Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 1.

1. Januar 1909.

17. Band.

Zur Kenntnis der Salze der flüchtigen Fettsäuren aus Butterfett und Cocosfett.

Von

C. Paal und Conrad Amberger.

Mitteilung aus dem Pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität
Erlangen.

[Eingegangen am 11. November 1908.]

Butter und Cocosfett enthalten neben den darin in überragender Menge vorhandenen Glyceriden hochmolekularer, nicht flüchtiger Fettsäuren auch Glycerinester von Säuren mit niedrigem Molekulargewicht, die mit Wasserdämpfen flüchtig und mehr oder minder leicht in Wasser löslich sind. Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit nehmen mit steigendem Molekulargewicht der homologen Säuren stetig ab. Das flüchtige Säuregemisch besteht bei Butter wesentlich aus n-Buttersäure neben wenig Capron-, Capryl-, Caprin- und Laurinsäure, bei Cocosfett hauptsächlich aus Caprylsäure neben geringen Mengen Capron-, Caprin- und Laurinsäure und Spuren von Myristinsäure.

Wird Butter verseift und nach dem Verfahren von Reichert-Meißl behandelt, so finden sich die flüchtigen Säuren (überwiegend Buttersäure) im Destillat gelöst, während die Menge der nächst höheren, schwerer löslichen Säuren geringfügig ist. Cocosfett liefert unter den gleichen Versuchsbedingungen, da es den Glycerinester der Buttersäure nicht enthält, ein Destillat, in welchem die in Wasser schwerer löslichen Säuren vorherrschen, deren Menge beträchtlich größer ist wie bei Butter.

Auf diese Unterschiede im Gehalt an löslichen und nicht bzw. schwer löslichen flüchtigen Säuren bei Butter und Cocosfett gründen sich eine Anzahl älterer und neuerer Verfahren zum Nachweise des letzteren Fettes in Butter. [Reychler¹⁾, Wauters²⁾, Polenske³⁾, Muntz und Coudon⁴⁾, van Leent⁵⁾]. Unter diesen Verfahren verdient wohl das von Polenske angegebene die meiste Beachtung.

Zu erwähnen sind ferner die Untersuchungen von Juckenack und Paster-nack⁶⁾ über die Bestimmung des Molekulargewichts der flüchtigen und nicht

¹⁾ Bull. Soc. Chim. Paris 1901, [3] 25, 142; diese Zeitschrift 1901, 4, 752.

²⁾ Publicat. du Minist. de l'agriculture: Service d'inspect. des denrées aliment. Januar 1901; Ref. Archiv der Pharmacie 1904, 242. 441.

³⁾ Diese Zeitschrift 1904, 7, 273.

⁴⁾ Rev. Générale du Lait 1903, 3, 352; diese Zeitschrift 1905, 9, 41.

⁵⁾ Chem. Weekbl. 1903, 1, 17; diese Zeitschrift 1905, 9, 290.

⁶⁾ Diese Zeitschrift 1904, 7, 193.

flüchtigen Fettsäuren und die „kombinierte Methode“ von W. Arnold¹⁾], welche wichtige Anhaltspunkte für die Beurteilung von Fettverfälschungen, insbesondere auch solchen des Butterfettes, ergeben.

Vor 5 Jahren hat der eine von uns Herrn Dr. A. Adlung veranlaßt, Versuche anzustellen über das Verhalten der bei Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl sich ergebenden, wässerigen Alkalisalzlösungen der flüchtigen, wasserlöslichen Säuren aus Butter und Cocosfett gegen verschiedene Erdalkali- und Schwermetallsalze. Während die Versuche Dr. Adlung's wesentlich qualitativer Art waren, haben wir dann die Untersuchung auch nach der quantitativen Richtung hin fortgesetzt und sie nicht nur auf die wasserlöslichen flüchtigen, sondern auch auf das Gemisch der wasserlöslichen und schwerlöslichen Säuren und schließlich auch auf die schwerlöslichen flüchtigen Säuren für sich²⁾ ausgedehnt.

Gelang es, Metallsalze zu finden, welche, zu den mit Alkali neutralisierten flüchtigen Säuren gegeben, nur die höheren Homologen der Buttersäure als Salze fällten, so mußten die Unterschiede in der Menge dieser flüchtigen Säuren bei Butterfett einerseits, bei Cocosfett andererseits sich bemerkbar machen und, falls dieser Unterschied hinreichend groß war, wäre damit die Möglichkeit eines qualitativen und quantitativen Nachweises von Cocosfett in Mischung mit Butter gegeben.

Nach Beginn unserer Untersuchungen sind im Laufe der letzten Jahre einige auf ähnlichen Überlegungen fußende Arbeiten erschienen, welche ebenfalls die Bestimmung gewisser, unter bestimmten Versuchsbedingungen aus den flüchtigen Säuren von Butter bzw. Cocosfett abscheidbarer, schwerlöslicher Salze zum Gegenstande hatten. Diese Verfahren beruhen teils auf der Abscheidung der schwerlösliche Silber-salze bildenden flüchtigen Säuren im Reichert-Meißl'schen Destillat und der Bestimmung der in Lösung bleibenden Säuren³⁾ (Buttersäure und wenig Capronsäure), teils auf der Fällung der unter verschiedenen Versuchsbedingungen erhaltenen, mit Alkali neutralisierten flüchtigen Säuren durch überschüssige Silbernitratlösung und titrimetrische Bestimmung des in Lösung verbliebenen Silbers⁴⁾. Ferner wurde auch die Bestimmung der Magnesiumsalze⁵⁾, Bariumsalze⁶⁾ und Kupfersalze⁷⁾ sowohl der flüchtigen, als auch der nichtflüchtigen Säuren aus Butter und Cocosfett zum Nachweis von Verfälschungen empfohlen.

Wie aus den nachstehend zu beschreibenden Versuchen hervorgeht, hat sich unsere oben erwähnte Annahme insofern als richtig erwiesen, als sich bei Anwendung gewisser Schwermetallsalze als Fällungsmittel für die flüchtigen Säuren aus Butter und Cocosfett tatsächlich sehr bedeutende Unterschiede in den Mengen der aus beiden Fetten erhältlichen Niederschläge ergaben. Besonders ausgesprochen treten diese Unterschiede nach unseren Beobachtungen bei den Zink- und Cadmiumsalzen hervor. So beträgt z. B. im Reichert-Meißl'schen Destillat aus reinem Cocosfett

¹⁾ Diese Zeitschrift 1905, 10, 201 u. 1907, 14, 147.

²⁾ Vergleiche die folgende Mitteilung.

³⁾ Vergl. Aage Kirschner: Diese Zeitschrift 1905, 9, 65.

⁴⁾ Vergl. Orla Jensen: Diese Zeitschrift 1905, 10, 265; Wijsman und Reijst: Diese Zeitschrift 1906, 11, 267; R. K. Dons: Diese Zeitschrift 1907, 14, 333 u. 15, 75.

⁵⁾ Vergl. Ferd. Jean: Annal. chim. analyt. 1903, 48, 41; diese Zeitschrift 1905, 9, 175.

⁶⁾ Vergl. Avé-Lallemant: Diese Zeitschrift 1907, 14, 317.

⁷⁾ Vergl. Bellier, Annal. chim. analyt. 1906, 11, 412; diese Zeitschrift 1907, 14, 713.

die Menge der daraus abscheidbaren, unlöslichen Zinksalze je nach den Versuchsbedingungen das 3- bis 6-fache der Zinksalze aus den Reichert-Meißl'schen Destillaten von reinen Butterfetten. Ähnliche Unterschiede fanden wir auch bei den betreffenden Cadmiumsalzen.

Die Mengen der aus verschiedenen reinen Butterfetten erhaltenen Metallsalz-fällungen liegen in der Regel innerhalb ziemlich enger Grenzen, ebenso diejenigen aus Cocosfetten verschiedener Herkunft. In diesen Fällen waren auch die Gewichtsunterschiede zwischen den Zink- bzw. Cadmiumsalzen aus reinen Butterfetten und solchen, die 10 % Cocosfett enthielten, so beträchtlich, daß ein Nachweis dieser geringen Mengen Fremdfett in Butter möglich erschien. Dazwischen fanden sich aber immer wieder Butterproben, die sicher unverfälscht waren und dabei doch Werte für die Zink- und Cadmiumsalze ergaben, welche erheblich unter oder über dem Durchschnittsgewicht der Salze aus sogenannten „normalen“ Butterfetten lagen.

Trotz mannigfach abgeänderter Versuchsbedingungen gelang es nicht, diese Differenzen zu beseitigen, was auch begreiflich ist, da ja ihre Ursache in der schwankenden Zusammensetzung des Butterfettes liegt.

Direkte regelmäßige Beziehungen zwischen der Höhe der Reichert-Meißl'schen Zahl und der Menge der Zink- bzw. Cadmiumfällungen konnten wir nicht beobachten. Wie aber unsere späteren Versuche¹⁾ lehrten, sind solche Beziehungen zu den bekannten Fettkonstanten vorhanden, nur genügt es nicht, die Reichert-Meißl'sche Zahl allein für die Beurteilung heranzuziehen, sondern es ist auch die Verseifungszahl bzw. die Juckenack'sche Differenz zu berücksichtigen.

Zur Zeit, als wir unsere Versuche begannen, war die Wirkung der verschiedenen Futtermittel auf die Zusammensetzung des Milchfettes, insbesondere diejenige einerseits einer proteinreichen, andererseits einer zuckerreichen Ernährung, welche die chemische Zusammensetzung des Milchfettes nach entgegengesetzter Richtung hin beeinflussen, noch nicht eingehender untersucht.

Bei den älteren Fütterungsversuchen handelte es sich wesentlich um die Frage des Übergangs gewisser, in Kraftfuttermitteln zugeführter, pflanzlicher Fette in das Milchfett, Versuche, welche bis in die neueste Zeit fortgeführt wurden²⁾. Der Einfluß überwiegend proteinreicher³⁾ oder zuckerreicher⁴⁾ Futtermittel auf die Beschaffenheit des Milchfettes ist dagegen erst in neuerer Zeit studiert und dadurch größere Klarheit auf diesem Gebiete geschaffen worden. Auf Grund der gegenwärtigen Erfahrungen läßt sich mit einiger Bestimmtheit voraussagen, daß wohl nie irgend eine quantitative Methode gefunden werden wird, die für sich allein, ohne Berücksichtigung der anderen sogenannten „Fettkonstanten“, es ermöglichen würde, ge-

¹⁾ Vergleiche die folgende Mitteilung.

²⁾ Vergl. Baumert und Falke: Diese Zeitschrift 1898, 1, 665. — H. Lührig: Diese Zeitschrift 1906, 11, 11. — M. Siegfeld: Milchwirtschaftliches Zentralblatt 1906, 2, 289, diese Zeitschrift 1907, 14, 533.

³⁾ Vergl. Conrad Amberger: Diese Zeitschrift 1907, 13, 614.

⁴⁾ Vergl. B. Sjollem: Proc. Roy. Acad. Amsterdam 1902, 4, 746; diese Zeitschrift 1903, 6, 373. — A. J. Swaving: Landbouwkundig Tijdschrift 1903, 11, 376; diese Zeitschrift 1905, 10, 319; ferner diese Zeitschrift 1906, 11, 505. — M. Siegfeld: Diese Zeitschrift 1907, 13, 513. — Conrad Amberger: Diese Zeitschrift 1907, 13, 614. — Lührig u. Heppner, Pharmazeut. Zentralhalle 1907, 48, 1049–1067.

ringe Mengen Cocosfett (und auch anderer Fremdfette) in Butterfett mit Sicherheit nachzuweisen. Ein treffendes Beispiel hierzu gibt die kürzlich veröffentlichte schöne Methode der Bestimmung der Äthylesterzahl von Hanuš und Štek1¹⁾, nach welcher weniger als 15 0/0 Cocosfett in Butter nicht mehr sicher nachweisbar sind.

I. Versuche über das Verhalten der wasserlöslichen flüchtigen Säuren aus Butterfett und Cocosfett gegen Metallsalze.

A. Qualitative Versuche. (In Gemeinschaft mit Dr. A. Adlung ausgeführt.)

Zur Prüfung des Verhaltens der in Butterfett und Cocosfett in Form der Glyceride enthaltenen wasserlöslichen flüchtigen Fettsäuren gegen Metallsalze wurden die Destillate verwendet, welche bei der Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl erhalten wurden.

Die Verseifung der Fette geschah aus später anzugebenden Gründen nicht mit Glycerin-Natronlauge, sondern mittels alkoholischer Kalilauge. Nachdem in üblicher Weise 110 ccm Flüssigkeit abdestilliert waren, wurde das Destillat durch ein trockenes Filter filtriert und 100 ccm mit $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge titriert. Die so erhaltenen Kalisalzlösungen wurden vor dem Zusatz der Metallsalze vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure bis eben zum Verschwinden der Phenolphthaleinfärbung neutralisiert. Zu den so vorbereiteten Lösungen wurden dann die Metallsalzlösungen tropfenweise zugesetzt, um die aussalzende Wirkung der überschüssigen Metallsalzlösung zu vermeiden. In der nachfolgenden Tabelle I sind die Ergebnisse dieser qualitativen Versuche zusammengestellt:

Tabelle I.

Angewendete Metallsalzlösung	Destillate aus	
	Butterfett (Reichert-Meißl'sche Zahl = 25.9)	Cocosfett (Palmin) (Reichert-Meißl'sche Zahl = 7.5)
Calciumchlorid (CaCl_2)	—	—
Calciumnitrat ($\text{Ca}[\text{NO}_3]_2$)	Fällung	Fällung
Strontiumchlorid (SrCl_2)	—	—
Bariumchlorid (BaCl_2) ²⁾	Fällung	Fällung
Magnesiumsulfat (MgSO_4)	—	—
Zinksulfat (ZnSO_4)	—	Fällung
Aluminiumsulfat ($\text{Al}_2[\text{SO}_4]_3$)	—	Schwache Trübung
Ferrichlorid (FeCl_3)	Trübung	Fällung
Mangansulfat (MnSO_4)	—	—
Kobaltnitrat ($\text{Co}[\text{NO}_3]_2$)	—	—
Nickelnitrat ($\text{Ni}[\text{NO}_3]_2$)	—	—
Kupfersulfat (CuSO_4)	Fällung	Fällung
Quecksilberchlorid (HgCl_2)	—	Nach einiger Zeit Trübung
Silbernitrat (AgNO_3)	Nach kurzer Zeit Fällung	Starke Fällung
Bleiacetat ($\text{Pb}[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]_2$) ²⁾	Fällung	Starke Fällung

¹⁾ Diese Zeitschrift 1908, 15, 577.

²⁾ Bei den Fällungsversuchen mit Bariumchlorid und Bleiacetat wurden die alkalisch gemachten Destillate mit Essigsäure statt mit Schwefelsäure neutralisiert.

Wie ersichtlich, zeigen sich Unterschiede im Verhalten der in den Destillaten aus Butterfett und Cocosfett als Kalisalze vorhandenen wasserlöslichen flüchtigen Fettsäuren gegenüber Zink-, Aluminium-, Eisenoxyd-, Quecksilberoxyd-, Silber- und Blei-Salzen, von denen Zink-, Aluminium- und Quecksilbersalze nur im Destillat aus Cocosfett, nicht aber in dem aus Butterfett Fällung bezw. Trübungen hervorrufen. Bei den Silber- und Blei-Salzen ist dagegen nur ein Unterschied in der Stärke der Fällungen bemerkbar.

Vorerst wurden die durch Silbernitrat erzeugten Fällungen untersucht:

Zu je 50 ccm der bei der Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl erhaltenen, mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Phenolphthaleinfärbung versetzten Lösungen aus Butterfett und Cocosfett (Palmin) wurde Silbernitratlösung in geringem Überschuß gegeben und die Fällungen nach einstündigem Stehen auf bei 105° getrockneten und gewogenen Filtern gesammelt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und Filter samt Niederschlag zuerst im evakuierten Exsikkator, dann bei 105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen.

Die Menge des fettsauren Silbers aus Butterfett betrug 0,028 g, demnach in 110 ccm Destillat 0,0616 g. Die entsprechenden Mengen des Silbersalzes aus Palmin waren 0,036 g bezw. 0,0792 g. Das Silbersalz aus Butter enthielt 50,90% Silber, das aus Cocosfett 47,47% Silber. Letzteres enthält demnach ein Gemisch von Silbersalzen aus Säuren mit höheren Molekulargewichten wie jenes aus Butterfett.

Das mittlere Molekulargewicht der Säuren im Silbersalzgemisch aus Butterfett nach der Gleichung ¹⁾ $\frac{x}{M} = \frac{100-P}{P} + 1$ berechnet, beträgt 105, jenes aus Cocosfett 120.

Diese mittleren Molekulargewichte liegen somit bei Butterfett etwas über dem der Pentylsäuren (102), bei Cocosfett etwas höher wie das der Hexylsäuren (116).

Wie aus obigen Befunden hervorgeht, wird von den flüchtigen, wasserlöslichen Säuren aus Butterfett nur ein geringer Teil in Form schwerlöslicher Silbersalze abgeschieden, was bei der relativ großen Löslichkeit des buttersauren Silbers zu erwarten war. Aber auch von den flüchtigen, wasserlöslichen Säuren aus Cocosfett erhielten wir nur ungefähr die Hälfte der theoretisch zu erwartenden Silbersalzmenge, berechnet aus der Reichert-Meißl'schen Zahl, unter der natürlich nur annähernd richtigen Annahme, daß die flüchtigen, wasserlöslichen Säuren im Destillat aus einem Gemisch von überwiegender Capronsäure und ganz wenig Caprylsäure (10% von der Menge der Capronsäure) beständen²⁾.

Die erheblichsten Unterschiede im Verhalten der Kalisalze der flüchtigen, wasserlöslichen Säuren aus Butterfett und Cocosfett ergeben sich gegenüber Zinksulfat, welches nur in den Destillaten aus Cocosfett, nicht aus Butterfett Fällungen von fettsauren Zinksalzen hervorruft.

Für die nachstehend zu beschreibenden Versuche wurden neben verschiedenen, zuverlässig reinen Butterfetten und käuflichem Cocosfett (Palmin) auch solches verwendet, das wir uns aus Cocosnüssen selbst in folgender Weise darstellten:

Das zerkleinerte Endosperm wurde im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert, der ätherische Auszug mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Cocosfett hinterließ als weiße, strahlig-krystallinische, wohlriechende Masse von sehr angenehmem Geschmack, die sich lange Zeit aufbewahren ließ, ohne ranzig zu

¹⁾ In dieser Gleichung ist M = Atomgewicht des Silbers und P = %-Gehalt an Silber in den Silbersalzen.

²⁾ Diese Zeitschrift 1905, 10, 268.

werden. Die Reichert-Meißl'sche Zahl des Fettes betrug 6,1. Das bei der Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl erhaltene Destillat gab mit Zinksulfat eine reichliche weißflockige Fällung.

Es kam nunmehr darauf an, zu untersuchen, ob und wie weit sich qualitativ ein Cocosfettgehalt der Butter auf Grund des verschiedenen Verhaltens der wasserlöslichen flüchtigen Säuren aus beiden Fetten gegen Zinksulfat nachweisen lassen würde. Zu diesem Zweck wurden Proben reinen Butterfettes verschiedener Herkunft durch Zusammenschmelzen mit 10%, 15% und 20% Cocosfett gemischt und nach dem Verfahren von Reichert-Meißl destilliert.

Die so erhaltenen, mit $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge titrierten Lösungen wurden nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Phenolphthaleinfärbung mit Zinksulfatlösung tropfenweise versetzt, wobei jedoch kaum merkliche Trübungen eintraten. Anders verhielten sich jedoch die Destillate, wenn sie auf die Hälfte ihres Volumens eingengt wurden. Das Destillat aus reinem Butterfett, auf die Hälfte konzentriert, bleibt auf Zusatz von Zinksulfatlösung klar. Das Destillat aus einem mit 10% Cocosfett vermischten Butterfett gab unter den gleichen Bedingungen Opaleszenz, das mit 15% Cocosfett nur schwache Fällung und jenes mit 20% Cocosfett eine starke Fällung. Um festzustellen, wie sich die Destillate bei weiterer Konzentration gegen Zinksulfat verhalten würden, engten wir sie auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens ein. Hierbei zeigte sich in allen Fällen, auch bei reinem Butterfett, eine Fällung, die mit zunehmendem Cocosfettgehalt stärker wurde.

Parallelversuche mit verschiedenen Butterfetten zeigten das gleiche Verhalten, sodaß ein Nachweis von 15% und mehr Cocosfett in Butter unter Anwendung der auf das halbe Volumen eingengten Reichert-Meißl'schen Destillate möglich erschien. Zu bemerken ist, daß unsere Butterproben sogenannte „normale“ Reichert-Meißl'sche Zahlen und Verseifungszahlen zeigten. Zur Zeit, als diese Versuche angestellt wurden, war der große Einfluß, den die Art der Futtermittel auf die Zusammensetzung des Milchfettes ausübt, noch wenig bekannt und gewürdigt. Zweifellos würde bei Butterfetten aus der Milch von Kühen, die reichlich zucker- und fett- oder eiweißhaltiges Futter (Rüben, Cocoskuchen, Malzkeime) erhalten, auch das qualitative Verhalten der Reichert-Meißl'schen Destillate gegen Zinksulfat nach entgegengesetzten Richtungen hin Veränderungen erleiden. Eine diesbezügliche Prüfung wurde bisher nicht ausgeführt.

B. Versuche zum quantitativen Nachweis von Cocosfett in Butterfett (In Gemeinschaft mit Dr. Conrad Amberger ausgeführt).

Wie oben angeführt, geben die auf $\frac{1}{3}$ eingengten Reichert-Meißl'schen Destillate aus reiner Butter mit Zinksulfat bereits Fällungen, die sich mit zunehmendem Cocosfettgehalt, wie zu erwarten, verstärken. Wir haben nun die Mengen der so einerseits aus verschiedenen reinen Butterfetten, andererseits aus Cocosfett erhaltenen Niederschläge quantitativ bestimmt. Die Mengen der aus 9 Butterfetten gewonnenen Fällungen lagen innerhalb enger Grenzen und ebenso die der Zinksalze aus käuflichem Cocosfett (Palmin, Estol), sowie aus von uns aus Cocosnüssen dargestelltem Fette.

Der Unterschied in der Menge der aus Butterfett und der aus Cocosfett erhaltenen Zinksalze ist recht beträchtlich; letztere betragen mehr als das dreifache der ersteren.

Wir verfahren in folgender Weise:

Von je 5 g der reinen, geschmolzenen und filtrierten Butterfette wurde nach

Verseifung mit alkoholischem Kali in der üblichen Weise die Reichert-Meißl'sche Zahl bestimmt und die so erhaltenen Destillate vor dem Einengen, um Verflüchtigung von Fettsäuren infolge von Hydrolyse möglichst zu beschränken, mit einigen Tropfen $\frac{1}{10}$ N.-Alkali alkalisch gemacht, hierauf in flachen Schalen auf dem Wasserbade auf weniger als $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volumens eingengt (gewöhnlich auf etwa 25 ccm) und dann die alkalischen Flüssigkeiten mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig bis eben zum Verschwinden der Phenolphthaleinfärbung versetzt. Die so vorbereiteten Lösungen wurden hierauf in graduierte, 50 ccm fassende Meßcylinder gegeben, die Schalen mit destilliertem Wasser nachgespült und auf 33 ccm aufgefüllt. Als Fällungsmittel wurden dann je 2 ccm einer 20 %-igen Zinksulfatlösung hinzugefügt. Nach 12-stündigem Stehen wurden die in weißen Flocken abgeschiedenen Zinksalze mittels der Saugpumpe in bei 105° getrocknete und gewogene Gooch- oder Neubauer-Tiegel abfiltriert. Zum Nachspülen der geringen Mengen des Niederschlages, die etwa an den Wänden des Meßcylinders haften, wird das Filtrat benutzt und erst wenn der gesamte Niederschlag sich im Tiegel befindet, wird dreimal mit je 5 ccm kaltem Wasser ausgewaschen. Hierauf wird bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann gewogen. In der nachfolgenden Tabelle II sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt. Da von je 110 ccm Destillat nur je 100 ccm zur Bestimmung der Fällungen verwendet wurden, sind die gefundenen Werte mit 1,1 multipliziert worden.

Tabelle II.

Butterfett No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Reichert-Meißl'sche Zahl	—	—	—	26,7 26,6	30,2 30,1	28,0 28,0	28,4 28,2	26,8 26,8	26,4 26,6
Zinkfällung in mg	18,0 19,0	17,6	19,0	— 19,0	18,0 18,0	18,7 17,6	18,7 18,0	18,7 18,0	17,4 17,7

Die Versuche 1, 2 und 3 sind von Dr. A. Adlung im Februar 1904, die anderen von Dr. Amberger teils im Sommer 1904, teils im Frühjahr 1905 ausgeführt worden.

Die Butterproben stammten größtenteils aus der näheren und weiteren Umgebung von Erlangen, eine Probe aus der Molkerei Aschau in Oberbayern.

Bemerkenswert erscheint die geringe Differenz in den Werten der Zinksalze (höchster Wert 19 mg, niedrigster 17,4 mg) und deren Unabhängigkeit von der Höhe der Reichert-Meißl'schen Zahlen.

In der vorstehend beschriebenen Weise wurde auch die Menge der Zinkfällungen in 5 Proben Cocosfett bestimmt; es ergaben sich dabei folgende Werte:

Tabelle III.

Cocosfett No.	1	2	3	4	5
Reichert-Meißl'sche Zahl	6,7	6,8 7,2	7,1 7,3	6,9 6,8	7,3 7,2
Verseifungszahl	—	—	—	262	259
Zinkfällung in mg	57,7 61,1	55,6 52,0	53,6 53,6	64,8 61,7	61,3 58,8

Die Proben No. 1, 2 und 3 sind Cocosfette, die zu verschiedenen Zeiten aus Cocosnüssen von uns extrahiert wurden. No. 4 ist Palmin, No. 5 Estol. Die bei No. 1 angegebenen Werte sind von Dr. Adlung Ende des Wintersemesters 1903/04, die übrigen später von Dr. Amberger ermittelt worden. Die gefundenen Zinkwerte sind 3—4-mal so groß wie die aus reiner Butter. Die gefundenen Zahlen liegen zwischen 52 und 64,8 mg. Es ließ sich erwarten, daß ein Zusatz von Cocosfett zu Butterfett, je nach der Menge des ersteren, durch eine entsprechende Vermehrung der nach dem beschriebenen Verfahren zu erhaltenden Zinkfällungen zum Ausdruck kommen würde.

Wir haben 3 Proben von reinem Butterfett mit steigenden Mengen Cocosfett zusammengeschmolzen und für je 5 g dieser Mischungen in der angegebenen Art die Menge der Zinksalze ermittelt; die Ergebnisse waren folgende:

Tabelle IV.

Gehalt des Butterfettes an Cocosfett	No. 1		No. 2		No. 3	
	Reichert- Meißl'sche Zahl	Gewicht der Zinkfäll- lung in mg	Reichert- Meißl'sche Zahl	Gewicht der Zinkfäll- lung in mg	Reichert- Meißl'sche Zahl	Gewicht der Zinkfäll- lung in mg
10 %	—	33,0	—	31,3 31,4	—	—
15 %	—	32,4	—	36,3 35,7	24,5	37,4 36,6
20 %	—	38,5	—	41 43	—	41,2 38,5
30 %	—	—	—	—	21,4	39,6
40 %	—	—	—	—	19,1	48,4 47,8
50 %	—	—	—	—	17,6	64,3 62,7

Die Versuche der Reihen No. 1 und 2 wurden Ende des Winter-Semesters 1903/04 von Dr. Adlung ausgeführt. Die als Ausgangsmaterialien dienenden Butterproben sind die in der Tabelle II ebenfalls mit 1 und 2 bezeichneten Butterfette.

Zur Herstellung der Butter-Cocosfettmischungen der Reihe No. 3 diente die Butter No. 8 der Tabelle II. Zur Vermischung der Butterfette der Reihen No. 1 und 2 wurde aus Cocosnüssen von uns gewonnenes Fett verwendet. Solches Fett enthielten auch die Proben mit 10 und 20 % der Reihe No. 3, während die übrigen Proben derselben Reihe 15, 30, 40 und 50 % Palmin enthielten.

Die vorstehend angeführten Mengen der Zinkfällungen aus Butter-Cocosfettmischungen steigen mit der Menge des Cocosfettes, jedoch sind die so erhaltenen Werte höher als die aus der Menge der Zinkfällung von reinem Butterfett und reinem Cocosfett berechneten Zahlen, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt, bei welcher als mittlerer Wert für das Zinksalz aus Butterfett 18 mg und für das aus Cocosfett 58 mg der Berechnung zugrunde gelegt wurden.

Butterfett mit	Menge der Zinkfällung	
	Berechnet	Gefunden
10% Cocosfett	22 mg	33 mg
20% „	26 „	40 „
40% „	34 „	48 „
50% „	38 „	63 „

Bei einem Gehalt von 10% Cocosfett beträgt die Menge des Zinksalzes fast das Doppelte von dem aus reiner Butter und bei 50% Cocosfett entspricht die gefundene Zinksalzmenge bereits der aus reinem Cocosfett. Dieses Verhalten der Butter-Cocosfettmischungen begünstigt natürlich das Auffinden von Beimengungen des letzteren Fettes. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl der Butter-Cocosfettmischungen von Orla Jensen¹⁾ gemacht.

Während die bisher untersuchten und angeführten, aus verschiedenen größeren Molkereien Mittelfrankens und aus einer oberbayerischen Molkerei stammenden Butterfette innerhalb sehr enger Grenzen liegende Werte der Zinkfällungen ergaben, zeigte sich bei Untersuchung zweier weiteren Butterfette, daß diese Regelmäßigkeit keineswegs eine allgemeine ist. Die Untersuchung dieser Proben lieferte folgendes Ergebnis:

Tabelle V.

	Butter I	Butter II
Reichert-Meißl'sche Zahl	30,5	28,5
Zinkfällung	23,7 mg	24,0 mg

Die Proben stammten von zwei einzelnen Kühen aus den Salzburger Alpen (Radstädter Tauern). Die Kühe hatten weder Cocoskuchen, noch sonstiges Kraftfutter erhalten. Die Werte der Zinkfällungen sind um 5–6 mg höher wie jene der Tabelle II.

Auf Grund dieses Ergebnisses und da die absoluten Mengen der Zinksalze, besonders bei reiner Butter, sehr gering sind, sodaß schon kleine analytische Fehler das Ergebnis erheblich beeinflussen konnten, haben wir weitere Versuche angestellt, bei denen die Menge des angewandten Fettes erhöht wurde, um auf diese Weise größere Mengen von Zinksalzen der wasserlöslichen, flüchtigen Fettsäuren zu erhalten.

Wir gingen von je 10 g Butterfett, Cocosfett und Mischungen der beiden Fette aus. Dementsprechend wurden zur Verseifung etc. auch die doppelten Mengen der erforderlichen Reagenzien verwendet und nicht 110 ccm, sondern 220 ccm überdestilliert, von denen 200 ccm für die Zinkfällung in Anwendung kamen. Die Destillationskolben hatten einen Inhalt von 450–500 ccm, die Dauer der Destillation betrug $\frac{3}{4}$ Stunden.

Bei den nachfolgenden Versuchen wurden die Destillate nicht wie bisher auf $\frac{1}{3}$ konzentriert, sondern nach der Neutralisation direkt mit 2 ccm einer 20%-igen Zinksulfatlösung gefällt, die Niederschläge in der angegebenen Weise zur Wägung gebracht und ihr Gewicht mit 1,1 multipliziert; es wurden auf diese Weise folgende Werte erhalten:

	Butterfett	Butterfett + 10% Cocosfett	Cocosfett
Zinkfällung	6,2 mg	8,2 mg	119 mg

Der Gewichtsunterschied in den Zinksalzen von reinem Butterfett und solchem mit 10% Cocosfett betrug nur 2 mg, während sich auf Grund des bei reinem Cocosfett gefundenen Wertes eine Differenz von etwa 12 mg hätte ergeben sollen.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1905, 10, 278.

Bei einer weiteren Versuchsreihe, ebenfalls mit je 10 g Fett, wurden nur 110 ccm abdestilliert und in je 100 ccm der Destillate die Reichert-Meißl'schen Zahlen und die Zinksalzfällungen bestimmt. Die Ergebnisse waren folgende:

	Butterfett	Butterfett + 10% Cocosfett	Cocosfett
Reichert-Meißl'sche Zahl	20	19	6
Zinkfällung	6,2 mg	17,6 mg	65 mg

Wie ersichtlich, sind die Reichert-Meißl'schen Zahlen von reiner Butter, bei Anwendung von 10 g Fett niedriger, wie unter den normalen Versuchsbedingungen. Auffallend ist der große Unterschied in der Menge der Zinksalze von Butterfett und solchem mit 10% Cocosfett, welches letztere fast dreimal mehr Zinksalz wie ersteres ergab. Wir haben eine derartig große, den Nachweis kleiner Cocosfettmengen begünstigende Differenz bei allen weiteren unter den verschiedensten anderen Bedingungen angestellten Versuchen nicht wieder gefunden und beabsichtigten daher, obiges Verfahren auf eine größere Anzahl verschiedener Butterfette und Mischungen anzuwenden. Nur der Umstand, daß die absoluten Mengen der Zinksalze so gering waren, hat uns seinerzeit abgehalten, die Versuche fortzuführen.

Wir haben dann weiter untersucht, wie sich das Mengenverhältnis der Zinksalze aus Butterfett, Cocosfett und Mischungen der beiden Fette gestaltet, wenn die Destillate aus je 10 g Fett auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens (von 200 ccm auf 66 ccm) vor der Fällung mit Zinksulfat eingeeengt werden, wobei von letzterem 4 ccm einer 20%-igen Lösung verwendet wurden.

Bei dem ersten Versuch wurde fraktioniert destilliert, d. h. es wurden 2 Fraktionen zu je 110 ccm getrennt aufgefangen, von jeder die Reichert-Meißl'sche Zahl bestimmt und die alkalisch gemachten Flüssigkeiten eingeeengt, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, auf $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volumens aufgefüllt, mit je 2 ccm Zinksulfat-Lösung gefällt und die Zinkniederschläge in angegebener Weise zur Wägung gebracht; es wurden folgende Werte erhalten:

	Reichert-Meißl'sche Zahl	Zinkfällung
Für die ersten 110 ccm Destillat	37,6	32,5 mg
" " zweiten 110 " "	20,9	18,5 "
10 g Butter gaben daher zusammen	58,5	51,0 mg

Wie uns einige weitere Versuche zeigten, kommen die aus je 10 g Butterfett ermittelten, halbierten Reichert-Meißl'schen Zahlen den aus 5 g Fett erhaltenen ziemlich nahe. Bei einigen Bestimmungen in reinen Butterfetten unter Anwendung von je 5 und 10 g Substanz betrug die Differenz 0,5—1 und zwar lagen, wie vorauszusehen war, die Reichert-Meißl'schen Zahlen aus 5 g Substanz um die erwähnte Differenz höher, wie die halbe Reichert-Meißl'sche Zahl aus 10 g des gleichen Fettes.

Die in der nachstehenden Tabelle zusammengestellten Mengen der Zinkfällungen von zuverlässig reinen Butterfetten wurden unter Anwendung von je 10 g Fett in der Weise erhalten, daß in der bei der Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl üblichen Art 220 ccm überdestilliert und dann in je 200 ccm des filtrierten Destillats die Reichert-Meißl'sche Zahl bestimmt wurde. Die alkalisch gemachten Lösungen wurden dann auf etwa 50 ccm auf dem Wasserbade eingeeengt, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, in Meßcylindern auf 66 ccm ($\frac{1}{3}$ Volumen) mit Wasser aufgefüllt und mit 4 ccm Zinksulfatlösung gefällt. Nach mehrstündigem

Stehen wurden die Fällungen in Gooch-Tiegeln abfiltriert, mit je 25 ccm in kleinen Anteilen ausgewaschen und bei 105—110° getrocknet. Die ursprünglich rein weißen Zinksalze schmolzen teilweise während des Trocknens und nahmen dabei eine dunkle Farbe an, auch trat während des Erhitzens ein ganz schwacher Geruch nach flüchtigen Fettsäuren auf.

Diese Zersetzung war jedoch so geringfügig, daß sie das Ergebnis nicht zu beeinflussen vermochte, was daraus hervorgeht, daß, als bei einigen Versuchen die Temperatur absichtlich auf 120° gesteigert wurde, nachdem schon vorher bei 110° getrocknet worden war, durch die erhöhte Temperatur nur ein Gewichtsverlust von 1—2 mg eintrat. Auch die Wasserlöslichkeit der Zinkfällungen ist so gering, daß ein Überschreiten der zum Auswaschen verwendeten 25 ccm Wasser um 15—20 ccm keinen merklichen Verlust bedingt.

Tabelle VI.

Butter No.	Herkunft der Butter		Zeit der Gewinnung	Halbe Reichert- Meißl'sche Zahl aus 10 g Fett	Zink- fällung mg
1	Im Laboratorium mittels einer Haushaltungs- buttermaschine hergestellt	aus Rahm der Zentralmolkerei Nürnberg	Juli 1905	28,3	46,8; 45
2			August 1905	26,1	47; 42
3			September 1905	28,5	49
4		aus Erlanger Marktmilch	November 1905	26,6	49,5
5	Molkerei Neunkirchen bei Erlangen		Juni 1905	27,7	44; 45
6	Molkerei Rückersdorf (Mittelfranken)		August 1905	25,4	44,5; 47
7	Molkerei Altdorf (Mittelfranken)		September 1905	24,5	48,6
8	Bayreuth (Oberfranken)		—	27,1	39
9	Wels (Oberösterreich)		—	26,8	48
10	Molkerei Aschan (Oberbayern)		—	28,5	44; 46,8
11	{	Landgut am Radstädter Tauern (Salzburg), 1000 m hoch gelegen	Juni 1905	30,0	62,7; 59,4
12			Oktober 1905	25,3	38,5
13	Alpe am Radstädter Tauern (Salzburg), 1600 m hoch gelegen.		September 1905	25,5	47; 46
14	Landgut am Radstädter Tauern (Salz- burg), 900 m hoch gelegen	Kuh A	September 1905	26,4	30; 28
15		Kuh B	September 1905	25,7	22,5
Mittel der 15 Butterfette				26,8	44,4

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, liegen die Gewichte der Zinkfällungen aus den Butterproben No. 1—10, die sämtlich von größeren Molkereien stammten, innerhalb der engen Grenzen 39 (No. 8) bis 49,5 mg (No. 4). Anders liegen die Verhältnisse bei den aus den Salzburger Alpen bezogenen Butterproben. Hier sind die Werte z. T. abnorm hoch (No. 11), z. T. abnorm niedrig (No. 14 u. 15).

Die Proben No. 11—13 wurden aus der Sammelmilch von etwa 12—15 Kühen gewonnen, No. 14 und 15, wie schon angegeben, von einzelnen Kühen. Die Schwankungen in der Zusammensetzung des MilCHFetts sind um so auffallender, als bei allen die Butterproben No. 11—15 liefernden Tieren die Fütterungsart dieselbe war, nämlich Weidegang mit Zugabe von Molken, bezw. bei No. 14 und 15 von Magermilch.

Eine regelmäßige Beziehung zu den Reichert-Meißl'schen Zahlen zeigen die Zinksalzmengen nicht. Wenn auch in No. 11 der höchsten Reichert-Meißl'schen Zahl der höchste Zinkwert entspricht, so sind doch andererseits die Zinkwerte von Proben mit niedrigen Reichert-Meißl'schen Zahlen (No. 6, 7, 12, 13, 14 und 15) teils normal, teils niedrig.

Wie schon angeführt, sind die in obiger Tabelle verzeichneten Butterfette mit alkoholischer Kalilauge verseift worden. Um einen etwaigen Einfluß der Verseifungsart auf die Menge der Zinksalze festzustellen, wurden einige Butterfette (je 10 g) nach der Methode von Leffmann-Beam mit Glycerin-Natronlauge verseift und im übrigen die Zinksalze, wie schon angegeben, bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuche waren folgende:

Tabelle VII.

Butter No.:	No. 5 (No. 5, Tab. VI)	No. 11 (No. 11, Tab. VI)	Nr. 16 Anfang Juli 1905 aus Rahm dargestellt	Nr. 17 Erlanger Markt- butter
Halbe Reichert-Meißl'sche Zahl aus 10 g Fett	27,7	30	—	25,7
Zinkfällung mg	42,0	68,0; 66,5	43,0	49,5; 42,4

Vergleicht man die Werte für die Zinkfällungen No. 5 und 11, wie sie bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge einerseits, mit Glycerin-Natronlauge andererseits erhalten wurden, so ergibt sich für No. 5 kein wesentlicher Unterschied, bei No. 11 wurden jedoch nach letzterem Verfahren erheblich höhere Zahlen gefunden. Bei No. 17 fällt bei der Doppelbestimmung die große Differenz von 7,1 mg auf.

In derselben Weise wie bei Butter wurden nun auch die Zinkfällungen bei Cocosfett bestimmt, wobei ebenfalls von je 10 g Fett ausgegangen wurde. Die Ergebnisse waren folgende:

Tabelle VIII.

	Palmin des Handels I	II	Aus Nüssen von uns dargestelltes Cocosfett	Mittel
Halbe Reichert-Meißl'sche Zahl aus 10 g Fett	6,4	6,4	8,2	—
Zinkfällung mg	147; 148,5	146; 148	152; 149	148,5

No. 1 wurde mit Glycerin-Natronlauge, No. 2 und 3 mit alkoholischer Kalilauge verseift. Die Menge der Zinkfällung aus Cocosfett ist durchschnittlich 3,4-mal so groß, wie die aus Butter (vgl. Tabelle VI.)

Wir haben dann nach obigem Verfahren die Mengen der Zinksalze einiger Mischungen von Butterfett und Cocosfett bestimmt. Die Verseifung geschah bei den folgenden Proben No. 2, 3 und 15 mittels alkoholischer Kalilauge, bei den Proben

No. 7 und 11 mit Glycerin-Natronlauge. Hierbei ergab sich, daß die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge bei reinem Cocosfett und hochprozentigen Cocosfettmischungen rascher vor sich geht wie mit Glycerin-Natronlauge.

Tabelle IX.

Die Butterfette sind identisch mit den gleichen Nummern der Tabelle VI.

Gehalt der Mischung an Cocosfett	No. 2 (Zinkfällung des reinen Butter- fettes = 44,5 mg)		No. 3 (Zinkfällung des reinen Butter- fettes = 49 mg)		No. 7 (Zinkfällung des reinen Butter- fettes = 48,6 mg)		No. 11 (Zinkfällung des reinen Butter- fettes = 68 mg)		No. 15 (Zinkfällung des reinen Butter- fettes = 22,5 mg)	
	$\frac{1}{2}$ Reichert- MeißelscheZahl aus 10 g Fett	Zinkfällung mg	$\frac{1}{2}$ Reichert- MeißelscheZahl aus 10 g Fett	Zinkfällung mg	$\frac{1}{2}$ Reichert- MeißelscheZahl aus 10 g Fett	Zinkfällung mg	$\frac{1}{2}$ Reichert- MeißelscheZahl aus 10 g Fett	Zinkfällung mg	$\frac{1}{2}$ Reichert- MeißelscheZahl aus 10 g Fett	Zinkfällung mg
5 %	25,35	54,5; 56	28,3	60; 56; 55,5	—	—	—	75	—	—
10 %	23,6	75; 73	26,4	80; 78,6; 80	—	—	—	89	24,7	70
15 %	—	82,5; 81,5	25,0	90; 91	—	—	—	—	—	—
20 %	22,2	90; 87,5	24,2	105	—	105	—	—	23,8	81
25 %	—	108	23,4	119; 116	—	—	—	—	—	—
30 %	—	—	22,2	128	—	122	—	122	22,0	103
40 %	—	—	20,6	150	—	144	—	—	—	—
50 %	—	—	—	163	—	—	—	—	—	—

Wie vorauszusehen war, zeigt sich mit steigendem Gehalt der einzelnen Butterfette an Cocosfett auch eine Zunahme in den Mengen der Zinkfällungen, und zwar findet bei geringem Cocosfettgehalt (10 %) ein stärkeres Steigen der Zinkwerte statt wie bei den höherprozentigen Mischungen. So beträgt die Gewichtszunahme der Zinksalze in den Proben No. 2 und 3 für 10 % Cocosfett 30 mg, während z. B. bei sämtlichen Proben zwischen 10—20 % und 20—30 % sich die Gewichtsvermehrung zwischen 11—25 mg bewegte. Letzteres trifft auch für die Probe No. 7 zu, deren Mischungen mit 20, 30 und 40 % Cocosfett, mit Glycerin-Natronlauge verseift, mit den korrespondierenden Proben No. 2, 3 und 11 in guter Übereinstimmung stehen.

Besonders auffallend ist das Verhalten der Proben No. 11 und 15, von denen erstere in reinem Zustande von sämtlichen Butterfetten der Tabelle VI den höchsten, letztere den niedrigsten Zinkwert ergeben hatte.

Die starke Zunahme in der Menge der Zinkfällung bei Probe No. 15, die im reinen Zustande 22,5 mg Zinkfällung ergeben hatte, auf Zusatz von 10 % Cocosfett aber 70 mg Zinksalz lieferte, entspricht einer Gewichtsvermehrung von fast 50 mg, während dann von 10—20 % und von 20—30 % nur mehr eine Zunahme von 11 bzw. 22 mg stattfand.

Entgegengesetzt verhalten sich die Cocosfettmischungen des Butterfettes No. 11. Die reine Butter ergab, mit alkoholischem Kali verseift, 62,7 mg (Tabelle VI), mit Glycerin-Natronlauge verseift, 68 mg Zinksalz (Tabelle VII). Bei der 10 % Cocosfett enthaltenden Mischung findet, im Gegensatz zu No. 15, aber auch zu den übrigen Proben, nur ein Ansteigen der Zinksalzmenge um 21 mg statt, (Zinkwert 89 mg.) Es zeigt sich also bei Zusatz von Cocosfett zu Butterfetten mit abnorm hohen oder niedrigen

Zinkwerten eine Art Ausgleich, derart, daß erstere Butter, mit wenig Cocosfett vermischt, eine sehr geringe, letztere unter gleichen Bedingungen eine sehr hohe Gewichtsvermehrung der Zinksalze erfährt und daher die bei den reinen Butterproben vorhandenen großen Unterschiede in den Mengen der Zinksalze in Mischungen mit wenig Cocosfett eine beträchtliche Verminderung erfahren.

So beträgt der Gewichtsunterschied zwischen den Zinkwerten der reinen Butterfette No. 11 und 15, beide mit alkoholischer Kalilauge verseift, $62,7 - 22,5 = 40,2$ mg, während die entsprechende Differenz für die 10 % Cocosfett enthaltenden Mischungen, unter Voraussetzung gleicher Verseifungsart¹⁾, nur mehr $84 - 70 = 14$ mg beträgt. Dieses Verhalten, falls allgemein zutreffend, würde den Nachweis geringer Mengen Cocosfett auch in Butterfetten mit extremen Zinkwerten ermöglichen. Bei den Butterfetten der Tabelle VI bzw. IX könnte der Nachweis von mindestens 10 % Cocosfett mittels Bestimmung der Zinkfällungen geführt werden, da der höchste Zinkwert der Tabelle VI (No. 11 mit 62,7 mg) erheblich niedriger liegt wie der der Probe No. 15 mit 10 % Cocosfett (70 mg).

Selbstverständlich liegt es uns fern, auf Grund dieses wenigen Versuchsmaterials behaupten zu wollen, daß ein solcher Nachweis in allen Fällen möglich sei.

Auch bei den vorstehend angeführten Versuchen findet man wieder (vergl. Tabelle IV), daß die Mengen der Zinksalze aus den Butterfett-Cocosfett-Mischungen beträchtlich größer sind, als sie sich aus den Zinkwerten für reine Butter- bzw. Cocosfette berechnen lassen, ein Umstand, der den Nachweis des letzteren Fettes im Butterfett wesentlich begünstigt. So sollte z. B. die Probe No. 15 mit 10 % Cocosfett theoretisch 35,3 mg Zinksalz ergeben; tatsächlich wurde die doppelte Menge gefunden. Bei einem Gehalt von 50 % Cocosfett erhielten wir bereits eine größere Menge Zinksalz (163 mg) wie aus reinem Cocosfett (148 mg in Tabelle VIII).

II. Versuche über das Verhalten der wasserlöslichen und unlöslichen flüchtigen Fettsäuren aus Butterfett und Cocosfett gegen Metallsalze.

Die vorstehend beschriebenen Versuche haben sich ausschließlich auf das Verhalten der wasserlöslichen flüchtigen Säuren gegen gewisse Metallsalze erstreckt. Im Anschlusse hieran haben wir die Untersuchung auch auf die schwerlöslichen und unlöslichen flüchtigen Säuren ausgedehnt. Da die schwerlöslichen bzw. unlöslichen flüchtigen Säuren auch schwerlösliche Metallsalze geben, so mußten auch die absoluten Mengen der Metallsalzfällungen größer sein, als die der wasserlöslichen flüchtigen Säuren für sich, und ferner ließ sich erwarten, daß auch die relativen Unterschiede in den Mengen der Fällungen aus Butterfett und Cocosfett beträchtlicher sein würden, wie bei den bisher untersuchten Metallsalzniederschlägen aus den wasserlöslichen flüchtigen Säuren der beiden Fette, weil Cocosfett weit mehr schwerlösliche bzw. unlösliche flüchtige Säuren liefert wie Milchfett.

Nachstehend sind eine Reihe von Versuchen beschrieben, bei denen die Ver-

¹⁾ Probe No. 11, mit Glycerin-Natronlauge verseift, lieferte 68 mg Zinksalz (siehe Tabelle VII), also einen um etwa 5 mg höheren Wert wie bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge. Die Butterfett-Cocosfett-Mischungen der Probe No. 11 wurden ebenfalls mit Glycerin-Natronlauge, jene der Probe No. 15 aber mit alkoholischer Kalilauge verseift. Um sie vergleichen zu können, wird man daher auch bei den Zinkfällungen aus den Mischungen von No. 11 etwa 5 mg ($89 - 5 = 84$ mg) in Abzug bringen müssen.

suchsbedingungen in verschiedener Weise variiert wurden und welche obige Voraussetzungen bestätigen.

Bei den in den folgenden Tabellen X, XI, und XII verzeichneten Versuchen kamen stets 5 g Fett in Anwendung, die mit 10 ccm alkoholischer Kalilauge (20 g Kalihydrat: 100 ccm 70⁰/₀-igem Alkohol) verseift wurden. Die Seife lösten wir nach dem Verflüchtigen des Alkohols bei der ersten Versuchsreihe in 100 ccm ausgekochtem, heißem Wasser und zersetzten die Seife nach dem Erkalten durch 40 ccm Schwefelsäure (25 : 1000). Die Flüssigkeit (140 ccm) wurde dann wie bei der Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl destilliert und das Destillat in einem graduirten Meßzylinder aufgefangen.

Nachdem 100 ccm Flüssigkeit übergegangen waren (Destillationsdauer 16 bis 20 Minuten) unterbrachen wir die Destillation. Im Kühler hatten sich erhebliche Mengen halbfester und fester krystallinischer Fettsäuren angesetzt. Um sie mit dem Destillat zu vereinigen, wurde an Stelle des Destillationskolbens ein anderer, zu $\frac{1}{3}$ mit absolutem Alkohol gefüllter, drei kleine Bimssteinstückchen enthaltender Kolben gesetzt. Der verwendete Alkohol war zur Bindung etwa vorhandener geringer Säuremengen mit ein paar Tropfen Alkalilauge versetzt worden. Es wurden dann in den das wässrige Destillat enthaltenden Meßzylinder genau 40 ccm Alkohol überdestilliert, wodurch die im Kühler haftenden Fettsäuren quantitativ entfernt wurden. Das wässerig-alkoholische, durch ausgeschiedene Fettsäuren getrübe Destillat machten wir dann nach Zusatz von Phenolphthalein mit N.-Kalilauge (nicht $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge) deutlich alkalisch, engten es in einer flachen Porzellanschale auf dem Wasserbade auf etwa 40 ccm ein, beseitigten den geringen Alkali-Überschuß durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis eben zum Verschwinden der Phenolphthaleinfällung, brachten die Flüssigkeit quantitativ in einen Meßzylinder und füllten mit Wasser genau auf 50 ccm auf.

Hierauf wurde in der schon beschriebenen Weise mit 2 ccm 20⁰/₀-iger Zinksulfatlösung der Zinkniederschlag erzeugt und dieser zur Wägung gebracht.

Die Zinkfällungen von sechs verschiedenen reinen Butterfetten wogen zwischen 41—125 mg, zwei reine Cocosfettproben lieferten 409 und 419 mg Zinksalz, während zwei Butterfette, die 10⁰/₀ Cocosfett enthielten, 110 und 135 mg Zinkfällung gaben. Da die Zinkfällungen einzelner reinen Butterfette zum Teil ebenso hoch waren wie die aus 10⁰/₀ Cocosfett enthaltenden Mischungen, so war ein halbwegs sicherer Nachweis kleinerer Cocosfettzusätze zu Butter unter den angegebenen Versuchsbedingungen ausgeschlossen.

Die Beobachtung des vorstehend beschriebenen Destillationsvorganges zeigte uns, daß erst gegen Ende der Destillation größere Mengen fester Fettsäuren mit den Wasserdämpfen überdestillierten, was durch die stetig zunehmende Konzentration des im Destillationsrückstande vorhandenen Kaliumsulfats und der überschüssigen Schwefelsäure bedingt sein konnte. Die hierbei stattfindende Überhitzung des Kolbeninhalts war möglicherweise die Ursache der großen Schwankungen in den gefundenen Zinkwerten. Diese Vermutung hat sich als richtig erwiesen, denn als wir in den folgenden Versuchen die Seifen nicht mehr in 100, sondern in 200 ccm Wasser lösten und nur 110 ccm Flüssigkeit überdestillierten, waren die oben erwähnten großen Schwankungen in den Gewichten der Zinksalze nicht mehr in diesem Maße vorhanden.

Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen, bei denen in angegebener Weise 5 g Fett verseift, die Seife in 200 ccm Wasser gelöst,

mit 40 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert und 110 ccm Flüssigkeit überdestilliert wurden (Destillationsdauer 20 Minuten). Die im Kühler erstarrten Fettsäuren wurden, wie schon angegeben, durch Überdestillieren von 40 ccm absolutem Alkohol mit dem wässrigen Destillat vereinigt und das 150 ccm betragende Destillat eingengt und die Zinkfällungen getrocknet und gewogen.

Tabelle X.

Butter No.	Herkunft der Butter	Zeit der Gewinnung	Zur Sättigung der flüchtigen Säuren verbrauchte ccm N-Lauge	Zinkfällung mg
1	Molkerei Schwabach (Mittelfranken)	—	2,30	58
2	Identisch mit No. 12 der Tabelle VI	Oktober 1905	2,20	66
3	Identisch mit No. 13 der Tabelle VI	September 1905	2,25	60
4	Identisch mit No. 14 der Tabelle VI	September 1905	2,28	36,5
5	Aus Erlanger Marktmilch im Laboratorium dargestellt	November 1905	2,35	55
6	Dieselbe Butter mit 10 % Cocosfett	—	2,40	90

Wie sich aus der vorstehenden Tabelle ergibt, zeigen die nach obigem Verfahren erhaltenen Zinksalze verhältnismäßig geringe Differenzen. Nur No. 4, entsprechend No. 14 der Tabelle VI, zeigte einen niedrigen Wert.

Bemerkenswert ist das starke Ansteigen des Zinkwertes des 10 % Cocosfett enthaltenen Butterfettes No. 6 um 35 mg gegenüber dem des reinen Butterfettes No. 5. Dagegen zeigen die zur Neutralisation der flüchtigen Säuren erforderlichen Mengen N.-Kalilauge nur geringe Unterschiede. Ihre Menge ist absolut genommen gering im Vergleich zu den Reichert-Meißl'sche Zahlen, obwohl eigentlich ein erhöhter Verbrauch zu erwarten gewesen wäre, da ja auch die schwerlöslichen, flüchtigen Säuren mittitriert wurden. Wenn trotzdem weniger Kalilauge verbraucht wurde, so hängt dies mit der doppelten Verdünnung der zu destillierenden Flüssigkeit zusammen.

Während in den nach der Reichert-Meißl'schen Methode erhaltenen Destillaten die Menge der schwerlöslichen flüchtigen Fettsäuren von mittlerem Molekulargewicht nur gering und dementsprechend, um wägbare Mengen der Zinksalze dieser Säuren zu erhalten, ein Einengen der alkalischen Destillate erforderlich ist, war anzunehmen, daß bei Miteinbeziehung der schwer- bzw. unlöslichen flüchtigen Säuren nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren auch ohne vorhergehende Konzentration der mit Kalilauge neutralisierten Destillate durch Zinksulfat die Zinksalze dieser schwerlöslichen Säuren in einer zu deren Bestimmung hinreichenden Menge gefällt würden. Diese Überlegung hat sich, wie die nachfolgenden Versuche zeigen, als richtig erwiesen.

Das Verfahren war dasselbe wie bei den Versuchen der Tabelle X, nur wurden die wässerig-alkoholischen Destillate nicht eingengt, sondern direkt nach dem Neutralisieren mit N.-Kalilauge (Titration mit N.-Kalilauge bis zur Rotfärbung des Phenolphthaleins und Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Färbung) mit 4 ccm der 20 %-igen Zinksulfat Lösung versetzt. Die so erhaltenen Niederschläge wurden teils nach einstündigem, teils nach zwölfstündigem Stehen abfiltriert, wobei sich zeigte, daß die Dauer des

Stehens ohne Einfluß auf die Menge der Niederschläge war. Das Auswaschen der im Gooch-Tiegel gesammelten Fällungen geschah in kleinen Portionen mit 30—35 ccm kaltem Wasser, doch sind auch größere Mengen Waschwasser, bis zu 120 ccm, nicht imstande, nennenswerte Mengen der Zinksalze zu lösen. Die Differenzen betrugen bei der unnötig großen Menge von 120 ccm Waschwasser nur 3—4 mg. Das Trocknen der Niederschläge geschah bei 105°. Um die Wirkung höherer Temperatur auf die Niederschläge kennen zu lernen, wurden einige derselben, nachdem sie bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet waren, noch 2 Stunden auf 120° erhitzt. Der Gewichtsverlust betrug nur 1—2 mg.

Tabelle XI.

Butter No.	Herkunft der Butter	Zeit der Gewinnung	Zur Sättigung der flüchtigen Säuren erforderliche ccm N-Lauge	Zinkfällung mg
1	Molkerei Schwabäch (Mittelfranken)	Dezember 1905	2,40	52,5
2	Aus Rahm der Molkerei Altdorf (Mittelfranken)	Dezember 1905	2,27	a) 54,3 b) 54,3 c) 51,7
3	Molkerei bei Amberg (Oberfranken)	—	2,20	50
4	Straubing (Oberbayern)	Dezember 1905	2,40	50
5	Molkerei Aschau (Oberbayern)	Dezember 1905	2,35	50
6	desgl. [identisch mit No. 10 der Tabelle VI]	September 1905	—	52,5
7	Landgut am Radstädter Tauern (Salzburg) [identisch mit No. 11 der Tabelle VI]	Juni 1905	2,15	52,5
8	desgl. [identisch mit No. 12 der Tabelle VI]	Oktober 1905	2,25	51
9	Hochalpe [identisch mit No. 8 der Tabelle VI]	September 1905	2,25	50,2
10	Von einer einzelnen Kuh [identisch mit No. 12 der Tabelle VI]	September 1905	2,40	51,5
11	Molkerei bei Amberg [identisch mit obiger No. 3]	—	—	49
12	Aus Erlanger Marktmilch im Laboratorium hergestellt	Dezember 1905	—	51
13	Landgut am Radstädter Tauern	Dezember 1905	—	37
14	Aus Rahm desselben Gutes im Laboratorium hergestellt	Januar 1906	—	49,3
15	Von derselben Kuh wie No. 10	Januar 1906	—	47,5
16	Aus Rahm der Molkerei Bolle-Berlin, im Laboratorium hergestellt	Januar 1906	—	61,5
17	Molkerei Velgast (Provinz Brandenburg) bei Rübenfütterung	Februar 1906	—	40
18	Molkerei Neuhaus (Oberfranken)	Februar 1906	—	60

Zu diesen Versuchen ist folgendes zu bemerken:

In den drei Versuchen mit dem Butterfett No. 2 blieb bei a und b vor dem Filtrieren die Zinkfällung einmal 12 Stunden, dann nur $\frac{1}{2}$ Stunde stehen; in beiden Fällen wurden gleiche Mengen Zinkfällung gefunden. Beim Versuche c wurden nach 12-stündigem Stehen der Fällung 120 ccm Waschwasser statt 35 ccm verwendet und dadurch um 2,6 mg Zinkfällung weniger gefunden. Die Löslichkeit der Zinksalze in Wasser ist daher sehr gering.

Die Butterfette bis No. 10 einschließlich wurden mit je 4 ccm, die nachfolgenden nur mit je 2 ccm Zinksulfat-Lösung gefällt, weil sich zeigte, daß die Zinkfällungen in letzterem Falle leichter filtrier- und auswaschbar werden. Eine nennenswerte Beeinflussung der Menge der Zinkfällung durch den geringen Zinksulfat-Überschuß konnte nicht festgestellt werden, wie aus den Versuchen No. 3 und 11 hervorgeht, in denen ein und dasselbe Butterfett im ersten Fall mit 4, im anderen mit 2 ccm Zinksulfatlösung gefällt worden war. Der Unterschied in den Mengen der Zinksalze beträgt nur 1 mg, liegt also innerhalb der Versuchsfehlergrenzen.

Im allgemeinen liegen die Werte der Zinkfällungen innerhalb enger Grenzen, sie betragen durchschnittlich 50 mg, doch finden sich auch von diesem Mittelwerte erheblich abweichende Zahlen und zwar niedrige bei den Versuchen No. 13 und 14 und hohe bei No. 16 und 18.

Wir haben einige Proben der Tabelle mit normalen und solche mit abweichenden Zinkwerten mit 10% Cocosfett vermischt und die Gewichte der aus diesen Mischungen gewonnenen Zinkfällungen ermittelt, ebenso die von reinem Cocosfett; die Ergebnisse dieser Versuche waren folgende:

Tabelle XII.

		Butterfette ¹⁾					Cocosfett
		No. 13	No. 17	No. 15	No. 16	No. 18	
Gewicht der Zinkfällung (mg)	der reinen Butterfette	37	40	47,5	61,5	60	302
	der 10% Cocosfett enthaltenden Proben	54,5	70	55	83,5	84	—

Wie diese Versuche lehren, liefern einzelne Butterfette mit niedrigen (No. 13) und normalen Zinkwerten (No. 15), wenn ihnen 10% Cocosfett beigemischt werden, weniger Zinkfällung, als reine Butterfette mit hohen Zinkwerten (No. 16 und 18). Ein sicherer Nachweis geringerer Cocosfettzusätze ist daher auch auf diesem Wege nicht möglich, obwohl die Menge der Zinksalze von reinem Cocosfett 5—6-mal so hoch liegt wie die der Butterfette.

Es schien uns von Interesse, unter den obigen Versuchsbedingungen auch andere Metallsalze in den Kreis der Untersuchung zu ziehen und die Mengen der durch diese Salze erzeugten Niederschläge sowohl bei reinen Butterfetten als auch solchen zu bestimmen, die geringe Mengen Cocosfett (10%) enthalten.

¹⁾ Die Butterfette sind identisch mit den gleichen Nummern der Tabelle XI.

Tabelle XIII.

[Die Nummern der Butterfette sind identisch mit den gleichen Nummern der Tabelle XI.]

Bezeichnung der Salze	Butter No. 2		Butter Nr. 5		Butter Nr. 13		Butter No. 15
	rein (Zinkfällung = 54,3 mg) mg	10% Cocos- fett ent- haltend mg	rein (Zinkfällung = 50 mg) mg	10% Cocos- fett ent- haltend mg	rein (Zinkfällung = 37 mg) mg	10% Cocos- fett ent- haltend mg	
Silbernitrat (AgNO ₃)	—	—	—	—	198,5	311,5	—
Kupfersulfat (CuSO ₄)	—	—	165,5	178,5	—	—	—
Bleinitrat (Pb[NO ₃] ₂) ¹⁾	—	—	122,5	163	104	—	134,5
Cadmiumsulfat (CdSO ₄)	45,5	82	—	—	42,5	—	43
Bariumchlorid (BaCl ₂) ¹⁾	26	48	—	—	23,5	36,5	—
Calciumchlorid (CaCl ₂) ¹⁾	—	—	22,5	32,5	—	—	—
Magnesiumchlorid (MgCl ₂)	13	19	—	—	—	—	—

Hiernach zeigen sich beim Silber, Cadmium und Barium die erheblichsten Differenzen zwischen den Gewichten der Salze aus reinen Butterfetten und den entsprechenden Cocosfett enthaltenden Proben.

Die Silberniederschläge sind jedoch sehr voluminös, daher schwierig auszuwaschen und färben sich beim Trocknen dunkel, die des Bariums sind ihrer absoluten Menge nach gering.

Als am geeignetsten schienen sich die Cadmiumfällungen zu erweisen, da sie gut filtrierbar und leicht auszuwaschen sind. Auch zeigen die durch Cadmiumsulfat erzeugten Niederschläge aus den reinen Butterfetten No. 2, 13 und 15 eine gute Übereinstimmung, was sich besonders im Vergleich zu den entsprechenden Zinkfällungen bemerkbar macht. So stimmt die Probe No. 13, die einen auffallend niedrigen Zinkwert gibt, in ihrer Cadmiumfällung mit denen von No. 2 und 15 sehr gut überein.

Wir haben daher von einer größeren Anzahl reiner Butterfette in derselben Weise, wie dies bei den Zinkfällungen geschehen ist, die entsprechenden Cadmium-Niederschläge¹⁾ ihrer Menge nach bestimmt; die Ergebnisse waren folgende:

1) Für die Fällungen mit Blei-, Barium- und Calciumsalzen wurde zum Neutralisieren der alkalischen Destillate statt Schwefelsäure Essigsäure verwendet.

2) Für die Versuche verwendeten wir käufliches reines Cadmiumsulfat von C. A. F. Kahlbaum in Berlin.

Tabelle XIV.

Butter No.	Herkunft der Butter	Zeit der Ge- winnung	Reichert- Meißl'sche Zahl	Cadmium- fällung mg
1	Nürnberger Zentralmolkerei	Januar 1906	—	43,8
2 ¹⁾	Aus Rahm der Molkerei Altdorf (Mittelfr.)	Dezbr. 1905	25,8	45,5
3	Molkerei Grossenbuch (Oberfranken) . .	Juli 1905	—	49,2
4	Cham (Bayerischer Wald)	Novbr. „	30,8	44,5
5 ¹⁾	Molkerei Aschau (Oberbayern)	Dezbr. „	—	52,5
6	Reut bei Forchheim	Dezbr. „	—	52
7	Molkerei Bolle-Berlin	—	—	53
8 ¹⁾	Landgut am Radstädter Tauern (Salzburg) {	Juni 1905	—	38,5
9 ¹⁾		Oktbr. „	—	50
10 ¹⁾	Desgl.; von einer einzelnen Kuh	Septbr. „	—	43,3
11a	Eismannsberg bei Altdorf (Mittelfranken) . {	Juli „	—	44,5
11b		Dezbr. „	—	54,5
12	Bamberg (Oberfranken)	—	24,3	42,5
13 ¹⁾	Landgut am Radstädter Tauern (Salzburg)	Dezbr. 1905	26,1	42,5
14 ¹⁾	Aus Rahm desselben Gutes im Laboratorium hergestellt	Januar 1906	25,8	44,5
15 ¹⁾	Von derselben Kuh wie No. 10	„ „	—	43
16 ¹⁾	Aus Rahm der Molkerei Bolle-Berlin im Laboratorium hergestellt	„ „	—	44
17 ¹⁾	Molkerei Velgast (Provinz Brandenburg) bei Rübenfütterung	Febr. „	—	53,5
18	Pommersche Meiereibutter, gesalzen . . .	—	—	46,5
19	desgl. ungesalzen . . .	—	—	48,3

Die Werte der in obiger Tabelle angeführten Cadmiumfällungen bewegen sich zwischen 38,5 und 54 mg, zeigen also geringere Schwankungen wie die entsprechenden Zinkfällungen (vergl. Tabelle XI). Dies tritt besonders bei den Proben No. 13 und 16 hervor, von denen erstere eine sehr geringe, letztere eine abnorm große Menge Zinkfällung ergeben hatte, während sie fast gleiche Mengen Cadmiumfällung lieferten. Umgekehrt gab das Butterfett No. 8, dessen Zinkfällung dem Durchschnittswert sehr nahe kommt, von allen untersuchten Proben die geringste Cadmiumfällung (38,5 mg).

Beziehungen zwischen der Höhe der Reichert-Meißl'schen Zahlen und der Menge der Cadmiumfällungen scheinen nicht vorhanden zu sein, wie sich aus den Versuchen No. 2, 4, 12, 13 und 14 ergibt.

Um den Einfluß der Destillationszeit kennen zu lernen, haben wir die flüchtigen Säuren aus dem Butterfett No. 18 einmal sehr rasch und ein anderes Mal recht langsam

¹⁾ Diese Butterfette sind identisch mit den gleichen Nummern der Tabelle XI.

destilliert. Während die normale Destillationszeit bei den Versuchen der Tabelle XIV 20—22 Minuten betrug, wobei 46,5 mg Cadmiumfällung erhalten wurden, destillierten wir in anderen Versuchen bei der gleichen Fettprobe die 110 ccm Flüssigkeit in 13 bzw. 52 Minuten über. Bei rascher Destillation wurde fast die gleiche Cadmiumfällung wie unter normalen Bedingungen, nämlich 45 mg, bei langer Dauer der Destillation dagegen ein erheblich höherer Wert, nämlich 56 mg erhalten.

Ferner konnten wir bei den Versuchen der Tabelle XI und XIV feststellen, daß das Ranzigwerden der Fettproben nur einen unwesentlichen Einfluß auf die Mengen der Zink- und Cadmiumfällungen ausübt. Erst bei sehr weit vorgeschrittener Zersetzung wurden abnorme Werte erhalten.

Im Anschlusse an die Versuche mit Butterfetten wurde die Menge der unter den gleichen Versuchsbedingungen aus Cocosfett zu erhaltenden Cadmiumfällungen ermittelt. Es wurden 2 Proben geprüft und zwar frisches Cocosfett, das wir uns aus Cocosnüssen selbst dargestellt hatten, und käufliches Palmin, das ein Jahr alt und stark ranzig war; ersteres gab 362 und 350 mg, letzteres 317 und 291 mg Cadmiumfällung. Das ranzige Fett lieferte also eine geringere Menge von durch Cadmiumsulfat fällbaren flüchtigen Säuren. Frisches Cocosfett ergibt unter denselben Versuchsbedingungen eine 7—8-mal so große Menge an unlöslichen Cadmiumsalzen wie die reinen Butterfette (vergl. Tabelle XIV).

Es wurden dann einige der in der Tabelle XIV angeführten Butterfette mit 10 % Cocosfett zusammengeschmolzen und aus diesen Mischungen die Cadmiumfällungen in der beschriebenen Art isoliert und zur Wägung gebracht, die Ergebnisse waren folgende:

Tabelle XV.

[Die Butterfette sind identisch mit den gleichen Nummern der Tabelle XIV.]

		No. 2	No. 7	No. 14	No. 16	No. 17	No. 18	No. 19
Gewicht der Cadmiumfällung (mg)	der reinen Butterfette	45,5	53	44,5	44	53,5	46	48,3
	der 10 % Cocos- fett enthalten- den Proben	82	63,2	64,5	73,5	56	81	77,8

Aus den für reine Butterfette einerseits, für Cocosfett andererseits ermittelten Gewichten der Cadmiumsalzfällungen berechnen sich für die mit 10 % Cocosfett vermischten Butterfette Cadmiumfällungen von 70—80 mg. Diese Werte liefern aber nur vier Proben der obigen Tabelle (No. 2, 16, 18 und 19), während die drei anderen zu geringe Fällungen ergaben. Ganz abnorm verhielt sich in dieser Hinsicht No. 17, bei welcher ein Zusatz von 10 % Cocosfett nur zu einer Gewichtsvermehrung der Cadmiumfällung um 2,5 mg führte.

Um besser übereinstimmende Ergebnisse zu erzielen, haben wir in der Folge die Methode in der verschiedensten Weise variiert. Von den zahlreichen Versuchen seien nur einige wenige hier erwähnt:

Von der Vermutung ausgehend, daß der zum Überdestillieren und Lösen der im Kühler kondensierten, festen flüchtigen Säuren benutzte Alkohol partiell esterifizierend wirken könne,

wodurch dann auch zu niedrige Werte für die Cadmiumfällungen sich ergeben würden, haben wir den Alkohol durch reines Aceton ersetzt, jedoch ohne besseren Erfolg.

Unter anderen Versuchen wurde dann auch die Seife nicht wie bisher in 200 ccm, sondern in 100 ccm Wasser gelöst, mit 40 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und dann destilliert. Hierbei ergaben sich ganz unregelmäßige Werte für die Cadmiumfällungen; es lieferten z. B.:

Butter No. 17	{	rein	105 mg Cadmiumfällung
		mit 10% Cocosfett.	229 mg „
Butter No. 18	{	rein	75 mg „
		mit 10% Cocosfett.	88 mg „

Es zeigte sich hier, wie bei früheren analogen Versuchen mit den Zinkfällungen, daß durch die im Destillationskolben stetig zunehmende Konzentration der Schwefelsäure und des Natriumsulfats eine tiefer greifende Einwirkung auf die Fettsäuren stattfindet, die jedoch keineswegs regelmäßig verläuft, sondern bei der in einem Falle die Menge der flüchtigen Säuren abnorm erhöht (No. 17) wird, während sich in einem anderen Falle (No. 18) die Wirkung weniger bemerklich macht.

Zur Zeit, als wir mit diesen Versuchen beschäftigt waren, wies A. Hesse¹⁾ darauf hin, daß die Form, in welcher der Bimsstein zur Verhinderung des Siedeverzuges während der Destillation angewendet wird, von großem Einfluß auf den Ausfall der Polenske'schen Zahl ist. Wir haben daher an Stelle der Bimssteinstückchen nach Hesse's Vorschlag bei den folgenden Versuchen je 0,5 g feingepulverten Bimsstein angewendet; die Ergebnisse waren folgende:

Tabelle XVI.

[Die Butterfette sind identisch mit den gleichen Nummern der Tabelle XIV.]

Bezeichnung der Proben		No. 7	No. 14	No. 17	No. 18
Gewicht der Cadmiumfällung (mg)	{ der reinen Butterfette	—	71,5	—	76,5
	{ der 10 % Cocosfett enthaltenden Proben	113,5	93,5	83,5	97

Aus den angeführten Versuchsergebnissen ergibt sich, daß in der Tat der Zusatz von gepulvertem Bimsstein an Stelle der bis dahin verwendeten ungefähr erbsengroßen Stücke auf den Verlauf der Destillation von erheblichem Einfluß ist, der sich ganz allgemein in einer Vermehrung der durch Cadmiumsulfat fällbaren flüchtigen Fettsäuren kundgibt. Besonders deutlich macht sich dies bei den Proben No. 7 und 17 bemerklich, von denen die 10 % Cocosfett enthaltenden Mischungen vorher abnorm niedrige Cadmiumfällungen lieferten (vergl. Tabelle XV), während nun die Probe No. 7 eine auffallend hohe, No. 17 dagegen eine mit den Proben No. 14 und 18 annähernd übereinstimmende Cadmiumfällung zeigt. Übereinstimmende Ergebnisse waren also auch durch diese Abänderung des Verfahrens nicht zu erzielen (vergl. No. 7).

Den Herren Direktor Dr. Lührig-Breslau, Dr. W. Leuze-Dessau, Dr. W. Fuchs und Dr. Zitelmann-Berlin sind wir für die liebenswürdige Zusendung von Butter- und Rahmproben zu bestem Danke verpflichtet.

¹⁾ Milchwirtschaftliches Zentralblatt 1905, 1, 13; diese Zeitschrift 1906, 11, 58.