Feststellung des Brechungsexponenten ermittelt. Das Trocknen erfolgte in üblicher Weise im Weintrockenschrank und dauerte 2¹/₂ Stunden.

No.	100 ccm der Lösung enthielten		Gesamt-Extrakt	Wiedergefunden: Gesamt-Extrakt in 100 ccm
	Glycerin	C ₆ H ₈ O ₇		
1	8,64 g	0	8,64 g	8,64 g
2	1,94 „	6,76 g	8,70 „	8,47 „
3	3,67 „	6,76 „	10,43 „	10,02 „

Lösung 2 entspricht in bezug auf ihren Gehalt an Glycerin und Citronensäure ungefähr der Probe 5; in diesem Falle ist der Extraktgehalt noch annähernd richtig gefunden worden.

Von der Aufstellung von Grenzzahlen und anderen Normen für die Beurteilung sehe ich einstweilen ab; einerseits hoffe ich, das vorliegende Material gelegentlich noch wesentlich erweitern zu können, andererseits lag es mehr in meiner Absicht, diesen Gegenstand von der rein wissenschaftlichen Seite zu beleuchten, als denselben vom Standpunkte der Nahrungsmittelkontrolle zu betrachten.

Über Stearinsäure-Bestimmungen.

Von

Hans Kreis und August Hafner.

Mitteilung aus dem chemisch-technischen Laboratorium der Universität Basel.

Otto Hehner und C. A. Mitchell¹⁾ haben ein Verfahren zur Bestimmung der Stearinsäure in Fetten beschrieben, welches seiner Einfachheit wegen namentlich auch für die praktischen Zwecke des Lebensmittelchemikers brauchbar erscheint und das nach einer, von den Autoren allerdings vorerst nur vermutungsweise ausgesprochenen Ansicht berufen sein könnte, bei der Butteruntersuchung eine wichtige Rolle zu spielen. Dies und der Umstand, daß wir gelegentlich unserer Arbeiten über Fettsäureglyceride mit doppeltem Schmelzpunkt²⁾ ein einfaches und genaues Verfahren zur Stearinsäure-Bestimmung sehr gut gebrauchen könnten, hat uns veranlaßt, die Mitteilungen der Verfasser einer eingehenden Nachprüfung zu unterziehen. Über dieses Verfahren ist in der Zeitschrift für analytische Chemie³⁾ ausführlich berichtet, weshalb wir uns wohl der Wiedergabe aller Einzelheiten enthalten und uns damit begnügen dürfen, anzuführen, daß das Verfahren im wesentlichen auf der verschiedenen Löslichkeit der Stearinsäure

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 1897, **19**, 32.

²⁾ Diese Zeitschr. 1902, **5**, 1122.

³⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1900, **39**, 176.

und Palmitinsäure in Alkohol beruht. Dagegen dürfte es nicht überflüssig sein, auf einen Punkt hinzuweisen, der bei der Benutzung der Original-Abhandlung zu Mißverständnissen Anlaß geben könnte. Es ist dort nämlich die Rede von „methylalkohol“ und „alkohol (methylated)“, worunter, wie uns Herr Hehner freundlichst mitgeteilt hat, nicht etwa Holzgeist sondern ein mit 10 % rohem Holzgeist denaturierter Äthyl-Alkohol zu verstehen ist.

Im folgenden berichten wir über die bei der Prüfung dieses Verfahrens gemachten Erfahrungen. Die zu den Versuchen verwendeten, von C. A. F. Kahlbaum bezogenen Fettsäuren besaßen folgende Eigenschaften:

	Schmelzpunkt	Säurezahl		Jodzahl	
		gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
Stearinsäure:	69,2° C.	35,2	35,2	0	
Palmitinsäure:	62,5° C.	39,1	39,05	0	
Ölsäure:	—	—	—	91,0	90,07

Die von Hehner und Mitchell benutzte Stearinsäure hatte den Schmelzpunkt 68,5°, ihre Palmitinsäure den Schmelzpunkt 61,8°. Als Lösungsmittel verwendeten sie, wie schon erwähnt, einen mit 10 % rohem Holzgeist denaturirten Alkohol, der durch Kochen mit Natron tunlichst von Aceton und Aldehyd befreit worden war und dessen Gehalt an Alkohol zu 94,4 Vol.-% angegeben wird.

I. Versuche über die Löslichkeit der Stearinsäure und der Palmitinsäure.

0,5 g Stearinsäure oder 2 g Palmitinsäure wurden in je 100 ccm Alkohol in der Wärme gelöst, und in dem nach der Angabe angefertigten Eiskasten über Nacht stehen gelassen. Dann wurde genau nach Vorschrift der Alkohol abgesaugt, ein bestimmtes Volumen davon im Wägegläschen verdunstet und der Rückstand gewogen.

a) Reiner Alkohol von 94,4 Vol.-%. In 100 ccm dieses Alkohols waren bei 0° gelöst:

Stearinsäure	Palmitinsäure
0,1200 g; 0,1205 g	0,515 g; 0,516 g

Da nach Hehner und Mitchell hierbei durchschnittlich 0,15 g Stearinsäure bzw. 1,25 g Palmitinsäure in Lösung bleiben sollen, vermuteten wir, dass unsere hiervon abweichenden Ergebnisse durch das Fehlen des Methylalkohols bedingt sein möchten, was sich indessen, wie folgende Versuche zeigen, nicht bestätigte.

b) Alkohol (95,6 Vol.-%) mit 10 Vol.-% reinem Methylalkohol. In 100 ccm Alkohol waren bei 0° gelöst:

Stearinsäure	Palmitinsäure
0,1260 g; 0,1280 g	0,5400 g; 0,5360 g

Bei den folgenden Versuchen, die vornehmlich den Zweck hatten, zu erfahren, ob und innerhalb welcher Grenzen die Löslichkeit konstant sei, kehrten wir wieder zum reinen Äthyl-Alkohol zurück.

c) Alkohol von 95,0 Vol.-%. In 100 ccm Alkohol waren bei 0° gelöst:

Stearinsäure	Palmitinsäure
0,1220; 0,1230; 0,1260; 0,1310; 0,1260; 0,1240; 0,1230; 0,1220	0,5640; 0,5640; 0,5670; 0,5640; 0,5620
Mittel: 0,1249 g.	Mittel: 0,5642 g.

Um zu sehen, in welcher Weise die Löslichkeit durch eine wesentliche Verdünnung des Alkohols beeinflußt werde, wurden die unter d angeführten Versuche angestellt:

d) Alkohol von 91,0 Vol.-%. In 100 ccm Alkohol waren bei 0° gelöst:

Stearinsäure	Palmitinsäure
0,0715; 0,0675; 0,0730; 0,0660; 0,0690; 0,0630; 0,0670; 0,0690;	0,3440; 0,3420; 0,3270; 0,3240; 0,3200; 0,3200
Mittel: 0,0681 g.	Mittel: 0,3290 g.

Aus diesen Versuchen ergibt sich als auffallendstes Resultat, daß wir die Löslichkeit der Palmitinsäure durchweg wesentlich geringer fanden, als Hehner und Mitchell. Während nach ihren Versuchen die Löslichkeit der Stearinsäure zur Löslichkeit der Palmitinsäure sich verhält wie 1 : 8,3, fanden wir, aus den Mittelzahlen berechnet, die Verhältnisse:

Versuch a	Versuch b	Versuch c	Versuch d
1 : 4,3	1 : 4,2	1 : 4,5	1 : 4,7

Es ist dies insofern für das Verfahren von praktischer Bedeutung, als man infolge der geringen Löslichkeit der Palmitinsäure bei Stearinsäurebestimmungen nicht mehr als 0,5 g Fettsäuregemisch auf 100 ccm Alkohol in Arbeit nehmen darf, da man sonst bei Anwesenheit von viel Palmitinsäure teilweise Ausscheidung derselben zu befürchten hat. Auch die Löslichkeit der Stearinsäure fanden wir selbst bei der Verwendung von 95 %-igem Alkohol etwas geringer als Hehner und Mitchell. Die Anwendung anderer Lösungsmittel, wie reiner Methylalkohol oder Aceton ergaben keine günstigeren Löslichkeitsverhältnisse.

Ob diese Abweichungen von den Angaben von Hehner und Mitchell auf die in ihrem Alkohol vorhandenen Verunreinigungen oder auf die Verwendung weniger reiner Fettsäuren zurückzuführen sind, müssen wir dahingestellt sein lassen.

Was die Schwankungen in der Löslichkeit der beiden Fettsäuren in ein und demselben Lösungsmittel anbetrifft, so bewegen sich dieselben bei unseren Versuchen ungefähr in den von Hehner und Mitchell beobachteten Grenzen.

II. Versuche zur Bestimmung der Stearinsäure.

Hierzu verwenden Hehner und Mitchell einen mit Stearinsäure bei 0° gesättigten Alkohol, dessen Löslichkeitsvermögen für Stearinsäure bekannt ist. In diesem löst man eine gewisse Menge des zu untersuchenden Fettsäuregemisches in der Wärme auf und stellt die Lösung über Nacht in den Eiskasten. Der

Kolben wird dann geschüttelt und nochmals eine Stunde im Eis gelassen. Hierauf saugt man ab, wäscht dreimal mit stearinsäure-gesättigtem Alkohol von 0° aus, löst den Rückstand in Alkohol und bringt ihn nach dem Verdunsten des Alkohols zur Wägung.

Diese Angaben haben wir genau befolgt, mit der einzigen Ausnahme, dass zum Lösen des Rückstandes statt Alkohol, Äther verwendet wurde.

a) Reine Stearinsäure.

No.	Stearinsäure gelöst in 100 cem Alkohol von 95 Vol.-%	Stearinsäure gefunden	Nach Abzug der Korrektur (0,005 g)	Ausbeute in %
1	0,5000 g	0,5153 g	0,5103 g	102,0 %
2	0,5000 "	0,5008 "	0,4958 "	99,2 "
3	0,1200 "	0,1245 "	0,1195 "	99,5 "
4	0,0610 "	0,0031 "	—	—
5	0,0560 "	0,0473 "	0,0423 "	75,5 "
6	0,0500 "	0,0464 "	0,0414 "	82,8 "

Diese Versuche zeigen, daß namentlich bei Anwendung geringer Mengen von Stearinsäure ganz beträchtliche Verluste eintreten, indem übersättigte Lösungen entstehen. So hat sich z. B. bei dem Versuch No. 4 zwar noch etwas abgeschieden, aber die Abscheidung ist geringer als der Betrag, den man nach den Angaben von Hohner und Mitchell als Korrektur abzuziehen hat. Auch die Versuche No. 5 und 6 sprechen nicht für die Genauigkeit des Verfahrens.

Um der Entstehung übersättigter Lösungen vorzubeugen, haben wir in denjenigen Fällen, in welchen überhaupt keine Ausscheidung erfolgte, was gewöhnlich der Fall war, wenn wir die Bestimmung mit weniger als 0,05 g ausführen wollten, versucht, durch Einbringen eines winzigen Krystalls von Stearinsäure in die Lösung (Impfen), nachträgliche Krystallisation hervorzurufen, aber auch dieses Vorgehen war nicht von befriedigendem Erfolg begleitet, wie folgende Versuche zeigen :

No.	Stearinsäure gelöst in 100 cem Alkohol von 95 Vol.-%	Stearinsäure gefunden	Nach Abzug der Korrektur (0,005 g)	Ausbeute in %
1	0,0490 g	0,0499 g	0,0449 g	91,6 %
2	0,0319 "	0,0145 "	0,0095 "	—
3	0,0250 "	0,0168 "	0,0118 "	47,2 "
4	0,0250 "	0,0033 "	—	—
5	0,0100 "	0,0020 "	—	—
6	0,0250 "	0,0184 "	0,0134 "	53,6 "
7	0,0100 "	0,0106 "	0,0056 "	56,0 "

b) Gemische von Stearinsäure mit Ölsäure.

No.	Stearinsäure	Ölsäure	Stearinsäure gefunden	Nach Abzug der Korrektur (0,005 g)	Ausbeute an Stearinsäure in %
	gelöst in 100 cem Alkohol von 95 Vol.-%				
1	—	1,0000 g	0	—	—
2	—	0,5000 "	0	—	—
3	0,1043 g	0,5000 "	0,1070 g	0,1020 g	97,8 0/0
4	0,0551 "	0,4500 "	0,0050 "	—	—
5	0,0505 "	0,5266 "	0	—	—

Aus dieser Tabelle ist zunächst ersichtlich, daß unsere Ölsäure keine Ausscheidung gab und ferner, daß bei Anwendungen größerer Mengen Stearinsäure die Ergebnisse durch die Anwesenheit der Ölsäure nicht wesentlich beeinflusst werden, während bei kleineren Mengen Stearinsäure ebenfalls beträchtliche Verluste eintreten, die auch durch Impfen mit Stearinsäure-Krystallen nicht vollständig zu umgehen sind, wie folgender Versuch beweist:

Stearinsäure	Ölsäure	Stearinsäure gefunden	Nach Abzug der Korrektur (0,005 g)	Ausbeute an Stearinsäure in %
gelöst in 100 cem Alkohol von 95 Vol.-%				
0,0500 g	0,4500 g	0,0483 g	0,0433 g	86,6 %

c) Gemische von Stearinsäure und Palmitinsäure.

No.	Stearinsäure	Palmitinsäure	Stearinsäure gefunden	Nach Abzug der Korrektur (0,005 g)	Ausbeute in ‰	
	gelöst in 100 cem Alkohol von 95 Vol.-%					
Ohne Impfen	1	0,4500 g	0,0500 g	0,4632 g	0,4582 g	101,8 ‰
	2	0,4000 "	0,2000 "	0,4258 "	0,4208 "	105,2 "
	3	0,2500 "	0,2500 "	0,2479 "	0,2429 "	97,1 "
	4	0,2000 "	0,4000 "	0,2168 "	0,2118 "	105,9 "
	5	0,1000 "	0,5000 "	0,1070 "	0,1020 "	102,0 "
	6	0,0618 "	0,5887 "	0,0026 "	—	—
	7	0,0500 "	0,4500 "	0,0272 "	0,0222 "	44,4 "
	8	0,0500 "	0,4500 "	0,0230 "	0,0180 "	36,0 "
Mit Impfen	9	0,0517 "	0,4100 "	0,0158 "	0,0108 "	20,8 "
	10	0,0300 "	0,3100 "	0,0118 "	0,0068 "	22,6 "
	11	0,0250 "	0,5200 "	0,0060 "	0,0010 "	4,0 "
	12	0,0100 "	0,1000 "	0,0045 "	—	—

Auch hier zeigt sich wiederum die gleiche Erscheinung. Teilweise befriedigende Ergebnisse bei Anwendung von Stearinsäuremengen bis zu 0,1 g hinunter, von da ab beträchtliche Verluste infolge der Entstehung übersättigter Lösungen.

Auf Grund der vorstehend beschriebenen Versuche ist über das Verfahren von Hohner und Mitchell folgendes zu sagen:

1. Die Löslichkeit der von uns verwendeten Palmitinsäure in Alkohol von 94,4 Vol.-% fanden wir wesentlich geringer, als sie von Hohner und Mitchell beobachtet wurde. Auch unsere Stearinsäure war etwas schwerer löslich.

2. Die Löslichkeit der Stearinsäure scheint durch die Anwesenheit von Ölsäure und Palmitinsäure nicht wesentlich beeinflußt zu werden.

3. Für die Erzielung gleichmäßiger Ergebnisse ist es nicht unbedingt erforderlich, daß die gesättigte Stearinsäurelösung immer genau den gleichen Alkoholgehalt besitzt, nur muß sie für die Temperatur von 0° mit Stearinsäure gesättigt sein. Zweckmäßig wird man aber nicht mit Alkohol von weniger als 94 Vol.-% arbeiten, da sonst wegen der verminderten Löslichkeit der Palmitinsäure die Bestimmungen mit Einwagen von weniger als 0,5 g Säuregemisch ausgeführt werden müßten.

4. Die Lösungen von Stearinsäure in Alkohol zeigen die Eigenschaft der Übersättigung, weshalb ganz gleichmäßige und absolut genaue Ergebnisse nach diesem Verfahren nicht zu erwarten sind. Während bei Anwendung von 0,1 g und mehr Stearinsäure unsere Befunde mit denjenigen Hohners und Mitchells befriedigend übereinstimmen, machen sich die erwähnten Übersättigungserscheinungen bei kleineren Mengen so sehr geltend, daß die Resultate zu ungenau und daher unbrauchbar werden.

Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß sich das Verfahren trotzdem unter Umständen in der Praxis des Lebensmittelchemikers als nützlich erweisen könnte.

In erster Linie wäre hierbei an die Möglichkeit des Nachweises von Margarine in Butter zu denken. Hohner und Mitchell haben nämlich bei der Prüfung der Fettsäuren aus über hundert Butterproben nach ihrem Verfahren in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle keine oder nur ganz geringe Ausscheidungen von Stearinsäure beobachten können, während in Margarine bis zu 24,8% Stearinsäure gefunden wurden. Wenn es sich hier also nicht um Übersättigungserscheinungen handeln sollte, welche Möglichkeit die Verfasser allerdings noch offen lassen, so würde die Methode eine ungemein große Bedeutung erlangen, da man mittels derselben in der Lage wäre, Verfälschungen von Butter auch dann nachzuweisen, wenn das Verfälschungsmittel kein pflanzliches Fett enthält.

Auf Grund der Ergebnisse, welche wir bei unseren Untersuchungen erhalten haben, möchten wir indessen eher der Ansicht zuneigen, daß das Butterfett nicht stearinfrei ist, sondern, daß die darin enthaltenen Stearinmengen zu gering sind, um nach diesem Verfahren nachgewiesen werden zu können, d. h. daß hier in der Tat Übersättigungserscheinungen vorliegen.

Wir beabsichtigen diese wichtige Frage durch Untersuchung einer Anzahl selbstbereiteter Butterproben eingehend zu studieren.