxydation, besonders des Glycerins, entstehen.

Nach W. C. Powick²⁶⁾ spielt das Glycerin beim Ranzigwerden der Fette keine Rolle.

4. Geruch und Geschmack der ranzigen Fette.

Der Geruch und Geschmack ranziger Fette wird von einigen Autoren auf die beim Autoxydationsprozess entstehenden flüchtigen Fettsäuren (Propion-, Butter-, Caprinsäure u. a.) zurückgeführt (z. B. Schädler²⁴), Tschirch⁸⁴), Thoms¹⁷⁶) u. a.). Dagegen wird der Geruch von anderen Autoren den Aldehyden zugeschrieben. So wird nach Marx¹¹⁷) der widrige Geruch und Geschmack ranziger Fette hauptsächlich durch Aldehyde bedingt. Nach A. Scala²⁹) hängt der Geruch und Geschmack vorwiegend von Önanthaldehyd $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHO}$ und Pelargonaldehyd, weniger vom Caprin- und Buttersäurealdehyd ab. Von Powick²⁶) wird der ranzige Geruch der Gegenwart von Heptylaldehyd (Önanthaldehyd) zugeschrieben. In einer späteren Veröffentlichung (1931) erklärt Tschirch²⁷), wie bereits oben erwähnt, dass der eigenartige Geruch des ranzigen Fettes auf Aldehyde und Ketone zurückzuführen ist.

Nach A. Beneschowsky¹⁷⁰) wird der charakteristische Geruch eines ranzigen Fettes sowohl durch flüchtige Säuren als auch durch aldehydartige Verbindungen verursacht.

5. Kennzahlen der ranzigen Fette.

Die Kennzahlen der Fette werden beim Ranzigwerden verändert.

Das spez. Gewicht wird erhöht; die Jodzahl wird infolge der Oxydation und Zersetzung der ungesättigten Fettsäuren erniedrigt (nach Kerr und Sorber⁸⁵) um 4—70/o); die Refraktion, die Viskosität, die Thermozahl, die Verseifungszahl, die Reichert-Meisslsche Zahl sowie die Acetylzahl werden erhöht. Der Prozentgehalt an Unverseifbarem steigt beim Ranzigwerden an (Kerr und Sorber⁸⁵)). Die Verbrennungswärme ranziger Fette ist infolge von Sauerstoffaufnahme nach Stohmann und Langbein⁶⁸) niedriger als die der frischen Fette. Die Fähigkeit zur Elaidinierung wird durch das Ranzigwerden vermindert. Die Säurezahl ranziger Fette ist meistens erhöht; bisweilen sind die Fette ranzig ohne eine Erhöhung des Gehaltes an freien Säuren aufzuweisen.

6. Verhütung des Ranzigwerdens der Fette.

Zur Verhütung des Ranzigwerdens der Fette sind verschiedene Vorschläge gemacht worden.

Schon im Jahre 1536 macht Brunfels⁵⁷) darauf aufmerksam, dass die Öle in gläsernen, verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden müssen, indem er sagt: „Aber die öle wärent am allerbasten in gläsernen geschirren, sollten auch woll verstopfft sein.“ Im Pharmaceutischen Central-Blatt für das Jahr 1834 wird unter kleineren Mitteilungen (p. 174) zur Verhütung des Ranzigwerdens des Öles vorge-

schlagen über das Öl eine etwa 2 Zoll hohe Weingeistschicht zur Abhaltung der Luft zu giessen und die Flasche zu verstopfen.

Vielfach werden zu diesem Zweck auch Zusätze verschiedener Chemikalien empfohlen.

Nach Duclaux⁶⁷⁾ halten Salz und Borax das Ranzigwerden der Fette auf. Die konservierende Wirkung von Natriumchlorid ist von Z. von Sándor⁵⁸⁾ auf Proben von Butter, Schweinefett und Kürbiskernöl untersucht worden. Es hat sich erwiesen, dass das Natriumchlorid bei den Luft und Licht ausgesetzten Fetten nur auf deren ungesättigte Bestandteile von Einfluss ist.

Nach E. Schmidt¹⁰⁷⁾ wird das Ranzigwerden des Fettes durch die Gegenwart von Kochsalz und von Phenolen verzögert. So setzt das Hydrochinon nach W. J. Husa und L. M. Husa¹²⁴⁾ das Ranzigwerden des fetten Mandelöles herab und zwar bei einem Zusatz von 0,5% um 50%. Nach diesen Autoren haben auf die Entwicklung der Ranzidität Salizylsäure, Acetylsalizylsäure, β -Naphthol, Phenol, Pyrogallol und Resorcin keinen Einfluss. Ferner werden von einigen älteren Autoren Zusätze von Kreosot und ähnlichen Stoffen (Fehling⁶³⁾), ätherischer Benzoeauszug (Bolton¹²⁵⁾) sowie Formaldehydlösung^{140) 141)} u. a. m., die alle konservierend wirken sollen, angegeben. Es bleibt unverständlich zu welchem Zweck die auf solche Weise konservierten Fette noch benutzt werden könnten.

Durch Behandlung von Schweineschmalz mit Benzoe wird das von vielen Arzneibüchern vorgesehene *Adeps benzoatus* hergestellt. Nach dem Kommentar zum DAB-5 (p. 164) wird das Schweineschmalz dadurch haltbarer gemacht.

Nach Kerr¹⁰⁶⁾ ist das Fett, um es vor Ranzigwerden zu schützen, unter Ausschluss von Luft, Licht und Wärme aufzubewahren.

Auch verschiedene Metalle wirken auf Fette ungünstig. Es ist nachgewiesen worden (Kerr u. a.), dass Kupfer und Zink das Ranzigwerden mehr beschleunigen als Zinn, und dieses mehr als Aluminium und Eisen.

In Deutschland sind als Konservierungsmittel der Fette, ausser Kochsalz, Benzoesäure bzw. Benzoat erlaubt, in Österreich und in der Schweiz ist die Verwendung von Konservierungsmitteln, ausser Kochsalz, verboten (A. Grün⁴²⁾).

IV. Nachweis der Ranzidität.

Die chemischen Verfahren zum Nachweis der Ranzidität der Fette beruhen auf der qualitativen sowie quantitativen Bestimmung gewisser, beim Zersetzungsprozess entstandenen Abbauprodukte. Die meisten zu diesem Zweck ausgearbeiteten Methoden dienen zur Ermittlung von Aldehyden und Peroxyden im ranzigen Fett.

Den „wirklichen Ranziditätsgrad“ der Fette auf chemischem Wege zu bestimmen, sind bis jetzt viele Forscher bemüht gewesen. Dieses zu erreichen ist jedoch schwierig infolge der grossen Anzahl und der Verschiedenheit der Abbauprodukte in den ranzigen Fetten.

1. Freie Fettsäuren und flüchtige Fettsäuren.

Nach älteren Anschauungen bildete der Gehalt eines Fettes an **freien Fettsäuren** einen Gradmesser für die Ranzidität desselben. Man bezeichnete nach dem Vorschlage Köttstorfers¹⁴²⁾ als „Ranziditätsgrad“ die Anzahl der ccm alkoholischer Normallauge, welche zur Neutralisation von 100 g Fett erforderlich war. Ein Ranziditätsgrad entsprach demnach einem ccm Normallauge pro 100 g Fett, oder 0,282% Ölsäure, oder 0,088% Buttersäure.

Nach Stockmeier¹⁴²⁾ (1888) hat die Nürnberger Untersuchungsanstalt, im Einverständnis mit der entsprechenden Stelle, die Fette von über 8 Ranziditätsgraden als gesundheitsschädlich beanstandet. Da jedoch die Ergebnisse der Sinnesprüfung und die Bestimmung des Gehalts an freien Fettsäuren häufig zu ganz verschiedener Beurteilung eines Fettes hinsichtlich der Verdorbenheit führten, wurde auf Antrag von Sendtner⁸⁷⁾ im Jahre 1895 auf der Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie beschlossen den Ausdruck „Ranziditätsgrad“ durch „Säuregrad“ zu ersetzen. Diesem Beschlusse entsprechend bezeichnet man auch jetzt die Anzahl ccm Normallauge, die zur Neutralisation der freien Fettsäuren in 100 g Fett erforderlich sind, als „Säuregrad“ des Fettes. Durch zahlreiche Beobachtungen vieler Forscher ist festgestellt worden, dass ein hoher Säuregrad die Ranzidität eines Fettes nicht beweisen kann. Demgegenüber sind jedoch H. C. Brill und H. O. Parker¹⁴³⁾ noch 1917 der Ansicht, dass ein hoher Säuregehalt ein verlässlicher Anzeiger der Ranzigkeit ist, wenn auch Ranzigkeit und Säuregehalt miteinander nicht parallel verlaufen.

Von älteren Autoren A. Scala¹⁶⁰⁾ und Stefano di Palma¹⁶¹⁾ sind Verfahren beschrieben worden, welche auf der Ermittlung der **flüchtigen Fettsäuren** im Wasserdampfdestillat des Fettes beruhen. Scala will ein Fett für nicht mehr geniessbar erklärt wissen, wenn 5 g desselben zur Neutralisation der totalen flüchtigen Fettsäuren 2 ccm $\frac{n}{10}$ Kalilauge erfordern.

Die Unzweckmässigkeit dieser Methoden hat schon Sestini¹¹⁷⁾ ¹⁶⁵⁾ (1886) erkannt. Nach seiner Ansicht kann die Menge der flüchtigen Fettsäuren im Fett nicht zum Gradmesser der Ranzidität desselben dienen. Es sind von ihm Olivenöle untersucht worden, welche so ranzig waren, dass von einer Geniessbarkeit keine Rede sein konnte, und die dabei geringe Mengen flüchtiger Säuren enthielten. Dagegen konnte er aus reinen, gut schmeckenden Olivenölen nicht unerhebliche Mengen flüchtiger Säuren destillieren.

2. Aldehyde.

Der widrige Geruch und Geschmack der ranzigen Fette wurde zuerst von E. Marx¹⁴⁰⁾ der Anwesenheit aldehydartiger Körper zugeschrieben.

Die aldehydartigen Substanzen sind später von vielen anderen Forschern in den ranzigen Fetten nachgewiesen, sowie quantitativ ermittelt worden. So ist von Soltsien¹⁴⁰⁾ durch Destillation von ranzigem Fett mit Wasserdämpfen ein aldehydartiges Destillat vom Geruch des Akroleins erhalten worden.

Eine Prüfung der Fette auf Aldehyde wurde von A. Schmid⁸⁷⁾ (1898) vorgeschlagen, nach dessen Ansicht die aldehyd- oder ketonartigen Oxydationsprodukte des Glycerins das Ranzigwerden der Fette verursachen. Er nahm an, dass der Gehalt eines Fettes an aldehydartigen Körpern ein Gradmesser für die Ranzidität desselben sei; das Ausbleiben einer Aldehydreaktion beweiße, dass ein Fett nicht ranzig sei. Zum Nachweis von Aldehyden im Wasserdampfdestillat eines ranzigen Fettes empfiehlt er anzuwenden:

- a) ammoniakalische Silberlösung (Schwarzfärbung),
- b) salzsaures m-Phenylendiamin (Gelbfärbung),
- c) 0,5% fuchsin-schweflige Säure (Rotfärbung).

Verdorbenheitsreaktion nach Kreis. Im Jahre 1899 wurde von H. Kreis¹⁷⁹⁾ zum Nachweis ranziger Fette eine Reaktion beschrieben, deren Zustandekommen von ihm später auf die beim Belichten der Fette sich bildende aldehydartige Substanz zurückgeführt wird.

H. Kreis gelangte zu dieser, jetzt in der Praxis am meisten angewandten „Verdorbenheitsreaktion“ durch Beobachtung des von Ambühl¹⁷⁹⁾ bereits 1892 beschriebenen verschiedenen Verhaltens von frischem und ranzigem Sesamöl bei der Ausführung der Baudouinschen Sesamölprobe. Das belichtete Sesamöl zeigte nämlich bei der Ausführung der Baudouinschen Reaktion anstatt einer Rotfärbung eine indigoblaue Färbung, während mit frischem Öl die gewöhnliche rote Färbung entstand. Diese Erscheinung wurde von Kreis (1899) als eine Folge des gleichzeitigen Auftretens der Baudouinschen und der Bishopschen Reaktion (beim Schütteln alter Sesamöle mit konz. HCl (1,19) eintretende Grünfärbung) beschrieben. Die Blaufärbung wurde von Kreis als eine Mischfärbung, bestehend aus der normalen Rotfärbung nach Baudouin und der Grünfärbung nach Bishop, erkannt.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass man es im ranzigen Sesamöl mit denjenigen Oxydationsprodukten zu tun habe, welche mit dem die Baudouinsche Reaktion verursachenden Bestandteil, die von Bishop beobachtete Grünfärbung geben, wurde von Kreis durch entsprechende Versuche festgestellt, dass auch andere ranzige,

d. h. ähnliche Oxydationsprodukte enthaltende Fette nach dem Vermischen mit frischem Sesamöl mit konz. HCl Farbenreaktionen hervorbrachten. Ein altes Olivenöl mit dem Säuregrad 5, welches mit gleichem Volumen HCl (1,19) geschüttelt, keine Farbenänderung zeigte, gab beim Vermischen mit dem gleichen Volumen eines frischen Sesamöles (das für sich mit HCl nicht reagierte) beim Schütteln mit HCl eine Grünfärbung.

Durch diese Versuche gelang es Kreis¹⁷⁹⁾ die Anwendung der erwähnten Bishopschen Reaktion, die von ihrem Entdecker als ein Massstab für das Alter eines Sesamöles erkannt wurde, zur Erkennung des Verdorbenseins von Fetten überhaupt zu erweitern. Kreis weist noch darauf hin, dass bei seinen Versuchen die Färbungen gerade bei solchen Fetten in deutlichster Weise sich einstellten, die zwar einen durchaus normalen Säuregrad aufwiesen, aber auf Grund der Sinnenprüfung als verdorben bezeichnet werden mussten.

Kreis¹⁷⁹⁾ will die von ihm so modifizierte Reaktion als Bishop-Kreissche Reaktion bezeichnet wissen.

Durch weitere Versuche zeigte Kreis¹⁷⁹⁾, dass bei der Bishop-Kreisschen Reaktion das Sesamöl durch gewisse Phenole, z. B. Resorcin und Phloroglucin ersetzt werden kann, wodurch prachtvolle Farbefekte erzielt werden können. Zur Ausführung der Reaktion wurde von Kreis folgende Vorschrift gegeben, welche in derselben Ausführungsweise im Gebrauch geblieben ist:

In einem Reagenzglase werden 2 ccm HCl (1,19) mit 2 ccm Öl sowie mit 2 ccm einer kalt gesättigten benzolischen Resorcinlösung, bzw. einer ätherischen Lösung von 1 Prom. Phloroglucin überschichtet und hierauf durch Schütteln gemischt. Nach kurzer Zeit treten prachtvolle beständige Violett- bzw. Rotfärbungen der HCl auf, die auch beim Zusatz von Wasser nicht verändert werden.

Weitere Untersuchungen von Kreis¹⁸⁰⁾ ergaben, dass die Baudouinsche Reaktion zum Nachweis von Sesamöl durch einen Stoff phenolartiger Natur, das *Sesamol* hervorgerufen wird, während die beim Belichten der Fette sich bildende Substanz aldehydartiger Natur ist.

Die von Kreis entdeckte Verdorbenheitsreaktion hat die Aufmerksamkeit vieler Forscher auf sich gelenkt, worauf dieselbe vielseitig untersucht worden ist.

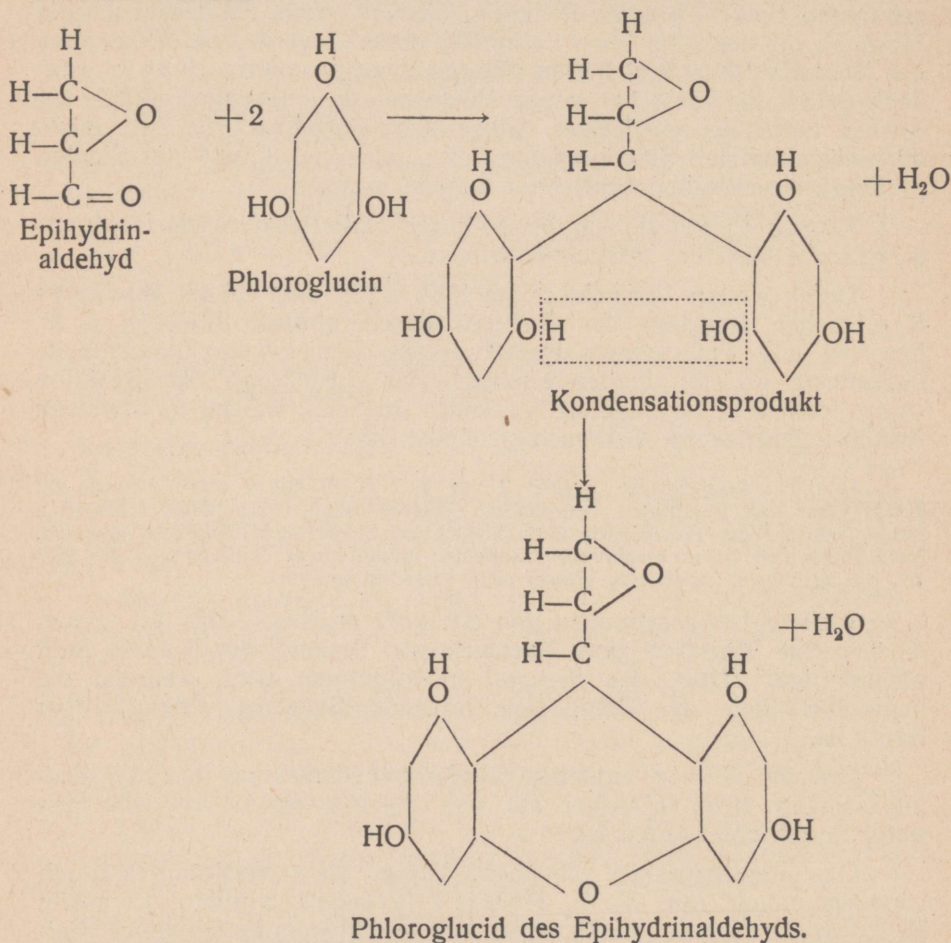
Der lange unerklärt gebliebene Verlauf dieser Reaktion ist durch Untersuchungen von W. C. Powick²⁶⁾ erklärt worden. Er stellte fest, dass die Kreissche Reaktion bei verdorbenen Fetten durch *Epihydrinaldehyd* $\text{CH}_2\text{CH}(\text{COH})$ verursacht wird. Der Epihydrinaldehyd



ist nach Feststellungen von Powick in ranzigen Fetten und Ölen in gebundenem Zustande enthalten. Es entsteht beim Ranzigwerden der Fette wahrscheinlich das Glycerylacetal des Epihydrinaldehyds, welches

bei der Ausführung der Kreisschen Reaktion unter Einwirkung von konz. Salzsäure den Epihydrinaldehyd abspaltet. Darauf entsteht aus Epihydrinaldehyd und Phloroglucin ein rotgefärbtes Kondensationsprodukt, aus welchem sich unter weiterer Einwirkung der konz. Salzsäure ein weiteres Molekül Wasser abspaltet, so dass schliesslich ein Phloroglucid des Epihydrinaldehyds resultiert.

Die Entstehung dieser Verbindung wird von Powick folgendermassen erklärt:



Quantitative Kreissche Reaktion. Durch die beschriebene Feststellung von Powick, welche von anderen Forschern überprüft und bestätigt worden ist, wird die Verdorbenheitsreaktion nach Kreis allgemein als eine charakteristische Reaktion auf Epihydrinaldehyd angesehen. Man hat versucht für diese Reaktion eine quantitative Grundlage zu schaffen, um die Grenzen sowie den Grad des Ver-

dorbenseins der Fette mit Hilfe derselben zu ermitteln. Hierzu sind die bei der Ausführung der Verdorbenheitsreaktion nach Kreis mit Phloroglucin-Äther auftretenden Farbtöne kolorimetrisch gemessen worden, wobei verschiedene Standardlösungen zur Anwendung gelangten.

Von G. E. Holm und G. R. Greenbank (s. K. Täufel und J. Müller⁸¹⁾) ist als Standardfarblösung eine solche aus 2 Tropfen einer alkoholischen 0,2%-igen Lösung von Methylrot in 100 ccm n_{100} Salzsäure benutzt worden. Das Kreissche Reaktionsgemisch wurde mit einer gemessenen Menge Petroläther auf die zugrunde gelegte Farbnorm verdünnt. In analoger Weise wurde nach K. Täufel und J. Müller dieses Verfahren von W. J. Husa und L. M. Husa benutzt.

J. Pritzker und R. Jungkuntz¹⁷⁸⁾ haben die Färbungen der Kreisschen Verdorbenheitsreaktion mit der Lösung von 1,2 mg Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser verglichen. Die Intensität und der Farbton dieser Kaliumpermanganatlösung entsprach nach der Analyse der Autoren einer Lösung von 0,5 mg Akrolein, welches mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert (wobei Epihydrinaldehyd entsteht) und mit 5 ccm HCl sowie 5 ccm 1%/iger Phloroglucin-Ätherlösung versetzt worden war.

In der Voraussetzung, dass bei der beschriebenen Reaktion das Akrolein quantitativ in Epihydrinaldehyd übergeführt wird, kamen die Autoren nach eingehender Überlegung zur Folgerung, dass schon ein Gehalt von 0,01% Epihydrinaldehyd genügt, um ein Fett ungeniessbar zu machen.

Gleichzeitig ist von Pritzker und Jungkuntz auch die Empfindlichkeitsgrenze der Kreisschen Reaktion festzustellen versucht worden. Von der Annahme ausgehend, dass bei einem Gehalt von 1 mg Epihydrinaldehyd in 100 ccm Öl die Kreissche Verdorbenheitsreaktion noch eine wahrnehmbare rötlichviolette Färbung gibt, wird die Empfindlichkeit der Reaktion von den genannten Autoren auf 1:100 000 geschätzt. Während ein Fett von diesem vermuteten Epihydrinaldehydgehalt nach den genannten Autoren geschmacklich noch einwandfrei ist, wird die Kreissche Reaktion als zu empfindlich bezeichnet, weshalb die eintretende Färbung bis zu einer gewissen Intensität vernachlässigt werden muss.

Auch von K. Täufel und J. Müller⁸¹⁾ ist die Verdorbenheitsreaktion nach Kreis zu einem kolorimetrischen Verfahren ausgearbeitet worden. Zum Vergleich wurde eine empirische Farbskala von möglichst lichtbeständigen Farbmustern mit zwölf Stufen benutzt, die im Komparator nach Walpole den Farbvergleich sehr gut ausführen gestattete. Nach Angaben der genannten Autoren liefert das Verfahren bei vergleichenden Untersuchungen unter analogen Versuchsbedingungen relativ gut reproduzierbare Ergebnisse. Die Methode scheint zur Verfolgung der Vorgänge beim beginnenden Verderben geeignet zu sein.

Von R. Kerr (s. Täufel und Müller l. c.) wird die Farbintensität der Kreisschen Verderbenheitsreaktion folgendermassen gemessen: das zu untersuchende Fett wird solange mit Kerosin (Petroleum), flüssigem Paraffin oder einem farblosen Mineralöl versetzt, bis die Farbenreaktion gerade negativ verläuft; die Menge des Verdünnungsmittels ist das Mass für das Ranzigsein.

Die **Brauchbarkeit der Kreisschen Reaktion** zur Messung der Ranzidität wird von vielen Autoren behauptet, jedoch wird diese Möglichkeit auch vielfach bestritten.

G. E. Holm und G. R. Greenbank¹⁸⁹⁾ haben z. B. festgestellt, dass die Stärke des Ausfalles der Kreisschen Reaktion bei oxydierten Fetten nicht proportional der Ranzidität, sondern direkt von der Menge des absorbierten Sauerstoff abhängig ist.

Die Kreissche Verderbenheitsreaktion wird ferner durch gewisse Bestandteile der ranzigen Fette beeinflusst, bei deren Anwesenheit dieselbe abgeschwächt oder sogar negativ verlaufen kann.

Die Aldehyde der Fettsäurereihe beeinträchtigen nach Täufel und Müller⁸¹⁾ die Kreissche Verderbenheitsreaktion dadurch, dass sie mit Phloroglucin (resp. Resorcin) feste, wenig gefärbte Kondensationsprodukte liefern, wodurch die Einwirkung desselben der eigentlichen Farbenreaktion entzogen wird. Je nach der Menge des Aldehydes geht dabei die Intensität der Farbe unter Umständen bis zum Verschwinden zurück; gleichzeitig steigt die Menge des gebildeten Niederschlages an. Es hat sich gezeigt, dass die niedriger molekularen Aldehyde leichter unter Kondensation reagieren als die höheren Glieder der Fettreihe, also auch stärker störend wirken. Durch diese Feststellung wird der negative Ausfall der Kreisschen Reaktion bei alten Fetten, wo die Konzentration an Aldehyden durch das fortgeschrittene Stadium der Molekelspaltung relativ hoch sein kann, erklärt.

Von H. Ditz¹⁵⁰⁾ sowie von C. S. Schmall¹⁵¹⁾ wird darauf hingewiesen, dass der peroxydhaltige Äther, der ev. zur Herstellung des Reagens verwendet wurde, die Reaktion beeinflussen kann. Durch einen in dieser Richtung angestellten Versuch wird von Täufel und Müller⁸¹⁾ diese Möglichkeit bestätigt, wobei es sich aber gezeigt hat, dass zur Abschwächung der Reaktion so grosse Mengen von Peroxyden notwendig sind, wie sie im natürlichen Fett beim Verderben kaum gebildet werden. Nach diesen Autoren beruht die Wirkung der Peroxyde in erster Linie darauf, dass die beim Ranzigwerden gebildeten Aldehyde, darunter auch Epihydrinaldehyd, durch Oxydation verändert werden. Nach Pritzker und Jungkunz²⁴⁾ scheinen die Fettperoxyde die Kreissche Reaktion nicht zu hindern.

Ferner kann nach Ansicht von Täufel und Müller (l. c.) beim Fortschreiten des Verderbens der ursprünglich gebildete Epihydrinaldehyd, welcher in gebundener Form im Fette vorliegt, sekundär zersetzt werden, wodurch die Kreissche Probe negativ ausfallen kann.

Nach P o w i c k kann die Gegenwart von Nitrosylchlorid in der Salzsäure bei der Ausführung der Kreisschen Reaktion zu irrigen Resultaten führen.

Schliesslich kann die Kreissche Reaktion nach Angaben von Kreis, sowie anderer Forscher durch einen zu hohen Säuregrad beeinflusst werden. Nach den Versuchen von P r i t z k e r und J u n g k u n z ²⁴⁾ können jedoch die freien Fettsäuren allein das Eintreten der Reaktion nicht verhindern.

Nach R. H. K e r r und D. G. S o r b e r ⁸⁵⁾ ist die Kreissche Verdorbenheitsreaktion die praktischste und zuverlässigste, die für den allgemeinen Gebrauch empfohlen werden kann. Die Probe hat für die Betriebskontrolle insofern beträchtlichen Wert, als sie Fette mit fremdem Beigeschmack und Geruch von ranzigen Fetten leicht unterscheiden lässt, da die Reaktion schon positiv ausfällt, bevor Geruch und Geschmack auf Ranzigkeit deuten und vor weiterer Verwendung solcher Fette warnt. Die Intensität der Reaktion ist nicht proportional der Ranzigkeit.

Nach W. L. D a v i e s ¹⁶³⁾ ist die Kreissche Probe kein Massstab für die Ranzigkeit, infolge Peroxyd-, Keton-, Säurebildung u. s. w. sondern für die Anwesenheit von dreigliedrigen C-Ketten die zwei Phloroglucin moleküle flavonartig zu kuppeln vermögen.

Laut Bericht der Deutschen Fettanalysen-Kommission ¹⁶⁴⁾ Berlin 1929, werden die Kreissche und ähnliche Farbreaktionen als Kriterium für Verdorbenheit („Ranzigkeit“) der Fette von dieser völlig abgelehnt.

Aldehydreaktion nach v. Fellenberg. Ein Verfahren zum allgemeinen Aldehydnachweis in den ranzigen Fetten ist von Th. v. F e l l e n b e r g ausgearbeitet worden, bei welchem als Reagens die fuchsin-schweflige Säure benutzt wird.

Eine 0,5% fuchsin-schweflige Säure ist, wie bereits oben erwähnt, schon von A. S c h m i d ⁸⁷⁾ (1898) zum Nachweis von Aldehyden im Wasserdampfdestillat eines ranzigen Fettes vorgeschlagen worden. Auch von G. B i a n c h i ¹⁴⁰⁾ wurde ein Ausschütteln des ranzigen Öles mit fuchsin-schwefliger Säure empfohlen, wobei frische Fette keine Färbung geben, während sich ranzige Öle selbst violettrot färben und die gleiche Farbe der wässrigen Flüssigkeit erteilen.

Nach Angaben von v. F e l l e n b e r g ¹⁴⁴⁾ soll bei dieser Reaktion die Zusammensetzung des Reagens von grösster Wichtigkeit sein. Zur Herstellung desselben wird von ihm folgende Vorschrift gegeben:

Man löst 5 g Fuchsin in der Wärme in ungefähr 800 ccm Wasser, kühlt ab, fügt 12 g kristallisiertes Natriumsulfit in konzentrierter Lösung hinzu. Zu dieser Flüssigkeit werden darauf 100 ccm $n/1$ Salzsäure gegeben und mit Wasser zum Liter aufgefüllt. Wenn nötig, wird filtriert. Das Reagens kann erst am nächsten Tage benutzt werden. Es ist im Dunkeln aufzubewahren.

Zur Ausführung der Reaktion wird 1 ccm Öl oder 1 ccm geschmolzenes, mit derselben Menge Petroleum verdünntes Fett mit 1—2 ccm Reagens $\frac{1}{2}$ Min. lang kräftig geschüttelt, 10 Min. stehen gelassen und dann beobachtet. Ist keine Färbung entstanden, so ist das Fett unverdorben; bei starken Färbungen (rot bis blaviolett) der Fettschicht oder der wässrigen Schicht ist es zu beanstanden.

Th. v. Fellenberg schlägt vor als schwächste zulässige Färbung eine solche anzunehmen, deren Farbstärke etwa 10 bis 20 mg Acetaldehyd im Liter entspricht. Stark ranzige Öle zeigen Färbungen, die einem Acetaldehydgehalt von 175 mg im Liter entsprechen. Der Aldehydgehalt eines Fettes, ausgedrückt in Acetaldehyd, lässt sich nach v. Fellenberg auch quantitativ ermitteln.

Da die Farbtöne bei ranzigen Fetten von dem Rot der Aldehydreaktion abweichen und blautichiger sind, verwendet man in solchen Fällen Farbfilter von 2 bis 5 $\frac{0}{0}$ -igen Kupfersulfatlösungen, die man hinter das Reagenzglas mit der Vergleichslösung stellt, oder einfacher eine Lösung, welche in 10 ccm 0,6 ccm $\frac{n}{100}$ Kaliumpermanganat enthält.

Th. v. Fellenberg's vergleichende Versuche haben ergeben, dass die Reaktion mit fuchsin-schweflicher Säure regelmässiger ausfällt als die Kreissche Probe. Ausserdem kommt Fellenberg zum Schluss, dass die Kreissche Verdorbenheitsreaktion zu wenig empfindlich sei.

Die v. Fellenbergsche Aldehydreaktion ist auch von J. Pritzker und R. Jungkunz²⁴⁾ mit der Kreisschen Verdorbenheitsreaktion verglichen worden. Die Herstellung des Reagens haben diese Autoren etwas abgeändert. Das Natriumsulfit ist durch Kaliummetabisulfit ersetzt worden, da das erstere sich sehr leicht verändert, indem es in Sulfat übergeht. So haben die Autoren im Laboratorium ein gut aufbewahrtes kryst. Natriumsulfit (+ 7 H₂O) gehabt, welches nur noch 3,46 $\frac{0}{0}$ Schwefeldioxyd an Stelle des theoretischen Wertes von 25,4 $\frac{0}{0}$, dafür aber 44,5 $\frac{0}{0}$ Natriumsulfat enthält. Das Kaliummetabisulfit hat sich als zweckmässigstes Präparat zur Herstellung des Reagens erwiesen, weil dieses Salz unbeschränkt haltbar ist und einen Gehalt an schweflicher Säure von 56—57 $\frac{0}{0}$ aufweist. Infolgedessen haben Pritzker und Jungkunz die fuchsin-schweflige Säure folgendermassen hergestellt:

5 g Fuchsin „Ciba“ wurden in 800 g warmem Wasser gelöst, dazu eine konzentrierte Lösung von 5,4 g Kaliummetabisulfit gegeben, schliesslich mit 100 ccm $\frac{n}{1}$ Salzsäure versetzt und zum Liter aufgefüllt. Da nach der Herstellung das Reagens noch rötlich ist, so gibt man etwas Tierkohle hinzu und filtriert, wodurch das Reagens entfärbt und sofort verwendbar wird.

An Stelle von Petroleum wurde von Pritzker und Jungkunz Petroläther zur Lösung des Fettes verwendet. Die Reaktion wurde folgendermassen ausgeführt:

1 Teil Öl oder geschmolzenes Fett wurde mit der gleichen Menge Petroläther gelöst, mit 2 Teilen des Reagens 1 Minute lang geschüttelt und daraufhin die Färbung beobachtet. Unverdorben Fette geben keine Färbungen, bei verdorbenen entstehen mehr oder weniger rotviolette bis stark blautichige Färbungen.

Auf Grund von Beobachtungen der Fellenbergschen Reaktion sowie der Kreisschen Probe bei 54 verschiedenen Ölproben folgern die Autoren, dass die Fellenbergsche Reaktion gegenüber der Kreisschen keine Vorteile aufweist; sie ist noch empfindlicher als die Kreissche Probe und weist auch in der Ausführung bzw. der Herstellung des Reagens keine Vorzüge auf.

Von J. Stamm¹⁵⁹⁾ wurde zu gleicher Zeit beobachtet, dass die Fellenbergsche Probe bisweilen mit frischen Ölen positive Reaktionen ergibt. Infolgedessen untersuchte E. Jägerhorn¹⁵⁹⁾ die Entwicklung des Ranziditätsprozesses beim Leinöl in unserem Institut und gelangte zum Schluss, dass die Fellenbergsche Reaktion als zu scharf zu bezeichnen ist, um in der Praxis angewandt zu werden. Ausserdem entspricht sie nicht immer dem Frischzustande des Leinöles. Um die Farbtöne sowie die Intensitäten der Reaktionen zu demonstrieren, hat der Verfasser eine Farrentafel, welche nach der Natur gemalt wurde, seiner Arbeit beigelegt.

Methode nach H. S. Bailey und H. C. Ebert. Eine „Schnellprobe“ auf Ranzidität, welche gleichfalls wie die eben beschriebenen Verfahren auf der Bestimmung des ranzigen Zustandes der Öle mit fuchsin-schweflicher Säure beruht, ist von H. S. Bailey und H. C. Ebert¹⁴⁵⁾ beschrieben worden. Zu diesem Zweck lässt man das zu untersuchende Öl in Filtrierpapier aufsaugen, rollt letzteres zusammen und lässt in einem geeigneten Rohre bei 93° einen Luftstrom darüberstreichen, den man in Schiffsche Lösung (5 g Fuchsin in 100 ccm Wasser von 60° gelöst, nach dem Abkühlen auf 400 ccm aufgefüllt und mit 16 g Natriumbisulfit entfärbt) leitet. Die Zeit bis zum Auftreten einer deutlichen Rosafärbung bei vorhandener Ranzidität wird als Ranziditätsfaktor bezeichnet.

3. Superoxydische Verbindungen.

Der Nachweis von superoxydischen Verbindungen im Fett ist von vielen Autoren zur Beurteilung des Frischzustandes desselben herangezogen worden. Einige Forscher haben beobachtet, dass der labile Sauerstoff den ranzigen Fetten durch Peroxydasen entzogen werden kann.

Reaktion nach Fr. Wiedmann. Fr. Wiedmann¹⁴⁶⁾ hat das Verhalten der ranzigen Fette zum Guajakharz gelegentlich der Beurteilung der Kreisschen Verdorbenheitsreaktion untersucht. Er beobachtete, dass ranzige Fette beim Schütteln mit einer Lösung von Guajakharz in Aceton in Gegenwart von Essigsäureanhydrid eine rasch eintretende deutliche Blaufärbung des Gemisches verursachen, während frische Fette keine oder höchstens eine geringe, eben noch wahrnehmbare Färbung geben. Nach Wiedmann eignet sich diese Reaktion zur Beurteilung der Fette auf ihren Gebrauchswert, wenn auch die Probe hinsichtlich der Intensität der Kreisschen Verdorbenheitsreaktion nachsteht. Bei beiden Verfahren nimmt nach Erhitzen der Fette über 200° C deren Reaktionsfähigkeit ab.

Peroxydasenreaktion von Vintilescu und Popescu¹⁴⁷⁾ zum Nachweis der Ranzigkeit der Fette wird folgendermassen ausgeführt:

10 g flüssiges Fett, 4–5 Tropfen Blut oder Hämoglobininlösung, 10 Tropfen frische Guajakharzlösung und 10 ccm Wasser werden eine Minute lang kräftig ge-

schüttelt. Ranzige Fette rufen eine Blaufärbung hervor. Die Reaktion wird deutlicher beim Verdünnen der Flüssigkeit nach dem Schütteln mit dem gleichen Volumen 96 proz. Alkohol. Die Probe wird auch beim Ersatz des Wassers durch eine Salzlösung (Kerr und Sorber⁸⁵) verschärft.

Zur Herstellung der Hämoglobininlösung werden 3 g Hämoglobinum medicinale mit 100 ccm Wasser in einem weithalsigen Kolben unter häufigem Umschütteln an der Luft stehengelassen, bis Lösung erfolgt ist.

Die Guajaklösung wird durch Auflösen von 5 g des Harzes in 100 ccm heissem 70 proz. Alkohol bereitet.

Diese Reaktion wird durch die ev. im ranzigen Fett enthaltenen freien Fettsäuren nicht beeinflusst, ebenso wenig durch Erhitzen der Fette auf 120°. Ein vorheriges Erhitzen auf 200° verhindert den Eintritt der Reaktion.

Die Reaktion nach Vintilescu und Popescu bietet nach J. Prescher¹⁴⁸) neben der Kreisschen Verdorbenheitsreaktion bei Verwendung aktiver Guajakharzlösung eine weitere Stütze bei der Prüfung der Fette auf Ranzigkeit. Der negative Ausfall dieser Reaktion bei einer positiven Kreisschen Probe zeigt, dass ein zuvor ranzig gewesenes Fett raffiniert worden ist.

R. H. Kerr und D. G. Sorber⁸⁵) haben die Peroxydasenreaktion nach Vintilescu und Popescu an einer grossen Anzahl süsser und ranziger Fette ausgeführt, wobei alle wirklich ranzigen Fette positiv reagierten. Viele Fette, deren ranziger Charakter durch andere Mittel nicht festgestellt werden konnte, gaben eine positive Reaktion; es wurde daher bei diesen Ölen Ranzigkeit im Anfangsstadium angenommen.

Reaktionen auf Wasserstoffsuperoxyd. Das im ranzigen Fett entstandene Wasserstoffsuperoxyd kann nach Pastrowitsch⁵) mittelst der Titansulfatreaktion und Jodkaliumstärke nachgewiesen werden. Diese beiden Verfahren sowie ein weiteres sind zu diesem Zweck von A. Tschirch und A. Barben⁸⁴) verwendet worden. Nach diesen Autoren wird das Fett mit Wasser gründlich durchknetet und der filtrierte Auszug in folgender Weise auf H_2O_2 geprüft:

- a) Titansulfat gibt, wenn H_2O_2 vorhanden ist, eine deutliche gelbe Färbung. Es wurde eine Lösung von Titansulfat in kaltem, schwefelsäurehaltigem Wasser verwendet (Treadwell).
- b) Schönbeinsche Reaktion: Eine verdünnte möglichst neutrale Lösung von Ferrichlorid, versetzt mit einer Spur von Ferricyankalium, erzeugt mit Spuren von H_2O_2 eine grüne Färbung, aus der sich nach einigem Stehen Berlinerblau abscheidet (Treadwell).
- c) Jodkaliumstärke. Eine saure Jodkaliumstärkelösung gibt mit H_2O_2 sofort eine blaue Färbung, welche vom ausgeschiedenen Jod herrührt.

4. Kaliumpermanganat-reduzierende Stoffe.

Zum Nachweis der Ranzigkeit der Fette versuchte zuerst Mayrhofer¹⁴¹) die Menge der beim Ranzigwerden der Fette entstehenden, mit Wasserdampf flüchtigen, reduzierenden Körper mit Hilfe

von Kaliumpermanganatlösung in alkalischer Lösung quantitativ auf titrimetrischem Wege zu bestimmen.

Von G. Issoglio⁴⁰⁾ ¹⁵⁶⁾ ist eine quantitative Methode ausgearbeitet worden, nach welcher die Menge der Permanganatreduzierenden Stoffe (vor allem Aldehyde und superoxydische Verbindungen) durch Oxydation in saurer Lösung bestimmt wird. Die Milligramme Sauerstoff, welche zur Oxydation der mit Wasserdampf aus 100 g Fett überdestillierbaren Bestandteile nötig sind, werden vom Autor als die Oxydationszahl des betreffenden Fettes bezeichnet.

Zur Bestimmung der Oxydationszahl werden 20–25 g Fett mit 100 ccm Wasser übergossen und mit Wasserdampf in 10 Minuten 100 ccm überdestilliert. Von dem gut durchgemischtem Destillat werden 10 ccm mit 50 ccm Wasser, 10 ccm 20 proz. Schwefelsäure und 50 ccm $n/100$ Kaliumpermanganatlösung in Kolben mit eingeschlipfem Rückflusskühler 5 Min. lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 50 ccm $n/100$ Oxalsäurelösung versetzt und nach der Entfärbung mit $KMnO_4$ -Lösung zurücktitriert. Daneben muss stets ein blinder Versuch ausgeführt werden.

Nach dem Vorschlag von Kerr⁴⁰⁾ ¹⁴⁹⁾ kann man, statt zu destillieren, 25 g Fett mit 100 ccm Wasser 2 Stunden unter gelegentlichem Schütteln auf dem Dampfbad erhitzen, durch ein feuchtes Filter glessen, das Filtrat auf 100 ccm auffüllen und davon 10 ccm nach Vorschrift titrieren.

Ist N die Anzahl verbrauchter ccm $KMnO_4$ -Lösung beim Hauptversuch, beim Blindversuch n, das Gewicht des Fettes P, so ist die Oxydationszahl

$$x = \frac{(N-n) \cdot 80}{P}$$

Die nach beiden Verfahren erhaltenen Werte sind unmittelbar vergleichbar. Das erste Verfahren gibt ein Mass für die flüchtigen Stoffe, das zweite, von Kerr angegebene, ein Mass für die gesamten wasserlöslichen Stoffe an.

Bei normalen Fetten liegt die Oxydationszahl zwischen 3 und 10, bei ranzigen kann sie bis 75 steigen.

Die Methode ist vorwiegend für Untersuchung medizinisch verwendbarer Fette bestimmt. Nach Meinung von H. Brill und H. Parker¹⁴⁸⁾ scheint das Verfahren zum Nachweis der Ranzigkeit geeignet zu sein.

5. Reaktion nach J. Stamm.

Nach J. Stamm¹⁵⁷⁾ kann die Ranzigkeit der Fette mit Diphenylcarbazon nachgewiesen werden. Das Diphenylcarbazon $CO \begin{cases} NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{cases}$ liefert sowohl mit freien Fettsäuren wie auch mit Aldehyden und Ketonen rotgefärbte Reaktionsprodukte, wodurch es sich auch zur Prüfung der Ranzigkeit der Fette als brauchbar erwiesen hat.

Zur Herstellung des Reagens wird 0,1 g Diphenylcarbazon symm. (Kahlbaum) in einer Reibschale zu feinstem Pulver verrieben und allmählich mit 10 g reinstem Vaselineöl gemischt. Diese 10% Suspension ist fast farblos und unbegrenzt haltbar. Vor dem Gebrauch ist das Reagens durchzuschütteln, bis der Bodensatz sich vollkommen gleichmässig verteilt hat.

Ausführung der Reaktion: 10 Tropfen eines fetten Öles werden in ein Reagenzglas gebracht und mit 5 Tropfen des obigen Reagens gemischt. Darauf wird die Probe 3 Minuten lang im kochenden Wasserbade gehalten, unter dem Wasserstrahle abgekühlt und besichtigt. Wird die Probe länger als 3 Minuten erhitzt, oder lässt man sie nach der 3 Minuten langen Behandlung im Wasserbade einige Stunden stehen, so wird sich auch bei einigen frischen Ölen, entsprechend dem normalen Gehalt an freien Fettsäuren, eine schwächere resp. stärkere Rosafärbung einstellen. Aus diesem Grunde ist es notwendig, die Beurteilung der Reaktion gleich nach dem Abkühlen vorzunehmen und das Erhitzen im Wasserbade nicht über 3 Minuten auszudehnen. Zur Kontrolle behandelt man in gleicher Weise eine Mischung des Reagens mit Vaselineöl. Ausserdem muss das Reagens mit einem notorisch ranzigen Öle ausprobiert werden. Feste Fette sind vor Ausführung der Reaktion mit dem gleichen Quantum Vaselineöl im Wasserbade flüssig zu machen.

Das Fett ist als ganz frisch zu bezeichnen, wenn die Reaktion mit Diphenylcarbazid negativ verläuft. Auch bei einer schwach positiven Reaktion (Rosafärbung) ist das Fett als frisch zu bezeichnen, wenn der Geruch wie auch der Geschmack des Fettes tadellos sind. Die schwache Rosafärbung wird bei einigen Fetten durch den normalen höheren Gehalt an freien Fettsäuren bedingt. Ergibt das Fett bei der Reaktion eine Rotfärbung, ohne einen merklichen ranzigen Geruch oder Geschmack zu besitzen, so enthält es eine unzulässige Menge freier Fettsäuren und kann bald ranzig werden. Ein Fett mit ranzigem Geruch und Geschmack zeigt auch eine stark positive Diphenylcarbazidreaktion. Jedoch ist in diesem Falle die Ausführung der Probe überflüssig, da ja die physiologischen Merkmale die Diagnose „ranzig“ bereits sichergestellt haben.

Diese Reaktion hat sich als nicht zu empfindlich erwiesen, da sie in der beschriebenen Ausführungsweise erst bei einem Gehalt an freien Fettsäuren von 1% an sichtbar wird. Dieser Umstand ist von grosser Bedeutung, da viele ganz frische und regelrecht bereitete Fette bekanntlich geringe Mengen freier Fettsäuren enthalten.

Für das Leinöl hat Jägerhorn¹⁵⁹⁾ an unserem Institut festgestellt, dass die Diphenylcarbazidreaktion den Zersetzungsgrad desselben genau anzeigt. Auf Grund seiner Untersuchung kommt er zum Schluss, dass das Leinöl für pharmazeutische Zwecke keine positive Diphenylcarbazidreaktion geben darf. Eine Farbentafel veranschaulicht den fortschreitenden Ranziditätsprozess beim Leinöl an der Hand der Diphenylcarbazidreaktion.

Ferner ist die Diphenylcarbazidreaktion an unserem Institut zum Nachweis der Entwicklung des Ranziditätsprozesses beim Oliven-, Ricinus- und Sesamöl angewandt worden. Über die Resultate dieser Untersuchungen will ich bei der Behandlung der einzelnen Öle berichten.

6. Methode nach L. Szählender.

Neuerdings (1932) ist von L. Szählender¹⁵⁸⁾ eine neue Methode zur Bestimmung der Ranzidität von Fetten und Ölen vorgeschlagen worden, nach welcher die Ranzidität in Ranziditätsgraden oder als Ranziditätszahl ausgedrückt werden kann. Das Ver-

fahren beruht auf dem Vermögen ranzig gewordener Öle und Fette Jod aus dem Kaliumjodid in Freiheit zu setzen. Szählender will festgestellt haben, dass die ranzigen Öle und Fette proportional dem Grad der Ranzigkeit Jod aus dem Kaliumjodid frei machen.

Die Bestimmung der Ranzidität wird folgendermassen ausgeführt:

1 g Öl oder Fett wird in 1 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 2 ccm konzentrierter Essigsäure (98—100 v. H. stark) gelöst und dann 0,1 g fein gepulvertes Kaliumjodid zugesetzt. Man schüttelt das Gefäss durch 5 Minuten und titriert dann mit $\frac{n}{100}$ Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung. Zweckmässiger ist es, Natriumthiosulfat im Überschuss zuzusetzen und den letzteren mit $\frac{n}{100}$ Kaliumbijdod in Gegenwart von Stärke zurückzutitrieren.

Die Anzahl der Kubikzentimeter $\frac{n}{100}$ Natriumthiosulfatlösung, die nötig sind, um das durch 1 g Öl oder Fett in Freiheit gesetzte Jod zu binden, wird als „Ranziditätsgrad“ des Fettes bezeichnet. Wird der Ranziditätsgrad mit 1,27 multipliziert, so erhält man die „Ranziditätszahl“, d. h. die durch je ein Gramm Öl oder Fett in Freiheit gesetzte Menge Jod in Milligramm.

7. Die Methode nach W. L. Davies.

Die oben beschriebenen Verfahren gestatten den ranzigen Zustand des Fettes nachzuweisen oder ev. den Grad desselben zu bestimmen. Die Disposition eines Fettes zur Ranzigkeit kann nach W. L. Davies¹⁶³⁾ durch folgende Methode erkannt werden:

1 g Fett, 5 g Magermilch und 5 ccm Wasser werden im Reagenzglas durch Schütteln emulgiert. Nach Zusatz von 1 ccm 0,25%-iger wässriger Methylenblaulösung (od. Indigolösung) wird die Mischung bei 37—40° stehen gelassen, bis die Blaufärbung durch die Reduktase der Milch verschwindet. Darauf wird 15 Sek. lang kräftig geschüttelt und nach 2 Min. die entstandene Blaufärbung beobachtet, deren Intensität die Oxydierbarkeit (Anlage zur Ranzigkeit) des Fettes kennzeichnet. Die Zeit bis zur völligen Entfärbung nach Zugabe des Methylenblaus ist umgekehrt proportional der Haltbarkeit des Fettes.

8. Die Methode nach Stohmann und Langbein.

Von Stohmann und Langbein⁶⁸⁾ ist die Bestimmung der Verbrennungswärme als ein sicherer Weg bezeichnet worden, um frische Fette von ranzigen zu unterscheiden. Ihre Untersuchungen haben ergeben, dass der Brennwert eines stark ranzig gewordenen Fettes gegenüber dem frischen um mehrere hundert Kalorien abgenommen hatte.

Spezieller Teil.

In den folgenden Abschnitten V, VI und VII sollen, wie eingangs erwähnt, drei fette Öle, das Olivenöl, das Ricinusöl und das Sesamöl im Zusammenhang mit den die Ranzidität dieser Öle betreffenden Fragen näher behandelt werden, da meine Untersuchungen diese drei Öle zum Gegenstand hatten.

V. Olivenöl.

1. Charakteristik des Oles.

Das Olivenöl wird aus dem Fruchtfleisch der Oliven, den Früchten des Ölbaumes, *Olea europea* L. (*Oleaceae*) gewonnen. Der Gehalt des Fruchtfleisches von Oliven an fettem Öl schwankt von 10—50%, die ganze Frucht enthält 40—70% Öl.

Die im Handel unter verschiedenen Qualitätsbezeichnungen befindlichen Olivenöle weisen in bezug auf Zusammensetzung, Eigenschaften, Geruch, Geschmack und den Preis beträchtliche Verschiedenheiten auf.

Das Olivenöl enthält (s. Halden und Grün²¹⁾) feste Anteile 19—18%: Glyceride der Palmitinsäure 7—10%, — der Stearinsäure 2—4%, — der Arachinsäure 0,1—0,2%, Myristinsäure in Spuren. Flüssige Anteile 70—87%: Glyceride der Ölsäure 69—84,4%, — der Linolsäure 4—12%. Mehrsaurige Glyceride: u. a. 1,5% eines bei 30° schmelzenden gemischtsäurigen Glycerides mit $\frac{1}{3}$ Ölsäure und $\frac{2}{3}$ festen Säuren (vorwiegend Palmitinsäure, daneben Stearinsäure und wenig Arachinsäure); ferner grössere Mengen von bei Zimmertemperatur flüssigen, gemischtsäurigen Glyceriden mit $\frac{2}{3}$ Ölsäure und $\frac{1}{3}$ festen Säuren. Oxy Säuren: in manchen Fällen 2—6%; Unverseifbares: zwischen 0,5 und 1,4%. Das Olivenöl ist ein typischer Vertreter der nichttrocknenden Öle.

Die Elementarzusammensetzung des Olivenöles ist nach König¹⁴⁾: C = 76,84%, H = 11,63%, O = 11,53%. Nach Ljubawin¹¹⁵⁾: C = 77,20%, H = 11,30%, O = 11,50%.

Die Zusammensetzung des Fettsäuregemisches des Öles variiert nach der Herkunft und Herstellungsweise desselben. Aus südlicheren Gegenden geerntete Oliven liefern Öle mit höherem Gehalt an gesättigten Säuren. Bei manchen tunesischen Ölen wurden bis zu 25% gesättigte Bestandteile gefunden. Die heissgepressten sowie die ev. durch Extraktion erhaltenen Öle enthalten mehr gesättigte Glyceride als kaltgepresste Öle.

Entsprechend der wechselnden Beschaffenheit unterliegen auch die ermittelten physikalischen sowie chemischen Konstanten dieses Öles mehr oder minder grossen Schwankungen.

Die physikalischen Kennzahlen²¹⁾ der Olivenöle sind folgende: Dichte der kaltgepressten Öle: d_{15}^{15} 0,914—0,919, der heissgepressten Öle: d_{15}^{15} 0,920—0,929, d_{25}^{25} 0,9094—0,913; Erstarrungspunkt: bei 2—4° trübe, bei —2 bis —6° Abscheidung, bei manchen Ölen auch über 0°; Brechungsindex: n_D^{40} 1,4605 bis 1,4635, n_D^{25} 1,4654 bis 1,4683, n_D^{20} 1,46705, n_D^{15} 1,4698 bis 1,4716; Zähigkeit in Englergraden*): $E_{15} = 16,3$, $E_{20} = 11—13$, $E_{30} = 8,0$; Optisches Drehungsvermögen: 0° 13', Saccharimetergrade: + 0,6 (13—15°, 2 dm). Chemische Kennzahlen: Verseifungszahl gepresster Öle 191—195, Jodzahl 75,0—88,3, guter Öle meist 80—85; tunesischer und dalmatinischer oft über 90. Reichert-Meisslsche Zahl 0,1—0,8. Thermozahl nach Maumené 35—45 (beim ranzigen Öl 67), nach Tortelli 41—48. Spezifische Reaktionstemperatur 89—95.

Von den zur Identifizierung und zur Beurteilung der Reinheit des Olivenöles dienenden Prüfungsverfahren ist die Bestimmung der **Jodzahl** die wichtigste, da das Olivenöl von allen zu seiner Verfälschung in Betracht kommenden Ölen fast die niedrigste Jodzahl zeigt. Die Jodaufnahmefähigkeit schwankt jedoch entsprechend der verschiedenen Zusammensetzung des Olivenöles innerhalb ziemlich weiter Grenzen.

In der nachstehenden Tabelle sind die in den Handbüchern angegebenen, von verschiedenen Autoren ermittelten Grenzwerte der Jodzahl des Olivenöles von mir gegenüber gestellt worden.

Wie aus der Tabelle I zu ersehen ist, werden für die Jodzahl des Olivenöles Grenzwerte von 75—94,7 angegeben. Es zeigen jedoch nach Villavecchia und Fabris⁷⁶⁾ die Olivenöle der verschiedensten Herkunft meist eine Jodzahl von 80—83, weshalb man auch übereingekommen ist, dass die normale Jodzahl des reinen Olivenöles die Grenzwerte von 80—83 nicht überschreiten darf.

Nach den Untersuchungen von Rippetoe und Smith³²⁾ ergaben jedoch die besten Olivenöle Jodzahlen von 77,4—80, wodurch die unterste Grenze 80 von den genannten Autoren als viel zu hoch für das zu pharmazeutischen Zwecken bestimmte Öl gehalten wird. Dagegen werden von Sage³³⁾ die Grenzen 81—85 für die Jodzahl des zum pharmazeutischen Gebrauch bestimmten Olivenöles als geeignet angegeben. Diese von Sage angeführten Grenzen werden wiederum in einer Veröffentlichung des städtischen Laboratoriums von London³³⁾ als zu eng gezogen bezeichnet, da es auf dem englischen Markte reine tunesische und dalmatinische Olivenöle gebe, deren Jodzahlen auf 90 und darüber steigen.

*) Das zur Prüfung verwendete Öl war möglichst entsäuert, mit einigen Prozenten Bleicherde verrührt und filtriert.

Tabelle I
Die Grenzwerte der Jodzahl des Olivenöles.

Olivenöl	Jodzahl	angegeben von:
	75—88,3	Halden und Grün ²¹⁾
Gute Öle meist	80—85	" " "
Tunesische u. dalmatinische Öle	oft über 90	" " "
	75,3—94,7	Täufel und Sarria ³¹⁾
	78,28—93,67	Tschirch ⁹⁾
Gute europ. Öle	81,6—84,5	"
	78,5—89,9	Beythien ²⁸⁾
	79—90	Grün ³⁶⁾
	79—88	De Negri und Fabris ⁷⁶⁾
	79—94	König ¹⁵⁾
	80—84,5	Hübl ⁷⁶⁾
	80—83	Villavecchia und Fabris ⁷³⁾
	80—84	Zörnig ¹²¹⁾
	79—85	Erdmann-König ¹¹⁹⁾
	meist 82	" "
Olivenöl für pharmazeutische Zwecke	80—88	Pharmakopendium 1922 ¹²³⁾ und Deutsches Arzneibuch 1926
	80—84	Российская Фармакопоя
	81—88	Svenska Farmakopén 1925.

Die Veränderlichkeit der Jodaufnahmefähigkeit des Olivenöles wird durch viele Ursachen bedingt. P a p a r e l l i ⁹³⁾ gelangte nach diesbezüglichen Untersuchungen zu folgenden Schlüssen: je reifer die Oliven sind, desto höher ist die Jodzahl des Öles. Altes und ranziges Öl hat gewöhnlich eine etwas niedrigere Jodzahl als frisches Öl. Auch die Darstellungsweise ist nicht ohne Einfluss. Öl, das aus dem Fruchtfleisch erhalten wurde, absorbiert etwas weniger Jod, als das durch Zusammenverarbeiten von frischem Fruchtfleisch und teilweise ausgepressten, gelagerten Oliven erhaltene Öl. Öle, die mittels Lösungsmittel extrahiert worden sind, zeigen niedrigere Jodzahlen, als ausgepresste Öle. Auch die gelagerten Öle haben eine höhere Jodzahl als die aus der Frucht extrahierten Öle. Die grösste Variation wird jedoch durch die Varietät des Olivenbaumes selbst bedingt.

Der Gehalt des Olivenöles an **freien Fettsäuren** ist sehr schwankend und variiert je nach der Darstellungsweise desselben. T r a e t t a - M o s c a und V e n e z i a ³⁴⁾ haben an 22 Ölproben nachgewiesen, dass die Feuchtigkeit, erhöhte Temperatur und das längere Zusammenbleiben mit dem Fruchtwasser und den Pressrückständen der Olive die Aktivität des in der Olive enthaltenen hydrolysierenden Enzyms, Olease, fördern, wodurch das Steigen des Säuregehalts beschleunigt

wird. Deshalb muss das Öl, um einer Hydrolyse vorzubeugen, so sorgfältig als möglich von dem leicht in Gärung übergehenden Fruchtfleische getrennt werden⁹⁴⁾. Nach Lewkowitsch⁹⁵⁾ enthalten die vegetabilischen Öle selbst im frischesten Zustande geringe Mengen freier Fettsäuren. Glikin⁶⁶⁾ führt die Untersuchungsergebnisse verschiedener Autoren über den Gehalt des Olivenöles an freien Fettsäuren in einer Tabelle an. Unter 362 untersuchten Olivenölproben sind Öle mit einem Gehalt von 0,2—36% freier Säuren (auf Ölsäure berechnet) gefunden worden.

Nach Erdmann-König¹²⁰⁾ haben gewöhnliche Olivenöle 3—20%, weniger oft 20—25% und sehr selten über 25% Säuregehalt.

Das für pharmazeutische Zwecke zu verwendende Olivenöl darf nach DAB-6 einen Säuregrad nicht über 8 aufweisen, der, auf Ölsäure berechnet, einem Gehalt von 2,256% freier Fettsäuren entspricht. Der Säuregrad des Olivenöles ist in einigen Pharmakopöen nicht normiert, z. B. wird derselbe in der schwedischen Pharmakopöe 1925 nicht berücksichtigt.

Nach Ljubawin¹¹⁶⁾, Allen⁶⁶⁾ u. a. Autoren sind Olivenöle mit mehr als 5% freier Fettsäuren als Maschinenschmieröle sowie zum Brennen in Lampen unbrauchbar.

Da neutrales Olivenöl einen faden Geschmack besitzt und ein Öl von höherem Säuregehalt wohlschmeckender ist, wird für den Handel, z. B. in Frankreich, letzteres hergestellt. Um ein solches Öl zu erhalten, werden die Oliven einer Waschung mit warmem Wasser unterzogen und dann gepresst. So wird z. B. auch nach Sage³³⁾ in Spanien und Portugal ein 3% Säure enthaltendes Olivenöl dem neutralen Mandel- und Aprikosenkernöl vorgezogen. Als gute, frische Speiseöle werden von E. Schmidt¹⁰⁸⁾ Olivenöle mit 4 bis 7 Burstynschen Säuregraden (1,128—1,974%, auf Ölsäure berechnet) bezeichnet.

Zur Beurteilung der Reinheit des Olivenöles können die allgemeinen **Farbenreaktionen** der Samenöle sowie die Spezialreaktionen der bei der Verfälschung des Öles in Frage kommenden Öle Verwendung finden, da für das Olivenöl zur Zeit keine spezifische Reaktion bekannt ist. Am häufigsten wird zur Prüfung die in Deutschland offizielle, zum Nachweis von pflanzlichen Ölen in Schweineschmalz vorgeschriebene, Belliersche Reaktion verwendet, wobei das Olivenöl unverändert bleibt, während bei Gegenwart anderer Samenöle verschiedene Färbungen auftreten.

Zur Ausführung der Bellierschen Reaktion wird 1 Vol. farblose Salpetersäure ($40^\circ \text{ Bé} = d_{4}^{15} : 1,383$) bei höchstens 35° mit 1 Vol. Öl und 1 Vol. einer gesättigten ($= 1,5\%$) Lösung von Resorcin in Benzol vorsichtig überschichtet, worauf man einmal kräftig durchschüttelt. Bei Gegenwart eines Samenöles tritt sofort oder längstens binnen 5 Sekunden eine rasch vorübergehende Färbung auf, die beim Absetzen in die benzolische Schicht übergeht. Bei späterem Auftreten der Färbung gilt die Probe nicht als positiv.

M. Malacarne¹²⁶⁾ weist jedoch darauf hin, dass das tunesische Olivenöl manchmal bei der Bellierschen Reaktion eine violette Färbung gebe. Nach demselben Autor soll aber die positive Belliersche Reaktion durch den Umstand bedingt sein, dass in den südlicheren Gegenden bei der Herstellung des Olivenöles meist auch die Olivenkerne mitgepresst werden.

Von Milani¹²⁷⁾ wird 1931 eine Methode zur Prüfung der Reinheit des Olivenöles vorgeschlagen, welche auf der Verfärbung des Öles mit Eosin beruht. Es werden 5—6 ccm Olivenöl mit 1%-iger Eosinlösung in Aceton geschüttelt, wobei das Öl eine leichte Rosafärbung annimmt, welche jedoch durch Erwärmen im Wasserbade und Wiederabkühlen verschwindet. Nach Milani färben sich Samenöle bei gleicher Behandlung konstant rot. Die Reaktion soll auch in Mischungen von Olivenöl mit Samenölen auftreten und versagt bei Ölen, die auf 200° erhitzt wurden. In letzterem Fall kann die Reaktion durch einen Zusatz von Pyridin hervorgerufen werden.

Die Brauchbarkeit dieser Methode wird jedoch vielfach bestritten. So wird von H. Heller und W. von Riegen¹²⁸⁾ die Angabe von Cuccurullo¹²⁹⁾ bestätigt, dass die Probe weder für rohe, noch für raffinierte Olivenöle brauchbar sei. Von Cuccurullo wird die auftretende Färbung mit der Acidität des Öles in Zusammenhang gebracht.

Forderungen der Pharmakopöen. Für den pharmazeutischen Gebrauch ist das ohne Anwendung von Wärme gepresste Öl offiziell, welches auch in alle Pharmakopöen, ausser der ungarischen¹²³⁾ (1909), Aufnahme gefunden hat.

In der in Estland z. Z. noch gültigen **russischen Pharmakopöe** (6 Ausgabe, 1910) sind zwei Sorten von Olivenöl vorgesehen und zwar ein *Oleum Olivarum commune* und ein *Oleum Olivarum Provinciale*.

Das *Oleum Olivarum commune* wird durch Auspressen der Oliven erhalten. Es ist eine klare Flüssigkeit von bräunlicher oder grünlicher Farbe, von unangenehm ranzigem Geruch und Geschmack und einem spez. Gewicht von 0,916—0,920 (15°). Das Öl trocknet nicht an der Luft und erstarrt bei niedriger Temperatur, von 3° bis 0°, zu einer kristallinischen Masse. Zur Prüfung des Öles ist die Elaidinprobe vorgesehen, wobei das Öl zu einer weisslich-grünen Masse erstarren muss.

Das *Oleum Olivarum Provinciale* wird durch kalte Pressung aus frischen Oliven gewonnen. Es ist eine klare Flüssigkeit von gelber Farbe, schwachem Geruch, angenehmem Geschmack und einem spez. Gewicht von 0,915—0,918 (15°). Das Öl trocknet nicht an der Luft; es ist in Äther und Chloroform löslich. Bei 6° beginnt das Öl sich durch kristallinische Ausscheidungen zu trüben, bei 0° erstarrt es zu einer kristallinischen Masse. Dieses Öl darf keinen ranzigen Geruch und Geschmack aufweisen. Nach dem Schütteln von 2 ccm Öl mit einem Gemisch von 1 ccm rauchender Salpetersäure und 1 ccm Wasser, muss die Mischung zu einer festen, weissen, nicht aber zu einer rötlichen oder rötlich-bräunlichen Masse erstarren. Die Jodzahl des Öles darf nicht niedriger als 80 und nicht höher als 84 sein. 5 Teile des Öles werden mit 10 Teilen einer Lösung von Kaliumhydroxyd in 70% Alkohol bis zur Verseifung gekocht; nach dem Verdampfen des Alkohols auf dem Wasserbade, muss sich der Rückstand im Wasser lösen. Das Olivenöl ist kühl aufzubewahren.

Wie wir sehen, ist in der Beschreibung des *Oleum Olivarum commune* der genannten russischen Pharmakopöe nicht angegeben, ob dieses Öl durch kalte oder warme Pressung zu gewinnen ist. Das Öl soll einen unangenehmen ranzigen Geruch und Geschmack haben. Mit diesem Öl sind die Pflaster: Empl. adhaesivum, Empl. Meliloti und Empl. Plumbi simplex herzustellen, und mit dem Empl. Plumbi simplex die Pflaster: Empl. Hydrargyri, Empl. Plumbi comp. und Empl. saponatum zu bereiten. Besonders auffallend ist es, dass das Empl. Meliloti, welches aus gelbem Wachs, Colophonium, ranzigem Olivenöl und Herba Meliloti herzustellen ist, durch die Verwendung dieses Öles einen ranzigen Nebengeruch erhalten muss. Es erübrigt sich über die Unzweckmässigkeit des Gebrauches eines ranzigen Öles zur Herstellung galenischer Präparate Weiteres anzuführen.

Das **Deutsche Arzneibuch** 6. Ausgabe 1926, welches in Estland gesetzlich vorgesehene Hilfspharmakopöe*) ist, stellt an das *Oleum Olivarum* folgende Anforderungen:

Dichte 0,911 bis 0,914, Jodzahl 80 bis 88, Säuregrad nicht über 8, Verseifungszahl 187 bis 196, unverseifbare Anteile höchstens 1,5 Prozent. Das Olivenöl ist gelb oder grünlichgelb, riecht und schmeckt eigenartig. Bei ungefähr 10° beginnt das Öl sich durch kristallinische Ausscheidungen zu trüben, bei 0° bildet es eine salbenartige Masse.

Zum Nachweis von trocknenden Ölen wird die Ausführung der Elaidinreaktion nach folgender Vorschrift gefordert: in ein Probierrohr werden 10 ccm Salpetersäure und 2 g Olivenöl gebracht, 1 g Natriumnitrit in kleinen Anteilen hinzugegeben und die Mischung an einem kühlen Orte stehen gelassen. Das Öl muss nach 4 bis 10 Stunden zu einer weissen Masse erstarrt sein.

Zum Nachweis vom Pflirsichkern-, Erdnuss-, Baumwollsamens-, Mohn- und Sesamöl wird die Salpetersäurereaktion vorgeschrieben: 1 ccm rauchender Salpetersäure, 1 ccm Wasser und 2 ccm Olivenöl werden kräftig durchgeschüttelt. Es muss ein grünlich-weißes, darf aber kein rotes oder braunes Gemisch entstehen.

Der Nachweis vom Erdnussöl sowie grösserer Mengen Baumwollsamens- oder Sesamöl erfolgt nach folgender Vorschrift: 4 g Olivenöl werden mit 50 ccm weingeistiger 1/2 N-Kalilauge in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen auf dem Wasserbade verseift; nach Zusatz von 0,5 ccm Phenolphthaleinlösung wird tropfenweise Salzsäure hinzugesetzt, bis die Rotfärbung eben verschwindet. Hierauf wird der Kolben 10 Minuten lang in Wasser von 15° gestellt und vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert. 20 ccm des klaren Filtrats werden in einem Probierrohr in Wasser von 9° bis 10° gestellt; nach einer halben Stunde darf weder eine Trübung noch ein Niederschlag entstanden sein.

Ein *Oleum Olivarum commune* sieht das Deutsche Arzneibuch nicht vor.

2. Der Autoxydationsverlauf beim Olivenöl.

Von G. Hefter⁸⁹⁾ wird das Olivenöl als ein leicht ranzigwerdendes Öl bezeichnet. Hefter gelangt auf Grund seiner wiederholten Versuche zur Annahme, dass das Filtrieren das Öl durch die unvermeidliche Berührung mit Luft ungünstig beeinflusst. Das Öl soll hierbei „entnervt“ werden. Aus diesem Grunde sei es besser auf eine sofortige Separierung des Vegetationswassers und Pflanzen-

*) V. S. K. XIII köite Arstiseaduse § 362.

schleimes durch Filtration zu verzichten, da dadurch dem Ranziditätsprozesse Vorschub geleistet wird. Demgegenüber soll nach A. Tschirch⁹⁾ das Olivenöl wenig zum Ranzigwerden neigen. A. Azadian⁸⁶⁾ ist wiederum der Meinung, dass alle Olivenöle französischer und italienischer Herkunft nach Verlauf eines Jahres ranzig werden.

Durch Sonnenlicht bewirkte Veränderungen des Olivenöles sind schon von L. Moschini⁸⁹⁾ im Jahre 1872 untersucht worden. Er gibt an, dass nach einmonatiger Belichtung alle besseren Olivenöle vollkommen entfärbt und ranzig geworden waren, wobei eine Zunahme der Dichte nicht stattfand. Solche Öle zeigten die Elaidinreaktion noch in exakter Weise, während Öle, welche 2—3 Monate lang belichtet worden waren, keine Elaidinreaktion mehr gaben. Von Gintl⁶⁹⁾ wird jedoch berichtet, dass ein dem Sonnenlicht 14 Tage ausgesetztes Olivenöl kein festes Elaidin mehr lieferte.

Von F. Canzoneri und G. Bianchini¹⁷²⁾ wurden Untersuchungen unternommen, um die Einwirkung der Luft und des Lichtes auf Olivenöl nachzuweisen. Zu diesem Zweck wurden zwei Proben Olivenöl in flacher Schicht ausgegossen, die eine Probe wurde am Sonnenlicht, die andere im Dunkeln aufbewahrt. Die belichtete Probe wurde vollständig entfärbt und zeigte alle Merkmale eines ranzigen Öles, obwohl die Säurezahl fast konstant geblieben war.

Ferner verglichen Shermann u. Falk¹⁶⁹⁾ ein an einem sonnigen Orte in unverkorkter Flasche mehrere Monate lang unter gelegentlichem Schütteln aufbewahrtes Olivenöl mit einer Kontrollprobe, die in vollständig gefüllter, luftdicht verschlossener Flasche im Dunkeln aufbewahrt worden war. Die Konstanten des im Dunkeln aufbewahrten Öles hatten keine Veränderung erlitten, während dieselben bei der der Luft und dem Licht ausgesetzt gewesenen Probe sich verändert hatten. Folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Untersuchung dieser Autoren.

Olivenöl Aufbewahrt	$d \frac{15,5}{15,5}$	Jodzahl nach Hübl	Thermo- zahl	Freie Säuren als Ölsäure	Reichert- Meisslsche Zahl
im Dunkeln ver- schlossen	0,917	83,8	100	2,65	0,43
am Licht offen	0,923	77,4	127	3,27	0,75

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, hatte sich die Jodzahl bei der belichteten, in offener Flasche aufbewahrten Olivenölprobe verringert; die übrigen Kennzahlen hatten sich erhöht.

Die Erhöhung des spez. Gewichtes des Olivenöles beim Aufbewahren desselben wurde auch von Thomson und Ballantyne⁹⁸⁾

im Jahre 1903 festgestellt. Die Ölproben waren während sechs Monaten der Einwirkung direkten Sonnenlichtes in offenen Flaschen ausgesetzt; der Inhalt der Flaschen wurde während der Beobachtungsdauer täglich durchgeschüttelt. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen angeführt:

Olivenöl	ursprünglich	Aufbewahrungsdauer in Monaten					
		ein	zwei	drei	vier	fünf	sechs
Spez. Gew. 15,5 15,5	0,9168	0,9187	0,9193	0,9208	0,9215	0,9227	0,9246

Der Einfluss von Licht und Luft auf die Jodzahl des Olivenöles ist von Ballantyne⁹⁹⁾ untersucht worden. Er beobachtete, dass nach einer sechsmonatlichen Einwirkung des Sonnenlichtes die Jodzahl derjenigen Olivenölprobe, welche bei Luftzutritt aufbewahrt wurde, von 83,16 auf 78,24 verringert wurde. Bei der Ölprobe, welche gegen Luftzutritt geschützt war, war die Jodzahl von 83,16 auf 82,64 gefallen.

Eine Erhöhung der Verseifungszahl und eine Erniedrigung der Jodzahl durch Einwirkung von Sauerstoff auf Olivenöl ist von A. Ryan und J. Marshall¹⁷¹⁾ festgestellt worden.

Die beim Ranzigwerden des Olivenöles entstehenden Produkte sind von A. Scala²⁹⁾ untersucht worden. Es gelang ihm aus einem ranzigen Olivenöl Önanthaldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Önanthsäure, ferner Azelainsäure und Sebacinsäure zu isolieren.

Um das Ranzigwerden von Olivenöl zu verhüten, hat man versucht für dasselbe eine rationelle **Aufbewahrungsweise** festzustellen.

Der „Service de l'Oléiculture“ in Marseille¹⁷³⁾ hat festgestellt, dass solche Behälter am besten sind, welche das Öl vor der Einwirkung der Atmosphärien und vor starken Wärmeschwankungen schützen. Voll gehaltene Steingutgefässe erhalten das Öl vollkommen unverändert. Beim Abfüllen wird das Öl der Luft ausgesetzt und die Säurezahl steigt um so mehr, je grösser die der Luft dargebotene Oberfläche ist. Metallbehälter sind nicht anzuraten; die Temperatur des Aufbewahrungsraumes sollte ständig 12 bis 15° betragen. Glasbehälter sind den Metallbehältern vorzuziehen; sie schützen das Öl mehr gegen Temperaturschwankungen. In weissen, grünen, gelben und blauen Glasflaschen, welche während der ganzen Versuchsdauer dem Licht ausgesetzt waren, übte dieses, sowohl bei offenen als auch bei geschlossenen Flaschen auf das Öl keinen Einfluss aus. Die Zunahme der Säurezahl war immer grösser als in Steingutgefässen — ungefähr gleich derjenigen in Gefässen aus galvanisiertem Eisen ohne Luftzutritt und geringer als in Eisengefässen, die in der Leerung begriffen

waren. Merkwürdig ist es, dass in roten Glasgefäßen aufbewahrtes Olivenöl die Neigung zeigte seinen Säuregehalt zu erniedrigen. Über den Alkaliegehalt der benutzten Glasgefäße wird vom Autor nichts berichtet.

In den meisten Arzneibüchern wird die Aufbewahrungsweise des Olivenöles nicht berücksichtigt.

Laut Forderung der russischen Pharmakopöe (1910) soll das vorgeschriebene *Oleum Olivarum Provinciale* kühl aufbewahrt werden, während das Deutsche Arzneibuch (1926) solches nicht vorsieht. Demgegenüber ist im Kommentar zum DAB-6¹⁵⁴) über die Aufbewahrung des Olivenöles folgendes gesagt:

„Das Öl wird in nicht zu grossen, möglichst gefüllten Flaschen an einem kühlen Orte, vor direktem Sonnenlichte geschützt aufbewahrt. Bei sorgfältiger Aufbewahrung hält sich das Olivenöl 2—3 Jahre gut.“

VI. Ricinusöl.

1. Charakteristik des Oles.

Das Ricinusöl wird aus den Samen von *Ricinus communis* L. (*Euphorbiaceae*) gewonnen. Es wird durch kalte und warme Pressung der Samen erhalten. Die Samen enthalten 40—50% Öl. Das Ricinusöl ist nach Halden und Grün¹⁹⁾ der einzige Vertreter einer „Zwischengruppe“, welche zwischen den Hauptgruppen der nicht-trocknenden und trocknenden Öle steht. Dieser eigene Platz im System gebührt dem Ricinusöl infolge seiner sich von sämtlichen übrigen Fetten wesentlich unterscheidenden Zusammensetzung.

Im Handel unterscheidet man Öle erster und zweiter Pressung. Nur das kaltgepresste Öl erster Pressung der geschälten Ricinussamen darf für pharmazeutische Zwecke verwendet werden. Dieses Öl muss ausserdem mehrmals mit Wasser ausgekocht werden, bis alles Eiweiss mit der in den Samen enthaltenen giftigen Substanz, dem Toxalbumin oder Toxin *Ricin*, entfernt, und die Ricinuslipase zerstört ist. Das bei der zweiten Pressung sowie ev. durch nachfolgende Extraktion gewonnene Öl dient zu technischen Zwecken.

Über die chemische Zusammensetzung des Ricinusöles finden sich in der Literatur divergierende Angaben. Nach den in der neueren Literatur angeführten Daten muss für das Ricinusöl folgende Zusammensetzung angenommen werden: 80—85% Ricinolsäure, 2—3% Linolsäure, 3—9% Ölsäure, 3% Stearinsäure und Dioxystearinsäure, 5% Glycerin(rest) und Unverseifbares.

Die physikalischen Kennzahlen des Ricinusöles sind folgende: Dichte: d_{15}^{15} 0,950—0,974, d_{30}^{30} 0,9522; Erstarrungspunkt: — 10 bis — 18°; Brechungsindex: n_D^{40} 1,4705—1,4720, n_D^{20} 1,477 —

—1,479, n_D^{15} 1,4803; Zähigkeit in Englergraden: $E_{20} = 139$ bis 140; absolute Zähigkeit $\eta_{20} = 9,6$, $\eta_{30} = 4,6$, $\eta_{40} = 2,3$; Optisches Drehungsvermögen: $[\alpha]_D = +7,6$ bis $+9,7^\circ$ (200 mm Rohr), auch $+3$ bis $+12^\circ$. Chemische Kennzahlen: Verseifungszahl 176—187, Acetylzahl 146—154, Jodzahl 81—90 (94,5), Reichert-Meisslsche Zahl 0,2 — 0,3 (1,1—2,8), Thermozahl nach Maumené 46—73 (Halden und Grün²²)).

Die Elementarzusammensetzung des Ricinusöles ist nach König¹⁶) C = 74,0%, H = 10,26%, O = 15,71%.

Die optische Aktivität des Ricinusöles beruht nach Dowzard auf der ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzenden Ricinolsäure (s. Tschirch¹²)).

Heiduschka und Kirsten¹³³) haben bei der Analyse eines Ricinusöles mit der Bezeichnung *Oleum Ricini italicum verum DAB-6* folgende Zusammensetzung und Kennzahlen desselben festgestellt: 82,0% Ricinolsäure, 1,4% α -Linolsäure, 6,8% Ölsäure, 1,3% Dioxystearinsäure, 3,4% Stearinsäure, 4,1% Glycerin (rest) und 0,3% Unverseifbares. Kennzahlen: spez. Gew. mit dem Sprengel-Ostwaldschen Pyknometer: d_{15}^{15} 0,9634, d_4^{15} 0,9625; Refraktion im Zeisschen Butterrefraktometer: n_D^{15} 1,4797; optisches Drehungsvermögen: $[\alpha]_D^{15} = +5,45^\circ$; Säurezahl 1,64; Verseifungszahl 180,0; Esterzahl 178,36; Jodzahl (Hübl) 81,5; Acetylzahl 155,7; Reichert-Meisslzahl 1,12; Polenskezahl 0,26; Unverseifbares 0,29%.

Das Ricinusöl besitzt von allen Pflanzenölen das höchste spez. Gewicht und die grösste Viskosität. Ferner ist es durch eine konstante Jodzahl, niedrige Verseifungszahl und hohe Acetylzahl charakterisiert. Nach Nördlinger (s. Tschirch¹⁰)) schwankt der Gehalt des Öles an freien Säuren bei gepressten Ölen zwischen 0,68 und 14,61 (Mittel 9,28)%. Bei extrahierten Ölen von 1,18—5,25%, bei technischen von 1,46—2,16 bzw. 3,5—6,04% (Ulzer, s. Tschirch¹⁰)). Medizinäöl darf höchstens 1,5% freie Säuren enthalten. Die meisten Handelsöle enthalten nur geringe Mengen freier Fettsäuren.

Das Ricinusöl unterscheidet sich von fast allen anderen gebräuchlichen Ölen durch seine Löslichkeit in jedem Verhältnis in Eisessig und absolutem Alkohol; ferner ist es bei 15° in 4 bis 5 Teilen, bei 25° in 2 Teilen Alkohol von 90 bis 91% löslich. Abweichend von anderen fetten Ölen ist es in flüssigem Paraffin unlöslich. Dieses Verhalten des Ricinusöles und seine stärkere optische Aktivität kann beim Nachweis desselben in anderen fetten Ölen verwendet werden.

Forderungen der Pharmakopöen. Für pharmazeutische Zwecke ist das aus den geschälten Samen ohne Anwendung von Wärme gepresste und dann mit Wasser ausgekochte Öl in alle Pharmakopöen aufgenommen worden.

In der russischen Pharmakopöe (1910) ist als Ricinusöl ein aus den geschälten Samen von *Ricinus communis* L. durch kalte

Pressung gewonnenes Öl vorgesehen, wobei Auskochen mit Wasser nicht erwähnt wird. Die Beschreibung des Ricinusöles lautet nach dieser Pharmakopöe:

Das Öl ist eine dickflüssige, klare, farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,950—0,970 (15)°, von schwachem Geruch und eigenartigem Geschmack. Es löst sich in absolutem Alkohol, konzentrierter Essigsäure und Benzin in jedem Verhältnis, ebenso in 3 Teilen 90% Alkohol. An der Luft verdickt es sich allmählich und wird ranzig. In dünner Schicht trocknet es langsam zu einer zähen Masse. Bei 0° scheiden sich kristallinische Flocken aus; bei —18° erstarrt das Öl zu einer weissen Masse von Butterkonsistenz.

Ein Gemisch von 3 ccm Ricinusöl, 3 ccm Schwefelkohlenstoff und 1 ccm konz. Schwefelsäure darf bei längerem Schütteln keine braune Färbung annehmen.

Im **Deutschen Arzneibuch** 1926 ist zur Charakterisierung des Ricinusöles folgende Vorschrift gegeben:

Ricinusöl ist klar, dickflüssig, blassgelb und von kaum wahrnehmbarem Geruch und Geschmack. Dichte 0,946 bis 0,966. Bei 0° wird Ricinusöl, besonders beim Reiben mit einem Glasstab, durch Abscheidung kristallinischer Flocken trübe, bei niedriger Temperatur butterartig. Ricinusöl ist in Essigsäure oder absolutem Alkohol in jedem Verhältnis sowie in 3 bis 4 Teilen Weingeist klar löslich.

Zur Prüfung des Ricinusöles auf heissgepresstes Ricinusöl und fremde Öle wird nach DAB-6 ein Gemisch von 3 ccm Ricinusöl, 3 ccm Schwefelkohlenstoff und 1 ccm Schwefelsäure einige Minuten lang geschüttelt; es darf sich dabei nicht schwarz-braun färben.

Nach Herzog-Hanner¹³¹⁾ ist die letzte Prüfung sehr wenig massgebend, da ein heissgepresstes Öl ebenso wie die kaltgepresste Fraktion bei der vorgeschriebenen Behandlung mit Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäure das gleiche hellbraune Gemisch geben soll.

Eine Bestimmung der Jodzahl, Verseifungszahl und Acetylzahl ist vom Deutschen Arzneibuch für das Ricinusöl nicht vorgesehen. Nach dem Kommentar zum DAB-6¹⁵²⁾ sind diese Forderungen wohl darum unterlassen, weil das Öl durch andere im DAB-6 vorgeschriebene Prüfungen vollauf charakterisiert wird. Im genannten Kommentar sind für diese Kennzahlen folgende Werte angegeben: Jodzahl 84,4—86, Verseifungszahl 180—183, Acetylzahl 153—156.

2. Der Autoxydationsverlauf beim Ricinusöl.

Es wird von vielen Autoren Glikin⁷⁰⁾, Lewkowitsch⁹⁷⁾ u. a. angegeben, dass das raffinierte Ricinusöl sich sehr lange Zeit aufbewahren lässt ohne dabei ranzig zu werden. Der kratzende Geschmack verstärkt sich, wenn das Öl länger an der Luft steht, besonders bei amerikanischem, wenig bei italienischem oder französischem Öl (Ubbelohde⁷⁸⁾). Ljubawin¹¹⁸⁾ führt an, dass das Ricinusöl durch Einwirkung des Lichtes einen unangenehmen Geschmack annimmt und zur medizinischen Verwendung unbrauchbar wird. Nach Ubbelohde⁷⁸⁾ darf ranziges Ricinusöl innerlich nicht angewandt werden, da es schädliche Substanzen enthält, die selbst durch Kochen mit Magnesiahydrat oder doppelkohlensaurem Natron nicht entfernt werden können.

Die Veränderungen der Konstanten des Ricinusöles beim Ranzigwerden sind von einigen Autoren festgestellt worden.

Lewkowitsch⁹⁷⁾ berichtet, dass bei einer Ricinusölprobe, die er 4 Jahre lang der Luft ausgesetzt hatte, das spez. Gewicht von 0,9591 auf 0,9629 gestiegen war, wobei die Jodzahl nicht abgenommen hatte. Von demselben Autor ist auch eine Erhöhung der Verseifungszahl von 179,0 auf 180,2 beim Ranzigwerden des Ricinusöles beobachtet worden. Ferner hat er flüchtige Fettsäuren (1,8 mg KOH pro g Fett) im ranzigen Ricinusöl nachgewiesen, während im frischen Öl diese nicht festgestellt werden konnten.

Die Veränderung des spez. Gewichtes des Ricinusöles beim Ranzigwerden ist von Thomson und Ballantyne⁹⁸⁾ näher untersucht worden. Die Öle waren während sechs Monaten der Einwirkung direkten Sonnenlichtes in offenen Flaschen ausgesetzt; der Inhalt der Flaschen war während der Beobachtungsdauer täglich durchgeschüttelt worden. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in folgender Tabelle angegeben.

Ricinusöl	ursprünglich	Aufbewahrungsdauer in Monaten					
		ein	zwei	drei	vier	fünf	sechs
Spez. Gew. 15,5 15,5	0,9679	0,9681	0,9691	0,9700	0,9700	0,9685	0,9683

Die angeführten Daten zeigen ein Ansteigen des spez. Gewichtes des Öles in den ersten 4 Monaten, während es nachher gefallen war.

Von Ballantyne⁹⁹⁾ ist der Einfluss von Licht und Luft auf die Jodzahl des Ricinusöles studiert worden. Nach einer zweimonatlichen Einwirkung des Sonnenlichtes auf eine gegen Luftzutritt geschützte Ricinusölprobe war die Jodzahl derselben von 83,63 auf 83,27 gefallen. Bei einer anderen Probe desselben Öles, welche bei Luftzutritt aufbewahrt wurde, hatte sich die Jodzahl nach sechsmonatlicher Einwirkung des Sonnenlichtes ebenfalls von 83,63 auf 83,27 verringert.

Auch Erhöhung der Thermozaahl des Ricinusöles hat Ballantyne⁴¹⁾ beim Ranzigwerden desselben beobachtet. Die Thermozaahl einer Ricinusölprobe war durch die Einwirkung des Lichtes und der Luft von 73 auf 78,5 gestiegen.

Die **Aufbewahrungsweise** des Ricinusöles wird in der russischen wie auch in der deutschen Pharmakopöe nicht erwähnt. Jedoch schreibt das Kommentar zum DAB-6¹⁵⁵⁾, dass das Ricinusöl in völlig gefüllten Flaschen von etwa 1 Liter Inhalt an einem schattigen kühlen Orte aufbewahrt werden muss.

VII. Sesamöl.

1. Charakteristik des Öles.

Das Sesamöl wird aus den Samen von *Sesamum indicum* D. C. (*Pedaliaceae*) gewonnen.

Unter der Bezeichnung „*Sesamum indicum*“ hat de Candolle¹¹⁾ die von C. Linne als zwei Arten der Sesampflanze betrachteten *Sesamum indicum* L. (mit hellen Samen) und *Sesamum orientale* L. (mit dunkleren Samen) zusammengezogen. De Candolle¹¹⁾ nimmt zwei Rassen, eine mit schwarzen, eine mit weissen Samen und mehrere Varietäten an. Von seinem *S. indicum* unterscheidet er die Varietäten: α grandidentatum (*S. indicum* L.), β subdentatum (*S. indicum* Sims) und γ subindivisum (*S. orientale* L.).

Zur Ölgewinnung werden die Samen verschiedener Varietäten der Sesampflanze, die weisslichgelben, die rötlichen sowie die schwarzen Samen verwendet, woraus das Öl in drei Pressungen erhalten wird. Als Stammpflanze der zur Gewinnung des officinellen Sesamöles dienenden Sesamsamen wird in vielen Arzneibüchern und nach DAB-6 *Sesamum indicum* L.¹²³⁾ bezeichnet. Nach der russischen Pharmakopöe (1910) wurde das *Oleum Sesami* aus den Samen von *Sesamum orientale* L. gewonnen.

Die Sesamsamen enthalten 35–55% Öl; indische Saat meist 50–53%; levantinische meist 55–57% (Halden und Grün²⁰⁾).

Das Sesamöl enthält 12–16% feste und 75–80% flüssige Fettsäuren: Glyceride der Palmitinsäure 7,7%, — der Stearinsäure 4,6%, — der Arachinsäure 0,4%, — der Lignocerinsäure 0,04%, — der Ölsäure 48,1%, — der Linolsäure 36,8%; Unverseifbares 0,9–1,7%, Lecithin ca. 0,1%. Das Sesamöl gehört zur Gruppe der nichttrocknenden Öle.

Das Unverseifbare des Sesamöles enthält *Phytosterin* (Schmp. 137–139°), *Sesamin* $C_{20}H_{18}O_6$ (Schmp. 122,5°), *Sesamol* (Oxyhydrochinonmethylenäther, Schmp. 65,5°) und *Sesamolin* $C_{20}H_{18}O_7$ (Schmp. 93,6°, $[\alpha]_D = +218,4^\circ$). Das letztere wird durch Salzsäure in *Sesamol* $C_7H_6O_3$ und *Samin* $C_{13}H_{14}O_5$ (Schmp. 103°) gespalten. Die Rechtsdrehung des *Sesamins* ($[\alpha]_D = -$ in Chloroform — $+68,36^\circ$) bedingt die schwache Rechtsdrehung des Sesamöles. (Halden und Grün²⁰⁾).

Die Elementarzusammensetzung des Sesamöles ist nach König¹⁴⁾ C = 76,78%, H = 11,52%, O = 11,70%.

Die physikalischen Kennzahlen des Sesamöles sind folgende: Dichte: d_{15}^{15} 0,921–0,924 (0,914 und 0,918); Erstarrungspunkt: -3 bis -6° ; Brechungsindex: n_D^{25} 1,4699–1,4718, n_D^{20} 1,4731–1,4760; Zähigkeit in Englergraden: $E_{20} = 10$ –10,5; Optisches Drehungsvermögen: $[\alpha]_D = +0,8^\circ$ bis $+1,6^\circ$, Saccharimetergrade $+3,1$ bis $+9,0$ (13–15°, 2 dm). Chemische Kennzahlen:

Verseifungszahl 187—195, Acetylzahl 9,8—11,5, Jodzahl 103—112, Reichert-Meisslzahl 0,1—0,5, Polenskezahl 0,15, Thermozahl 63—68.

Das Sesamöl wird gewöhnlich einmal kalt und zweimal warm aus den Samen gepresst. Die kaltgepressten Öle sind von hellgelber Farbe, fast geruchlos, von angenehmem Geschmack und enthalten sehr wenig, meist unter $1/2\%$, freie Fettsäuren. Die warmgepressten Öle sind dunkler als die kaltgepressten, von scharfem Geschmack und enthalten häufig 15—20% freie Säuren. Nach dem Kommentar zum DAB-6¹⁵²⁾ enthalten die kaltgepressten Öle 0,5—5,75% und das zu technischen Zwecken verwendete Nachöl bis 33% freie Fettsäuren.

Zur Identifizierung von Sesamöl ist besonders charakteristisch die **Baudouinsche Probe** mittels welcher noch kleinste Mengen Sesamöl nachgewiesen werden können. Die Probe beruht auf der Eigenschaft des Sesamöles beim Schütteln mit Furfurol und Salzsäure eine rote Färbung zu geben. Die Baudouinsche Reaktion wird als die einzige Farbenreaktion bezeichnet, die sich bisher in der Fettanalyse vollkommen bewährt hat. Dieselbe ist von Camoin¹³⁴⁾ bereits 1860 angegeben worden. Die Zuverlässigkeit der Probe sowie die Ursache der Entstehung der Rotfärbung ist von vielen Autoren studiert worden (Merkling¹³⁴⁾, Focke¹³⁴⁾, Fabris und Villavecchia¹³⁵⁾ u. a.). Zugleich ist auch die Ausführungsweise dieser Reaktion vielfach abgeändert und vervollständigt worden (Milliau¹³⁶⁾, Tocher¹³⁷⁾, Gassend¹³⁸⁾, Villavecchia und Fabris¹³⁵⁾ u. a.).

Die von Villavecchia und Fabris⁹²⁾ anfangs vorgeschlagene Ausführungsweise der Baudouinschen Sesamölreaktion ist folgende:

Man löst 0,1 g Rohrzucker in 10 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 in einem Probierglase, setzt 20 ccm des zu untersuchenden Öles zu, schüttelt energisch kurze Zeit und lässt das Gemisch stehen. Die wässrige Lösung scheidet sich nach sehr kurzer Zeit ab. In Gegenwart selbst der geringsten Menge von Sesamöl ist die wässrige Lösung karmoisinrot gefärbt.

Später haben Villavecchia und Fabris⁹²⁾ gefunden, dass die Baudouinsche Reaktion durch das bei der Einwirkung von Salzsäure auf Lävulose (die d-Fruktose-Komponente des Rohrzuckers) entstandene Furfurol hervorgerufen wird. Sie ersetzten daher das Gemisch von Rohrzucker und Salzsäure durch Furfurol und gaben für die Ausführung der Reaktion folgende Vorschrift:

10 ccm Öl werden mit dem gleichen Volumen Salzsäure (spez. Gew. 1,19 = 37,23%) und 0,1 ccm einer 1 proz. absolut-alkoholischen Furfurollösung versetzt, $1/2$ Minute lang kräftig geschüttelt und absetzen gelassen. Noch bei Anwesenheit von 1% Sesamöl färbt sich die wässrige Schicht deutlich karmoisinrot. Bei Abwesenheit von Sesamöl bleibt die untere Schicht farblos oder nimmt höchstens eine schwach gelbe Färbung an.

Nach Richard¹¹¹⁾ ist die bei der Baudouinschen Reaktion angewandte konzentrierte Salzsäure von etwa 38—40% HCl-gehalt zu stark und liefert unsichere Ergebnisse, wogegen eine Säure von 29—34% HCl-gehalt am geeignetsten erscheint.

In der zuletzt beschriebenen Ausführungsweise ist die Baudouinsche Reaktion bei ranzigen Sesamölen wesentlich schwächer. Zur Prüfung solcher Öle wird von Hoyt³⁹⁾ der „Ringtest“ empfohlen:

Zu einem Gemisch von 1 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,20) und 2 Tropfen einer 2 proz. alkoholischen Furfurollösung gibt man vorsichtig 2—3 ccm des zu prüfenden Öles. An der Berührungsfläche beider Schichten erscheint ein lebhaft rosa gefärbter „Ring“, der eine Stunde bestehen bleibt. Dieser Nachweis gelingt auch bei ranzigen Ölen oder Ölgemischen, selbst wenn nicht mehr als 0,5% Sesamöl zugegen sind.

Da das Furfurol zur Herstellung des Reagens für die Baudouinsche Reaktion nach dem Deutschen Arzneibuch frisch destilliert werden muss, wird durch die Einschaltung dieser Operation die Ausführung der Probe umständlich. Nach Grün³⁸⁾ kann mit gleichem Erfolg auch die ursprüngliche Ausführungsweise mit Zucker und Salzsäure benutzt werden. Das Kommentar zum Deutschen Arzneibuch¹⁵³⁾ weist jedoch darauf hin, dass alkoholische Furfurolösungen in wohlverschlossenen Flaschen vor Licht geschützt aufbewahrt, haltbar sind.

Der Träger der Baudouinschen Reaktion ist der im Sesamöl enthaltene Oxyhydrochinonmethylenäther — *Sesamol* —, das schon von Kreis¹⁴⁰⁾ 1903 entdeckt und als ein phenolartiger Körper angesehen wurde. Das *Sesamol* ist von Malagnini und Armanni⁶⁵⁾ 110) in reinem Zustande als phenolartig riechender, bei 57° schmelzender Körper isoliert worden.

Die Baudouinsche Reaktion mit Furfurol und Salzsäure ist im Deutschen Arzneibuch zur Identifizierung von Sesamöl vorgesehen. Dieselbe dient auch bekanntlich zum Nachweis von Sesamöl in Margarine, welches zur Erkennung der Kunstbutter derselben zugesetzt wird.

Zum Nachweis von Sesamöl wird ferner vielfach die **Soltsiensche Reaktion**⁸⁸⁾ verwendet:

2—3 Vol. Öl werden im doppelten Vol. Benzin, vom Sdp. 70—80° gelöst, mit 3 Vol. Bettendorfschem Reagens bis zur gleichmässigen Mischung geschüttelt, in 40° warmem Wasser absetzen gelassen und dann bis zur Höhe der Zinnchlorürlösung in Wasser von 80° getaucht. Bei Gegenwart von Sesamöl färbt sich die untere Schicht rot.

Die Soltsiensche Reaktion hat nach Grün³⁸⁾ gegenüber der Baudouinschen Probe den Vorzug, dass dieselbe auch zur Prüfung Farbstoffe enthaltender Fette, welche mit Salzsäure rote Färbungen geben, herangezogen werden kann. Bei der Prüfung gefärbter Fette vermittelt der Soltsienschen Reaktion verschwindet die anfangs auftretende Rotfärbung infolge der Reduktion der Farbstoffe durch das Zinnchlorür zu ihren Leukoverbindungen. Bei Gegenwart von Sesamöl tritt dagegen nach dem Entfärben wieder die Rotfärbung auf. Freie Säuren enthaltende Fette geben bei dieser Probe Braunfärbungen.

Forderungen der Pharmakopöe. Für den pharmazeutischen Gebrauch ist nach dem DAB-6 das aus den Samen von *Sesamum indicum* L. ohne Anwendung von Wärme gepresste Öl officinell.

Das Öl ist hellgelb, fast geruchlos und schmeckt mild. Dichte 0,917 bis 0,920, Jodzahl 103 bis 112, Säuregrad nicht über 8, Verseifungszahl 187 bis 193, unverseifbare Anteile höchstens 1,5 Prozent.

Zur Identifizierung des Öles ist die Baudouinsche Probe in folgender Ausführungsweise vorgesehen:

Schüttelt man 1 Tropfen Sesamöl mit 3 Tropfen weingeistiger Furfurolösung und 3 ccm rauchender Salzsäure etwa 1 Minute lang, so färbt sich das Gemisch rot.

Zum Nachweis von Baumwollsaamenöl im Sesamöl ist die Halphensche Reaktion vorgeschrieben:

Erhitzt man 5 g Sesamöl in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen mit 5 ccm Amylalkohol und 5 ccm einer 1 prozentigen Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff eine Viertelstunde lang auf dem Wasserbade, so darf weder hierbei, noch nach weiterem Zusatz von 5 ccm der Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff und darauffolgendem, viertelstündigem Erhitzen eine Rotfärbung des Gemisches eintreten.

Die angeführte Vorschrift des Deutschen Arzneibuches ist in Estland für das Sesamöl gültig *).

2. Der Autoxydationsverlauf beim Sesamöl.

Die Einwirkung von Luft und Licht auf Sesamöl hat in der Literatur wenig Berücksichtigung gefunden, da dasselbe für ein schwer ranzigwerdendes Öl gehalten wird. Die besten Sorten von Sesamöl sind nach Angaben vieler Autoren jahrelang haltbar (Tschirch¹³), Ubbelohde⁸⁰), Heft⁹⁰) u. a.).

Eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung sowie einiger Konstanten des Sesamöles unter dem Einfluss der Luft wird von Cloez¹⁷) angegeben. Nach diesem Autor bestanden:

100 g frisches Sesamöl aus 78,670% C, 11,678% H und 9,652% O,
100 g oxydiertes Sesamöl aus 70,705% C, 10,636% H und 11,150% O.

Ferner konnte er eine Änderung der Dichte, der Jodzahl, der Verseifungszahl und des Säuregrades feststellen.

Eine geringe Erhöhung des Brechungsexponenten ist von Strohm⁶) beim Ranzigwerden des Sesamöles beobachtet worden.

Die **Aufbewahrungsweise** des Sesamöles ist im DAB-6 nicht vorgeschrieben. Nach dem Kommentar zum DAB-6 ist es in nicht zu grossen, möglichst gefüllten Flaschen an einem kühlen Orte, vor direktem Sonnenlichte geschützt aufzubewahren.

Eigene Untersuchungen.

Einführung.

In den Jahren 1926 resp. 1927 wurden an unserem Institut experimentelle Untersuchungen über den Autoxydationsverlauf bei fetten Ölen und zwar, dem Olivenöl, dem Ricinusöl und dem Sesamöl, begonnen. Diese Öle wurden gewählt, weil sie ihrer chemischen Zusammensetzung nach weitgehend divergieren und in der Pharmazie sowie Medizin viel benutzt werden. Der Zweck dieser Untersuchungen war, wie in der Einleitung erwähnt, die Einwirkung des Lichtes, der Luft, der Feuchtigkeit und der Wärme auf Proben ein und desselben Öles kennen zu lernen. Ausgehend von ganz frischen Ölen, sollte der Verlauf des Autoxydationsprozesses bis zum Eintritt hochgradiger Ranzidität bei den unter den ungünstigsten Bedingungen aufbewahrten Proben verfolgt werden, um hieraus Grundlagen für die zweckentsprechendste Aufbewahrungsweise sowie Aufbewahrungsdauer der Öle zu erhalten. Zugleich sollte festgestellt werden, durch welche physikalische sowie chemische Untersuchungsmethoden der Frischzustand der Öle und durch welche die prodromalen Ranziditätszustände der Öle am zuverlässigsten zu ermitteln sind.

Für diese Untersuchungen wurden Serien von Proben von ein und demselben Öl, welches in farblosen Glasflaschen abgefasst war, zur Aufbewahrung unter verschiedenen Bedingungen aufgestellt. Eine jede dieser Serien bestand aus vier Gläsern, von welchen, je zwei mit Korken verschlossen, und diese mit Papier verbunden wurden, während je zwei der übrigen Gläser offen blieben und zum Schutz gegen Staub mit geräumigen Glaskuppen bedeckt wurden. Je ein offenes und ein verschlossenes Glas wurde dem direkten Tageslicht ausgesetzt, wobei auch natürlich das direkte Sonnenlicht zur Einwirkung gelangte; gleichfalls wurde je ein offenes und ein verschlossenes Glas in der Dunkelkammer untergebracht. Je eine Probe der Öle wurde in verschlossenem Glase im Keller bei niedriger Temperatur, unter Ausschluss direkten Tageslichtes, aufbewahrt.

Die am Licht und in der Dunkelkammer gehaltenen Ölproben wurden während der Aufbewahrungsdauer alle gleichzeitig öfters durchgeschüttelt, wobei die Kuppen der offenen Gläser gelüftet wurden.

Zu Beginn der Untersuchung waren alle Gläser, welche verschlossen gehalten werden sollten, vollkommen gefüllt. Infolge des

periodischen Verbrauches der Öle zum Zweck der Untersuchungen, verminderte sich naturgemäss der Inhalt der Gläser, wodurch Luft und Feuchtigkeit mit der Zeit in steigender Menge zur Einwirkung gelangte.

Die offen gehaltenen Gläser wurden von Anfang an nur zur Hälfte gefüllt, um sofort eine grössere Menge Luft und Feuchtigkeit einwirken zu lassen. Ausserdem ermöglichten die lose aufsitzenden Glaskuppen einen ständigen Luftzutritt, der durch periodisches Lüften derselben noch erhöht wurde.

Wenn auch die Versuchsbedingungen bei den verschlossen und offen aufbewahrten Gläsern nur zu Beginn der Untersuchung vollkommen different waren und später, nach Verbrauch des Öles für die Untersuchung, die Bedingungen in beiden Serien einigermassen ähnlich wurden, so haben die Resultate doch ergeben, dass sowohl das anfänglich vorhandene grosse Luftquantum, wie auch der weitere ständige Luftzutritt in den offen gehaltenen Gläsern von grossem Einfluss gewesen ist. In den verschlossenen Gläsern vermehrte sich das Luftquantum entsprechend dem Ölverbrauch nur sehr langsam, d. h. im Laufe mehrerer Jahre und hat daher nur eine geringe Wirkung ausgelöst.

Die Frage, ob es nicht zweckmässiger gewesen wäre, die verschlossenen Ölproben in ganz gefüllten Gläsern aufzubewahren und dann für jede Untersuchung das Öl aus einem vollkommen gefüllten Glase zu entnehmen, wurde seinerzeit dahin entschieden, dass diese Aufbewahrungsweise weniger zweckentsprechend sei, weil in diesem Falle das Öl in sehr vielen Gefässen hätte aufbewahrt werden müssen. Hierbei wäre dann die Verschiedenheit der einzelnen Gläser in bezug auf Wandstärke, Färbung des Glases und Alkalität desselben in Betracht zu ziehen gewesen, da diese Faktoren verschiedenartigste Veränderungen der Versuchsbedingungen hervorgerufen hätten. Ausserdem entspricht die gewählte Versuchsanordnung mehr den in der Praxis waltenden Bedingungen.

Zu Beginn der Untersuchung ist der Frischzustand der zu untersuchenden Öle vermittels der Reaktionen nach Kreis und Stamm festgestellt sowie die vom DAB-6 vorgesehenen Kennzahlen: das spez. Gewicht, die Jodzahl, die Verseifungszahl und der Säuregrad derselben ermittelt worden.

Die Untersuchung aller genannten Öle in weiterem Umfange, soweit es das vorhandene Material gestattete, durchzuführen und den gegenwärtigen Zustand des unter den verschiedensten Bedingungen aufbewahrten Olivenöles, Ricinusöles und Sesamöles vergleichend zu ermitteln, sowie die Gesamtübersicht über den Verlauf des Autoxydationsprozesses bei diesen Ölen zu liefern, ist meine Aufgabe gewesen.

Nach Feststellung der Farbe, des Geruchs und Geschmacks habe ich die Ölproben vermittels der zur Untersuchung der Fette üblichen physikalischen und chemischen Methoden und Reaktionen unter Berücksichtigung der in der Literatur vorhandenen Kritiken derselben charakterisiert. Für jede der untersuchten Ölproben wurde ermittelt: das spez. Gewicht, die Viskosität, der Brechungsindex, das optische

Drehungsvermögen, die Lumineszenz, die Jodzahl, der Gehalt an freien Fettsäuren, die Verseifungszahl, die Esterzahl, der Gehalt an Unverseifbarem, die Reichert-Meisslsche Zahl, die Polenskezahl, die Schwefelsäure-Thermozahl, die spezifische Reaktionstemperatur und die Oxydationszahl. Ferner wurden alle Ölproben auf die Elaidinierungsfähigkeit und das Sesamöl vermittle der Furfurolreaktion geprüft. Schliesslich wurden mit allen Ölproben die Reaktionen nach Kreis, Fellenberg, Stamm, Vintilescu und Popescu ausgeführt.

Die Ölproben wurden unmittelbar vor Entnahme des zur jeweiligen Untersuchung notwendigen Ölquantums vorsichtig durchgeschüttelt. Alle Bestimmungen und Reaktionen sind wiederholt ausgeführt worden. Als Resultat jeder Bestimmung wurde das arithmetische Mittel mehrerer gut übereinstimmender Werte angesehen. Im Abschnitt II werden die Resultate der genannten Untersuchungen, welche in die Tabellen 4—21 eingetragen sind, behandelt. Da die im Keller aufbewahrten Ölproben nach Ablauf der gesamten Untersuchungsdauer noch den Anforderungen des DAB-6 entsprachen, wurden die übrigen bei Zimmertemperatur im Dunkeln wie auch am Licht aufbewahrten Proben mit denselben verglichen. In die Tabellen 5, 10, 11 und 12 sind den von mir im Jahre 1931 ermittelten Kennzahlen auch die zu Beginn der Untersuchung 1926 resp. 1927 festgestellten Werte zum Zweck des Vergleiches eingetragen worden.

I. Das Untersuchungsmaterial.

Olivenöl.

Das Olivenöl war Anfang Januar 1926 aus Grasse (Süd-Frankreich) als frisches Öl der letzten Ernte erhalten worden. Das Öl ist sogleich nach dem Eintreffen von E. Tikkanen am Institut untersucht worden, wobei das spez. Gewicht, die Jodzahl, die Verseifungszahl, der Säuregrad und der Frischzustand desselben bestimmt wurden. Das Öl war von goldgelber Farbe, angenehmem Geschmack und aromatischem Geruch. Die mit diesem Öl ausgeführten Reaktionen nach Kreis und Stamm verliefen negativ, wodurch das Öl als vollkommen frisch bezeichnet werden konnte.

Von diesem Öl wurden zwei Versuchsserien aufgestellt.

Die erste Serie bestand aus vier Ölproben zu je 250 g, welche in oben beschriebener Weise aufbewahrt wurden: je ein verschlossenes und je ein offenes Glas am Licht sowie in der Dunkelkammer, wobei die verschlossenen ganz und die offenen nur halb gefüllt wurden.

Für die zweite Serie wurde 1 Kg Öl zwecks Inaktivierung der im Öle enthaltenen Fermente in einem Kolben im Trockenschrank auf 100° erhitzt und bei dieser Temperatur eine Stunde lang gehalten. Ebenso wie bei der ersten Serie wurden 4 Proben dieses Öles zu je 250 g in farblosen Gläsern aufgestellt.

Eine nicht erhitze verschlossene Probe dieses Olivenöles wurde im Keller aufbewahrt.

Die genannten Olivenölproben zeigten zu Beginn der Untersuchung nach den Protokollen E. Tikkänen's folgende in Tabelle 1 angeführte Kennzahlen.

Tabelle 1.

Kennzahlen des Olivenöles zu Beginn der Untersuchung im Januar 1926.

Konstanten und Variablen	Nicht erhitztes Olivenöl	Bei 100° erhitztes Olivenöl	Forderungen des DAB-6
Spez. Gewicht $\frac{20}{20}$	0.912	0.912	0.912—0.915
Jodzahl nach Hübl	84.05	85.06	80—88
Säuregrad	11.00	11.00	nicht über 8
Gehalt an freien Fettsäuren in % (auf Ölsäure berechnet)	3.102	3.102	(2.256)
Verseifungszahl	192.84	194.24	187—196
Kreissche Reaktion	0	0	
Stammsche Reaktion	0	0	

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, entsprach das zu untersuchende Olivenöl den Anforderungen des DAB-6, bis auf den Säuregrad. Die Unverfälschtheit des Öles war auf Grund der vom DAB-6 vorgesehenen Prüfungen festgestellt worden.

Ferner ist aus der Tabelle zu ersehen, dass das Olivenöl durch Erhitzen eine Veränderung der Zusammensetzung erfahren hatte, wodurch das erhitzte Öl eine erhöhte Verseifungszahl und Jodzahl aufwies.

Ricinusöl.

Das Ricinusöl war ein zu Ende des Jahres 1926 aus frischen Samen kaltgepresstes, mit Wasser ausgekochtes Öl, welches am 23. Februar 1927 vom Institut von einer Grossfirma bezogen wurde. Das Öl ist unmittelbar nach Eintreffen von E. Virtanen untersucht worden, wobei das spez. Gewicht, die Jodzahl, der Säuregrad und die Verseifungszahl desselben festgestellt wurden. Das Öl war klar, dickflüssig, blassgelb, von kaum wahrnehmbarem Geruch und Geschmack. Die Kreissche Reaktion sowie die Diphenylcarbazidprobe nach Stamm verliefen negativ.

Von diesem Öl wurden 4 Proben zu je 400 g in Flaschen aus farblosem Glase abgefasst. Zwei Proben, eine offen, die andere verschlossen, wurden am Licht aufbewahrt und zwei weitere Proben, eine offene und eine verschlossene in die Dunkelkammer gestellt. Ausserdem wurde eine verschlossene Probe ebenso wie beim Olivenöl im Keller vor direktem Tageslicht geschützt stehen gelassen.

Dieses Ricinusöl hatte nach den Protokollen von E. Wirtanen folgende, in der Tabelle 2 angegebene Konstanten.

Tabelle 2.

Kennzahlen des Ricinusöles zu Beginn der Untersuchung im Februar 1927.

Konstanten und Variablen	Ricinusöl	Forderungen des DAB-6
Spez. Gewicht bei $\frac{20}{20}$	0.960	0.947—0.967
Jodzahl nach Hübl	87.63	nicht gefordert
Säuregrad	3.04	" "
Gehalt an freien Fettsäuren in % (auf Ölsäure berechnet)	0.85	" "
Verseifungszahl	180.21	" "
Kreissche Reaktion	0	
Stammische Reaktion	0	

Ausser der Bestimmung des spez. Gewichts sind die im DAB-6 vorgesehenen Prüfungsreaktionen ausgeführt worden. Die Untersuchung hatte ergeben, dass dieses Ricinusöl den Anforderungen des DAB-6 entsprach und als frisches Öl angesprochen werden musste.

Sesamöl.

Das Sesamöl war ein zu Ende des Jahres 1926 aus frischen Samen kaltgepresstes Öl, welches am 26. Februar 1927 vom Institut von einer Grossfirma bezogen wurde. Das Öl ist sogleich nach dem Eintreffen von E. Wirtanen untersucht worden, wobei das spez. Gewicht, die Jodzahl, der Säuregrad und die Verseifungszahl bestimmt wurden. Das Öl war hellgelb, fast geruchlos, von mildem Geschmack. Die Kreissche Reaktion sowie die Diphenylcarbazidprobe nach Stamm verliefen negativ.

Dieses Sesamöl wurde in 4 Flaschen aus farblosem Glase zu je 400 g abgefasst und ebenso wie die Ricinusölproben aufbewahrt, d. h. zwei Proben, eine offen, die andere verschlossen, wurden am Licht aufgestellt und zwei weitere Proben, gleichfalls eine offen und eine verschlossen, in die Dunkelkammer gestellt. Ausserdem wurde eine verschlossene Probe im Keller, vor direktem Tageslicht geschützt, stehen gelassen.

Dieses Sesamöl hatte nach den Protokollen von E. Wirtanen folgende in der Tabelle 3 angeführte Kennzahlen.

Tabelle 3.

Kennzahlen des Sesamöles zu Beginn der Untersuchung im Februar 1927.

Konstanten und Variablen	Sesamöl	Forderungen des DAB-6
Spez. Gewicht $\frac{20}{20}$	0.918	0.918—0.921
Jodzahl nach Hübl	106.0	103—112
Säuregrad	0.65	nicht über 8
Gehalt an freien Fettsäuren in % (auf Ölsäure berechnet)	0.18	(2.256)
Verseifungszahl	191.17	187—193
Kreissche Reaktion	0	
Stammsche Reaktion	0	

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, entsprach das zu untersuchende Sesamöl den Anforderungen des DAB-6. Die Unverfälschtheit des Öles war auf Grund der vom DAB-6 vorgesehenen Prüfungen festgestellt worden.

Vom beschriebenen Untersuchungsmaterial standen mir zur Ausführung vorliegender Arbeit die oben genannten 9 Olivenöl-, 5 Ricinusöl- und 5 Sesamölproben zur Verfügung.

Zu Beginn meiner Untersuchungen waren die Olivenölproben unter den beschriebenen Bedingungen vom Januar 1926 bis Juni 1931, also 5 Jahre und 5 Monate (= 65 Monate) lang aufbewahrt worden. Die Ricinusöl- und Sesamölproben hatten unter denselben Bedingungen vom Februar 1927 bis Juni 1931, also 4 Jahre und 4 Monate (= 52 Monate) lang gestanden.

Im Juni 1931 wurden sämtliche Ölproben, die am Licht gestanden hatten, in die Dunkelkammer übergeführt, um die weitere Einwirkung des Lichtes während der Dauer meiner Untersuchungen zu sistieren.

II. Vergleichende Untersuchungen der unter verschiedenen Bedingungen von 1926/1927 bis 1931 aufbewahrten Ölproben.

(Auszug aus den Protokollen der Untersuchung).

I. Eigenschaften der Ölproben auf Grund organoleptischer Prüfungen.

Vor Beginn meiner Untersuchungen wurde im Juni 1931 die Farbe, der Geruch und Geschmack der Ölproben festgestellt. Diese Prüfungen wurden im Dezember desselben Jahres wiederholt und hierbei vollkommen übereinstimmende Resultate erzielt. Da die bei

organoleptischen Prüfungen zu machenden Feststellungen dem Ermessen des Beurteilers einen weiten Spielraum lassen, wurden dieselben von zwei Personen mehrfach ausgeführt und die Resultate nach Übereinkommen festgelegt. Die Geschmacksprüfungen wurden wiederholt an verschiedenen Tagen ausgeführt, wobei zuerst die dem Geruch nach nicht ranzigen Proben geschmeckt wurden und darauf die ranzigen. Erst, wenn der Geschmack des vorher geprüften Öles vollkommen verschwunden war, wurde zur Feststellung des Geschmacks der nächsten Probe geschritten. Eine Übersicht der Ergebnisse dieser Prüfungen findet sich in Tabelle 4.

Wie aus der Tabelle 4 zu ersehen ist, war von den Olivenölproben nur die im Keller verschlossen aufbewahrte Probe 1 von unveränderter Farbe, gutem Geruch und Geschmack. Die übrigen Proben 2—5 waren ihrer Aufbewahrungsweise entsprechend mehr oder weniger ranzig geworden. Vollkommen ranzig und zwar talgig-ranzig waren die in offenen Gläsern im Dunkeln wie auch am Licht aufbewahrten Proben 3 u. 5.

Die erhitzten Olivenölproben 6—9 zeigten dieselben Eigenschaften in bezug auf Geruch und Geschmack, wie die in gleicher Weise aufbewahrten nicht erhitzten Ölproben 2—5. Die Proben 7—9 hatten den grünlichen Farbton des ursprünglichen Öles beibehalten, der jedoch heller grünlichgelb geworden war, während die nicht erhitzten Proben 3—5 den grünlichen Ton verloren und einen hellgelben Farbton angenommen hatten. Die Probe 6 war grünlich-bräunlichgelb, während die Probe 2 des nicht erhitzten Öles nur grünlichgelb gefärbt war.

Die Ricinusölproben 10, 11 u. 13 hatten die Eigenschaften eines guten Öles beibehalten. Jedoch muss bemerkt werden, dass die am Licht verschlossen aufbewahrte Probe 13, eine bräunlichgelbe Farbe angenommen hatte. Die übrigen Proben desselben Öles 12 u. 14 mussten als mehr oder weniger ranzig bezeichnet werden. Bemerkenswert ist es, dass die am Licht offen gehaltene Probe 14 eine grünlichgelbe Färbung erhalten hatte.

Von den Sesamölproben erwies sich als unverändert gut die im Keller verschlossen aufbewahrte Probe 15, sowie die bei Zimmertemperatur im Dunkeln verschlossen gestandene Probe 16. Die am Licht verschlossen aufbewahrte Sesamölprobe 18 war wohl vollständig geblieben, doch war der Geruch dieses Öles nur schwach ranzig und der Geschmack talgig.

Die offen gestandenen Sesamölproben 17 u. 19 waren stechend ranzig und hatten eine grünlichgelbe Färbung angenommen, jedoch war die belichtete Probe 19 intensiver grünlich als die im Dunkeln gestandene Probe 17.

Am Schluss der Tabelle ist der Grad des Ranziditätszustandes in — und + Zeichen ausgedrückt, um die verschiedenen Ölproben auf Grund des Geruchs und Geschmacks untereinander besser vergleichen zu können. Die Bedeutung der Zeichen ist am Fusse der Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4.

Eigenschaften der Ölproben auf Grund organoleptischer Prüfungen im Jahre 1931.

Öl	A u f b e w a h r t			Nr. der Probe	Farbe	Geruch	Geschmack	Ranzidität nach Geruch und Geschmack
	im Keller bei Zimmertemperatur	halbdunkel im Dunkeln	geschlossen					
<i>Oliveneöl</i> des Jahres 1926	bei Zimmertemperatur	am Licht	geschlossen	1	gr. gelb	gut	gut	—
			offen	2	gr. gelb	gut	s. talgig	+
				3	h. gelb	ranzig	t. ranzig	++
				4	h. gelb	s. ranzig	s. ranzig	++
			offen	5	h. gelb	ranzig	t. ranzig	+++
<i>Oliveneöl</i> des Jahres 1926, erhitzt bei 100°	bei Zimmertemperatur	im Dunkeln	geschlossen	6	gr. br. gelb	gut	s. talgig	+
			offen	7	gr. gelb	ranzig	t. ranzig	++
	bei Zimmertemperatur	am Licht	geschlossen	8	gr. gelb	s. ranzig	s. talgig	++
			offen	9	gr. gelb	ranzig	t. ranzig	+++
<i>Ricinusöl</i> des Jahres 1927	im Keller bei Zimmertemperatur	halbdunkel im Dunkeln	geschlossen	10	h. gelb	gut	gut	—
			offen	11	h. gelb	gut	gut	—
	bei Zimmertemperatur	am Licht	geschlossen	12	h. gelb	gut	s. talgig	+
			offen	13	br. gelb	gut	gut	—
				14	gr. gelb	s. ranzig	t. ranzig	+++
<i>Sesamöl</i> des Jahres 1927	im Keller bei Zimmertemperatur	halbdunkel im Dunkeln	geschlossen	15	h. gelb	gut	gut	—
			offen	16	h. gelb	gut	gut	—
	bei Zimmertemperatur	am Licht	geschlossen	17	gr. gelb	st. ranzig	talgig	+++
			offen	18	farblos	s. ranzig	talgig	++
				19	gr. gelb	st. ranzig	st. ranzig	+++

Abkürzungen: Färbung: h. gelb = hellgelb, gr. gelb = grünlichgelb, gr. br. gelb = grünlich-bräunlichgelb, br. gelb = bräunlichgelb. Geruch und Geschmack: s. ranzig = schwach ranzig, s. talgig = schwach talgig, t. ranzig = talgig ranzig, st. ranzig = stark ranzig. Erklärung der Zeichen: — nicht ranzig; + schwach ranzig; ++ ranzig; +++ stark ranzig; ++++ sehr stark ranzig.

2. Das spezifische Gewicht der Ölproben.

Zur Bestimmung des spez. Gewichts der Ölproben wurde ein 10 ccm fassendes Pyknometer verwandt, dessen eingeschliffener Stopfen kapillar durchbohrt war. Die Bestimmung wurde nach dem üblichen Verfahren ausgeführt. Der Rauminhalt des Pyknometers wurde bei jedem Versuch kontrolliert, wozu es zunächst mit Luft und hierauf mit Wasser bestimmter Temperatur gewogen wurde.

Nach dem Austrocknen wurde das Pyknometer mit der betreffenden Ölprobe gewogen. Das spez. Gewicht wurde bei 17 resp. 18° C bestimmt und nachher auf 20° umgerechnet. Bei der Berechnung wurden die von J. Lund⁷⁾ empfohlenen Korrekturfaktoren angewandt, nämlich für das Oliven- sowie Sesamöl je 1° 0,00066 und für das Ricinusöl je 1° 0,00065. Die im Jahre 1931 erhaltenen Werte sind neben den für die ursprünglichen Öle der Jahre 1926 resp. 1927 ermittelten Werten, in der Tabelle 5 angegeben.

Aus der Tabelle 5 ist zu ersehen, dass das spez. Gewicht der untersuchten Ölproben gegenüber den ursprünglichen Ölen beim Aufbewahren vom Jahre 1926, resp. 1927 bis 1931 gestiegen ist. Die im Keller verschlossen gestandenen Ölproben 1, 10 u. 15 haben sich am wenigsten verändert und entsprechen noch bei allen drei Ölen den Anforderungen des DAB-6.

Während die im Dunkeln sowie am Licht aufbewahrten Olivenölproben 2—9 sowohl des nicht erhitzten, wie auch des erhitzten Öles, ein über die Forderung des DAB-6 hinausgehend hohes spez. Gewicht zeigten, war das spez. Gewicht der Ricinusölproben mit Ausnahme der am Licht offen aufbewahrten Probe 14, nicht über die Norm hinaus gestiegen. Beim Sesamöl waren die im Dunkeln verschlossen und offen gehaltenen Proben 16 u. 17, wie auch die am Licht offen aufbewahrte Probe 19, alle von über normal hohem spez. Gewicht. Nur die am Licht verschlossen gehaltene Probe 18 zeigte ebenso wie die im Keller aufbewahrte Probe 15 ein der Forderung des DAB-6 entsprechendes spez. Gewicht.

Die am Schluss der Tabelle angeführten Daten über die Ranzidität der Ölproben nach Geruch und Geschmack, welche der Tabelle 4 entnommen sind, lassen die Beziehung des spez. Gewichts zum Ranziditätsgrade der Öle erkennen.

3. Die Viskosität der Ölproben.

Die Bestimmung der Viskosität erfolgte mittels eines Vogel-Ossagischen Auslaufviskosimeters. Der Apparat ist für Messungen der Zähigkeitsgrade kleiner Flüssigkeitsmengen geeignet und lässt sich bei Verwendung entsprechend der Ausflusszeit gewählter, geeichter, mit einer bestimmten Kennzahl versehenen Kapillaren für Flüssigkeiten verschiedener Zähigkeit anwenden.

Die Zähigkeit der untersuchten Ölproben wurde bei 20° C bestimmt, wobei die Ausflusszeit der Flüssigkeit mit Hilfe eines $\frac{1}{5}$ Sek.

Tabelle 5.

Das spezifische Gewicht der Ölproben bei 20° in den Jahren 1926/27 und 1931.

Öl u. gefordertes spez. Gewicht n. DAB-6 bei 20°	A u f b e w a h r t		Nr. der Probe	Spez. Gewicht im Jahre 1926 resp. 1927	Spez. Gewicht im Jahre 1931	Differenz	Ranzidität nach Geruch und Geschmack 1931
<i>Olivenöl</i> des Jahres 1926 0,912—0,915	im Keller bei Zimmer- temperatur	halbdunkel geschlossen	1	0,912	0,915	+ 0,003	—
		im Dunkeln geschlossen	2	0,912	0,918	+ 0,006	+
		am Licht offen	3	0,912	0,926	+ 0,014	++
		am Licht geschlossen	4	0,912	0,916	+ 0,004	++
		am Licht offen	5	0,912	0,953	+ 0,041	+++
<i>Olivenöl</i> des Jahres 1926, erhitzt bei 100°	bei Zimmer- temperatur	im Dunkeln geschlossen	6	0,912	0,921	+ 0,009	+
		am Licht offen	7	0,912	0,929	+ 0,017	++
		am Licht geschlossen	8	0,912	0,917	+ 0,005	++
		am Licht offen	9	0,912	0,951	+ 0,039	+++
		am Licht offen	10	0,960	0,962	+ 0,002	—
<i>Ricinusöl</i> des Jahres 1927 0,947—0,967	im Keller bei Zimmer- temperatur	halbdunkel geschlossen	11	0,960	0,962	+ 0,002	—
		am Licht offen	12	0,960	0,963	+ 0,003	+
		am Licht geschlossen	13	0,960	0,962	+ 0,002	—
		am Licht offen	14	0,960	0,974	+ 0,014	+++
		am Licht offen	15	0,918	0,921	+ 0,003	—
<i>Sesamöl</i> des Jahres 1927 0,918—0,921	im Keller bei Zimmer- temperatur	halbdunkel geschlossen	16	0,918	0,922	+ 0,004	—
		am Licht offen	17	0,918	0,936	+ 0,018	++
		am Licht geschlossen	18	0,918	0,921	+ 0,003	++
		am Licht offen	19	0,918	0,962	+ 0,044	+++
		am Licht offen	20	0,918	0,962	+ 0,044	+++

Erklärung der Zeichen: — nicht ranzig; + schwach ranzig; ++ ranzig; +++ stark ranzig; ++++ sehr stark ranzig.

anzeigenden Chronoskops gemessen wurde. Die Versuche wurden mit jeder Ölprobe mehreremal wiederholt, bis die Ausflussdauer der meisten Messungen übereinstimmte. Es muss hervorgehoben werden, dass dieser Apparat stets reproduzierbare Werte liefert.

Nach Vogel-Ossag ergibt die Ausflusszeit bei Multiplikation mit der Kennzahl der angewandten Kapillare das Hundertfache der kinematischen Viskosität $V_k = \frac{100\eta}{s} = 100v$, wo η die absolute Zähigkeit, s das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bei der Mess-temperatur ist [vergl. ²⁵]. Für die ermittelte Viskosität lassen sich die Engler-, Redwood- und Sayboltgrade berechnen oder für kleinere Werte direkt aus den dem Apparat beigegebenen Tabellen entnehmen.

In der Tabelle 6 sind die bei diesen Bestimmungen ermittelten Viskositätswerte der absoluten Zähigkeit der Ölproben sowie die errechneten Englerwerte derselben angegeben.

Aus der Tabelle 6 geht hervor, dass die im Keller verschlossen aufbewahrte Olivenölprobe 1 eine annähernd gleiche Viskosität besass, wie die am Licht verschlossen gehaltene Probe 4, während die übrigen Proben, insbesondere die am Licht offen gehaltene Probe 5, höhere Werte zeigten. Interessant ist es, dass die im Dunkeln verschlossen gehaltene Probe 2 einen höheren Viskositätsgrad zeigte, als die am Licht verschlossen gestandene Probe 4, während die im Dunkeln offen gehaltene Probe 3 einen niedrigeren Englergrad besass, als die am Licht offen gestandene Probe 5.

Ein ähnliches Verhalten zeigten die erhitzten Olivenölproben 6—9.

Von den Ricinusölproben hatten die im Keller und im Dunkeln verschlossen aufbewahrten Proben 10 u. 11 dieselbe Viskosität. Die übrigen Proben 12—14, insbesondere die am Licht offen gehaltene, waren von höherer Viskosität.

Die im Keller sowie am Licht verschlossen aufbewahrten Sesamölproben 15 u. 18 zeigten annähernd dieselbe Viskosität, während die im Dunkeln verschlossen aufbewahrte Probe 16 einen etwas niedrigeren Englergrad aufwies. Die im Dunkeln offen gehaltene Probe 17 und insbesondere die am Licht offen gehaltene Probe 19 besaßen bedeutend höhere Viskositätsgrade.

Die am Schluss der Tabelle angeführten Daten über die Ranzidität der Ölproben nach Geruch und Geschmack, welche der Tabelle 4 entnommen sind, lassen die Beziehung der Viskosität zum Ranziditätsgrade der Öle erkennen.

4. Der Erstarrungspunkt.

Zur Feststellung des Erstarrungspunktes der Ölproben sind zahlreiche Versuche mit einem gut isolierten Apparat nach Wolfbauer angestellt worden, jedoch konnten hierbei keine repro-

Tabelle 6.

Die Viskosität der Öproben bei 20° im Jahre 1931.

Öl und Viskosität n. Literatur	A u f b e w a h r t		Nr. der Probe	Kennzahl der Kapillare	Ausflus- zeit in Sek.	$Vk = \frac{100\eta}{\text{spez. Gew.} \times \text{Kenn-zahl}}$	Spez. Gew. $\frac{20}{20}$	$100\eta =$ Vks. (Zenti- poisen)	Engler- grade 20°	Ranzidität nach Geruch und Ge- schmack 1931
<i>Olivenöl</i> des Jahres 1926 E ₂₀ 11—13	im Keller bei Zimmer- temperatur	halbdunkel	1	0.32679	263	85.94	0.915	78.63	11.30	—
		geschlossen	2	0.32679	347	113.39	0.918	104.09	14.91	+
		im Dunkeln geschlossen	3	0.32679	456	149.01	0.926	137.98	19.60	++
		am Licht geschlossen	4	0.32679	265	86.59	0.916	79.31	11.39	++
		offen	5	0.59359	988	586.46	0.953	558.89	77.16	+++
<i>Olivenöl</i> des Jahres 1926, erhitzt bei 100°	bei Zimmer- temperatur	im Dunkeln geschlossen	6	0.32679	343	112.08	0.921	103.22	14.74	+
		offen	7	0.32679	519	169.60	0.929	157.55	22.31	++
	bei Zimmer- temperatur	am Licht geschlossen	8	0.32679	274	89.54	0.917	82.10	11.78	++
		offen	9	0.59359	917	544.32	0.951	517.64	71.62	+++
	im Keller bei Zimmer- temperatur	halbdunkel	10	1.84	583	1072.72	0.962	1031.95	141.14	—
<i>Ricinusöl</i> des Jahres 1927 E ₂₀ 139—140		im Dunkeln geschlossen	11	1.84	583	1072.72	0.962	1031.95	141.14	—
		offen	12	1.84	591	1087.44	0.963	1047.20	143.08	+
	bei Zimmer- temperatur	am Licht geschlossen	13	1.84	589	1083.76	0.962	1042.57	142.60	—
		offen	14	1.84	995	1830.80	0.974	1783.19	240.89	+++
	im Keller bei Zimmer- temperatur	halbdunkel	15	0.59359	144	85.47	0.921	78.71	11.24	—
<i>Sesamol</i> des Jahres 1927 E ₂₀ 10—10,5		im Dunkeln geschlossen	16	0.430	195	83.85	0.922	77.30	11.03	—
		offen	17	0.59359	398	236.24	0.936	221.12	31.08	++
	bei Zimmer- temperatur	am Licht geschlossen	18	0.59359	147	87.25	0.921	80.35	11.48	++
		offen	19	1.84	893	1643.12	0.962	1580.68	216.20	+++
										+++

Erklärung der Zeichen: — nicht ranzig; + schwach ranzig; ++ ranzig; +++ stark ranzig; ++++ sehr stark ranzig.

duzierbaren Werte ermittelt werden. Diese Erfahrung steht in Einklang mit der Ansicht Lunds⁷⁾, nach welcher die Erstarrungs- und Schmelzpunkte der fetten Öle kaum festzustellen sind.

Da der Erstarrungspunkt als solcher nicht ermittelt werden konnte, wurde die Erstarrungsfähigkeit der Ölproben in der Weise festgestellt, dass die betreffenden Öle einer durch viele Vorversuche ermittelten niedrigen Temperatur gleichzeitig ausgesetzt und dann das zeitliche Auftreten der Erstarrung beobachtet wurde.

Das DAB-6 gibt für das Olivenöl keinen Erstarrungspunkt an, erwähnt jedoch dass das Öl „bei ungefähr 10° sich durch kristallinische Ausscheidung zu trüben beginnt und bei 0° eine salbenartige Masse bildet.“ Bei meinen Versuchen konnte festgestellt werden, dass die nicht erhitzten wie auch erhitzten Olivenölproben bei gleichzeitig angestellten Versuchen bei -5° das gleiche Verhalten zeigten und zwar: im Laufe von 2 Stunden erstarrten zuerst die am Licht offen gestandenen Olivenölproben zu einer milchig-trüben Masse von Honigkonsistenz; zu gleicher Zeit waren die im Dunkeln offen gestandenen Proben nur trübe und dickflüssig geworden, während die im Dunkeln wie auch am Licht und im Keller verschlossen gestandenen Proben nur schwach trübe und noch flüssig waren.

Für das Ricinusöl gibt das DAB-6 an, dass dasselbe „bei 0° durch Abscheidung kristallinischer Flocken trübe und bei niedriger Temperatur butterartig wird.“ Mit den Ricinusölproben wurden Versuche im Laufe von 2 Wochen bei Temperaturen von -10 bis -18° angestellt, welche alle übereinstimmende Resultate ergaben. So konnte nach dreitägigem Stehen bei -14° beobachtet werden, dass die im Keller wie auch bei Zimmertemperatur im Dunkeln verschlossen aufbewahrten Proben beide zuerst zu einer butterartigen Masse erstarrten, während zu gleicher Zeit die am Licht verschlossen sowie die im Dunkeln offen gehaltene Probe getrübt und dickflüssig waren und die am Licht offen gestandene Probe vollkommen klar blieb.

In betreff des Sesamöles sind über die Erstarrung desselben im DAB-6 keine Angaben vorhanden. Bei meinen Versuchen erwies es sich, dass die im Keller und die bei Zimmertemperatur im Dunkeln sowie am Licht verschlossen gestandenen Proben nach zweistündigem Stehen bei -7° zu einer trüben dickflüssigen Masse erstarrt waren, während die im Dunkeln wie auch am Licht offen gehaltenen Proben zu gleicher Zeit nur schwach trübe geworden und dabei flüssig geblieben waren.

Wie aus Obigem zu ersehen ist, zeigte das Olivenöl dem Ricinus- und Sesamöl gegenüber in betreff der Erstarrung ein entgegengesetztes Verhalten.

Die Resultate der Feststellung der Erstarrungsfähigkeit der Ölproben konnten stets reproduziert werden.

5. Das Lichtbrechungsvermögen der Ölproben.

Das Lichtbrechungsvermögen der Ölproben wurde mittels eines Refraktometers mit Warmwasserheizung der Firma Goerz — Berlin bestimmt. Die Beobachtungen erfolgten bei einer Temperatur von 25° C, weil diese Temperatur von vielen Autoren für die Bestimmung der Refraktion der flüssigen Fette empfohlen wird (A. Bömer¹⁰⁵), O. Keller¹⁷⁷), A. Beythien²⁸)).

In der Tabelle 7 sind die ermittelten Brechungsindices der Ölproben wiedergegeben.

Von einigen Autoren, wie A. Grün⁴⁴), L. Ubbelohde⁷⁹) und A. Cutolo⁴⁹), wird behauptet, dass durch einen höheren Gehalt der Öle an freien Fettsäuren der Brechungsindex des Fettes erniedrigt wird. Demgegenüber weisen A. Bömer¹⁰⁵) und O. Keller¹⁷⁷) darauf hin, dass beim Ranzigwerden der Öle die Refraktometerzahlen eine nicht unbeträchtliche Steigerung erfahren, obwohl die sich dabei stets in mehr oder minder grosser Menge bildenden freien Fettsäuren niedrigere Refraktometerzahlen aufweisen, als die ihnen entsprechenden Glyceride. Aus diesem Grunde habe ich der Tabelle den von mir ermittelten Gehalt der untersuchten Ölproben an freien Fettsäuren zugefügt, um einen Vergleich zu ermöglichen.

Wie aus der Tabelle 7 zu ersehen ist, zeigen die unter verschiedenen Bedingungen aufbewahrten Ölproben ein verschiedenes Lichtbrechungsvermögen.

Beim Vergleich der im Keller verschlossen aufbewahrten Olivenölprobe 1 mit den übrigen Olivenölproben 2—5 ist eine Steigerung des Brechungsindex der letzteren zu konstatieren.

Die erhitzten im Dunkeln aufbewahrten Olivenölproben 6 u. 7 zeigen höhere Brechungsindices als die entsprechenden nicht erhitzten Ölproben 2 u. 3. Dagegen sind die Brechungsindices der am Licht gestandenen erhitzten Olivenölproben 8 u. 9 niedriger als bei den nicht erhitzten Proben 4 u. 5.

Die im Keller verschlossen aufbewahrte Ricinusölprobe 10 und die im Dunkeln gestandenen Proben 11 u. 12 zeigten genau denselben Brechungsindex, während die am Licht gehaltenen Proben 13 u. 14 erhöhte Werte aufwiesen.

Die im Keller verschlossen aufbewahrte Sesamölprobe 15 zeigte gegenüber den übrigen Sesamölproben 16—19 den niedrigsten Brechungsindex. Die im Dunkeln sowie am Licht offen gestandenen Sesamölproben 17 u. 19 hatten besonders hohe Brechungsindices.

Die oben erwähnte Frage, ob der Brechungsindex durch einen erhöhten Gehalt der Öle an freien Fettsäuren steigt oder fällt, muss auf Grund des Vergleiches der von mir in Tabelle 7 angeführten Daten dahin entschieden werden, dass mit dem Ansteigen des Gehaltes der Öle an freien Fettsäuren auch

Tabelle 7.

Die Brechungsindices der Ölproben, verglichen mit dem Gehalt derselben an freien Fettsäuren im Jahre 1931.

Öl und Brechungsindex n. Literatur	Aufbewahrt		Nr. der Probe	n_D^{25}	Gehalt an freien Fettsäuren in %	Ranzidität nach Geruch und Geschmack
<i>Oliveöl</i> des Jahres 1926 $n_D^{25} = 1.4673$ bis 1.4687	im Keller	halbdunkel	1	1.4667	3.29	—
	bei Zimmer- temperatur	im Dunkeln	2	1.4668	4.20	+
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	3	1.4680	5.10	++
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	4	1.4673	3.69	++
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	5	1.4700	11.72	+++
<i>Oliveöl</i> des Jahres 1926, erhitzt bei 100°	bei Zimmer- temperatur	im Dunkeln	6	1.4676	4.35	+
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	7	1.4681	5.57	++
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	8	1.4670	3.40	++
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	9	1.4697	11.38	+++
<i>Ricinusöl</i> des Jahres 1927 $n_D^{25} = 1.4772$	im Keller	halbdunkel	10	1.4766	1.21	—
	bei Zimmer- temperatur	im Dunkeln	11	1.4766	1.48	—
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	12	1.4766	1.39	+
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	13	1.4768	1.48	—
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	14	1.4779	3.21	+++
<i>Sesamöl</i> des Jahres 1927 $n_D^{25} = 1.4699$ bis 1.4717	im Keller	halbdunkel	15	1.4705	0.19	—
	bei Zimmer- temperatur	im Dunkeln	16	1.4707	0.31	—
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	17	1.4739	1.37	+++
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	18	1.4708	0.33	++
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	19	1.4759	6.65	++++

Erklärung der Zeichen: — nicht ranzig; + schwach ranzig; ++ ranzig; +++ stark ranzig; ++++ sehr stark ranzig.

die Brechungsindices steigen. Diese Feststellung konnte sowohl beim Olivenöl als auch beim Ricinusöl- und Sesamöl eindeutig gemacht werden.

Die am Schluss der Tabelle angeführten Daten über die Ranzidität der Ölproben nach Geruch und Geschmack, welche der Tabelle 4 entnommen sind, lassen die Beziehung des Lichtbrechungsvermögens der Öle zum Ranziditätsgrade derselben erkennen.

6. Das optische Drehungsvermögen der Ölproben.

Vergleichende Untersuchungen über das optische Drehungsvermögen nicht ranziger und ranzig gewordener Öle derselben Provenienz sind in der mir zugänglichen Literatur nicht beschrieben worden. Aus diesem Grunde war es von Interesse alle Ölproben einer polarimetrischen Prüfung zu unterziehen. Das Drehungsvermögen wurde mit Hilfe eines Laurentschen Halbschatten Polarimeters bestimmt. Da alle Ölproben vollkommen klar waren, konnten dieselben unmittelbar, unfiltriert untersucht werden. Die Bestimmungen sind bei 20° C im 200mm-Rohr im Natriumlicht mehrfach ausgeführt und hierbei immer vollkommen übereinstimmende Resultate erzielt worden.

Die Tabelle 8 zeigt die abgelesenen Drehungswinkel, das spez. Gewicht der Ölproben bei 20° und das spezifische Drehungsvermögen derselben.

Wie aus der Tabelle 8 zu ersehen ist, zeigten die untersuchten Olivenölproben eine sehr schwache, die Ricinus- und Sesamölproben eine stärkere Rechtsdrehung des polarisierten Lichtes.

Von den Olivenölproben zeigte die im Keller verschlossen aufbewahrte Probe 1 die grösste optische Aktivität, während bei den übrigen Proben 2—5 desselben Öles, insbesondere bei der am Licht offen gestandenen Probe 5, eine Erniedrigung des Drehungswertes zu konstatieren ist.

Die erhitzten Olivenölproben 6—9 zeigten dieselben Drehungswerte wie die entsprechenden unter denselben Bedingungen aufbewahrten nicht erhitzten Ölproben 2—5.

Die im Keller verschlossen aufbewahrte Ricinusölprobe 10 und die bei Zimmertemperatur im Dunkeln verschlossen sowie offen gestandenen Proben desselben Öles 11 u. 12, wiesen eine gleiche optische Aktivität auf. Dagegen zeigten die beiden belichteten Ricinusölproben 13 u. 14, insbesondere die offen gestandene Probe 14, niedrigere Drehungswerte als die erstgenannten Ricinusölproben.

Das Sesamöl zeigte ein dem Olivenöl ähnliches Verhalten. Den höchsten Drehungswert zeigte die im Keller verschlossen aufbewahrte Ölprobe 15. Die im Dunkeln verschlossen sowie offen gestandenen Sesamölproben 16 u. 17 wiesen die gleiche optische Aktivität auf, während die beiden belichteten Proben 18 u. 19, insbesondere die offen gestandene Probe 19, eine beträchtliche Abnahme des Drehungsvermögens zeigten.

Tabelle 8.

Das optische Drehungsvermögen der Ölproben im Jahre 1931.

Öl und $[\alpha]_D$ n. Literatur	A u f b e w a h r t			Nr. der Probe	Drehungs- winkel bei 20°	Spez. Gewicht bei 20°	$[\alpha]_D^{20}$	Ranzidität nach Geruch und Geschmack
<i>Oliveöl</i> des Jahres 1926 $[\alpha]_D^{20} = +0,2$	im Keller bei Zimmer- temperatur bei Zimmer- temperatur	halbdunkel im Dunkeln am Licht	verschllossen verschllossen offen verschllossen offen	1 2 3 4 5	+0,3° +0,2° +0,2° +0,2° +0,1°	0,915 0,918 0,926 0,916 0,953	+0,163° +0,108° +0,107° +0,109° +0,052°	— + ++ ++ ++
<i>Oliveöl</i> des Jahres 1926, erhitzt bei 100°	bei Zimmer- temperatur bei Zimmer- temperatur	im Dunkeln am Licht	verschllossen offen verschllossen offen	6 7 8 9	+0,2° +0,2° +0,2° +0,1°	0,921 0,929 0,917 0,951	+0,108° +0,107° +0,109° +0,052°	+ ++ ++ ++
<i>Ricinusöl</i> des Jahres 1927 $[\alpha]_D = +7,6$ bis $+9,7^\circ$ (200 mm Rohr, auch +3 bis 12°)	im Keller bei Zimmer- temperatur bei Zimmer- temperatur	halbdunkel im Dunkeln am Licht	verschllossen verschllossen offen verschllossen offen	10 11 12 13 14	+8,7° +8,7° +8,7° +8,5° +7,5°	0,962 0,962 0,963 0,962 0,974	+4,52° +4,52° +4,51° +4,41° +3,85°	— — + — ++
<i>Sesamöl</i> des Jahres 1927 $[\alpha]_D = +0,8$ bis $+1,6^\circ$	im Keller bei Zimmer- temperatur bei Zimmer- temperatur	halbdunkel im Dunkeln am Licht	verschllossen verschllossen offen verschllossen offen	15 16 17 18 19	+1,0° +0,8° +0,8° +0,6° +0,5°	0,921 0,922 0,936 0,921 0,962	+0,54° +0,43° +0,42° +0,32° +0,25°	— — ++ ++ ++

Erklärung der Zeichen: — nicht ranzig; + schwach ranzig; ++ ranzig; +++ stark ranzig; ++++ sehr stark ranzig.

Die Resultate dieser Untersuchung haben ergeben, dass das optische Drehungsvermögen der untersuchten Öle beim Ranzigwerden verringert wird.

Die spezifische Drehung zeigt, dass die im Dunkeln wie auch am Licht verschlossen gestandenen Proben aller Öle höhere Werte aufwiesen, als die im Dunkeln wie auch am Licht offen gehaltenen Proben.

Die am Schluss der Tabelle angeführten Daten über die Ranzidität der Ölproben nach Geruch und Geschmack, welche der Tabelle 4 entnommen sind, lassen die Beziehung des optischen Drehungsvermögens der Öle zum Ranziditätsgrade derselben erkennen.

7. Das Verhalten der Ölproben im ultravioletten Licht.

Zur Prüfung der Ölproben auf ihr Verhalten im ultravioletten Licht diente eine Analysen-Quarzlampe der Quarzlampen-Gesellschaft Hanau. Die Versuche wurden in einem dunklen Zimmer ausgeführt. Alle Proben der zu untersuchenden Öle wurden in kleinen Reagenzröhrchen aus Quarz zu gleicher Zeit bestrahlt, wobei die Röhrchen in liegender und stehender Lage beobachtet wurden. Die bestrahlten Proben liessen auffallende Fluoreszenzfarbenunterschiede erkennen. Da die Beschreibung der Farbtöne der Leuchterscheinungen je nach dem subjektiven Empfinden des einzelnen Beobachters verschieden ausfallen würde, sind alle Beobachtungen von drei Personen gemeinsam gemacht und die Färbungen nach Übereinkunft festgelegt worden.

Aus den in der Tabelle 9 angeführten Ergebnissen dieser Untersuchung ist zu ersehen, dass die im Keller verschlossen aufbewahrte Olivenölprobe 1 ein fahles, schwach rötlichgelbes Leuchten zeigte. Dagegen fluoreszierten die im Dunkeln verschlossen sowie offen gestandenen Proben 2 u. 3 schwach bläulich. Die am Licht verschlossen sowie offen aufbewahrten Olivenölproben 4 u. 5 zeigten ein grünliches Leuchten. Dasselbe Verhalten zeigten die erhitzten Olivenölproben 6–9.

Am intensivsten traten die Leuchterscheinungen bei drei Ricinusölproben auf. Die im Keller verschlossen aufbewahrte Ölprobe 10 und die im Dunkeln verschlossen sowie offen gestandenen Proben 11 u. 12 zeigten ein blaues, intensives Leuchten. Die am Licht gestandenen Proben desselben Öles gaben dagegen schwache Farbeffekte: die verschlossen gehaltene Ölprobe 13 zeigte eine schwach rosa Fluoreszenz, die offen gehaltene Probe 14 ein etwas grünliches Leuchten.

Auch die Sesamölproben verhielten sich sehr verschieden unter der Analysenlampe. Die im Keller verschlossen aufbewahrte Ölprobe 15, sowie die im Dunkeln verschlossen gehaltene Probe 16, zeigten eine hellblaue Fluoreszenz. Dagegen fluoreszierte die im Dunkeln offen gestandene Ölprobe 17 schwach violett. Von den am Licht

Tabelle 9.

Das Verhalten der Ölproben im ultravioletten Licht im Jahre 1931.

Öl	Aufbewahrt			Nr. der Probe	Leuchten des Öles unter der Analysenlampe	Ranzidität nach Geruch und Geschmack
<i>Olivenöl</i> des Jahres 1926	im Keller bei Zimmer- temperatur	halbdunkel	verschlossen	1	fahl, rötlichgelb	—
		im Dunkeln	verschlossen	2	} schwach bläulich	+
			offen	3		++
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	verschlossen	4	} grünlich	++
			offen	5		+++
<i>Olivenöl</i> des Jahres 1926, erhitzt bei 100°	bei Zimmer- temperatur	im Dunkeln	verschlossen	6	} schwach bläulich	+
			offen	7		++
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	verschlossen	8	} grünlich	++
			offen	9		+++
<i>Ricinusöl</i> des Jahres 1927	im Keller bei Zimmer- temperatur	halbdunkel	verschlossen	10	} intensiv leuch- tend, blau	—
		im Dunkeln	verschlossen	11		—
			offen	12		+
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	verschlossen	13	} schwach rosa grünlich	—
			offen	14		+++
<i>Sesamöl</i> des Jahres 1927	im Keller bei Zimmer- temperatur	halbdunkel	verschlossen	15	} hellblau	—
		im Dunkeln	verschlossen	16		—
			offen	17	schwach violett	+++
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	verschlossen	18	schwach rosa	++
			offen	19	grünlich	++++

Erklärung der Zeichen: — nicht ranzig; + schwach ranzig; ++ ranzig; +++ stark ranzig; ++++ sehr stark ranzig.

gestandenen Sesamölproben gab die verschlossen gehaltene Probe 18 eine schwach rosa Fluoreszenz, die offen aufbewahrte Ölprobe 19 leuchtete grünlich.

Die am Schluss der Tabelle angeführten Daten über die Ranzidität der Ölproben nach Geruch und Geschmack, welche der Tabelle 4 entnommen sind, lassen die Beziehungen der Leuchterscheinungen zum Ranziditätsgrade der Öle erkennen.

Aus den angeführten Ergebnissen ist zu ersehen, dass ein und dasselbe Öl in verschiedenen Zersetzungsstadien, entsprechend der Entwicklung des Autoxydationsprozesses bedeutende Leuchtunterschiede im ultravioletten Licht unter gleichen Bestrahlungsbedingungen aufwies. So zeigte z. B., wie schon oben erwähnt, die Olivenölprobe 1, die noch keine Anzeichen der Zersetzung wahrnehmen liess und von tadellosem Geruch und Geschmack war, ein fahles rötlichgelbes Leuchten. Die im Dunkeln aufbewahrten Proben desselben

Öles 2, 3, 6 u. 7, die schon schwach ranzig resp. ranzig waren, zeigten eine schwach bläuliche Fluoreszenz. Demgegenüber zeigten die am Licht ranzig gewordenen Olivenölproben 4, 5, 8 u. 9 ein grünliches Leuchten.

Ähnliche auffällige Verschiedenheiten in den Fluoreszenzfärbungen konnten, wie erwähnt, beim Ricinus- und Sesamöl festgestellt werden.

Von allgemeiner Übereinstimmung ist die Tatsache, dass die am weitgehendsten ranzigen Proben des Oliven-, Ricinus- und Sesamöles alle ein grünliches Leuchten zeigten.

8. Die Jodzahl der Ölproben.

Die Bestimmung der Jodzahl (JZ) der Fette und Öle beruht auf der Anlagerung von Halogen an ungesättigte Verbindungen unter Aufhebung der doppelten Kohlenstoffbindungen in denselben. Die JZ gibt an, wieviel Halogen, berechnet als Prozente Jod, ein Fett anzulagern vermag.

Die JZ der zu untersuchenden Ölproben wurde nach der H ü b l schen Methode ermittelt, obgleich in letzter Zeit von vielen Autoren andere Methoden an Stelle der H ü b l schen vorgeschlagen worden sind.

Beim Vergleich der verschiedenen Jodzahlbestimmungsmethoden miteinander ist jedoch von mehreren Forschern durch umfangreiche Untersuchungen festgestellt worden, dass die Methode von H ü b l die zweckmässigste zur Bestimmung der JZ ist. So kommen S c h m i d t - N i e l s e n und A a g e⁴⁸⁾ (1923) zum Schluss, dass die einzige Methode, welche wirklich reproduzierbare Werte gibt, die H ü b l sche Methode ist, und welche ausserdem Jodzahlen liefert, die den wahren Jodzahlen am nächsten kommen.

Zur selben Ansicht gelangte T o y a m a⁴⁸⁾ (1926) beim Vergleich verschiedener Jodzahlbestimmungsmethoden. Auf Grund zahlreicher Versuche kommt er zur Folgerung, dass die H ü b l sche Methode bei entsprechendem Halogenüberschuss und genügend langer Einwirkungs-dauer praktisch konstante Werte liefert.

Das im DAB-6 zur Jodzahlbestimmung vorgesehene Verfahren von W i n k l e r (Bestimmung der Jod-Bromzahl der Fette) wird von vielen Autoren als unzuweckmässig bezeichnet. Nach K. H. B a u e r und P. M a n i c k e⁴⁸⁾ liefert die Methode in der Fassung, die das DAB-6 zur Ausführung vorschreibt, bei den Ölen durchweg zu hohe Werte, welche bei einigen sogar über die immerhin sehr weit gesteckten Grenzzahlen des DAB-6 hinausgehen.

Ferner ist nach S c h m i d t - N i e l s e n und A a g e⁴⁸⁾ bei der W i n k l e r schen Methode infolge der hohen Bromtension immer mit einem Bromverlust zu rechnen; ausserdem ist die Methode besonders lichtempfindlich.

Der Entschluss der Arzneibuchkommission, gerade die Winklersche Methode ins DAB-6 aufzunehmen, ist von Bauer und Manicke als nicht besonders glücklich bezeichnet worden.

Die Bestimmung der JZ nach H ü b l erfolgte folgendermassen: Die Jodlösung (25 g Jod in 500 ccm 95% Alkohol) sowie die Quecksilberchloridlösung (25 g Quecksilberchlorid in 500 ccm 95% Alkohol) wurden getrennt aufbewahrt und erst wenigstens 48 Stunden vor dem Bedarf zu gleichen Teilen gemischt.

Zur Ausführung der Bestimmung wurde etwa 0,5 g Öl durch Differenzwägung aus einem kleinen Becherglase in ein 500 ccm fassendes Glas mit gut eingeschliffenem Glasstopfen abgewogen, in 15 ccm Chloroform gelöst und 50 ccm der Gesamtlösung von Jod- und Quecksilberchlorid hinzugefügt. Die Mischung wurde 4 Stunden an einem vor Tageslicht geschützten Ort bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurden 15 ccm einer 20% Kaliumjodidlösung sowie 100 ccm Wasser hinzugesetzt und unter kräftigem Umschütteln mit n_{10} Natriumthiosulfatlösung titriert, bis die wässrige Flüssigkeit sowie die Chloroformschicht nur schwach gefärbt waren. Alsdann wurde unter Zusatz von 2 ccm Stärkelösung (1:500) vorsichtig auf Farblos titriert.

Gleichzeitig wurde bei jeder Bestimmung der Wirkungswert der Jodlösung durch blinde Versuche festgestellt. Aus der Differenz zwischen den beim Hauptversuch und dem blinden Versuch verbrauchten Kubikzentimeter Natriumthiosulfatlösung wurde die vom Öl gebundene Menge Jod berechnet.

Die Ergebnisse der JZ-Bestimmungen sind, verglichen mit den zu Anfang der Untersuchung ermittelten Werten, in der Tabelle 10 angeführt.

Aus der Tabelle 10 ist ersichtlich, dass sämtliche unter verschiedenen Bedingungen aufbewahrte Ölproben, gegenüber den in den Jahren 1926 resp. 1927 ermittelten Jodzahlen, eine Abnahme der JZ aufweisen.

Von den Olivenölproben zeigt die im Keller verschlossen aufbewahrte Probe 1 die geringste Abnahme der JZ.

Ein grösseres Fallen der JZ ist bei den im Dunkeln sowie am Licht verschlossen aufbewahrten Olivenölproben 2 u. 4 zu konstatieren, wobei die im Dunkeln aufbewahrte Probe 2 eine grössere Abnahme zeigt, als die am Licht verschlossen gestandene Probe 4. Dagegen zeigt von den offen aufbewahrten Olivenölproben 3 u. 5 die am Licht gestandene Probe 5 ein bedeutend grösseres Fallen der JZ, als die im Dunkeln offen aufbewahrte Ölprobe 3. Von diesen nicht erhitzten Olivenölproben 1—5 entsprechen nur zwei Proben, die im Keller verschlossen aufbewahrte Probe 1, sowie die am Licht verschlossen gestandene Probe 4, der Forderung des DAB-6, wogegen bei den übrigen Proben die JZ unter die vorgeschriebene Norm gefallen ist.

Die erhitzten Olivenölproben, welche zu Beginn der Untersuchung durch das Erhitzen eine Steigerung der JZ erfahren hatten, weisen, übereinstimmend mit den nicht erhitzten Ölproben, eine Abnahme der JZ auf. Bei den beiden im Dunkeln aufbewahrten Olivenölproben 6 u. 7 und bei der am Licht verschlossen gestandenen, erhitzten Probe 8, ist die JZ mehr gefallen, als bei den entsprechenden nicht erhitzten Olivenölproben. Die am Licht offen

Tabelle 10.

Die Jodzahl der Ölproben nach Hübl.

Öl und geforderte Jod- zahl nach DAB-6	A u f b e w a h r t		Nr. der Probe	I m J a h r e		Differenz	Ranzidität nach Geruch und Geschmack
				1926 resp. 1927	1931		
<i>Oliveneröl</i> des Jahres 1926 JZ 80—88	im Keller bei Zimmer- temperatur	halbdunkel im Dunkeln	geschlossen geschlossen offen	84.05	82.24	— 1.81	—
				84.05	79.11	— 4.94	+
				84.05	71.84	—12.21	++
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	geschlossen offen	84.05	81.39	— 2.66	++
				84.05	52.33	—31.72	+++
<i>Oliveneröl</i> des Jahres 1926, erhitzt bei 100°	bei Zimmer- temperatur	im Dunkeln	geschlossen offen	85.06	76.93	— 8.13	+
				85.06	69.94	—15.12	++
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	geschlossen offen	85.06	82.05	— 3.01	++
				85.06	53.44	—31.62	+++
							+++
<i>Ricinusöl</i> des Jahres 1927 JZ nicht gefordert	im Keller bei Zimmer- temperatur	halbdunkel im Dunkeln	geschlossen geschlossen offen	87.63	84.79	— 2.84	—
				87.63	84.87	— 2.76	—
				87.63	84.29	— 3.34	+
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	geschlossen offen	87.63	84.92	— 2.71	—
				87.63	76.33	—11.30	+++
<i>Sesamöl</i> des Jahres 1927 JZ 103—112	im Keller bei Zimmer- temperatur	halbdunkel im Dunkeln	geschlossen geschlossen offen	106.00	104.96	— 1.04	—
				106.00	105.69	— 0.31	—
				106.00	88.67	—17.33	++
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	geschlossen offen	106.00	104.26	— 1.74	++
				106.00	63.03	—42.97	+++

Erklärung der Zeichen: — nicht ranzig; + schwach ranzig; ++ ranzig; +++ stark ranzig; ++++ sehr stark ranzig.

gestandenen Proben 5 u. 9, die erhitzte sowie die nicht erhitzte Probe, weisen fast dieselbe Abnahme der JZ auf.

Bei den Ricinusölproben ist ein Fallen der JZ zu konstatieren, wobei die am Licht offen gestandene Probe 14 beträchtlich niedrigere JZ aufweist als die übrigen Ricinusölproben 10–13.

Bemerkenswert ist es, dass die JZ der im Keller im Halbdunkeln verschlossen aufbewahrten Probe 10 mehr gefallen ist, als die JZ-en der im Dunkeln wie auch am Licht verschlossen aufbewahrten Proben 11 u. 13.

Bei den Sesamölproben ist die geringste Abnahme der JZ bei der im Dunkeln verschlossen aufbewahrten Probe 16 zu bemerken. Ein sehr starkes Fallen der Jodzahl weisen die offen gestandenen Proben 17 u. 19, insbesondere die offen am Licht aufbewahrte Sesamölprobe 19, auf.

Von den Sesamölproben entsprechen noch der Forderung des DAB-6 die verschlossen aufbewahrten Proben 15, 16 u. 18, während die offen gehaltenen Proben 17 u. 19 niedrigere Werte aufweisen.

Die am Schluss der Tabelle angeführten Daten über die Ranzidität der Ölproben nach Geruch und Geschmack, welche der Tabelle 4 entnommen sind, lassen die Beziehung der Jodzahl zum Ranziditätsgrade der Öle erkennen.

9. Gehalt der Ölproben an freien Fettsäuren.

Das Deutsche Arzneibuch 6. Auflage versteht unter dem Säuregrad (SG) eines Fettes oder Öles die Anzahl Kubikzentimeter $\frac{n}{1}$ Lauge, welche notwendig ist, um die in 100 g Fett oder Öl vorhandene freie Säure zu neutralisieren. Der Säuregrad der Fette wird in der Literatur auch in Säurezahlen angegeben, welche die Milligramme Kaliumhydroxyd angibt, die zur Neutralisation der in 1 g Substanz enthaltenen freien Säuren verbraucht werden.

Zur Bestimmung der freien Fettsäuren in den Ölproben nach DAB-6 wurden 5–10 g Öl in 30 bis 40 ccm einer säurefreien Mischung gleicher Raumteile von Äther und Alkohol gelöst und mit $\frac{n}{10}$ Kalilauge, unter Zusatz von 1 ccm Phenolphthalein als Indikator titriert. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{n}{1}$ Kalilauge ergaben den Säuregrad der untersuchten Öle.

Tabelle 11 zeigt den Gehalt der untersuchten Ölproben an freien Fettsäuren, ausgedrückt in Säuregraden, in Säurezahlen und in Prozenten, letztere auf Ölsäure berechnet. In dieser Tabelle finden sich sowohl die von mir für alle drei Öle im Jahre 1931 ermittelten Daten, als auch diejenigen, welche für das Olivenöl im Jahre 1926 und für das Ricinus- und Sesamöl im Jahre 1927 ermittelt wurden.

Das zur Untersuchung gewählte Olivenöl besass schon zu Beginn der Untersuchung den Säuregrad 11. Dieser SG ist gegenüber der Forderung des DAB-6 zu hoch, da das letztere einen solchen von nicht über 8 vorschreibt. Die Wahl fiel dennoch auf dieses Öl, weil

Tabelle 11.

Gehalt der Ölproben an freien Fettsäuren.

Öl und gestatteter Säuregrad nach DAB-6	A u f b e w a h r t		Nr. der Probe	Säuregrad			Säurezahl			Freie Fettsäuren in % (auf Ölsäure berechnet)			Ranzidität nach Geruch und Geschmack			
				im Jahre		Differenz	im Jahre		Differenz	im Jahre		Differenz				
				1926	1931		1926	resp. 1927		1931						
<i>Oliveöl</i> des Jahres 1926 SG nicht über 8	im Keller bei Zimmer- temperatur	halbdunkel	geschlossen	1	11.00	11.69	+	0.69	6.17	6.55	+	0.38	3.10	3.29	+0.19	—
		im Dunkeln	geschlossen	2	11.00	14.93	+	3.93	6.17	8.30	+	2.13	3.10	4.20	+1.10	+
	bei Zimmer- temperatur	{	offen	3	11.00	18.32	+	7.32	6.17	10.26	+	4.09	3.10	5.10	+2.00	+
			geschlossen	4	11.00	13.11	+	2.11	6.17	7.35	+	1.18	3.10	3.69	+0.59	+
	am Licht	offen	5	11.00	41.58	+	30.58	6.17	23.28	+	17.11	3.10	11.72	+8.62	+	
<i>Oliveöl</i> des Jahres 1926, erhitzt bei 100°	bei Zimmer- temperatur	im Dunkeln	geschlossen	6	11.00	15.46	+	4.46	6.17	8.67	+	2.50	3.10	4.35	+1.25	+
		im Dunkeln	offen	7	11.00	19.76	+	8.76	6.17	11.08	+	4.91	3.10	5.57	+2.47	+
	bei Zimmer- temperatur	{	geschlossen	8	11.00	12.09	+	1.09	6.17	6.22	+	0.05	3.10	3.40	+0.30	+
			offen	9	11.00	40.36	+	29.36	6.17	22.64	+	16.47	3.10	11.38	+8.28	+
	<i>Ricinusöl</i> des Jahres 1927 SG nicht ange- geben	im Keller bei Zimmer- temperatur	halbdunkel	geschlossen	10	3.04	4.32	+	1.28	1.70	2.42	+	0.72	0.85	1.21	+0.36
im Dunkeln			geschlossen	11	3.04	5.26	+	2.22	1.70	2.95	+	1.25	0.85	1.48	+0.63	—
bei Zimmer- temperatur		{	offen	12	3.04	4.94	+	1.90	1.70	2.77	+	1.07	0.85	1.39	+0.54	+
			geschlossen	13	3.04	5.28	+	2.24	1.70	2.96	+	1.26	0.85	1.48	+0.63	—
am Licht		offen	14	3.04	11.41	+	8.37	1.70	6.40	+	4.70	0.85	3.21	+2.36	+	
<i>Sesamöl</i> des Jahres 1927 SG nicht über 8	im Keller bei Zimmer- temperatur	halbdunkel	geschlossen	15	0.65	0.68	+	0.03	0.36	0.37	+	0.01	0.18	0.19	+0.01	—
		im Dunkeln	geschlossen	16	0.65	1.11	+	0.46	0.36	0.62	+	0.26	0.18	0.31	+0.13	—
	bei Zimmer- temperatur	{	offen	17	0.65	4.86	+	4.21	0.36	2.72	+	2.36	0.18	1.37	+1.19	+
			geschlossen	18	0.65	1.17	+	0.52	0.36	0.66	+	0.30	0.18	0.33	+0.15	+
	am Licht	offen	19	0.65	23.61	+	22.96	0.36	13.23	+	12.87	0.18	6.65	+6.47	+	

Erklärung der Zeichen: — nicht ranzig; + schwach ranzig; ++ ranzig; +++ stark ranzig;
++++ sehr stark ranzig.

dasselbe zu den besten französischen Olivenölen gehörte, von sehr angenehmem Geschmack war und den übrigen Forderungen des DAB-6 sowie allen Forderungen der russischen Pharmakopöe entsprach.

Wie aus der Tabelle 11 zu ersehen, ist der Gehalt an freien Fettsäuren, im Vergleich mit den in den Jahren 1926 und 1927 ermittelten Säuregraden beim Aufbewahren gestiegen.

Von den Olivenölproben zeigte die im Keller verschlossen aufbewahrte Probe 1 die geringste Zunahme des Säuregehaltes. Eine beträchtliche Zunahme hatten die im Dunkeln und am Licht verschlossen aufbewahrten Proben 2 u. 4 erfahren, wobei die im Dunkeln verschlossen aufbewahrte Probe 2 einen höheren SG besaß als die am Licht verschlossen gestandene Probe 4. Die im Dunkeln und am Licht offen aufbewahrten Olivenölproben 3 u. 5 zeigten die höchsten Säuregrade.

Von den erhitzten Olivenölproben zeigten die im Dunkeln aufbewahrten Proben 6 u. 7 höhere Werte als die entsprechend aufbewahrten nicht erhitzten Proben 2 u. 3. Dagegen zeigten die am Licht aufbewahrten Proben 8 u. 9 etwas niedrigere Werte, als die entsprechenden nicht erhitzten Proben 4 u. 5. Auch hier ist zu bemerken, dass die im Dunkeln verschlossen aufbewahrte Ölprobe 6 einen höheren SG aufwies, als die am Licht verschlossen aufbewahrte Probe 8.

Bei den Ricinusölproben ist ein geringes Ansteigen des SG beim Aufbewahren zu konstatieren, mit Ausnahme der am Licht offen gehaltenen Probe 14, welche einen beträchtlich hohen SG aufwies. Bemerkenswert ist es, dass die im Dunkeln offen gestandene Probe 12 einen niedrigeren SG zeigte, als die im Dunkeln verschlossen aufbewahrte Probe 11.

Von den Sesamölproben hatte den geringsten SG die im Keller verschlossen aufbewahrte Probe 15. Die höchsten Werte zeigten die im Dunkeln und am Licht offen aufbewahrten Proben 17 u. 19, insbesondere die letztere. Die Sesamölproben entsprachen alle bis auf die belichtete offen gehaltene Probe 19, dem vom DAB-6 vorgesehenen Säuregrad.

Die am Schluss der Tabelle angeführten Daten über die Ranzidität der Ölproben nach Geruch und Geschmack, welche der Tabelle 4 entnommen sind, lassen die Beziehung des Gehalts an freien Fettsäuren zum Ranziditätsgrade der Öle erkennen.

10. Die Verseifungszahl der Ölproben.

Die Verseifungszahl (VZ) gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd zur Bindung der in 1 g Öl enthaltenen freien Säuren und zur Verseifung der Ester verbraucht sind.

Die VZ der Ölproben wurde nach DAB-6 festgestellt.

Zur Ausführung der Bestimmung wurde 1 bis 2 g Öl in einen 150 ccm fassenden, mit einem eingeschliffenen Steigrohr versehenen Kolben genau eingewogen, 25 ccm weingeistiger $\frac{n}{2}$ Kalilauge hinzugefügt und die Mischung unter häufigem

Umschwenken eine halbe Stunde lang zum schwachen Sieden erhitzt, bis eine klare Seifenlösung entstand. In der noch heissen Lösung wurde nach Zusatz von 1 ccm Phenolphthaleinlösung der Überschuss an Kalilauge mit $n/2$ Salzsäure zurücktitriert.

Bei jeder Versuchsreihe wurden, zur Feststellung des Wirkungswertes der weingeistigen Kalilauge, mehrere blinde Versuche ohne Anwendung des Öles ausgeführt. Die beim Hauptversuch zur Verseifung des Öles verbrauchte Menge Kaliumhydroxyd, berechnet auf 1 g Öl, ergab die VZ der betreffenden Ölprobe.

Die gefundenen Werte sind in der Tabelle 12 angegeben.

Wie schon im vorhergehenden Abschnitt 9 beschrieben wurde, ist der Gehalt der Ölproben an freien Fettsäuren beim Aufbewahren gestiegen. Dementsprechend haben auch die Verseifungszahlen der Ölproben gegenüber den bei den ursprünglichen Ölen ermittelten, einen Anstieg erfahren.

Aus der Tabelle 12 ist zu ersehen, dass die VZ der im Keller verschlossen aufbewahrten Olivenölprobe 1 sowie der im Dunkeln wie auch am Licht verschlossen gehaltenen Proben 2 u. 4 nicht über die vom DAB-6 vorgeschriebene Norm gestiegen ist. Die im Dunkeln wie auch am Licht offen gehaltenen Proben 3 u. 5 zeigten beträchtlich erhöhte Verseifungszahlen, insbesondere die letztere.

Von den erhitzten Olivenölproben 6–9, welche schon zu Beginn der Untersuchung im Jahre 1926 durch das Erhitzen eine Steigerung der VZ erfahren hatten, zeigten die Proben 6, 7 und 9 im Jahre 1931 eine geringere Steigerung der VZ, als die entsprechenden nicht erhitzten Proben 2, 3 u. 5. Die VZ dieser Proben war über die Norm des DAB-6 gestiegen. Die am Licht verschlossen aufbewahrte erhitzte Olivenölprobe 8 wies eine niedrigere VZ auf als die im Jahre 1926 für dieses Öl ermittelte. Ein solches Fallen der VZ ist auch von anderen Autoren schon früher beobachtet worden und kann nach Grün⁴⁵⁾ darauf zurückgeführt werden, dass die durch den Gehalt an freien Fettsäuren bedingte Erhöhung der VZ durch einen grösseren Gehalt an Mono- oder Diglyceriden, welche an sich eine Erniedrigung der VZ bedingen, überkompensiert worden ist.

Die im Keller verschlossen aufbewahrte Ricinusölprobe 10 hatte von den Ricinusölproben die geringste Steigerung der VZ erfahren. Alle übrigen Proben dieses Öles 11–14 zeigten etwas höhere Werte, wobei die am Licht offen gestandene Probe 14 die höchste VZ aufwies.

Auch bei den Sesamölproben zeigte die im Keller verschlossen aufbewahrte Probe 15 die geringste Zunahme der VZ. Die VZ dieser Probe entsprach den Forderungen des DAB-6. Etwas gestiegen war die VZ bei den im Dunkeln sowie am Licht verschlossen aufbewahrten Proben 16 u. 18, während die offen gestandenen Proben 17 u. 19 bedeutendere Steigerungen zeigten.

Die am Schluss der Tabelle angeführten Daten über die Ranzidität der Ölproben nach Geruch und Geschmack, welche der Tabelle 4 entnommen sind, lassen die Beziehung der Verseifungszahl zum Ranziditätsgrade der Öle erkennen.

Tabelle 12.

Die Verseifungszahl und die Esterzahl der Ölproben.

Öl und geforderte Verseifungszahl nach DAB-6	Aufbewahrt	Nr. der Probe										Ranzidität nach Geruch und Geschmack	
		Verseifungszahl			Säurezahl		Esterzahl						
		im Jahre		Differenz	im Jahre		Differenz	im Jahre		Differenz			
		1926 resp. 1927	1931		1926 resp. 1927	1931		1926 resp. 1927	1931				
<i>Olivendöl</i> des Jahres 1926 VZ 187—196	im Keller bei Zimmer- temperatur bei Zimmer- temperatur	halbdunkel im Dunkel am Licht	{ verschlossen offen verschlossen offen	1	192.84	194.54	+ 1.70	6.17	6.55	186.67	187.99	+ 1.32	—
				2	192.84	195.19	+ 2.35	6.17	8.30	186.67	186.89	+ 0.22	+
				3	192.84	201.49	+ 8.65	6.17	10.26	186.67	191.23	+ 4.56	++
				4	192.84	194.65	+ 1.81	6.17	7.35	186.67	187.30	+ 0.63	++
				5	192.84	223.35	+30.51	6.17	23.28	186.67	200.07	+13.40	+++
<i>Olivendöl</i> des Jahres 1926, erhitzt bei 100°	bei Zimmer- temperatur bei Zimmer- temperatur	im Dunkeln am Licht	{ verschlossen offen verschlossen offen	6	194.24	196.36	+ 2.12	6.17	8.67	188.07	187.69	— 0.38	+
				7	194.24	201.24	+ 7.00	6.17	11.08	188.07	190.16	+ 2.09	++
				8	194.24	192.83	— 1.41	6.17	6.22	188.07	186.61	— 1.46	++
				9	194.24	223.13	+28.89	6.17	22.64	188.07	200.49	+12.42	+++
<i>Ricinusöl</i> des Jahres 1927	im Keller bei Zimmer- temperatur bei Zimmer- temperatur	halbdunkel im Dunkeln am Licht	{ verschlossen offen verschlossen offen	10	180.21	182.48	+ 2.27	1.70	2.42	178.51	180.06	+ 1.55	—
				11	180.21	182.94	+ 2.73	1.70	2.95	178.51	179.99	+ 1.48	—
				12	180.21	184.58	+ 4.37	1.70	2.77	178.51	181.81	+ 3.30	+
				13	180.21	183.64	+ 3.43	1.70	2.96	178.51	180.68	+ 2.17	—
VZ nicht gefordert	bei Zimmer- temperatur	am Licht	{ verschlossen offen	14	180.21	192.28	+12.07	1.70	6.40	178.51	185.88	+ 7.37	+++
<i>Sesamöl</i> des Jahres 1927 VZ 187—193	im Keller bei Zimmer- temperatur bei Zimmer- temperatur	halbdunkel im Dunkeln am Licht	{ verschlossen offen verschlossen offen	15	191.17	192.53	+ 1.36	0.36	0.37	190.81	192.16	+ 1.35	—
				16	191.17	193.33	+ 2.16	0.36	0.62	190.81	192.71	+ 1.90	—
				17	191.17	202.26	+11.09	0.36	2.72	190.81	199.54	+ 8.73	+++
				18	191.17	193.41	+ 2.24	0.36	0.66	190.81	192.75	+ 1.94	++
				19	191.17	214.82	+23.65	0.36	13.23	190.81	201.59	+10.78	+++

Erklärung der Zeichen: — nicht ranzig; + schwach ranzig; ++ ranzig; +++ stark ranzig;
 ++++ sehr stark ranzig.

11. Die Esterzahl der Ölproben.

Die Esterzahl (EZ) gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd zur Verseifung der in 1 g Substanz enthaltenen Ester nötig sind.

Die Esterzahlen der untersuchten Ölproben sind in der Tabelle 12 angeführt. Um eine bessere Übersicht zu liefern, sind die Esterzahlen der Ölproben zusammen mit den Verseifungszahlen, wie auch den Säurezahlen in eine Tabelle gesetzt, da die Esterzahl durch Subtraktion der Säurezahl von der Verseifungszahl erhalten wird. Entsprechend den bei der Verseifungszahl und der Säurezahl stattgehabten Veränderungen, haben sich auch die Esterzahlen verändert.

Wie aus der Tabelle 12 zu ersehen ist, sind die Esterzahlen bei den nicht erhitzten Olivenölproben 1—5 gegenüber dem ursprünglichen Öl des Jahres 1926 beim Aufbewahren gestiegen, wobei die offen gestandenen Ölproben 3 u. 5 eine grössere Steigerung zeigten, als die verschlossen aufbewahrten Ölproben.

Von den erhitzten Olivenölproben zeigten die im Dunkeln wie auch am Licht offen gehaltenen Proben 7 u. 9 ein Ansteigen der Esterzahl, wobei die belichtete Probe 9 eine bedeutendere Steigerung aufwies. Jedoch zeigten diese beiden erhitzten Proben eine geringere Steigerung der Esterzahl, als die entsprechenden nicht erhitzten Ölproben 3 u. 5. Dagegen ist bei den erhitzten im Dunkeln wie auch am Licht verschlossen aufbewahrten Proben 6 u. 8 die EZ gegenüber der ursprünglichen gefallen.

Ebenso wie beim nicht erhitzten Olivenöl ist die EZ bei allen Ricinusölproben 10—14 gestiegen. Die im Dunkeln wie auch am Licht offen gehaltenen Proben 12 u. 14 zeigen höhere Werte, als die verschlossen gestandenen Proben 10, 11 u. 13.

Dasselbe Verhalten wie das Ricinusöl und das nicht erhitze Olivenöl zeigten auch die Sesamölproben 15—19.

Das Ansteigen der EZ bei den genannten Olivenöl-, Ricinusöl- und Sesamölproben dürfte auf die während des Autoxydationsprozesses entstandenen Ester, Lactone und vielleicht auch andere Zersetzungsprodukte zurückgeführt werden.

Die am Schluss der Tabelle angeführten Daten über die Ranzidität der Ölproben nach Geruch und Geschmack, welche der Tabelle 4 entnommen sind, lassen die Beziehung der Esterzahl zum Ranziditätsgrade der Öle erkennen.

12. Bestimmung des Unverseifbaren der Ölproben.

Die unverseifbaren Anteile (U) der untersuchten Ölproben wurden nach der Vorschrift des DAB-6 bestimmt.

10 g Öl wurden mit 5 g Kaliumhydroxyd und 50 ccm Weingeist verseift, die Seifenlösung mit 60 ccm Wasser verdünnt und dreimal mit je 30 ccm Petroläther ausgeschüttelt. Die erhaltene Petrolätherlösung wurde mit Wasser gewaschen, der Petroläther verdunstet, der Rückstand nochmals mit 1,5 g Kaliumhydroxyd in 15 ccm

Tabelle 13.

Gehalt der Ölproben an Unverseifbarem im Jahre 1931.

Öl und gestattetes Un- verseifbares nach DAB-6	A u f b e w a h r t			Nr. der Probe	Unver- seifbares %	Ranzidität nach Geruch und Geschmack
<i>Olivenöl</i> des Jahres 1926 U höchstens 1,50/o	im Keller bei Zimmer- temperatur	halbdunkel	verschlossen	1	0.57	—
		im Dunkeln	verschlossen	2	0.53	+
			offen	3	0.48	++
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	verschlossen	4	0.50	++
			offen	5	0.45	+++
<i>Olivenöl</i> des Jahres 1926, erhitzt bei 100°	bei Zimmer- temperatur	im Dunkeln	verschlossen	6	0.43	+
			offen	7	0.45	++
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	verschlossen	8	0.53	++
			offen	9	0.40	+++
<i>Ricinusöl</i> des Jahres 1927 U nicht gefordert	im Keller bei Zimmer- temperatur	halbdunkel	verschlossen	10	0.57	—
		im Dunkeln	verschlossen	11	0.51	—
			offen	12	0.49	+
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	verschlossen	13	0.49	—
			offen	14	0.46	+++
<i>Sesamöl</i> des Jahres 1927 U höchstens 1,50/o	im Keller bei Zimmer- temperatur	halbdunkel	verschlossen	15	0.48	—
		im Dunkeln	verschlossen	16	0.49	—
			offen	17	0.42	+++
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	verschlossen	18	0.56	++
			offen	19	0.59	++++

Erklärung der Zeichen: — nicht ranzig; + schwach ranzig; ++ ranzig; +++ stark ranzig; ++++ sehr stark ranzig.

Weingeist verseift; die Seifenlösung wurde in der gleichen Weise mit Wasser verdünnt und mit Petroläther ausgeschüttelt. Die durch Schütteln mit Kalziumsulfatlösung von den letzten Seifenanteilen befreite Petrolätherlösung wurde filtriert, der Petroläther verdunstet, der Rückstand bis zur Gewichtskonstanz bei 100° getrocknet und gewogen.

Die Ergebnisse dieser Bestimmungen sind in der Tabelle 13 angeführt.

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass der Gehalt an Unverseifbarem bei den Olivenölproben 2--9 geringer ist, als bei der im Keller verschlossen aufbewahrten Ölprobe 1. Die im Dunkeln sowie am Licht verschlossen aufbewahrten Olivenölproben 2 u. 4 zeigten höhere Werte als die beiden offen gestandenen Proben 3 u. 5.

Bei den erhitzten Olivenölproben ergab die im Dunkeln offen gestandene Probe 7 einen höheren Wert, als die verschlossen gehaltene Probe 6, während die am Licht gehaltenen Proben 8 u. 9 dasselbe Verhalten zeigten, wie die belichteten Proben 4 u. 5.

Der Gehalt an Unverseifbarem der Olivenölproben ist als gering zu bezeichnen, da das DAB-6 einen etwa dreifach höheren Gehalt an unverseifbaren Anteilen noch zulässt.

Die Ricinusölproben 11—14 zeigten einen geringeren Gehalt an Unverseifbarem, als die im Keller verschlossen aufbewahrte Probe 10. Die geringste Menge an Unverseifbarem enthielt die am Licht offen gehaltene Probe 14. Bei diesem Öl ist der ungünstige Einfluss der Luft ebenso wie beim nicht erhitzten Olivenöl deutlich erkennbar.

Von den Sesamölproben zeigten die im Dunkeln verschlossen sowie am Licht verschlossen und offen aufbewahrten Proben 16, 18 u. 19 gegenüber der im Keller verschlossen aufbewahrten Probe 15 einen Anstieg der unverseifbaren Anteile. Den niedrigsten Gehalt an Unverseifbarem besaß die im Dunkeln offen aufbewahrte Probe 17, den höchsten Gehalt die am Licht offen gehaltene Probe 19.

Ebenso wie die Olivenölproben besaßen auch die Sesamölproben einen etwa dreifach geringeren Gehalt an Unverseifbarem als vom DAB-6 gestattet wird.

Die von Kerr und Sorber⁸⁵⁾ aufgestellte Behauptung, dass der Prozentgehalt an Unverseifbarem mit zunehmender Ranzigkeit bei den Fetten steigen soll, trifft nach meinen Untersuchungen nur beim Sesamöl zu, während ich beim Olivenöl und Ricinusöl ein Fallen des Gehalts an unverseifbaren Anteilen feststellen konnte.

Die am Schluss der Tabelle angeführten Daten über die Ranzidität der Ölproben nach Geruch und Geschmack, welche der Tabelle 4 entnommen sind, lassen die Beziehung des Unverseifbaren zum Ranziditätsgrade der Öle erkennen.

13. Die Reichert-Meisslsche Zahl und die Polenskezahl der Ölproben.

Die Reichert-Meisslsche Zahl gibt die Kubikzentimeter $\frac{n}{10}$ Lauge an, welche zur Neutralisation der aus 5 g Fett unter bestimmten Bedingungen abdestillierten flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren erforderlich sind.

Die Polenskezahl gibt an, wieviel Kubikzentimeter $\frac{n}{10}$ Lauge erforderlich sind, um die wasserunlöslichen, unter denselben Bedingungen abdestillierten flüchtigen Fettsäuren zu neutralisieren.

Die Methode ist vielfach vervollständigt und umgearbeitet worden. Bei meinen Untersuchungen arbeitete ich nach dem Verfahren von Leffmann und Beam¹⁰⁴⁾. Die nach dieser Methode zur Verseifung erforderliche Natronlauge wurde nach Vorschlag von Bömer¹⁰⁴⁾ durch Kalilauge ersetzt, weil Kaliseife löslicher ist. Ebenso wurde anstatt 20 g Glycerin nur 5 ccm Glycerin verwendet, wie Kreis¹⁰⁴⁾ vorgeschlagen hat, weil 20 g Glycerin zur Verseifung nicht erforderlich sind und auch der Fehler, infolge eines Gehaltes des Glycerins an flüchtigen Fettsäuren verringert wird.

Zur Ausführung der Bestimmung benutzte ich einen der Vorschrift von Polenske genau entsprechenden Apparat, dessen richtige Montierung durch eine Analyse von Schweinefett kontrolliert wurde. Die Polenskezahl muss nach W. Arnold⁴⁷⁾ beim Schweinefett nahe bei 0,5 liegen (0,4—0,6) und darf jedenfalls 0,65 nicht übersteigen.

Das zur Kontrollanalyse nötige Schweinefett wurde aus dem frischen ungesalzenen, gewaschenen Zellgewebe des Netzes eines Schweines ausgeschmolzen. Die mehrfach ausgeführten Bestimmungen ergaben für das Schweinefett eine Reichert-Meisslsche Zahl von 0,828 und eine Polenskezahl von 0,484. Die letztere Zahl bestätigte die richtige Montierung des Apparates.

Die Bestimmung der Reichert-Meisslschen und Polenskezahl erfolgte, wie oben erwähnt, nach dem von Leffmann und Beam veränderten Verfahren.

Zu genau abgewogenen 5 g Öl wurde in einem 300 ccm fassenden Stehkolben von Jenaer Glas 6,3 g Glycerin und 2 ccm Kalilauge hinzugefügt. Anstatt der in der Vorschrift angegebenen 5 ccm Glycerin wurden 6,3 g Glycerin in den Destillierkolben eingewogen, da beim Abmessen ein Teil des Glycerins in der Pipette resp. im Messzylinder verbleiben würde. Für alle Versuche wurde dieselbe Sorte redestillierten Glycerins von Kahlbaum (spez. Gew. 1,26) verwendet.

Die zur Verseifung verwendete Kalilauge wurde durch Auflösen von 100 g Kaliumhydroxyd in 100 g Wasser hergestellt.

Zur Verseifung des Öles wurde die Mischung unter beständigem Umschwenken über einer kleinen Flamme erhitzt, bis das Wasser verdampft und eine klare flüssige Seife entstanden war. Die Verseifung dauerte beim Ricinus- und Sesamöl 8—10 Minuten, beim Olivenöl 15—20 Minuten, wobei der Verseifungsprozess beim Sesam- und Olivenöl mit starkem Schäumen verbunden war. Die frischeren Öle ergaben eine gelbe, die ranzigeren eine braune Seife.

Die auf 90° im Wasserbade abgekühlte Seife wurde in 90 ccm Wasser von 90° gelöst, wobei bei jeder Ölprobe eine klare hell- bis dunkelgelbe Seifenlösung entstand. Darauf wurden der warmen Lösung 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (25 ccm konz. Schwefelsäure auf 1000 ccm verdünnt) und 0,7 g Bimssteinpulver hinzugefügt. Nach sofortigem Verschluss des Kolbens wurde die Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Als Unterlage des Destillierkolbens wurde eine Asbestplatte von 12 cm Durchmesser mit einem kreisrunden Ausschnitt, vom Durchmesser 5 cm, verwendet. Die Destillation wurde bei völlig geöffnetem Brenner durchgeführt, wobei die nur wenig abgestumpfte Spitze der Flamme den Kolbenboden direkt berührte. Bei dieser Arbeitsweise wurden 110 ccm Destillat in 20—21 Min. erhalten. Sobald das Destillat die 110 ccm Marke der Vorlage erreicht hatte, wurde der Kolben durch einen 20 ccm Messzylinder ersetzt und die Flamme gelöscht. Darauf wurde die Vorlage mit dem Destillat nach Verschluss mit dem Glasstopfen, ohne vorher umzuschütteln, in Wasser von 15° gestellt. Nach 10 Minuten Stehen wurde der Kolbeninhalt durch 4—5-maliges Umkippen gemischt und die in Wasser unlöslichen Säuren nach dem Durchlaufen der Flüssigkeit durch ein trockenes Filter von 8 cm Durchmesser auf diesem gesammelt. 100 ccm des Filtrats wurden mit 4 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und mit $\frac{n}{10}$ Kalilauge titriert. Der Alkaliverbrauch für 100 ccm Destillat wurde durch Zuschlag von 10% auf 110 ccm umgerechnet.

Vor dem Beginn der Bestimmungen wurden blinde Versuche ausgeführt, um die Reinheit der Reagentien nachzuprüfen. Zur Neutralisation der in 6,3 g Glycerin enthaltenen flüchtigen wasserlöslichen Fettsäuren wurden 0,194 ccm $\frac{n}{10}$ Kalilauge verbraucht. Diese Menge wurde von der beim Hauptversuch verbrauchten Lauge abgezogen.

Die Anzahl ccm n_{10} Kalilauge, welche zur Neutralisation der aus 5 g unter beschriebenen Bedingungen abdestillierten flüchtigen wasserlöslichen Fettsäuren verbraucht war, ergab die Reichert-Meisslsche Zahl.

Anschließend an die Bestimmung der Reichert-Meisslschen Zahl wurde die Polenskezahl der Ölproben festgestellt. Dazu wurde zunächst das Kühlrohr des Destillationsapparates, die zweite Vorlage, der 110 ccm-Kolben und das Filter dreimal mit je 15 ccm Wasser gewaschen. Darauf wurden die wasserunlöslichen Fettsäuren aus Kühlrohr, Vorlage, Kolben und Filter durch dreimaliges Waschen mit je 15 ccm neutralen Alkohols in Lösung gebracht. Die vereinigten alkoholischen Filtrate wurden nach Zusatz von 3 bis 4 Tropfen 10%-iger Phenolphthaleinlösung mit n_{10} Kalilauge titriert. Die hierbei verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter n_{10} Kalilauge, welche zur Neutralisation der flüchtigen wasserunlöslichen Fettsäuren verbraucht war, ergab die Polenskezahl der Ölproben.

Bei der Bestimmung der Reichert-Meisslschen und Polenskezahlen wurde stets der Barometerstand notiert, da bekanntlich nach V. H. Kirkham⁷²⁾ diese Zahlen, insbesondere die letztere, mit steigendem Drucke zunehmen. Während meiner Untersuchungen betrug die Druckschwankung höchstens 6 mm.

In der Tabelle 14 sind die auf einen Druck von 760 mm bezogenen Reichert-Meisslschen sowie die Polenskezahlen der Ölproben angeführt.

Die Ergebnisse der Bestimmungen lassen erkennen, dass bei den Olivenölproben 2—9 die R. M. Z., d. h. der Gehalt an flüchtigen wasserlöslichen Säuren, gegenüber der im Keller verschlossen aufbewahrten Ölprobe 1, gestiegen ist.

Von den verschlossen gehaltenen Olivenölproben 2 u. 4 weist die im Dunkeln aufbewahrte Probe 2 eine höhere R. M. Z. auf, als die am Licht verschlossen gestandene Probe 4. Dagegen zeigt von den offen aufbewahrten Olivenölproben 3 u. 5 die am Licht gestandene Probe 5 eine beträchtlich höhere R. M. Z. als die im Dunkeln gehaltene Probe 3.

Ein ähnliches Verhalten ist bei den erhitzten Olivenölproben zu konstatieren. Es ist zu bemerken, dass die beiden im Dunkeln aufbewahrten Proben 6 u. 7 höhere R. M. Z-en zeigen als die entsprechend aufbewahrten nicht erhitzten Olivenölproben 2 u. 3. Die am Licht verschlossen gehaltene erhitzte Olivenölprobe 8 weist eine niedrigere R. M. Z. auf, als die entsprechende nicht erhitzte Probe 4. Die am Licht offen gehaltenen Proben 5 u. 9 ergaben fast dieselben Resultate. Die höchsten Werte zeigten die am Licht offen gehaltenen Proben 5 u. 9.

Von den Ricinusölproben zeigten die im Keller verschlossen aufbewahrte Probe 10 und die am Licht verschlossen gestandene Probe 13, die gleichen und dabei die niedrigsten R. M. Z-en. Etwas höhere und gleiche Werte zeigten die im Dunkeln verschlossen und offen gehaltenen Proben 11 u. 12. Die höchste R. M. Z. besass die am Licht offen aufbewahrte Probe 14.

Die Sesamölproben 16—19 wiesen gleichfalls gegenüber der im Keller aufbewahrten Probe 15 einen Anstieg der R. M. Z. auf. Die im Dunkeln und am Licht verschlossen gehaltenen Proben 16 u.

Tabelle 14.

Die Reichert-Meisslsche Zahl und die Polenskezahl der Ölproben
im Jahre 1931.

Öl und Reichert-Meisslsche Zahl n. Literatur	Aufbewahrt			Nr. der Probe	Reichert- Meisslsche Zahl	Polenske- zahl	Ranzidität nach Geruch und Geschmack
<i>Olivenöl</i> des Jahres 1926 R.M.Z.=0.3—1.5	im Keller	halbdunkel	verschlossen	1	0.48	0.31	—
	bei Zimmer- temperatur	im Dunkeln	verschlossen	2	0.87	0.31	+
			offen	3	2.47	0.56	++
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	verschlossen	4	0.69	0.41	++
			offen	5	6.80	0.99	+++
<i>Olivenöl</i> des Jahres 1926, erhitzt bei 100°	bei Zimmer- temperatur	im Dunkeln	verschlossen	6	1.24	0.31	+
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	offen	7	2.78	0.60	++
			verschlossen	8	0.55	0.30	++
			offen	9	6.85	0.98	+++
	<i>Ricinusöl</i> des Jahres 1927 R.M.Z.=0.2—2.8	im Keller	halbdunkel	verschlossen	10	0.16	0.28
bei Zimmer- temperatur		im Dunkeln	verschlossen	11	0.28	0.40	—
			offen	12	0.28	0.45	+
bei Zimmer- temperatur		am Licht	verschlossen	13	0.16	0.37	—
			offen	14	2.01	0.45	+++
<i>Sesamöl</i> des Jahres 1927 R.M.Z.=0.1—1.2	im Keller	halbdunkel	verschlossen	15	0.42	0.35	—
	bei Zimmer- temperatur	im Dunkeln	verschlossen	16	0.48	0.36	—
			offen	17	3.43	0.65	+++
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	verschlossen	18	0.63	0.64	++
			offen	19	8.11	1.08	++++

Erklärung der Zeichen: — nicht ranzig; + schwach ranzig; ++ ranzig; +++ stark ranzig; ++++ sehr stark ranzig.

18 zeigten bedeutend niedrigere Werte als die im Dunkeln und am Licht offen aufbewahrten Proben 17 u. 19. Die letztere zeigte die höchste R. M. Z.

Die Polenskezahl, d. h. der Gehalt der Ölproben an flüchtigen wasserunlöslichen Fettsäuren, wies gleichfalls wie die R. M. Z. bei den Olivenölproben 2—9 ein Steigen gegenüber der im Keller verschlossen aufbewahrten Ölprobe 1 auf. Die im Dunkeln sowie am Licht verschlossen gehaltenen Olivenölproben 2 u. 4 zeigten niedrigere Pol.-Zahlen als die offen aufbewahrten Ölproben 3 u. 5. Zu bemerken ist, dass die im Keller verschlossen aufbewahrte Probe 1 dieselbe Pol.-Z. besass, wie die im Dunkeln verschlossen gehaltene Probe 2. Die höchste Pol.-Z. zeigte die am Licht offen aufbewahrte Probe 5.

Von den erhitzten Olivenölproben zeigten die im Dunkeln sowie am Licht verschlossen aufbewahrten Proben 6 u. 8

fast die gleichen Pol.-Zahlen, während die offen gestandenen Proben 7 u. 9 höhere Werte aufwiesen. Die höchste Pol.-Z. zeigte wiederum die am Licht offen aufbewahrte Probe 9.

Die im Dunkeln und am Licht aufbewahrten Ricinusölproben 11—14 zeigten alle höhere Pol.-Zahlen als die im Keller verschlossen aufbewahrte Probe 10. Die höchsten Pol.-Zahlen und zwar gleiche wiesen die im Dunkeln wie auch am Licht offen gestandenen Proben 12 u. 14 auf.

Bei den Sesamölproben zeigten die im Keller wie auch im Dunkeln verschlossen aufbewahrten Proben 15 u. 16 fast gleiche Pol.-Zahlen. Höhere und dabei fast gleiche Zahlen wiesen die im Dunkeln offen, sowie am Licht verschlossen gehaltenen Proben 17 u. 18 auf. Die höchste Pol.-Z. hatte die am Licht offen gehaltene Probe 19.

Die am Schluss der Tabelle angeführten Daten über die Ranzidität der Ölproben nach Geruch und Geschmack, welche der Tabelle 4 entnommen sind, lassen die Beziehungen der Reichert-Meißlschen und der Polenskezahl zum Ranziditätsgrade der Öle erkennen.

14. Die Schwefelsäure-Thermozahl und die spezifische Reaktions-temperatur der Ölproben.

Die Bestimmung der Schwefelsäure-Thermozahl der Fette, die Maumenésche Probe, besteht in der Feststellung der Temperaturerhöhung, welche beim Vermischen eines Fettes mit Schwefelsäure unter ganz bestimmten Bedingungen eintritt.

Nach A. Grün⁴³⁾ reagieren die fetten Öle mit Schwefelsäure unter mehr oder weniger weitgehender Spaltung der Glyceride, Anlagerung von Schwefelsäure an die Doppelbindungen der ungesättigten Säuren unter Bildung der Schwefelsäureester von Oxysäuren, die sekundär in innere Ester verwandelt werden können; ferner werden Oxysäuren verestert. Diese Reaktionen verlaufen exothermisch, und zwar ist der kalorische Effekt hauptsächlich durch die Additionsreaktion bedingt. Die Temperaturerhöhung ist im allgemeinen der Zahl der Doppelbindungen in den Molekülen der Fette und Fettsäuren proportional, so dass sie als Mass für den Sättigungszustand benutzt wird.

Zur Ausführung der Maumenéschen Probe wurde das Thermoleometer von Tortelli⁴³⁾ benutzt. Der Apparat besteht aus einem kleinen Glasgefäß mit Vakuummantel und einem Thermometer, welches durch ein Paar an ihm angebrachten Flügel aus Platinblech auch als Rührer verwendet werden kann. Für die Untersuchungen wurde eine Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,84 verwendet. Bei der wiederholten Kontrolle der Konzentration der Schwefelsäure im Tortellischen Apparat wurde beim Vermischen von 20 ccm Wasser von 18,5° mit 5 ccm. Schwefelsäure derselben Temperatur eine Temperaturerhöhung von 50,5° erhalten. Alle Bestimmungen sind mit derselben Schwefelsäure genau unter denselben Bedingungen ausgeführt und ergaben reproduzierbare Werte.

Zur Bestimmung der Thermozahl der Ölproben wurden 20 ccm des betreffenden Öles ins Reaktionsgefäß gebracht, etwa eine Minute lang mit dem beschriebenen

Thermometer umgeführt und darauf die Anfangstemperatur abgelesen. Hierauf wurden 5 ccm Schwefelsäure unter langsamem Rühren hinzugegeben und so lange gerührt bis die Höchsttemperatur erreicht war. Die Differenz zwischen Anfangs- und Schluss-temperatur ergab die Schwefelsäure-Thermozahl der Ölprobe.

Die erhaltenen Thermozahlen der Ölproben sind in der Tabelle 15 angegeben. Zugleich ist auch in derselben Tabelle die errechnete spezifische Reaktionstemperatur jeder Ölprobe angeführt, welche nach Thomson und Ballantyne⁴³⁾ weniger abhängig von den Versuchsbedingungen ist. Die spezifische Reaktionstemperatur ist der Quotient, erhalten durch Division der Temperaturerhöhung des Öles durch die unter denselben Umständen ermittelten Thermozahl des Wassers, multipliziert mit 100.

Aus der Tabelle 15 geht hervor, dass die Olivenölproben 2—9 gegenüber der im Keller verschlossen aufbewahrten Probe 1 erhöhte Thermozahlen aufwiesen. Die im Dunkeln sowie am Licht verschlossen gehaltenen Proben 2 u. 4 zeigten dieselben Thermozahlen, während die offen gehaltenen Proben 3 u. 5 bedeutend höhere Werte zeigten. Die höchste Thermozahl zeigte die am Licht offen gehaltene Probe 5.

Bei den erhitzten Olivenölproben ergab die im Dunkeln verschlossen aufbewahrte Probe 6 eine höhere Thermozahl als die am Licht verschlossen aufbewahrte Probe 8, wogegen die offen gestandenen Proben 7 u. 9 die höchsten Werte zeigten.

Von den Ricinusölproben 11—14 zeigten die im Dunkeln sowie am Licht verschlossen aufbewahrten Proben 11 u. 13 niedrigere Thermozahlen, als die im Keller verschlossen gehaltene Probe 10. Es ist somit bei diesen Proben ein Fallen der Thermozahl zu konstatieren. Demgegenüber zeigten die im Dunkeln sowie am Licht offen gestandenen Proben 12 u. 14 ein Ansteigen der Thermozahl. Die höchste Thermozahl zeigte die am Licht offen aufbewahrte Probe 14.

Die im Dunkeln sowie am Licht verschlossen aufbewahrten Sesamölproben 16 u. 18 zeigten ebenso wie die entsprechenden Ricinusölproben 11 u. 13 ein Fallen der Thermozahl, wobei die am Licht verschlossen gehaltene Probe 18 eine niedrigere Thermozahl aufwies, als die im Dunkeln verschlossen gestandene Probe 16. Die im Dunkeln offen aufbewahrte Probe 17 zeigte die höchste Thermozahl, die somit auch höher ist als diejenige der am Licht offen gestandenen Probe 19.

Die in der Tabelle 15 gegebenen spezifischen Reaktionstemperaturen aller Ölproben korrespondieren mit den ermittelten Thermozahlen derselben.

Die am Schluss der Tabelle angeführten Daten über die Ranzidität der Ölproben nach Geruch und Geschmack, welche der Tabelle 4 entnommen sind, lassen die Beziehung der Thermozahl zum Ranziditätsgrade der Ölproben erkennen.

Tabelle 15.

Die Schwefelsäure-Thermozahl und die spezifische Reaktionstemperatur der Ölproben im Jahre 1931.

Öl	Aufbewahrt			Nr. der Probe	Thermozahl des Öles	Spezifische Reaktionstemperatur	Ranzidität nach Geruch und Geschmack
<i>Olivenöl</i> des Jahres 1926	im Keller	halbdunkel	verschlossen	1	47.0	93.0	—
	bei Zimmer- temperatur	im Dunkeln	verschlossen	2	50.0	95.0	+
			offen	3	65.5	129.7	++
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	verschlossen	4	50.0	95.0	++
			offen	5	75.0	148.5	+++
<i>Olivenöl</i> des Jahres 1926, erhitzt bei 100°	bei Zimmer- temperatur	im Dunkeln	verschlossen	6	54.5	107.9	+
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	offen	7	69.5	137.6	++
			verschlossen	8	50.5	100.0	++
			offen	9	71.0	120.7	+++
<i>Ricinusöl</i> des Jahres 1927	im Keller	halbdunkel	verschlossen	10	72.0	142.5	—
	bei Zimmer- temperatur	im Dunkeln	verschlossen	11	71.0	140.5	—
			offen	12	74.0	146.5	+
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	verschlossen	13	71.0	140.5	—
			offen	14	86.5	171.5	+++
<i>Sesamöl</i> des Jahres 1927	im Keller	halbdunkel	verschlossen	15	74.5	147.5	—
	bei Zimmer- temperatur	im Dunkeln	verschlossen	16	71.0	140.5	—
			offen	17	94.0	186.1	+++
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	verschlossen	18	68.0	134.6	++
			offen	19	82.5	163.3	++++

Erklärung der Zeichen: — nicht ranzig; + schwach ranzig; ++ ranzig; +++ stark ranzig; ++++ sehr stark ranzig.

15. Die Oxydationszahl der Ölproben.

Zur quantitativen Bestimmung der beim Ranzigwerden der Fette entstehenden Permanganat-reduzierenden Stoffe hat Issoglio, wie bereits in der Literaturübersicht (pag. 34) angeführt wurde, eine Methode ausgearbeitet, nach welcher der Grad der Ranzidität als Oxydationszahl ermittelt wird. Die Oxydationszahl gibt die Milligramme Sauerstoff an, welche zur Oxydation der mit einem Dampfstrom aus 100 g Fett destillierenden Bestandteile verbraucht werden.

Die Bestimmung der Oxydationszahl der Ölproben wurde nach dem von Kerr abgeänderten Verfahren ausgeführt. Die Methode ist auf Seite 35 beschrieben worden. Nach meinen Erfahrungen liefert dieselbe gut reproduzierbare Werte. Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in der Tabelle 16 angeführt.

Tabelle 16.
Die Oxydationszahl der Ölproben im Jahre 1931.

Öl	Aufbewahrt			Nr. der Probe	Oxydationszahl	Ranzidität nach Geruch und Geschmack
<i>Olivenöl</i> des Jahres 1926	im Keller	halbdunkel	verschlossen	1	19.58	—
	bei Zimmer- temperatur	im Dunkeln	verschlossen	2	37.51	+
			offen	3	81.74	++
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	verschlossen	4	16.85	++
			offen	5	122.97	+++
<i>Olivenöl</i> des Jahres 1926, erhitzt bei 100°	bei Zimmer- temperatur	im Dunkeln	verschlossen	6	49.51	+
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	offen	7	83.79	++
			verschlossen	8	17.29	++
			offen	9	116.65	+++
<i>Ricinusöl</i> des Jahres 1927	im Keller	halbdunkel	verschlossen	10	3.76	—
	bei Zimmer- temperatur	im Dunkeln	verschlossen	11	4.27	—
			offen	12	8.10	+
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	verschlossen	13	2.44	—
			offen	14	52.42	+++
<i>Sesamöl</i> des Jahres 1927	im Keller	halbdunkel	verschlossen	15	13.85	—
	bei Zimmer- temperatur	im Dunkeln	verschlossen	16	10.82	—
			offen	17	90.30	+++
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	verschlossen	18	19.00	++
			offen	19	127.63	++++

Erklärung der Zeichen: — nicht ranzig; + schwach ranzig; ++ ranzig; +++ stark ranzig; ++++ sehr stark ranzig.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass von den Olivenölproben die am Licht verschlossen aufbewahrte Probe 4 die niedrigste Oxydationszahl aufwies; zugleich war diese Oxydationszahl etwas niedriger als diejenige der im Keller aufbewahrten Probe 1 und bedeutend niedriger als diejenige der im Dunkeln verschlossen aufbewahrten Olivenölprobe 2. Die offen gestandenen Olivenölproben 3 u. 5 ergaben hohe Oxydationszahlen. Die höchste Oxydationszahl wies die am Licht offen aufbewahrte Probe 5 auf.

Die erhitzten im Dunkeln verschlossen sowie offen und am Licht verschlossen gestandenen Olivenölproben 6, 7 u. 8 zeigten höhere Oxydationszahlen als die entsprechend aufbewahrten nicht erhitzten Proben 2, 3 u. 4 desselben Öles. Die am Licht offen gehaltene Probe 9 des erhitzten Olivenöles wies die höchste Oxydationszahl auf, welche jedoch niedriger ist, als die der entsprechend aufbewahrten Probe 5 des nicht erhitzten Olivenöles.

Von den Ricinusölproben hatte ebenso wie beim Olivenöl die am Licht verschlossen aufbewahrte Probe 13 die niedrigste Oxy-

dationszahl, welche niedriger war, als diejenige der im Keller verschlossen gestandenen Probe 10. Die Oxydationszahl der Probe 13 war zugleich niedriger als diejenige der im Dunkeln gestandenen Probe 11. Eine höhere Oxydationszahl wies die im Dunkeln offen aufbewahrte Probe 12 auf, wogegen die Oxydationszahl der am Licht offen aufbewahrten Ölprobe 14, im Vergleich mit den Oxydationszahlen der übrigen Ricinusölproben, ausserordentlich hoch war.

Von den Sesamölproben hatte die niedrigste Oxydationszahl die im Dunkeln verschlossen aufbewahrte Probe 16. Eine etwas höhere Oxydationszahl zeigte die im Keller verschlossen aufbewahrte Probe 15. Während bei den Olivenöl- und Ricinusölproben die Oxydationszahlen der im Dunkeln verschlossen gehaltenen Proben 2, 6 und 11 höher sind als diejenigen der am Licht verschlossen aufbewahrten Proben 4, 8 u. 13, weist die im Dunkeln verschlossen aufbewahrte Sesamölprobe 16 eine niedrigere Oxydationszahl auf, als die am Licht verschlossen aufbewahrte Probe 18. Hohe Oxydationszahlen wiesen die im Dunkeln sowie am Licht offen aufbewahrten Ölproben 17 u. 19 auf, von welchen die letztere die höchste war.

Die am Schluss der Tabelle angeführten Daten über die Ranzidität der Ölproben nach Geruch und Geschmack, welche der Tabelle 4 entnommen sind, lassen die Beziehung der Oxydationszahl zum Ranziditätsgrade der Ölproben erkennen.

16. Die Elaidinierungsfähigkeit der Ölproben.

Nach der Vorschrift des DAB-6 muss das Olivenöl bei der Elaidinprobe nach 4 bis 10 Stunden zu einer weissen Masse erstarren (vergl. pag. 43). Für das Ricinus- sowie Sesamöl ist die Elaidinprobe nicht vorgesehen.

Von den untersuchten Olivenölproben erstarrte die am Licht verschlossen aufbewahrte Probe nach zwei Stunden zu einer weissen Masse, während alle übrigen Proben bereits nach einer Stunde dasselbe Resultat ergaben. Ebenso verhielten sich die erhitzten Olivenölproben; auch von diesen elaidinierte die am Licht verschlossen aufbewahrte Probe um eine Stunde später als die übrigen Proben.

Die Ricinusölproben elaidinierten alle nach 4 Stunden zu einer gelben Masse.

Von den Sesamölproben erstarrte die im Dunkeln verschlossen aufbewahrte Probe nach $2\frac{1}{2}$ Stunden zu einer gelben Masse. Alle übrigen Sesamölproben elaidinierten erst nach $3\frac{1}{2}$ Stunden.

Entgegen der von A. Grün⁴⁶⁾ angeführten Bemerkung, dass beim Ranzigwerden eines Fettes die Fähigkeit zur Elaidinierung vermindert wird, lassen meine Versuche bei den Olivenöl-, Ricinusöl sowie Sesamölproben keine Verminderung der Elaidinierungsfähigkeit erkennen. Die nicht ranzigen wie auch die ranzigen Olivenölproben elaidinierten sogar in viel kürzerer Zeit, als wie vom DAB-6 vorgesehen ist.

17. Prüfung der Ölproben vermittels einiger Reaktionen zur Feststellung des Frischezustandes der Fette.

In der Literaturübersicht wurden bereits die Reaktionen von H. Kreis, Th. v. Fellenberg, Stamm und Vintilescu u. Popescu behandelt, welche zur Ermittlung des Frischezustandes der Fette dienen. Da sich die von mir untersuchten Ölproben in verschiedenem Frische- resp. Ranziditätszustande befanden, war es von Interesse das Verhalten aller Ölproben zu den genannten Reaktionen festzustellen. Die hierbei erzielten Resultate ermöglichten ferner einen Vergleich der Wirkungsweise dieser Reaktionen.

Die Kreissche Reaktion wurde folgendermassen ausgeführt: In einem Reagenzglas wurden 2 ccm HCl (1,19) mit 2 ccm Öl sowie mit 2 ccm einer 1 prom. ätherischer Phloroglucinlösung überschichtet, darauf durchgeschüttelt und die eintretende Färbung beobachtet (vergl. pag. 27).

Da bekanntlich die Kreissche Reaktion durch peroxydhaltigen Äther verhindert wird (s. pag. 30), habe ich zur Ausführung derselben einen Äther benutzt, den ich mit KOH und KMnO_4 in der von mir¹¹⁴⁾ beschriebenen Weise gereinigt hatte. Dieser Äther erwies sich als vollkommen peroxydfrei auf Grund der von J. Stamm¹¹²⁾ vorgeschlagenen Phenolphthalinprobe, welche von K. Seiler¹¹⁸⁾ als die schärfste Reaktion zum Nachweis von freiem H_2O_2 im Äther (bis 0,00001% in 1 ccm) bezeichnet wird.

Die Fellenbergsche fuchsin-schweflige Säure-Reaktion wurde nach dem von J. Pritzker und R. Jungkuntz abgeänderten Verfahren ausgeführt.

1 ccm Öl wurde in gleicher Menge Petroläther gelöst, mit 2 ccm des Reagens 1 Minute lang geschüttelt und darauf die Färbung beobachtet (vergl. pag. 32).

Die Stammsche Diphenylcarbazidreaktion wurde mit dem Ricinusöl und Sesamöl nach der auf S. 36 angegebenen Vorschrift ausgeführt. Mit dem Olivenöl wurde die Reaktion, infolge des höheren Gehalts dieses Öles an freien Fettsäuren nach dem vom Autor selbst für dieses Öl modifizierten Verfahren, wie folgt ausgeführt:

10 Tropfen des zu untersuchenden Öles wurden mit 3 Tropfen einer verdünnten, feinsten Suspension von 0,05 g Diphenylcarbazid in 50 g flüssigem Paraffin versetzt und darauf durchgeschüttelt. Die Mischung wurde im siedenden Wasserbade eine halbe Minute lang erhitzt und sofort in kaltem Wasser abgekühlt. Darauf wurden die eintretenden rosa bis himbeerroten Färbungen beobachtet.

Die Reaktion nach Vintilescu und Popescu. Die Peroxydase-reaktion nach Vintilescu und Popescu wurde nach der auf S. 33 gegebenen Vorschrift ausgeführt.

Um die Ranziditätsstufen der einzelnen Öle auf Grund der genannten Reaktionen unterscheiden und alle vier Reaktionen miteinander vergleichen zu können, sind die Resultate derselben zwecks einheitlicher Beurteilungsmöglichkeit entsprechend der Reaktionsintensität durch Zahlen bezeichnet worden, deren Bedeutung am Fusse der Tabelle 17 angegeben ist.

Tabelle 17.

Prüfung der Ölproben vermittlels der Reaktionen nach Kreis, Fellenberg, Stamm und Vintilescu u. Popescu im Jahre 1931.

Öl und Reaktion	Aufbewahrt			Nr. der Probe	Reaktion nach				Ranzidität nach Geruch und Geschmack
					Kreis	Fellenberg	Stamm	Vintilescu und Popescu	
<i>Olivenöl</i> des Jahres 1926 n. Kreis 0 n. Stamm 0	im Keller bei Zimmer- temperatur	halbdunkel im Dunkeln	verschlossen	1	2	3	2	2	—
			verschlossen	2	3	3	3	1	+
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	offen	3	4	4	3	4	++
			verschlossen	4	1	3	4	2	++
			offen	5	4	4	1	4	+++
<i>Olivenöl</i> des Jahres 1926, erhitzt bei 100° n. Kreis 0 n. Stamm 0	bei Zimmer- temperatur	im Dunkeln	verschlossen	6	3	3	3	1	+
			offen	7	4	2	3	4	++
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	verschlossen	8	0	1	4	2	++
			offen	9	4	4	1	4	+++
<i>Ricinusöl</i> des Jahres 1927 n. Kreis 0 n. Stamm 0	im Keller bei Zimmer- temperatur	halbdunkel im Dunkeln	verschlossen	10	1	2	1	1	—
			verschlossen	11	1	3	2	1	—
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	offen	12	1	2	3	4	+
			verschlossen	13	0	1	2	2	—
			offen	14	2	4	4	4	+++
<i>Sesamöl</i> des Jahres 1927 n. Kreis 0 n. Stamm 0	im Keller bei Zimmer- temperatur	halbdunkel im Dunkeln	verschlossen	15	3	1	2	2	—
			verschlossen	16	2	2	3	1	—
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	offen	17	4	3	4	4	+++
			verschlossen	18	1	1	1	2	++
			offen	19	4	1	1	4	++++

Erklärung der Zahlen: 0=negative Reaktion; 1=sehr schwache Reaktion; 2=schwache Reaktion; 3=starke Reaktion; 4=sehr starke Reaktion.

Erklärung der Zeichen: — nicht ranzig; + schwach ranzig; ++ ranzig; +++ stark ranzig; ++++ sehr stark ranzig.

Zunächst ist zu bemerken, dass diese Reaktionen, entsprechend ihrer Empfindlichkeit, mit Ölen die in das prodromale Ranziditätsstadium übergegangen sind, ihren guten Geruch und Geschmack aber noch nicht eingebüsst haben, mehr oder weniger intensive Färbungen ergeben. In diesen Ölen sind Veränderungen aufgetreten, welche wohl durch die genannten Reaktionen, nicht aber durch die organoleptischen Prüfungen erkannt werden können. Ferner treten die Färbungen bei Ölen auf, welche eine gewisse Ranziditätsstufe nicht überschritten haben. Nach Eintritt hochgradiger Ranzidität nimmt die Intensität der Färbung ab, oder die Reaktion verläuft negativ (vergl. pag. 30, 33 u. 36).

Aus der Tabelle 17 ist folgendes zu ersehen:

Die Kreissche Reaktion. Von den Olivenölproben ergab die am Licht verschlossen aufbewahrte Probe 4 die schwächste Kreissche Reaktion. Die im Keller verschlossen gestandene Probe 1 zeigte eine schwache Reaktion, die im Dunkeln verschlossen aufbewahrte Probe 2 eine starke, während die im Dunkeln sowie am Licht offen gestandenen Proben 3 u. 5 sehr stark reagierten.

Bei den erhitzten Olivenölproben verlief die Kreissche Reaktion bei der am Licht verschlossen aufbewahrten Probe 8 negativ, während die im Dunkeln verschlossen aufbewahrte Probe 6 eine starke — Reaktion ergab. Die im Dunkeln wie auch am Licht offen gehaltenen Proben 7 u. 9 ergaben sehr starke Reaktionen.

Von den Ricinusölproben verlief die Reaktion bei der am Licht verschlossen aufbewahrten Probe 13 negativ. Die im Keller sowie im Dunkeln verschlossen aufbewahrten Proben 10 u. 11 und die im Dunkeln offen gehaltene Probe 12 zeigten alle eine sehr schwache Reaktion. Eine schwache Kreissche Reaktion zeigte die am Licht offen gehaltene Probe 14.

Von den Sesamölproben zeigte ebenso wie bei den anderen Ölen die am Licht verschlossen gestandene Probe 18 die schwächste Kreissche Reaktion. Die im Dunkeln verschlossen aufbewahrte Probe 16 ergab eine schwache und die im Keller verschlossen gestandene Probe 15 eine starke Reaktion. Sehr starke Reaktionen ergaben die im Dunkeln wie auch am Licht offen aufbewahrten Proben 17 u. 19.

Die Fellenbergische Reaktion. Von den Olivenölproben ergaben die im Keller verschlossen aufbewahrte Probe 1, die im Dunkeln sowie am Licht verschlossen gestandenen Proben 2 u. 4 alle gleiche, starke, die im Dunkeln wie auch die am Licht offen aufbewahrten Proben 3 u. 5 dagegen sehr starke Reaktionen.

Von den erhitzten Olivenölproben gab die am Licht verschlossen aufbewahrte Probe 8 eine sehr schwache Reaktion, darauf folgten die im Dunkeln offen gestandene Probe 7 mit einer schwachen Reaktion, weiter die im Dunkeln verschlossen gehaltene Probe 6 mit einer starken und schliesslich die am Licht offen gestandene Probe 9 mit einer sehr starken Reaktion.

Von den Ricinusölproben gab die am Licht verschlossen aufbewahrte Probe 13 die schwächste Reaktion. Die im Keller verschlossen gestandene Probe 10 ergab ebenso wie die im Dunkeln offen gestandene Probe 12, eine schwache Reaktion. Die im Dunkeln verschlossen gestandene Probe 11 zeigte eine starke und die am Licht offen aufbewahrte Probe 14 eine sehr starke Reaktion.

Von den Sesamölproben ergaben die im Keller wie auch die am Licht verschlossen aufbewahrten Proben 15 u. 18 und die am Licht offen gehaltene Probe 19, alle gleiche sehr schwache Reaktion. Die im Dunkeln verschlossen gestandene Probe 16 zeigte eine schwache und nur die im Dunkeln offen gehaltene Probe 17 eine starke Reaktion.

Die Stammsche Reaktion. Von den Olivenölproben reagierte die am Licht offen aufbewahrte Olivenölprobe 5 sehr schwach; die im Keller verschlossen gestandene Probe 1 schwach, die im Dunkeln verschlossen und offen gehaltenen Proben 2 u. 3 beide stark, und die am Licht verschlossen aufbewahrte Probe 4 sehr stark.

Die erhitzten Olivenölproben 6—9 zeigten ein mit den nicht erhitzten Olivenölproben 2—5 vollkommen übereinstimmendes Verhalten.

Von den Ricinusölproben zeigte die im Keller verschlossen aufbewahrte Probe 10 die schwächste Reaktion. Die im Dunkeln wie auch am Licht verschlossen aufbewahrten Proben 11 u. 13 ergaben schwache Reaktionen. Die im Dunkeln offen gestandene Probe 12 zeigte eine starke und die am Licht offen aufbewahrte Probe 14 eine sehr starke Reaktion.

Von den Sesamölproben ergaben die am Licht verschlossen sowie offen aufbewahrten Proben 18 u. 19 beide gleiche, sehr schwache Reaktionen. Die im Keller verschlossen gehaltene Probe 15 eine schwache, die im Dunkeln verschlossen gestandene Probe 16 eine starke, und die im Dunkeln offen aufbewahrte Probe 17 eine sehr starke Reaktion.

Die Reaktion nach Vintilescu und Popescu. Von den Olivenölproben zeigte die im Dunkeln verschlossen aufbewahrte Probe 2 eine sehr schwache Reaktion. Die im Keller verschlossen aufbewahrte Probe 1 und die am Licht verschlossen gestandene Probe 4 ergaben schwache und die im Dunkeln sowie am Licht offen aufbewahrten Proben 3 u. 5 sehr starke Reaktionen.

Die erhitzten Olivenölproben 6—9 zeigten dasselbe Verhalten wie die entsprechend aufbewahrten nicht erhitzten Ölproben 2—5.

Von den Ricinusölproben zeigten die im Keller verschlossen gestandene Probe 10 sowie die im Dunkeln verschlossen aufbewahrte Probe 11, gleiche, sehr schwache Reaktionen. Die am Licht verschlossen gestandene Probe 13 zeigte eine schwache und die im Dunkeln sowie die am Licht offen aufbewahrten Proben 12 u. 14 sehr starke Reaktionen.

Von den Sesamölproben zeigte die im Dunkeln verschlossen aufbewahrte Probe 16 eine sehr schwache Reaktion. Die im Keller verschlossen sowie am Licht verschlossen gestandenen Proben 15 u. 18 ergaben schwache und die im Dunkeln wie auch am Licht offen aufbewahrten Proben 17 u. 19 sehr starke Reaktionen.

Die Deutung der beschriebenen Resultate ergibt sich aus dem Vergleich derselben mit den in der Rubrik „Ranzidität nach Geruch und Geschmack“ angeführten Daten. Vermittels dieser Reaktionen kann das Prodromalstadium der Ranzidität der Öle deutlich erkannt werden und in dieser Tatsache liegt auch der Wert derselben. In gewissen Stadien hochgradiger Ranzidität beginnt, wie bereits oben

erwähnt, die Intensität der Reaktion abzunehmen, um schliesslich sogar negativ zu verlaufen, da entweder in den Ölen Stoffe aufgetreten sind, welche den Eintritt der Reaktion verhindern oder das zur Reaktion benutzte Quantum des Reagens ungenügend ist, um eine intensivere Farbenreaktion hervorzurufen.

Die Wirkungsweise der angewandten vier Reaktionen auf die Ölproben hat sich als eine sehr verschiedene erwiesen. Dieses ist durchaus verständlich, da bei den einzelnen Reaktionen verschiedene Reagenzstoffe mit verschiedenen Bestandteilen der veränderten Öle in Reaktion treten. So wird z. B. die prodromale Ranziditätsstufe der Olivenölprobe 1, der Ricinusölprobe 10 und der Sesamölprobe 15 durch jedes Reagens verschieden angezeigt, d. h. ein jedes Reagens liefert mit den von ihm erfassbaren Stoffen entsprechend intensiv gefärbte Reaktionsprodukte. Dasselbe bezieht sich auf die ranzig resp. hyperranzid gewordenen Ölproben.

Die Reaktionen nach Kreis, Fellenberg, Stamm und Vintilescu u. Popescu müssen als brauchbare Proben zum Nachweis des prodromalen Ranziditätsstadiums der von mir untersuchten fetten Öle bezeichnet werden. Für die Praxis sind diese Reaktionen von grosser Bedeutung, da es zur Bestimmung des Frischzustandes der fetten Öle, die noch einen guten Geruch und Geschmack aufweisen, keine anderen Hilfsmittel gibt.

18. Prüfung der Sesamölproben mittels der Furfurolreaktion nach DAB-6.

Bei der Prüfung der Sesamölproben mittels der vom DAB-6 zum Nachweis von Sesamöl vorgesehenen Furfurolreaktion, welche eine von Villavecchia und Fabris abgeänderte Baudouinsche Reaktion darstellt (vergl. pag. 51), wurden folgende Resultate erhalten:

Tabelle 18.

Die Furfurolreaktion der Sesamölproben im Jahre 1931.

Sesamöl, aufbewahrt			Nr. der Probe	Furfurolreaktion n. DAB-6		„Ringtest“ nach Hoyt	Ranzidität nach Geruch und Geschmack
				Färbung	Intensität		
im Keller	halbdunkel	verschlossen	15	himbeerrot	3	rot	—
bei Zimmer- temperatur	im Dunkeln	verschlossen	16	rot	2	rot	—
		offen	17	rötlichgelb	0	rot	+++
bei Zimmer- temperatur	am Licht	verschlossen	18	rosa	1	rot	++
		offen	19	gelbl. braun	0	rosa	++++

Wie aus der Tabelle 18 zu ersehen ist, ergab die Furfurolreaktion mit den verschlossen aufbewahrten Ölproben 15, 16 u. 18 Rotfärbungen verschiedener Tönung und Intensität, während die offen gestandenen Proben 17 u. 19 negative Resultate ergaben. Bei der Prüfung dieser Ölproben nach der von Hoyt (vergl. pag. 52) vorgeschlagenen Ausführungsweise ergaben auch die Proben 17 u. 19 positive Resultate, jedoch gab die letztere Probe eine schwächere Reaktion. Wie wir sehen, nimmt die Intensität der Furfurolreaktion mit steigender Ranzidität ab und demnach kann ranziges Sesamöl durch diese Reaktion nach der vom DAB-6 vorgesehenen Ausführungsweise nicht nachgewiesen werden. Dagegen bietet die Ausführungsweise nach Hoyt hierzu die Möglichkeit.

19. Zusammenfassung der im Jahre 1931 ausgeführten vergleichenden Untersuchungen.

Die von mir ermittelten Daten über die Eigenschaften aller 19 Ölproben, von welchen 9 Olivenölproben 65 Monate, 5 Ricinusölproben 52 Monate und 5 Sesamölproben gleichfalls 52 Monate unter verschiedenen Bedingungen aufbewahrt worden waren, habe ich zwecks Übersicht in drei Tabellen zusammengefasst.

Die Daten über das Olivenöl finden sich in der Tabelle 19, über das Ricinusöl in der Tabelle 20 und über das Sesamöl in der Tabelle 21.

Die Ergebnisse der Bestimmung des Erstarrungspunktes, der Prüfung der Elaidinierungsfähigkeit der Ölproben sowie der Prüfung derselben vermittlels der Reaktionen zum Nachweis des Frischzustandes der Fette nach Kreis, Fellenberg, Stamm und Vintilescu u. Popescu und der Prüfung der Sesamölproben vermittlels der Furfurolreaktion sind in diese Tabellen nicht aufgenommen worden. Diese Ergebnisse werden zusammen mit den übrigen in den folgenden Abschnitten angeführt.

1. Olivenöl.

Die Tabelle 19 gibt eine Übersicht über die Eigenschaften der nicht erhitzten wie auch zwecks Inaktivierung der Fermente auf 100° erhitzten Olivenölproben im Jahre 1931 nach 65-monatiger Aufbewahrung. Die unter verschiedenen Bedingungen aufbewahrten Ölproben haben, entsprechend der Einwirkung der Atmosphärien sehr verschiedene Veränderungen ihrer Kennzahlen erfahren. Das spez. Gewicht, die Viskosität, der Brechungsindex, der Gehalt an freien Fettsäuren, die Reichert-Meisslzahl, die Thermozahl resp. die spez. Reaktionstemperatur weisen mit zunehmender Geruchs- und Geschmacksranzidität eine Steigerung der Werte auf. Die Verseifungszahl, die Esterzahl und die Polenskezahl haben bei den meisten Proben gleichfalls eine Steigerung erfahren. Eine Ausnahme bildet die erhitzte am Licht ver-

Tabelle 19.

Eigenschaften der Olivenölproben im Jahre 1931 nach 65-monatiger Aufbewahrung.

Öl	Aufbewahrt	Physikalische Methoden										Chemische Methoden											
		Daten nach Tabelle									Daten nach Tabelle												
		Nr. der Probe																					
		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	4									
Spez. Gew. 20°	Viskosität E ₂₀	Brechungsindex n _D ²⁰	Optisches Drehungsvermögen 20°	Lumineszenz [α] _D ²⁰	Jodzahl nach Hübl	Freie Fettsäuren	Verseifungszahl	Esterzahl	Unverseifbares %	R.-M.-zahl	Pol.-zahl	H ₂ SO ₄ -Thermozahl	Spez. Reaktionstemperatur	Oxydationszahl	Ranzidität nach Geruch und Geschmack								
						Säuregrad	Säurezahl	in % (auf Ölsäure ber.)															
Olivenöl des Jahres 1926	im Keller	halbdunkel	verschlossen	1	0.915	11.30	1.4667	+0.3°	+0.163°	fahl rötlichgelb	82.24	11.69	6.55	3.29	194.54	187.99	0.57	0.48	0.31	47.0	93.0	19.58	—
	bei Zimmer-temperatur	im Dunkeln	{verschlossen offen	2	0.918	14.91	1.4668	+0.2°	+0.108°	schwach bläulich	79.11	14.93	8.30	4.20	195.19	186.89	0.53	0.87	0.31	50.0	95.0	37.51	+
				3	0.926	19.60	1.4680	+0.2°	+0.107°	bläulich	71.84	18.32	10.26	5.10	201.49	191.23	0.48	2.47	0.56	65.5	129.7	81.74	++
				4	0.916	11.39	1.4673	+0.2°	+0.109°	grünlich	81.39	13.11	7.35	3.69	194.65	187.30	0.50	0.69	0.41	50.0	95.0	16.85	++
	bei Zimmer-temperatur	am Licht	{verschlossen offen	5	0.953	77.16	1.4700	+0.1°	+0.052°	grünlich	52.33	41.58	23.28	11.72	223.35	200.07	0.45	6.80	0.99	75.0	148.5	122.97	+++
Olivenöl des Jahres 1926, erhitzt bei 100°	bei Zimmer-temperatur	im Dunkeln	{verschlossen offen	6	0.921	14.74	1.4676	+0.2°	+0.108°	schwach bläulich	76.93	15.46	8.67	4.35	196.36	187.69	0.43	1.24	0.31	54.5	107.9	49.51	+
				7	0.929	22.31	1.4681	+0.2°	+0.107°	bläulich	69.94	19.76	11.08	5.57	201.24	190.16	0.45	2.78	0.60	69.5	137.6	83.79	++
				8	0.917	11.78	1.4670	+0.2°	+0.109°	grünlich	82.05	12.09	6.22	3.40	192.83	186.61	0.53	0.55	0.30	50.5	100.0	17.29	++
				9	0.951	71.62	1.4697	+0.1°	+0.052°	grünlich	53.44	40.36	22.64	11.38	223.13	200.49	0.40	6.85	0.98	71.0	120.7	116.65	+++
Forderungen des DAB-6				0.912 bis 0.915					80 bis 88	nicht über 8		187 bis 196		bis 1.50°/o									—

Erklärung der Zeichen: — nicht ranzig; + schwach ranzig; ++ ranzig; +++ stark ranzig; ++++ sehr stark ranzig.

geschlossen aufbewahrte Probe 8, deren Verseifungs- und Polenskezahl gefallen ist. Bei den verschlossen gestandenen Proben 2, 4 u. 8 zeigt die Esterzahl gleichfalls eine Abnahme. Das optische Drehungsvermögen, die Jodzahl und der Gehalt an Unverseifbarem werden erniedrigt. Die Oxydationszahl steigt, jedoch kann der Ranziditätsgrad des Olivenöles mittels der Oxydationszahl nicht ermittelt werden, weil die am Licht verschlossen aufbewahrten ranzig gewordenen Proben 4 u. 8 niedrigere Werte ergaben, als die im Keller verschlossen aufbewahrte nicht ranzige Probe.

Die Prüfung der Ölproben im ultravioletten Licht zeigte, dass sich die nicht ranzige Olivenölprobe von den ranzig gewordenen unterscheidet. Die im Dunkeln ranzig gewordenen Ölproben zeigten ein bläuliches und die am Licht ranzig gewordenen ein grünliches Leuchten (vergl. pag. 71).

Beim Vergleich der im Dunkeln verschlossen aufbewahrten Ölproben 2 u. 6 mit den am Licht verschlossen gestandenen Proben 4 u. 8 sehen wir, dass merkwürdigerweise die am Licht aufbewahrten Proben „bessere“ Kennzahlen aufweisen, obgleich die letzteren höhere Ranziditätsstufen erreicht hatten. Dieser Ranziditätsgrad der belichteten Proben wird auch durch die Lumineszenz bestätigt, da die Proben 4 u. 8 ein grünliches Leuchten zeigten, welches nur bei stärker ranzigen Proben beobachtet wurde.

Die Frage der Brauchbarkeit der Kennzahlen zum Nachweis der Ranzidität des Olivenöles muss folgendermassen beantwortet werden: wenn die Kennzahlen der ursprünglichen, frischen Öle bekannt sind, werden durch dieselben die unter dem Einfluss der Atmosphärien eingetretenen Veränderungen angezeigt, jedoch lassen diese Veränderungen weder das prodromale Ranziditätsstadium, noch den Ranziditätsgrad des Olivenöles erkennen.

Die Tabelle 19 zeigt ferner, dass das spez. Gewicht, die Jodzahl, die Verseifungszahl, der Gehalt an Unverseifbarem sowie der Geruch und Geschmack nur der im Keller aufbewahrten Olivenölprobe, den Forderungen des DAB-6 entsprechen. Der Säuregrad, welcher beim ursprünglichen Öle 11 war, ist in der genannten Zeit nur auf 11,69 gestiegen (vergl. pag. 76–78).

Die im Dunkeln verschlossen aufbewahrte Olivenölprobe 2, welche dem Geruch und Geschmack nach als schwach ranzig bezeichnet werden konnte, zeigt ein über die Norm erhöhtes spez. Gewicht und eine unter die Norm gefallene Jodzahl, während die Verseifungszahl und der Gehalt an Unverseifbarem den Forderungen des DAB-6 entsprechen. Diese wie auch alle übrigen bei Zimmertemperatur aufbewahrten Olivenölproben entsprechen nicht mehr den Anforderungen des DAB-6.

Der Erstarrungspunkt der Olivenölproben konnte nicht ermittelt werden, da die Resultate nicht reproduzierbar waren. Bei Ermittlung der Erstarrungsfähigkeit konnte festgestellt werden, dass die am Licht offen aufbewahrten Ölproben bei -5° und gleicher Versuchsdauer

eine grössere Erstarrungsfähigkeit aufwiesen als die übrigen Proben (vergl. pag. 66).

Bei der Elaidinprobe erstarrten die Olivenölproben in einer Stunde, mit Ausnahme der am Licht verschlossen aufbewahrten Proben, welche in zwei Stunden elaidinierten (vergl. pag. 91).

Das prodromale Ranziditätsstadium des Olivenöles kann durch die Reaktionen zum Nachweis des Frischezustandes der Öle nach Kreis, Fellenberg, Stamm und Vintilescu u. Popescu festgestellt werden (vergl. pag. 96).

Die Einwirkung der Wärme, des Lichtes, der Luft und der Feuchtigkeit auf die Olivenölproben ist aus den Daten der Tabelle 19 deutlich zu ersehen.

Wie a priori zu erwarten war, haben alle Einflussfaktoren zusammen, d. h. Wärme, Licht, Luft und Feuchtigkeit den Autoxydationsprozess am meisten gefördert (Proben 5 u. 9).

Eine geringere Wirkung hatten Wärme, Feuchtigkeit und Luft allein ohne Mitwirkung des Lichtes ausgelöst, wie das bei den im Dunkeln offen aufbewahrten Olivenölproben 3 u. 7 zu sehen ist.

Der geringe Einfluss der Wärme und des Lichtes neben einer geringen Luft- und Feuchtigkeitsmenge, welche bei den am Licht verschlossen aufbewahrten Olivenölproben mit eingeschlossen war, kann bei den Proben 4 u. 8 konstatiert werden. Beim Vergleich dieser am Licht verschlossen gestandenen Proben 4 u. 8 mit den im Dunkeln verschlossen aufbewahrten Proben 2 u. 6, ergibt sich die geringe Wirkung des Lichtes allein. Wie oben erwähnt wurde, zeigten die am Licht verschlossen aufbewahrten Proben 4 u. 8, welche sich dem Geruch und Geschmack nach als ranzig erwiesen hatten, „bessere“ Kennzahlen, als die im Dunkeln verschlossen aufbewahrten Proben 2 u. 6. So ist das spez. Gewicht, die Viskosität, der Säuregrad, die Verseifungszahl, die Reichert-Meisslzahl sowie die Oxydationszahl der am Licht verschlossen aufbewahrten Proben 4 u. 8 niedriger als diejenigen der im Dunkeln aufbewahrten Proben 2 u. 6. Die spezifische Drehung und die Jodzahl sind höher als bei den im Dunkeln verschlossen aufbewahrten Proben 2 u. 6, während die Thermozahl und die spezifische Reaktionstemperatur bei den Proben 2 u. 4 gleiche Werte aufwiesen. Der Brechungsindex ist bei der am Licht verschlossen aufbewahrten, nicht erhitzten Olivenölprobe 4 höher, als bei der im Dunkeln verschlossen aufbewahrten Probe 2, während bei den erhitzten Proben die am Licht verschlossen aufbewahrte Probe 8 einen niedrigeren Wert aufweist als die im Dunkeln aufbewahrte Probe 6.

Die erhitzten Olivenölproben zeigten im allgemeinen dasselbe Verhalten wie die nicht erhitzten und somit bietet das Inaktivieren der Fermente keinen Schutz gegen das Ranzigwerden.

2. Ricinusöl.

Die Tabelle 20 gibt eine Übersicht über die Eigenschaften der Ricinusölproben im Jahre 1931 nach 52-monatiger Aufbewahrung. Die unter verschiedenen Bedingungen aufbewahrten Ölproben haben, entsprechend der Einwirkung der Atmosphärrilien sehr verschiedene Veränderungen ihrer Kennzahlen erfahren. Das spez. Gewicht, die Viskosität, der Brechungsindex, der Gehalt an freien Fettsäuren, die Verseifungszahl, die Esterzahl, die Reichert-Meisslzahl, die Polenskezahl, die Thermozahl resp. die spez. Reaktionstemperatur und die Oxydationszahl haben eine Steigerung erfahren. Bemerkenswert ist es, dass der Gehalt an freien Fettsäuren der schwach ranzigen, im Dunkeln offen aufbewahrten Probe 12 niedriger ist als derjenige der im Dunkeln verschlossen gestandenen Probe 11. Das optische Drehungsvermögen, die Jodzahl und der Gehalt an Unverseifbarem zeigen eine Abnahme der Werte.

Die Frage der Brauchbarkeit der Kennzahlen zum Nachweis der Ranzidität des Ricinusöles kann dahin beantwortet werden, dass dieselben die unter dem Einfluss der Atmosphärrilien eingetretenen Veränderungen anzeigen, wenn die Kennzahlen des ursprünglichen Öles bekannt sind. Vermittels der Kennzahlen kann weder das prodromale Ranziditätsstadium noch der Ranziditätsgrad des Ricinusöles erkannt werden, da wesentliche Veränderungen der Kennzahlen erst bei bedeutend vorgeschrittener Ranzidität auftreten. Ausserdem liegen die Grenzwerte des spez. Gewichts nach DAB-6 weit auseinander.

Die Oxydationszahl hat sich beim Ricinusöl zur Ermittlung der Ranziditätsgrade als brauchbar erwiesen. Die im Dunkeln offen gestandene schwach ranzige Probe 12 zeigte eine verhältnismässig hohe und die am Licht offen aufbewahrte stark ranzige Probe 14, eine sehr hohe Oxydationszahl. Die verschlossen aufbewahrten nicht ranzigen Ölproben 10, 11 u. 13 zeigten bedeutend niedrigere Werte als die Probe 12, jedoch ist es merkwürdig, dass von diesen Proben die am Licht aufbewahrte Probe 13 die niedrigste Oxydationszahl aufwies (vergl. pag. 90).

Die Prüfung der Ricinusölproben im ultravioletten Licht zeigte, dass sich die im Dunkeln aufbewahrten Ölproben von den am Licht gestandenen unterscheiden. Die im Dunkeln aufbewahrten Proben zeigten ein intensiv blaues Leuchten, während von den am Licht gestandenen die verschlossene schwach rosa, die offene grünlich leuchtete (vergl. pag. 71).

Ferner ist aus der Tabelle 20 zu ersehen, dass die im Keller aufbewahrte Ricinusölprobe 10, sowie die im Dunkeln wie auch am Licht verschlossen gestandenen Proben 11 u. 13 auch nach 52-monatiger Aufbewahrung den Forderungen des DAB-6 entsprachen. Die im Dunkeln offen aufbewahrte Probe 12 entsprach wohl dem spez. Gewicht nach den Forderungen des DAB-6, wies jedoch einen schwach ranzigen Geruch und Geschmack auf. Die am Licht offen aufbewahrte

Tabelle 20.

Eigenschaften der Ricinusölproben im Jahre 1931 nach 52-monatiger Aufbewahrung.

Öl	Aufbewahrt	Physikalische Methoden							Chemische Methoden													
		Daten nach Tabelle							Daten nach Tabelle													
		Nr. der Probe																				
		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	4								
Spez. Viskosität 20	Brechungsindex n_D^{20}	Optisches Drehungsvermögen 20°	Lumineszenz $[\alpha]_D^{20}$	Jodzahl nach Hübl	Freie Fettsäuren (auf Ölsäure ber.)	Säuregrad	Säurezahl	Verseifungszahl	Esterzahl	Unverseifbares %	R.-M.-zahl	Pol.-zahl	H ₂ SO ₄ -Thermozahl	Spez. Reaktionstemperatur	Oxydationszahl	Ranzidität nach Geruch und Geschmack						
Ricinusöl des Jahres 1927	im Keller	halbdunkel	verschlossen	10	0.962	141.14	1.4766	+8.7°	+4.52°	84.79	4.32	2.42	1.21	182.48	180.06	0.57	0.16	0.28	72.0	142.5	3.76	—
			verschlossen	11	0.962	141.14	1.4766	+8.7°	+4.52°	84.87	5.26	2.95	1.48	182.94	179.99	0.51	0.28	0.40	71.0	140.5	4.27	—
	bei Zimmertemperatur	im Dunkeln	offen	12	0.963	143.08	1.4766	+8.7°	+4.51°	84.29	4.94	2.77	1.39	184.58	181.81	0.49	0.28	0.45	74.0	146.5	8.10	+
	bei Zimmertemperatur	am Licht	verschlossen	13	0.962	142.60	1.4768	+8.5°	+4.41°	84.92	5.28	2.96	1.48	183.64	180.68	0.49	0.16	0.37	71.0	140.5	2.44	—
			offen	14	0.974	240.89	1.4779	+7.5°	+3.85°	76.33	11.41	6.40	3.21	192.28	185.88	0.46	2.01	0.45	86.5	171.5	52.42	+++
Forderungen des DAB-6				0.947 bis 0.967																	—	

Erklärung der Zeichen: — nicht ranzig; + schwach ranzig; ++ ranzig; +++ stark ranzig; ++++ sehr stark ranzig.

Ricinusölprobe 14 war von stark ranzigem Geruch und Geschmack; das spez. Gewicht dieser Probe war über die Norm des DAB-6 gestiegen.

Der Erstarrungspunkt der Ricinusölproben konnte nicht ermittelt werden, da die Resultate nicht reproduzierbar waren. Bei Ermittlung der Erstarrungsfähigkeit konnte festgestellt werden, dass die im Keller wie auch bei Zimmertemperatur im Dunkeln verschlossen aufbewahrten Proben bei -14° beide zuerst erstarrten, während die übrigen Proben im Laufe der gleichen Versuchsdauer nicht erstarrten (vergl. pag. 66).

Bei der Elaidinprobe erstarrten alle Ricinusölproben im Laufe von 4 Stunden (vergl. pag. 91).

Das prodromale Ranziditätsstadium des Ricinusöles kann durch die Reaktionen zum Nachweis des Frischzustandes der Öle nach Kreis, Fellenberg, Stamm und Vintilescu u. Popescu festgestellt werden (vergl. pag. 96).

Der Einfluss der Wärme, des Lichtes, der Luft und der Feuchtigkeit auf die Ricinusölproben ist aus den Daten der Tabelle 20 zu ersehen. Ebenso wie beim Olivenöl haben alle Einflussfaktoren zusammen, d. h. Wärme, Licht, Luft und Feuchtigkeit den Autoxydationsprozess auch beim Ricinusöl am meisten gefördert (Probe 14). Eine geringere Wirkung hatten Wärme, Luft und Feuchtigkeit allein, ohne Mitwirkung des Lichtes ausgelöst, wie das bei der im Dunkeln offen aufbewahrten Probe 12 zu sehen ist. Der geringe Einfluss der Wärme und der geringen Luft- und Feuchtigkeitsmenge kann bei der im Dunkeln verschlossen aufbewahrten Ricinusölprobe 11 konstatiert werden, da dieselbe einen etwas höheren Säuregrad und höhere Reichert-Meissl- und Polenskezahlen aufweist als die Probe 10. Bei der am Licht verschlossen aufbewahrten Ölprobe 13 ist ferner neben dem geringen Einfluss der Wärme und der geringen Luft- und Feuchtigkeitsmenge noch die Wirkung des Lichtes zu sehen. Es sind nämlich bei der am Licht verschlossen aufbewahrten Probe 13 die Viskosität, der Brechungsindex, die Jodzahl, der Säuregrad und die Verseifungszahl etwas höher als bei den Proben 10 u. 11. Bemerkt werden muss, dass diese im Dunkeln wie auch am Licht verschlossen aufbewahrten Ricinusölproben 11 u. 13 ein entgegengesetztes Verhalten zeigen als die diesen entsprechenden Olivenölproben. Während beim Olivenöl die am Licht verschlossen aufbewahrten Proben 4 u. 8 „bessere“ Kennzahlen aufwiesen, zeigt beim Ricinusöl die im Dunkeln verschlossen aufbewahrte Probe 11 mit Ausnahme der Reichert-Meisslzahl, Polenskezahl sowie der Oxydationszahl, „bessere“ resp. gleiche Kennzahlen als die am Licht verschlossen aufbewahrte Probe 13.

3. Sesamöl.

Die Tabelle 21 gibt eine Übersicht über die Eigenschaften der Sesamölproben im Jahre 1931 nach 52-monatiger Aufbewahrung. Die unter verschiedenen Bedingungen aufbewahrten Ölproben haben, entsprechend der Einwirkung der Atmosphärien sehr verschiedene

Tabelle 21.

Eigenschaften der Sesamölproben im Jahre 1931 nach 52-monatiger Aufbewahrung.

Öl	Aufbewahrt	Chemische Methoden															
		Daten nach Tabelle															
		Nr. der Probe															
Physikalische Methoden																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	
Nr. der Probe																	
Daten nach Tabelle																	

Erklärung der Zeichen: --- nicht ranzig; + schwach ranzig; ++ ranzig; +++ stark ranzig; ++++ sehr stark ranzig.

Veränderungen ihrer Kennzahlen erfahren. Das spez. Gewicht ist bei den offen aufbewahrten stark ranzigen Ölproben 17 u. 19 bedeutend gestiegen, die im Dunkeln verschlossen gestandene nicht ranzige Ölprobe 16 zeigt eine geringe Zunahme des spez. Gewichts, wogegen das spez. Gewicht der am Licht verschlossen aufbewahrten ranzig gewordenen Ölprobe 18 sich nicht verändert hatte. Die Viskosität, der Brechungsindex, der Gehalt an freien Fettsäuren, die Verseifungszahl, die Esterzahl, der Gehalt an Unverseifbarem, die Reichert-Meisslzahl, die Polenskezahl, die Oxydationszahl haben eine Steigerung erfahren. Die Schwefelsäure-Thermozahl resp. spez. Reaktionstemperatur sind bei den offen aufbewahrten stark ranzigen Proben 17 u. 19 gleichfalls gestiegen, wogegen jedoch die am Licht verschlossen gestandene, schwächer ranzige Probe 18 eine Abnahme der Thermozahl aufweist. Das optische Drehungsvermögen und die Jodzahl werden erniedrigt.

Die Frage der Brauchbarkeit der Kennzahlen zum Nachweis der Ranzidität des Sesamöles kann dahin beantwortet werden, dass dieselben die unter dem Einfluss der Atmosphärien eingetretenen Veränderungen anzeigen, wenn die Kennzahlen des ursprünglichen Öles bekannt sind. Jedoch kann vermittle der Kennzahlen weder das prodromale Ranziditätsstadium noch der Ranziditätsgrad des Sesamöles erkannt werden, da wesentliche Veränderungen der Kennzahlen erst bei vorgeschrittener Ranzidität auftreten.

Die Oxydationszahl hat sich beim Sesamöl zur Ermittlung der Ranziditätsgrade als brauchbar erwiesen. Auch das prodromale Ranziditätsstadium wird durch diese Zahl angezeigt.

Die Prüfung der Sesamölproben im ultravioletten Licht zeigte, dass die nicht ranzigen Proben sich von den ranzigen Proben unterscheiden. Die nicht ranzigen leuchteten hellblau, die im Dunkeln ranzig gewordene Probe schwach violett und die am Licht ranzig gewordenen schwach rosa resp. grünlich (vergl. pag. 71).

Aus der Tabelle 21 ist ferner zu ersehen, dass die im Keller verschlossen gestandene Sesamölprobe 15 nach 52-monatiger Aufbewahrung von gutem Geruch und Geschmack war und den übrigen Anforderungen des DAB-6 entsprach.

Die im Dunkeln verschlossen aufbewahrte Probe 16 entsprach nicht mehr den Anforderungen des DAB-6, da das spez. Gewicht und die Verseifungszahl über die Norm gestiegen waren.

Die am Licht verschlossen aufbewahrte Probe 18 war bereits ranzig geworden, jedoch entsprachen das spez. Gewicht, die Jodzahl, der Säuregrad und der Gehalt an Unverseifbarem den Anforderungen des DAB-6. Die offen aufbewahrten Ölproben 17 u. 19 entsprachen nicht mehr den Anforderungen des DAB-6.

Der Erstarrungspunkt der Sesamölproben konnte ebenso wie bei den Oliven- und Ricinusölproben, nicht ermittelt werden, da die Resultate nicht reproduzierbar waren. Bei Ermittlung der Erstarrungsfähigkeit konnte festgestellt werden, dass die im Keller und die bei Zimmertemperatur im Dunkeln sowie am Licht verschlossen aufbe-

wahrten Proben bei -7° und gleicher Versuchsdauer eine grössere Erstarrungsfähigkeit zeigten, als die im Dunkeln wie auch am Licht offen aufbewahrten Proben (vergl. pag. 66).

Bei der Elaidinprobe zeigte die im Dunkeln verschlossen aufbewahrte Probe eine grössere Elaidinierungsfähigkeit als die übrigen Proben (vergl. pag. 91).

Die zum Nachweis des Sesamöles dienende Furfurolreaktion nach DAB-6 ergibt nur mit nicht ranzigen Sesamölproben intensive Rotfärbungen. Bei ranzigen Ölen nimmt die Intensität der Rotfärbung ab und die Reaktion verläuft bei hochgradig ranzigen Ölen negativ (vergl. pag. 96).

Das prodromale Ranziditätsstadium des Ricinusöles kann durch die Reaktionen zum Nachweis des Frischezustandes der Öle nach Kreis, Fellenberg, Stamm und Vintilescu u. Popescu festgestellt werden (vergl. pag. 96).

Die Einwirkung der Wärme, des Lichtes, der Luft und Feuchtigkeit auf die Sesamölproben ist aus den Daten der Tabelle 21 deutlich zu ersehen. Ebenso wie beim Oliven- und Ricinusöl haben alle Einflussfaktoren zusammen den Autoxydationsprozess auch beim Sesamöl am meisten gefördert (Probe 19). Eine geringere Wirkung haben Wärme, Luft und Feuchtigkeit allein, ohne Mitwirkung des Lichtes ausgelöst, wie das bei der im Dunkeln offen aufbewahrten Probe 17 zu sehen ist. Beim Vergleich der im Dunkeln wie auch am Licht verschlossen aufbewahrten Proben 16 u. 18 sehen wir, dass die Probe 18 unter dem Einfluss von Wärme, Licht und geringer Luft- und Feuchtigkeitsmengen dem Geruch und Geschmack nach ranzig geworden war, während die im Dunkeln gestandene Probe 16 noch einen guten Geruch und Geschmack aufwies. Die Kennzahlen dieser beiden Proben haben im allgemeinen nur geringe Veränderungen erfahren.

III. Der Autoxydationsverlauf bei den unter verschiedenen Bedingungen von 1926/1927 bis 1931 aufbewahrten Ölproben.

Wie in der Literaturübersicht berichtet wurde, sind von einigen Autoren Untersuchungen über den Autoxydationsverlauf der fetten Öle ausgeführt worden. Diese Untersuchungen waren jedoch kurzfristig, berücksichtigten nur einige Einflussfaktoren und beschränkten sich meist auf die Bestimmung einiger weniger Konstanten. So haben Thomson und Ballantyne⁹⁸⁾ die unter dem Einfluss von Licht und Luft eintretenden Veränderungen des spez. Gewichts beim Olivenöl, Ricinusöl u. a. Ölen nach sechsmonatiger Aufbewahrung am Licht und an der Luft verfolgt. Von Ballantyne⁹⁹⁾ ist der Einfluss von Licht und Luft auf die Jodzahlen des Oliven-, Ricinus- u. a. Öle gleichfalls nach sechs Monaten untersucht worden. Von Sherman und Falk¹⁶⁹⁾ sind die Veränderungen des spez. Gewichts,

der Jodzahl, der Thermozahl, des Gehalts an freien Fettsäuren und der Reichert-Meißlzahl einer Probe des Olivenöles sowie einiger anderer Fette unter dem Einfluss von Licht und Luft nach mehreren Monaten festgestellt worden.

Die von diesen Autoren erhaltenen Daten für das Olivenöl und Ricinusöl sind von mir in drei Tabellen (pag. 44, 45 u. 49) zusammengefasst worden.

Da uns keine langfristigen und breiter angelegten Untersuchungen über den Autoxydationsverlauf bei Ölen derselben Provenienz aus der Literatur bekannt sind, war es eine meiner Aufgaben, die bei vorliegender Untersuchung ermittelten Daten zusammenzufassen und damit eine Übersicht über den Autoxydationsverlauf bei den von uns untersuchten Oliven-, Ricinus- und Sesamölproben im Rahmen der vom DAB-6 vorgesehenen Konstanten, wie auch der Reaktionen nach Kreis und Stamm zu liefern.¹ Die diese Übersicht vermittelnden Daten sind in die Tabellen 22—27 aufgenommen worden.

In diesen Tabellen sind sowohl die zu Beginn der Untersuchung, als auch die nach 12- resp. 24- und schliesslich nach 65- resp. 52-monatiger Aufbewahrung ermittelten Daten angeführt.

Die Olivenöl- und Sesamölproben wurden nach einjähriger, die Ricinusölproben nach zweijähriger Aufbewahrung zum zweiten Male untersucht, weil die Voruntersuchungen ergeben hatten, dass bei den unter ungünstigen Bedingungen gestandenen Proben dieser Öle bereits Ranziditätserscheinungen aufgetreten waren.

Zum dritten Male wurden dieselben Daten für die Olivenölproben nach 65 Monaten, für die Ricinus- und Sesamölproben nach 52 Monaten ermittelt, weil nach Ablauf dieser Zeit die unter günstigen Bedingungen (im Keller) aufbewahrten Proben noch keine Geruchs- und Geschmacksranzidität aufwiesen, während bei den unter ungünstigen Bedingungen aufbewahrten Ölproben hochgradige Ranzidität festgestellt werden konnte.

Zu Beginn der Untersuchung 1926 resp. 1927 wurden die oben genannten Daten für die untersuchten Öle, wie auf S. 56, 57 u. 58 erwähnt, am Institut festgestellt. Nach 12 Monaten sind für das Olivenöl dieselben Daten von F. Kestner¹⁷⁴⁾, für das Ricinusöl nach 24 Monaten von K. Pusep¹⁷⁵⁾ und für das Sesamöl nach 12 Monaten von H. Esser¹⁶⁶⁾ ermittelt worden. Nach 65 Monaten sind die Olivenölproben, nach 52 Monaten die Ricinusöl- und Sesamölproben, wie aus Abschnitt II zu ersehen ist, von mir untersucht worden.

1. Olivenöl

Aus der Tabelle 22 ist zu ersehen, dass die Olivenölproben nach 12- resp. 65- monatiger Aufbewahrung, je nach der Aufbewahrungsweise, die verschiedensten Veränderungen der Kennzahlen erfahren haben. Das spez. Gewicht, der Säuregrad resp. freie Fettsäurenprozent und die Verseifungszahl zeigen ein Ansteigen der Werte, während die Jod-

Tabelle 22.

Der Autoxydationsverlauf beim Olivenöl von 1926 bis 1931
(nach Kennzahlen).

Öl	Aufbewahrt	Nr. der Probe		Spez. Gewicht bei 20°		Jodzahl nach Hübl		Säuregrad		Freie Fettsäuren in % (auf Ölsäure berechnet)		Verseifungszahl		Ranzidität nach Geruch u. Geschmack.													
		Zu Beginn der Untersuchung		Nach Monaten		Zu Beginn der Untersuchung		Nach Monaten		Zu Beginn der Untersuchung		Nach Monaten		Zu Beginn der Untersuchung		Nach Monaten											
		12	65	12	65	12	65	12	65	12	65	12	65	12	65												
Olivenöl des Jahres 1926	im Keller	halb- dunkel	verschlossen	1	0.912	0.912	0.915	84.05	83.93	82.24	11.00	11.00	11.69	3.10	3.10	3.29	192.84	194.43	194.54	—	—						
	bei Zimmer- temperat.	im Dunkeln	{ verschlossen offen	2	0.912	0.916	0.918	84.05	80.76	79.11	11.00	11.40	14.93	3.10	3.21	4.20	192.84	194.67	195.19	—	+						
				3	0.912	0.916	0.926	84.05	78.69	71.84	11.00	11.40	18.32	3.10	3.21	5.10	192.84	195.48	201.49	—	++						
				4	0.912	0.916	0.916	84.05	77.68	81.39	11.00	12.00	13.11	3.10	3.38	3.69	192.84	196.87	194.65	—	++						
				5	0.912	0.921	0.953	84.05	74.49	52.33	11.00	13.00	41.58	3.10	3.66	11.72	192.84	201.23	223.35	—	+++						
Olivenöl des Jahres 1926, erhitzt bei 100°	bei Zimmer- temperat.	im Dunkeln	{ verschlossen offen verschlossen offen	6	0.912	0.916	0.921	85.06	80.98	76.93	11.00	11.80	15.46	3.10	3.32	4.35	194.24	196.79	196.36	—	+						
				7	0.912	0.916	0.929	85.06	78.93	69.94	11.00	11.80	19.76	3.10	3.32	5.57	194.24	197.07	201.24	—	++						
				8	0.912	0.916	0.917	85.06	77.49	82.05	11.00	12.00	12.09	3.10	3.38	3.40	194.24	197.41	192.83	—	++						
				9	0.912	0.921	0.951	85.06	75.00	53.44	11.00	13.00	40.36	3.10	3.66	11.38	194.24	201.40	223.13	—	+++						
Forderungen des DAB-6				0.912—0.915				80—88				nicht über 8				(nicht über 2,256/o)				187—196				—			

Erklärung der Zeichen: — nicht ranzig; + schwach ranzig; ++ ranzig; +++ stark ranzig; ++++ sehr stark ranzig.

zahl gefallen ist. Ein auffällig abweichendes Verhalten zeigt die am Licht verschlossen aufbewahrte Olivenölprobe 4. Das spez. Gewicht war bei dieser Probe nach 12 Monaten gestiegen und zeigt darauf nach 65 Monaten denselben Wert; die Jodzahl ist nach 12 Monaten gefallen und steigt nach 65 Monaten wieder an. Die Verseifungszahl ist dagegen bei dieser Probe nach 12 Monaten gestiegen und darauf nach 65 Monaten gefallen. Dasselbe Verhalten zeigt die erhitzte Olivenölprobe 8, bei welcher jedoch die Verseifungszahl nach dem Anstieg unter den ursprünglichen Wert gefallen ist.

Die am Ende der Tabelle gegebenen Daten zeigen den Autoxydationsverlauf auf Grund der Veränderung des Geruchs und Geschmacks. Wie wir sehen, hatte die im Keller verschlossen aufbewahrte Olivenölprobe 1 ihren guten Geruch und Geschmack sowohl nach 12- als auch nach 65-monatiger Aufbewahrung beibehalten. Die im Dunkeln verschlossen aufbewahrte Probe 2 hatte nach 65 Monaten schwach ranzigen Geruch und Geschmack angenommen, während die im Dunkeln offen gestandene Probe 3 nach Ablauf dieser Zeit eine höhere Ranziditätsstufe zeigte. Die am Licht verschlossen gehaltene Probe 4 hatte bereits nach 12-monatiger Aufbewahrung einen schwach ranzigen Geruch und Geschmack angenommen, der sich nach 65 Monaten verstärkt hatte. Beim Vergleich dieser Probe mit der im Dunkeln offen gestandenen Probe 3, welche beide nach 65 Monaten als von ranzigem Geruch und Geschmack derselben Stufe bezeichnet werden konnten, sehen wir, dass die Kennzahlen dieser Ölproben bedeutende Differenzen aufweisen. Die am Licht offen gestandene Probe 5 war bereits nach 12 Monaten stark ranzig geworden. Derselbe Zustand konnte auch nach 65 Monaten konstatiert werden, wenngleich die Kennzahlen der 12 Monate und 65 Monate lang aufbewahrten Proben bedeutende Unterschiede zeigten. Hieraus ergibt sich, dass die Prüfung auf Geruch und Geschmack nur eine aproximative ist, die keinen Einblick in die stattgehabte graduelle chemische Veränderung des Öles gewährt.

Die erhitzten Olivenölproben 6—9 zeigen das gleiche Verhalten, wie die nicht erhitzten Proben 2—5, wodurch alle gemachten Beobachtungen bestätigt werden. Ausserdem ist hieraus zu ersehen, dass das Erhitzen des Olivenöles zwecks Inaktivierung der Fermente von keinem Einfluss auf den Autoxydationsverlauf gewesen ist.

Die Abweichungen der Kennzahlen von den Normen des DAB-6 lassen sich aus den am Fusse der Tabelle angegebenen Daten ersehen.

Die Tabelle 23 zeigt den Autoxydationsverlauf beim Olivenöl an der Hand der Reaktionen nach *Kreis* und *Stamm* (vergl. pag. 92 ff.).

Aus der Tabelle 23 ist zu ersehen, dass die im Keller verschlossen aufbewahrte Olivenölprobe nach 12- wie auch nach 65-monatiger Aufbewahrung von gutem Geruch und Geschmack war, während die Reaktionen nach *Kreis* und *Stamm* bereits das Eintreten des prodromalen Ranziditätszustandes anzeigten. Die im Dunkeln verschlossen aufbewahrte Probe 2 zeigte nach 65 Monaten schwach ranzigen Geruch und Geschmack, welcher Zustand auch durch beide Reaktionen

Tabelle 23.

Der Autoxydationsverlauf beim Olivenöl von 1926 bis 1931
(nach Reaktionen zur Feststellung des Frischzustandes der Fette).

Öl	Aufbewahrt			Nr. der Probe	Reaktion nach						Ranzidität nach Geruch und Geschmack		
					Kreis			Stamm					
					Zu Beginn der Unters.	Nach Monaten		Zu Beginn der Unters.	Nach Monaten		Zu Beginn der Unters.	Nach Monaten	
						12	65		12	65		12	65
Olivenöl des Jahres 1926	im Keller	halbdunkel	verschlossen	1	0	1	2	0	1	2	—	—	—
	bei Zimmer-temperatur	im Dunkeln	verschlossen	2	0	1	3	0	1	3	—	—	+
			offen	3	0	1	4	0	1	3	—	—	++
	bei Zimmer-temperatur	am Licht	verschlossen	4	0	1	1	0	3	4	—	+	++
			offen	5	0	4	4	0	4	1	—	+++	+++
Olivenöl des Jahres 1926, erhitzt bei 100°	bei Zimmer-temperatur	im Dunkeln	verschlossen	6	0	1	3	0	1	3	—	—	+
			offen	7	0	1	4	0	1	3	—	—	++
	bei Zimmer-temperatur	am Licht	verschlossen	8	0	1	0	0	3	4	—	+	++
			offen	9	0	4	4	0	4	1	—	+++	+++

Erklärung der Zahlen: 0 = negative Reaktion; 1 = sehr schwache Reaktion; 2 = schwache Reaktion; 3 = starke Reaktion; 4 = sehr starke Reaktion.

Erklärung der Zeichen: — nicht ranzig; + schwach ranzig; ++ ranzig; +++ stark ranzig; ++++ sehr stark ranzig.

angezeigt wird. Auch der weitere Autoxydationsverlauf wird durch die Stammsche Reaktion bei der Probe 3 und 4 entsprechend angezeigt, während die Kreissche Reaktion bei der Probe 4 nach 65 Monaten schon Hyperranzidität aufweist. Die am Licht offen gehaltene Probe 5 wird durch die Kreissche Reaktion wieder entsprechend angezeigt, während die Stammsche Reaktion nach 65 Monaten, infolge der eingetretenen Hyperranzidität eine sehr schwache Reaktion ergab.

Dasselbe Verhalten zeigten die erhitzten Olivenölproben 6—9 und bestätigen dadurch die bei den nicht erhitzten Proben gemachten Beobachtungen.

Wie auf S. 96 bereits hervorgehoben wurde, müssen die Reaktionen nach Kreis und Stamm als brauchbare Proben zum Nachweis des prodromalen Ranziditätsstadiums des Olivenöles bezeichnet werden.

2. Ricinusöl.

Die Tabelle 24 zeigt, dass die Ricinusölproben, mit Ausnahme der am Licht offen gehaltenen Probe 14, nach 24- resp. 52-monatiger Aufbewahrung sehr geringe Veränderungen der Kennzahlen erfahren haben. Das spez. Gewicht, der Säuregrad resp. freie Fett-

Tabelle 24.

Der Autoxydationsverlauf beim Ricinusöl von 1927 bis 1931
(nach Kennzahlen).

Öl	Aufbewahrt	Nr. der Probe	Spez. Gewicht bei 20°		Jodzahl nach Hübl		Säuregrad		Freie Fettsäuren in % (auf Ölsäure berechnet)		Versiefungszahl		Ranzidität nach Geruch u. Geschmack							
			Zu Beginn der Untersuchung	Nach Monaten	Zu Beginn der Untersuchung	Nach Monaten	Zu Beginn der Untersuchung	Nach Monaten	Zu Beginn der Untersuchung	Nach Monaten	Zu Beginn der Untersuchung	Nach Monaten	Zu Beginn der Untersuchung	Nach Monaten						
Ricinusöl des Jahres 1927	im Keller halbdunkel	geschlossen	10	0.960	0.961	0.962	87.63	87.63	84.79	3.04	3.78	4.32	0.85	1.06	1.21	180.21	180.43	182.48	—	—
			11	0.960	0.961	0.962	87.63	87.59	84.87	3.04	4.10	5.26	0.85	1.15	1.48	180.21	180.17	182.94	—	—
	bei Zimmer-temperat.	{ im Dunkeln offen	12	0.960	0.961	0.963	87.63	87.58	84.29	3.04	4.21	4.94	0.85	1.18	1.39	180.21	181.73	184.58	—	+
			13	0.960	0.962	0.962	87.63	86.85	84.92	3.04	4.31	5.28	0.85	1.21	1.48	180.21	179.09	183.64	—	—
		{ geschlossen am Licht offen	14	0.960	0.966	0.974	87.63	84.58	76.33	3.04	5.27	11.41	0.85	1.47	3.21	180.21	182.98	192.28	—	++
Forderungen des DAB-6			0.947—0.967		—															

Erklärung der Zeichen: — nicht ranzig; + schwach ranzig; ++ ranzig; +++ stark ranzig; ++++ sehr stark ranzig.

Tabelle 25.

Der Autoxydationsverlauf beim Ricinusöl von 1927 bis 1931
(nach Reaktionen zur Feststellung des Frischezustandes der Fette).

Öl	Aufbewahrt			Nr. der Probe	Reaktion nach						Ranzidität nach Geruch und Geschmack		
					Kreis			Stamm					
					Zu Beginn der Unterts.	Nach Monaten		Zu Beginn der Unterts.	Nach Monaten		Zu Beginn der Unterts.	Nach Monaten	
						24	52		24	52		24	52
<i>Ricinusöl</i> des Jahres 1927	im Keller	halbdunkel	verschlossen	10	0	0	1	0	0	1	—	—	—
	bei Zimmer- temperatur	im Dunkeln	verschlossen	11	0	0	1	0	0	2	—	—	—
			offen	12	0	0	1	0	0	3	—	—	+
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	verschlossen	13	0	0	0	0	0	2	—	—	—
			offen	14	0	1	2	0	1	4	—	++	+++

Erklärung der Zahlen: 0=negative Reaktion; 1=sehr schwache Reaktion; 2=schwache Reaktion; 3=starke Reaktion; 4=sehr starke Reaktion.

Erklärung der Zeichen: — nicht ranzig; + schwach ranzig; ++ ranzig; +++ stark ranzig; ++++ sehr stark ranzig.

säurenprozent und die Verseifungszahl zeigen ein geringes Ansteigen, während die Jodzahl bei allen Proben gefallen ist. Nur die am Licht offen gehaltene Probe 14 zeigt bedeutendere, in gleicher Richtung verlaufende Veränderungen der Kennzahlen. Ebenso wie beim Olivenöl zeigt die am Licht verschlossen gestandene Probe 13 ein auffälliges abweichendes Verhalten. Das spez. Gewicht war bei dieser Probe nach 24 Monaten etwas gestiegen und verblieb auch nach 52 Monaten auf derselben Höhe. Die Verseifungszahl war nach 24 Monaten etwas gefallen und nach 52 Monaten über den ursprünglichen Wert gestiegen.

Die am Ende der Tabelle gegebenen Daten zeigen den Autoxydationsverlauf auf Grund der Veränderung des Geruchs und Geschmacks. Wie wir sehen, hatten die im Keller verschlossen aufbewahrte Probe 10 und die im Dunkeln wie auch am Licht verschlossen aufbewahrten Proben 11 u. 13 nach 24- wie auch nach 52-monatiger Aufbewahrung ihren guten Geruch und Geschmack beibehalten. Die im Dunkeln offen gehaltene Probe 12 hatte nach 52 Monaten einen schwach ranzigen Geruch angenommen. Die am Licht offen aufbewahrte Probe 14 war schon nach 24 Monaten ranzig und nach 52-monatiger Aufbewahrung stark ranzig geworden. Zu bemerken ist, dass die im Dunkeln offen aufbewahrte, nach 52 Monaten schwach ranzig gewordene Probe 12 einen niedrigeren Säuregrad aufwies, als die nicht ranzigen im Dunkeln wie auch am Licht verschlossen gehaltenen Proben 11 u. 13. Diese Erscheinung dürfte darauf zurückgeführt werden, dass die frei-

gewordenen Säuren sogleich wieder verestert, an neu gebildete Oxy-säuren oder Alkohole gebunden wurden.

Die Abweichungen der Kennzahlen von den Normen des DAB-6 lassen sich aus den am Fusse der Tabelle angegebenen Daten ersehen.

Die Tabelle 25 zeigt den Autoxydationsverlauf beim Ricinusöl an der Hand der Reaktionen nach Kreis und Stamm (vergl. die Erläuterung zur Tab. 17).

Aus der Tabelle 25 ist zu ersehen, dass bei den nicht ranzigen Ricinusölproben 10 u. 11 die Reaktionen nach Kreis und Stamm das prodromale Ranziditätsstadium anzeigen. Bei der am Licht verschlossen gestandenen nicht ranzigen Probe 13 wird der prodromale Ranziditätszustand durch die Kreissche Reaktion nicht, wohl aber durch die Stammsche Reaktion gekennzeichnet. Die ranzig gewordenen Proben 12 u. 14 ergaben mit beiden Reaktionen positive Resultate. Die Stammsche Reaktion zeigte deutlich sowohl das prodromale Ranziditätsstadium wie auch die Ranziditätsstufen der Ricinusölproben an.

3. Sesamöl.

Aus der Tabelle 26 geht hervor, dass die Sesamölproben nach 12- resp. 52-monatiger Aufbewahrung verschiedenartige Veränderungen der Kennzahlen zeigen. Das spez. Gewicht, welches bei der im Keller verschlossen aufbewahrten Probe 15 nach 12-monatiger Aufbewahrung sich nicht verändert hatte, und nach 52 Monaten einen Anstieg zeigt, ist bei allen übrigen Sesamölproben nach 12 resp. 52 Monaten gestiegen. Der Säuregrad resp. freie Fettsäurenprozent, der bei der im Keller aufbewahrten Probe nach 12 Monaten unverändert geblieben war, ist nach 52 Monaten bei dieser Probe etwas gestiegen und zeigt bei allen übrigen Proben einen Anstieg. Einen besonders hohen Säuregehalt weist die am Licht offen aufbewahrte Probe 19 auf. Die Jodzahl ist gefallen, wobei zu bemerken ist, dass die im Dunkeln verschlossen aufbewahrte Probe 16 nach 12 Monaten eine geringe Abnahme der Jodzahl zeigt, welche jedoch nach 52 Monaten wieder gestiegen ist. Die Verseifungszahl ist bei der am Licht offen aufbewahrten Probe 19 kontinuierlich gestiegen. Die übrigen Sesamölproben 15, 16, 17 u. 18 zeigen nach 12-monatiger Aufbewahrung ein Fallen der Verseifungszahl, welche jedoch nach 52 Monaten wieder über den ursprünglichen Wert gestiegen ist. Eine ebensolche Veränderung der Verseifungszahl konnte, wie erwähnt, bei der am Licht verschlossen aufbewahrten Ricinusölprobe beobachtet werden. Beim Ranzigwerden des Leinöles konnte A. v. Bock¹³²⁾ ebenfalls feststellen, dass die Verseifungszahl bisweilen fällt und dann wieder steigt.

Die am Ende der Tabelle gegebenen Daten zeigen den Autoxydationsverlauf auf Grund der Veränderung des Geruchs und Geschmacks. Wie wir sehen, hatten die im Keller sowie die im Dunkeln verschlossen aufbewahrten Proben 15 u. 16 ihren guten Geruch und Geschmack

Tabelle 26.

Der Autoxydationsverlauf beim Sesamöl von 1927 bis 1931
(nach Kennzahlen).

Öl	Aufbewahrt	Nr. der Probe		Spez. Gewicht bei 20°		Jodzahl nach Hibbl		Säuregrad		Freie Fettsäuren in % (auf Ölsäure berechnet)		Verseifungszahl		Ranzidität nach Geruch und Geschmack							
		Zu Beginn der Untersuchung		Nach Monaten		Zu Beginn der Untersuchung		Nach Monaten		Zu Beginn der Untersuchung		Nach Monaten		Zu Beginn der Untersuchung		Nach Monaten					
		12	52	12	52	12	52	12	52	12	52	12	52	12	52						
Sesamöl des Jahres 1927	im Keller	halb-dunkel	verschlossen	15	0.918	0.918	0.921	106.00	105.50	104.96	0.65	0.65	0.68	0.18	0.18	0.19	191.17	190.92	192.53	—	—
	bei Zimmer-temperat.	im Dunkeln	verschlossen	16	0.818	0.919	0.922	106.00	104.60	105.69	0.65	0.68	1.11	0.18	0.19	0.31	191.17	186.29	193.33	—	—
	bei Zimmer-temperat.	im Dunkeln	offen	17	0.918	0.919	0.936	106.00	104.15	88.67	0.65	0.71	4.86	0.18	0.20	1.37	191.17	190.34	202.26	—	+++
	bei Zimmer-temperat.	am Licht	verschlossen	18	0.918	0.919	0.921	106.00	105.00	104.26	0.65	0.69	1.17	0.18	0.19	0.33	191.17	186.54	193.41	—	++
			offen	19	0.918	0.931	0.962	106.00	92.00	63.03	0.65	3.69	23.61	0.18	1.04	6.65	191.17	195.81	214.82	—	++++
Forderungen des DAB-6				0.918—0.921		103—112		nicht über 8		(nicht über 2.256%)		187—193		—							

Erklärung der Zeichen: — nicht ranzig; + schwach ranzig; ++ ranzig; +++ stark ranzig; ++++ sehr stark ranzig.

Tabelle 27.

Der Autoxydationsverlauf beim Sesamöl von 1927 bis 1931
(nach Reaktionen zur Feststellung des Frischzustandes der Fette).

Ö 1	Aufbewahrt			Nr. der Probe	Reaktion nach						Ranzidität nach Geruch und Geschmack		
					Kreis			Stamm					
					Zu Beginn der Unters.	Nach Monaten		Zu Beginn der Unters.	Nach Monaten		Zu Beginn der Unters.	Nach Monaten	
						12	52		12	52		12	52
Sesamöl des Jahres 1927	im Keller	halbdunkel	verschlossen	15	0	0	3	0	0	2	—	—	—
	bei Zimmer- temperatur	im Dunkeln	verschlossen	16	0	0	2	0	0	3	—	—	—
			offen	17	0	0	4	0	0	4	—	—	+++
	bei Zimmer- temperatur	am Licht	verschlossen	18	0	1	1	0	1	1	—	+	++
			offen	19	0	4	4	0	3	1	—	+++	++++

Erklärung der Zahlen: 0=negative Reaktion; 1=sehr schwache Reaktion; 2=schwache Reaktion; 3=starke Reaktion; 4=sehr starke Reaktion.

Erklärung der Zeichen: — nicht ranzig; + schwach ranzig; ++ ranzig; +++ stark ranzig; ++++ sehr stark ranzig.

sowohl nach 12- als auch nach 52-monatiger Aufbewahrung beibehalten. Die im Dunkeln offen aufbewahrte Probe 17 war nach 12 Monaten nicht ranzig geworden, wies aber nach 52 Monaten einen stark ranzigen Geruch und Geschmack auf. Die am Licht offen gestandene Probe 18 war nach 12 Monaten schwach ranzig und nach 52 Monaten ranzig geworden. Die belichtete offen gehaltene Probe 19 wies schon nach 12 Monaten einen stark ranzigen Geruch und Geschmack auf, der sich nach 52 Monaten noch weiter verstärkte.

Die Abweichungen der Kennzahlen von den Normen des DAB-6 lassen sich aus den am Fusse der Tabelle angegebenen Daten ersehen.

Die Tabelle 27 zeigt den Autoxydationsverlauf beim Olivenöl an der Hand der Reaktionen nach Kreis und Stamm (vergl. pag. 92 ff.).

Aus der Tabelle 27 ist zu ersehen, dass bei den dem Geruch und Geschmack nach nicht ranzigen Ölproben 15 u. 16 das prodromale Ranziditätsstadium mittels der Reaktionen nach Kreis und Stamm angezeigt wird, jedoch handelt es sich hierbei offensichtlich um ein sehr vorgeschrittenes Stadium. Die im Dunkeln offen aufbewahrte, nach 52 Monaten stark ranzig gewordene Probe 17, wird mittels beider Reaktionen entsprechend angezeigt. Die nach 12 Monaten schwach ranzig und nach 52 Monaten ranzig gewordene Probe 18 ergab sowohl mit der Kreisschen als auch mit der Stammschen Reaktion in beiden Fällen nur sehr schwache Färbungen. Bei der 52 Monate

lang gestandenen Probe 18 handelt es jedenfalls um Hyperranzidität. Die am Licht offen gestandene Probe 19 wird von der Kreisschen Reaktion entsprechend angezeigt. Die Stammsche Reaktion zeigt die hohe Ranzidität der 12 Monate lang gestandenen Probe 19 noch an, verläuft aber bei derselben, 52 Monate gestandenen Probe, infolge eingetretener Hyperranzidität, nur noch sehr schwach positiv.

IV. Resultate.

Die Untersuchung des Autoxydationsverlaufes bei dem unter verschiedenen Bedingungen aufbewahrten Oliven-, Ricinus- und Sesamöl hat zu folgenden Ergebnissen geführt:

1. Die Autoxydation verläuft bei jedem fetten Öl, entsprechend der chemischen Zusammensetzung desselben, verschieden.

2. Der gute Geruch und Geschmack der fetten Öle sind die wichtigsten Merkmale des Frischzustandes derselben, jedoch kann das prodromale Ranziditätsstadium, in welches das Öl durch zu lange, resp. unzuweckmässige Aufbewahrung ev. übergegangen ist, durch die organoleptischen Prüfungen nicht erkannt werden.

3. Die Farbe der fetten Öle verändert sich erst bei vorgeschrittener Ranzidität.

4. Die zur Charakterisierung der fetten Öle dienenden Kennzahlen können nicht zum Nachweis der Ranzidität derselben angewandt werden, da die Kennzahlen sich erst bei vorgeschrittener Autoxydation wesentlich verändern.

5. Das spez. Gewicht und die Viskosität erfahren entsprechend der Aufbewahrungsweise und dem dadurch bedingten Autoxydationsverlauf eine allmählich zunehmende Steigerung.

6. Das Lichtbrechungsvermögen erfährt dem Autoxydationsverlauf entsprechend eine Erhöhung, wobei mit dem Ansteigen des Gehaltes der Öle an freien Fettsäuren auch die Brechungsindices derselben steigen.

7. Das optische Drehungsvermögen der Öle wird dem Autoxydationsverlauf entsprechend verringert.

8. Die Prüfung der in verschiedenen Zersetzungsstadien befindlichen Öle im ultravioletten Licht ermöglicht es die ranzig gewordenen Öle von den nicht ranzigen zu unterscheiden. Die am weitgehendsten ranzigen Öle zeigten unter der Analysenlampe ein grünliches Leuchten.

9. Die Erstarrungsfähigkeit des Olivenöles ist beim ranzigen Öl höher als beim nicht ranzigen. Beim Ricinusöl sowie beim Sesamöl ist die Erstarrungsfähigkeit bei den nicht ranzigen Proben höher als bei den ranzigen.

10. Die Jodzahl der Öle erfährt entsprechend der Aufbewahrungsweise und dem dadurch bedingten Autoxydationsverlauf eine Erniedrigung.

11. Der Gehalt an freien Fettsäuren wird beim Ranzigwerden der Öle erhöht.

12. Die Verseifungszahl und Esterzahl zeigen beim Autoxydationsverlauf im allgemeinen ein Steigen, jedoch unterliegen dieselben in einigen Fällen Schwankungen.

13. Der Gehalt des Oliven- und Ricinusöles an unverseifbaren Anteilen wird beim Autoxydationsverlauf vermindert, während beim Sesamöl der Gehalt an Unverseifbarem mit zunehmender Ranzidität steigt. Eine Ausnahme bildet das im Dunkeln offen aufbewahrte ranzig gewordene Sesamöl, dessen Gehalt an Unverseifbarem unter den Wert des im Keller gestandenen nicht ranzigen Öles gefallen ist.

14. Die Reichert-Meisslsche und die Polenskezahl werden entsprechend der Aufbewahrungsweise und dem dadurch bedingten Autoxydationsverlauf erhöht.

15. Die Schwefelsäure-Thermozahl resp. die spez. Reaktionstemperatur erfährt beim Olivenöl durch das Ranzigwerden eine Zunahme der Werte. Beim Ricinus- und Sesamöl zeigen die bei Zimmertemperatur im Dunkeln wie auch am Licht verschlossen aufbewahrten Proben eine Abnahme und die unter denselben Bedingungen offen gestandenen Proben eine Zunahme der Werte.

16. Die Oxydationszahl nach Issoglio zum Nachweis der Ranzidität der Fette zeigt die auffallenden Veränderungen, die unter dem Einfluss der verschiedenen Faktoren beim Aufbewahren der Öle auftreten, deutlich an. Diese Methode liefert gut reproduzierbare Werte. Die Oxydationszahl wird beim Ranzigwerden der Öle erhöht, mit Ausnahme der am Licht verschlossen aufbewahrten Oliven- und Ricinusölproben, die eine Erniedrigung der Werte zeigen.

17. Die Elaidinierung der am Licht verschlossen aufbewahrten ranzigen Olivenölprobe erfolgte langsamer als bei den übrigen Proben. Die Ricinusölproben elaidinierten alle gleichzeitig. Die im Dunkeln verschlossen aufbewahrte nicht ranzige Sesamölprobe elaidinierte früher als alle übrigen Sesamölproben.

18. Die Reaktionen nach Kreis, Stamm und Vintilescu u. Popescu zum Nachweis des Frischzustandes der Fette müssen als brauchbare Proben zur Feststellung des prodromalen Ranziditätsstadiums der untersuchten Öle bezeichnet werden. Für die Praxis sind diese Reaktionen von grosser Bedeutung.

19. Die Furfurolreaktion zum Nachweis von Sesamöl ergibt bei Ausführung derselben nach dem DAB-6 eine himbeerrote Färbung, deren Intensität mit steigender Ranzidität abnimmt. Bei hochgradiger Ranzidität verläuft die Reaktion negativ. Ranziges Sesamöl kann durch die Furfurolreaktion nach Hoyt nachgewiesen werden.

20. Auf Grund der organoleptischen Prüfungen der Ölproben sowie der Bestimmung des Frischzustandes derselben mittels der Reaktionen nach Kreis und Stamm hat sich folgendes ergeben:

Der Autoxydationsprozess wird bei den untersuchten Ölen am meisten durch Luft, Feuchtigkeit, Licht und Wärme zusammen gefördert (bei Zimmertemperatur am Licht offen aufbewahrte Gläser).

Weniger wirken Luft, Feuchtigkeit und Wärme im Dunkeln (bei Zimmertemperatur im Dunkeln offen aufbewahrte Gläser).

Einen noch geringeren Einfluss üben Licht und Wärme neben einer geringen Luft- und Feuchtigkeitsmenge aus (bei Zimmertemperatur am Licht verschlossen aufbewahrte Gläser).

Von sehr geringem Einfluss erwiesen sich Wärme und eine geringe Luft- und Feuchtigkeitsmenge (bei Zimmertemperatur verschlossen aufbewahrte Gläser).

Im Keller bei niedriger Temperatur im Halbdunkeln in verschlossenen Gläsern konnten die Öle je nach Eigenart eine kürzere oder längere Zeit lang in unverändertem Zustande aufbewahrt werden: Das Sesamöl zeigte nach 12 Monaten noch keine Anzeichen des prodromalen Ranziditätsstadiums, während das Olivenöl nach Ablauf derselben Zeit bereits den Beginn dieses Stadiums aufwies. Beim Ricinusöl konnte erst nach 52 Monaten der Beginn des prodromalen Ranziditätsstadiums festgestellt werden.

21. Als das am wenigsten haltbare Öl hat sich das Olivenöl erwiesen, als haltbarer erwies sich das Sesamöl und als das haltbarste das Ricinusöl.

Das Sesamöl konnte ebenso wie im Keller auch bei Zimmertemperatur im Dunkeln verschlossen wie auch offen 12 Monate lang ohne wesentliche Veränderungen zu erfahren aufbewahrt werden.

Das Ricinusöl konnte ebenso wie im Keller auch bei Zimmertemperatur im Dunkeln verschlossen sowie offen und sogar am Licht verschlossen 24 Monate lang ohne wesentliche Veränderungen zu erfahren aufbewahrt werden.

22. Das auf 100° zwecks Inaktivierung der Fermente erhitzte Olivenöl hat sich als ebensowenig haltbar erwiesen wie das nicht erhitzte Öl.

V. Literaturverzeichnis.

Abkürzungen:

A Ph = Archiv der Pharmazie	Ph M = Pharmazeutische Monatshefte
A Z = Apotheker Zeitung	Ph Z = Pharmazeutische Zentralhalle
Ch Ztg = Chemiker Zeitung	SA Z = Schweiz. Apoth. Zeitung
Ch Z = Chem. Zentralblatt	ZUL = Zeitschr. f. Unters. d. Lebensmittel
FN = Farmaceutiskt Notisblad	ZUNG = Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u.
J Ph = Jahresber. d. Pharmazie	Genussmittel

1. C. Oppenheimer, Die Fermente und ihre Wirkungen, Leipzig, 1925, Bd. I, 502.
2. H. Hager, Lateinisch-Deutsches Wörterbuch, Lissa, 1863. 3. Th. M. Rector, JPh 1920, 55, 332. 4. R. Benedikt-F. Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, Berlin, 1908, 803; 5. Ebenda 445. 6. R. Benedikt-F. Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, Berlin, 1897, 371. 7. J. Lund, ZUNG 1922, 44, 113—187. 8. A. Tschirch, Handb. d. Pharmakognosie, Aufl. I, Leipzig 1912, Bd. II, 549; 9. Ebenda 621; 10. Ebenda 637; 11. Ebenda 573; 12. Ebenda 638; 13. Ebenda 577. 14. J. König, Untersuchung v. Nahrungs-, Genussmitteln u. Gebrauchsgegenständen, Berlin 1910, Bd. II, 336; 15. Ebenda Bd. III, Teil 1, 419. 16. J. König, Chemie d. menschlichen Nahrungs- u. Genussmittel, Berlin, 1904, Bd. II, 115. 17. G. Bornemann, Die fetten Öle, Weimar, 1889, 219. 18. S. Ivanov, ZUL 1932, 64, 323. 19. W. Halden u. A. Grün, Analyse der Fette u. Wachse, Berlin, 1929, Bd. II, 8 resp. 13; 20. Ebenda 153—154; 21. Ebenda 337—339; 22. Ebenda 175—177; 23. Ebenda 177—178. 24. J. Pritzker u. R. Jungkunz, 1926, 52, 195—215; 1927, 54, 242—252. 25. E. Hatschek, Die Viskosität der Flüssigkeiten, Dresden u. Leipzig 1929. 26. W. C. Powick, Journal of Agricultural Research 1923, Vol. XXVI, Nr. 8, 323—362. 27. A. Tschirch, SAZ 1931, 69, 623. 28. A. Beythien, C. Hartwich, M. Klümmer, Handb. d. Nahrungsmittel-Untersuchung, Leipzig, 1914, Bd. I, 371 u. 268. 29. A. Scala, ChZ 1898, I, 439. 30. G. E. Holm, G. R. Greenbank u. E. F. Deysher, ZUL 1931, 62, 414. 31. K. Täufel u. J. G. Sarria, JPh 1926, 61, 343. 32. J. R. Rippetoe u. N. Smith, ChZ 1912, I, 1921. 33. E. Sage, JPh 1923, 58, 326. 34. F. Traetta-Mosca u. M. Venezia, ChZ 1931, I, 2282. 35. Ad. Grün, Analyse der Fette u. Wachse, Berlin 1925, Bd. I, 287—288; 36. Ebenda 408; 37. Ebenda 335; 38. Ebenda 291; 39. Ebenda 553; 40. Ebenda 338; 41. Ebenda 195; 42. Ebenda 339; 43. Ebenda 193—194; 44. Ebenda 131; 45. Ebenda 150; 46. Ebenda 336. 47. W. Arnold, ZUNG 1912, 23, 389—391. 48. K. H. Bauer u. P. Manicke, PhZ 1927, 68, 241—250. 49. A. Cutolo, ChZ 1916, II, 1076. 50. Fr. Croner, Ztschr. angew. Chem. 1926, 39, 1032. 51. J. Wollmar, ChZ 1927, II, 182. 52. G. Popp, ZUL 1926, 52, 168. 53. R. Marcille, JPh 1928, 63, 159. 54. P. W. Danckwortt, Lumineszenz-Analyse im filtrierten ultravioletten Licht, Leipzig, 1928, 23. 55. Ebenda 63 u. 23. 56. A. Tschirch, Handb. d. Pharmakognosie, Aufl. II, Leipzig 1931, Bd. I, 965; 57. Ebenda 1930, Bd. I, 575. 58. Z. v. Sándor, ZUL 1929, 58, 375—377. 59. A. van Raalte, ZUL 1928, 56, 195. 60. A. Pierce, ZUL 1930, 59, 94. 61. A. Niethammer, ZUL 1929, 57, 356. 62. W. Glikin, Chemie d. Fette, Lipoide u. Wachsarten, Leipzig 1912, Bd. I, 606; 63. Ebenda Bd. I, 138—139; 64. Ebenda Bd. I, 140; 65. Ebenda Bd. II, 123; 66. Ebenda Bd. II, 208; 67. Ebenda Bd. I, 146; 68. Ebenda Bd. I, 142; 69. Ebenda Bd. II, 213; 70. Ebenda Bd. II, 233. 71. Bujard-Baiers, Hilfsb. f. Nahrungsmittelchemiker, Berlin, 1920, 69. 72. W. H. Kirkham, ChZ 1920, IV, 543. 73. L. Ubbelohde u. F. Goldschmidt, Handb. d. Chemie u. Technologie d. Öle u. Fette, Leipzig, 1908, Bd. II, 29; 74. Ebenda Bd. I, 146; 75. Ebenda Bd. I, 147—148; 76. Ebenda Bd. II, 42—43; 77. Ebenda Bd. I, 150; 78. Ebenda Bd. II, 145; 79. Ebenda Bd. I, 338; 80. Ebenda Bd. II, 202. 81. K. Täufel und J. Müller, ZUL 1930, 60, 473—484. 82. J. Pritzker, SAZ 1928, 66, pag. 73, 86, 98, 109. 83. K. Täufel, ChZ 1930, I, 2332. 84. A. Tschirch u. A. Barben, SAZ 1924, 20, 282—285. 85. R. H. Kerr u. D. G. Sorber, ZUNG 1924, 47, 368. 86. A. Azadian, ZUL 1931, 61, 125. 87. A. Schmid, Fresenius Ztschr. f. analyt. Chemie 1898, 37, 301. 88. G. Hefter, Technologie d. Fette u. Öle, Berlin, 1906, Bd. I, 128; 89. Ebenda

- Bd. II, 401 u. 415; 90. Ebenda Bd. II, 270. 91. *J. Lewkowitsch*, Chem. Technologie u. Analyse d. Öle, Fette u. Wachse, Braunschweig, 1905, Bd. I, 25—29; 92. Ebenda Bd. II, 115; 93. Ebenda Bd. II, 199; 94. Ebenda Bd. II, 197; 95. Ebenda Bd. I, 304; 96. Ebenda Bd. I, 31; 97. Ebenda Bd. II, 216—217; 98. Ebenda Bd. I, 187; 99. Ebenda Bd. I, 281. 100. *H. E. Fierz-David*, Ztschr. f. ang. Chem. 1925, 38, 6. 101. *F. Czapek*, Biochemie d. Pflanzen, Jena 1921, Bd. I, 727. 102. *G. Pigulewsky u. M. Charik*, JPh 1928, 63, 153. 103. *A. Bömer in Abderhaldens Handb. d. biolog. Arbeitsm.*, Berlin-Wien 1925, Abt. I, 6, 508; 104. Ebenda 390; 105. Ebenda 363—369. 106. *R. H. Kerr*, JPh 1924, 59, 337. 107. *E. Schmidt*, Lehrb. d. Pharmazeut. Chem., Braunschweig, 1922, Bd. II, 709; 108. Ebenda 758; 109. Ebenda 721. 110. *G. Malagnini u. G. Armanni*, ChZtg 1907, 884. 111. *F. Richard*, ZUL 1931, 62, 418. 112. *J. Stamm*, Pharmacia (Estland) 1924, 232. 113. *K. Seiler*, SAZ 1925, 63, Nr. 19. 114. *A. Tomingas*, Eesti monopoleetrist ja tema puhatamise võimalusist (Über estländischen Monopoläther und die Reinigungsmöglichkeiten desselben), Magisterschrift 1929. Archiv d. Pharmakognostischen Instituts u. d. Universität Tartu (Dorpat). 115. *H. H. Любавицъ*, Техническая химия, Москва 1914, VI, 868; 116. Ebenda 869; 117. Ebenda 703; 118. Ebenda 897. 119. *Erdmann-Königs*, Grundriss d. allgem. Warenkunde, Leipzig 1921, Bd. II, 625. 120. Ebenda Bd. II, 623. 121. *H. Zörnig*, Arzneidrogen, Leipzig 1909, I, 386; 122. Ebenda 390. 123. *H. Rosenberg*, Pharmakopendium 1922, 383—387. 124. *W. J. Husa u. L. M. Husa*, JPh 1928, 63, 157. 125. *Bolton*, APH 1871, 147, 277. 126. *M. Malacarne*, ChZ 1913, I, 2183. 127. *C. Milani*, ZUL 1931, 62, 417. 128. *H. Heller u. W. v. Riegen*, ChZ 1929, I, 2121. 129. *M. Cuccurullo*, ChZ 1928, II, 1730. 130. *J. Herzog*, u. *A. Hanner*, Berlin 1928, 59. 131. Ebenda 413. 132. *A. v. Bock*, Farmaceutiskt Notisblad 1927, 175. 133. *A. Heiduschka u. G. Kirsten*, PhZ 1930, 71, 81—91. 134. *G. Morpurgo*, ChZ 1894, I, 112. 135. *V. Villavecchia u. G. Fabris*, ChZ 1893, II, 777. 136. *Laland u. Tambon*, ChZ 1891, I, 733. 137. *J. F. Tocher*, ChZ 1891, I, 1009. 138. *A. Gassend*, ChZ 1892, I, 459. 139. *G. E. Holm u. G. R. Greenbank*, JPh 1923, 58, 290. 140. Jahresb. d. angew. Chem. u. verw. Gebiete ChZtg 1899, 23, 704. 141. *J. Mayrhofer*, ZUNG 1898, I, 552. 142. *M. Stockmeier*, Ber. ü. d. 7. Versamml. d. fr. Vereinig. Bayer. Vertr. d. ang. Chem. in Speier 1888, Berlin 1889, 86 u. 92. 143. *H. C. Brill u. H. O. Parker*, ChZ 1923, II, 147. 144. *Th. v. Fellenberg*, PhZ 1925, 66, 100. 145. *H. S. Bailey u. H. C. Ebert*, ZUL 1926, 52, 413. 146. *Fr. Wiedmann*, ZUNG 1904, 8, 138. 147. *J. Vintilescu u. A. Popescu*, ZUNG 1919, 38, 48. 148. *J. Prescher*, ZUNG 1918, 36, 163—166. 149. *R. H. Kerr*, ChZ 1918, II, 991. 150. *H. Ditz*, ChZtg, 1905, 29, 705. 151. *C. S. Schmall*, JPh 1925, 60, 383. 152. *O. Anselmino u. E. Gülg*, Kommentar z. Deutschen Arzneibuch 6. Ausgabe 1926, Berlin, 1928, Bd. II, 171; 153. Ebenda 781; 154. Ebenda 164—167; 155. Ebenda 169—170. 156. *G. Issoglio*, ZUNG 1921, 42, 266. 157. *J. Stamm*, Compte rendu du 1-er Congrès Pharmaceutique des Délégués des Etats Baltiques Riga 5—7 juin 1925, 126; Pharmacia, 1925, 181. 158. *L. Szählender*, PhM 1932, XIII, 208. 159. *E. Jägerhorn*, Pharmacia, 1926, 242; F. N. 1926, 272. 160. *A. Scala*, ChZ 1896, I, 520. 161. *Stefano di Palma*, AZ 1902, 17, 713. 162. *I. Nagel*, AZ 1902, 17, 112. 163. *W. L. Davies*, ZUL 1932, 64, 317. 164. Ber. d. Deutschen Fettanalysen Kommission, Berlin, 1929, ChZ 1930, I, 3117. 165. *Q. Sestini*, ChZ 1897, I, 440. 166. *H. Esser*, Sesamum indicum DC ja seesamõli värskeolu hinnangu üle (Über Sesamum indicum DC und die Beurteilung des Frischezustandes des Sesamöls), Magisterschrift 1928. Archiv d. Pharmakognostischen Instituts u. d. Universität Tartu (Dorpat). 167. *M. Gröger*, ChZ 1889, I, 507. 168. *M. Winckel*, AZ 1905, 20, 690. 169. *H. C. Sherman u. M. J. Falk*, ChZ 1903, II, 688. 170. *A. Beneschowsky*, ChZ 1916, I, 1274. 171. *A. Ryan u. J. Marshall*, PhZ 1908, 49, 215. 172. *F. Canzoneri u. G. Bianchini*, ChZ 1914, I, 1336. 173. PhZ 1922, 63, 130. 174. *F. Kestner*, Oliivõli värskeolu otsustamisvõimaluse üle (Über die Beurteilung des Frischezustandes des Olivenöles), Magisterschrift 1927. Archiv d. Pharmakognostischen Instituts u. d. Universität Tartu (Dorpat). 175. *K. Pusep*, Riitsinuse õlist ja selle värskeolu hinnangust (Über das Ricinusöl und die Beurteilung des Frischezustandes desselben), Magisterschrift 1929. Archiv d. Pharmakognostischen Instituts u. d. Universität Tartu (Dorpat). 176. *H. Thoms*, Handb. d. prakt. u. wissensch. Pharmazie, Berlin-Wien, 1925, III, 500; 177. Ebenda 510. 178. *J. Pritzker u. R. Jungkunz*, ZUL 1929, 57, 419—421. 179. *H. Kreis*, ChZtg 1899, 23, 802; 1902, 26, 1014. 180. *H. Kreis*, ChZtg 1904, 28, 956.

Juhtlauseid.

1. Rasvõlide värскеolu resp. prodromaalse mõrkjenemisstaadiumi kindlakstegemiseks tuleks tarvitada Kreisi, Stamma või Vintilescu ja Popescu reaktsioone. Organoleptiliste katsete abil pole võimalik määrata rasvõlide värскеolu ega prodromaalist mõrkjenemisstaadiumi.

2. Eestis tuleksid *Rhiz.* ja *Extr. Filicis maris aethereum* ametlikult asendada *Rhiz.* ja *Extr. Aspidii spinulos. aethereum*'iga, sest see ekstrakt on olnud meil, Soomes ja Lätis alati tegelikult tarvitusel. Aspidiini sisaldus ekstraktis tuleb normida ja ekstrakti annus määrata vastavalt toimeaine sisalduvusele.

3. Eestis valmistatud harilikku etüületrit võib kaaliumperman-ganaadi ja kaaliumhüdrosüüdi abil niivõrt puhastada, et selles pole võimalik tõestada ei peroksüüde ega vinüülalkoholi ka kõige tundlikumate reaktiividega. Tähendatud viisil puhastatud eeter vastab ka narkoosieetri nõuetele. Kõige tundlikum eetris sisalduvate peroksüüdide suhtes on Stamma fenoolftaliinireaktsioon, vinüülalkoholi ja atseetaldehüüdi tõestamiseks Nessleri reaktiiv.

4. Saksa arstirohuraamatu kolorimeetriline safrani väärtuse määramise meetod pole otstarbekohane. Safrani väärtuse määramiseks tuleb tarvitusele võtta Stamma meetod, mis põhjeneb safrani kromoglükosiidi komponentide kvantitatiivsel määramisel.

5. Droogide kloor-, vask- ja teistele uutele tunnusarvudele tuleb pöörata suuremat tähelepanu, sest nende abil avanevad droogide isoleomustamisel uued uurimisalad.

6. Hiinateed võib asendada odavama Paraguay-teega (Maté), millest valmistatud jook omab meeldiva aroomi ja on värskendava ning nõrga diureetilise toimega.

Est.

A-10952

2

22223