

Über Citronenessenz.

Von

L. Wolfrum und Joh. Pinnow.

Mitteilung aus dem Chemischen Staatslaboratorium in Bremen.

[Eingegangen am 24. August 1913.]

Größere Haltbarkeit, leichteres Abgrenzen der gewünschten Mengen und die Möglichkeit, das Aroma bequem verdünnten Lösungen (Limonaden, Säuren) zu verleihen, haben dazu geführt, daß an die Stelle der frischen Früchte deren Säfte und Auszüge oder wie in den Pflanzensäuren und ätherischen Ölen die aromatischen Prinzipien traten. Während aber in den Fruchtsäften die Menge des Lösungs- bzw. Verdünnungsmittels (Wasser) von der Natur selbst geregelt wird und nur innerhalb mäßiger Grenzen schwankt, sodaß größeren Verfälschungen gesteuert werden kann, ist das Verhältnis zwischen aromatischem Prinzip und Extraktionsmittel, Alkohol und des letzteren Konzentration bei den Essenzen in das Belieben des Fabrikanten gelegt, ganz zu schweigen von den analytischen Schwierigkeiten, denen die Prüfung einer Essenz begegnet und die zu unreellen Manipulationen geradezu herausfordern. Es ist denn auch schier unglaublich, was alles im Kleinhandel unter der Flagge „Citronenessenz“ segelt. Neben verdünnten Auszügen der Citronenschalen mit verdünntem Alkohol, die wohl auch mit mäßigen Mengen Öl verstärkt sind, und alkoholischen Lösungen von Citronenöl, farblos oder gefärbt, in den verschiedensten Konzentrationen findet man Kunstprodukte, die mit der Citronenessenz nur den Namen gemein haben und weder Citronenöl und sonstige Aromastoffe, noch den Farbstoff oder andere Extraktivstoffe der Citronenschale enthalten.

N. Wender und G. Gregor¹⁾ verstehen unter Citronenessenz alkoholische Auszüge aus der frischen Fruchtschale der Citrone und bestimmen 1. Alkohol aus dem spezifischen Gewicht der Essenz, 2. das ätherische Öl durch Ausschütteln von 50 ccm Essenz nebst 50 ccm angesäuertem Wasser mit Petroläther in einem Spezialapparat, der dem für die Fuselölbestimmung in Alkohol dienenden nachgebildet ist, 3. die Löslichkeit in Wasser (die Essenzen sollten zur Aromatisierung von Limonaden dienen), 4. die relative Ergiebigkeit durch Vergleich mit einer selbst hergestellten Ware und 5. prüfen sie auf künstliche Riech- und Farbstoffe. Th. Wetzke²⁾ unterscheidet Citronenessenzen aus Schalen und aus Öl; erstere enthalten im Verdampfungsrückstand Extraktivstoffe und hinterlassen beim Glühen phosphorsäurehaltige Asche; bei letzteren ist der Mineralstoffgehalt gering, Extraktivstoffe und Phosphorsäure fehlen. E. H. Jenkins³⁾ hat 66 Proben Citronenessenz untersucht, von denen 37 unter 1% Citronenöl enthielten, während von 11, dem nordamerikanischen Arzneibuche entsprechenden Proben der Gehalt 5,81 bis 8,44 % betrug. Jenkins dürfte demnach den Haupt-

¹⁾ Diese Zeitschrift 1900, 3, 449.

²⁾ Zeitschr. öffentl. Chem. 1901, 7, 57.

³⁾ Rev. intern. falsific. 1902, 15, 105.

wert auf die Bestimmung des Öles legen, und die seitherigen Untersuchungen über Citronenessenz fassen gleichfalls in erster Linie — wenn nicht ausschließlich — dessen Bestimmung ins Auge. J. König¹⁾ schüttelt das Öl mit Äther aus und verdunstet den Äther bei gewöhnlicher Temperatur. Ranwez²⁾ sowie Beckurts und Frerichs³⁾ nehmen gleichfalls das Öl in Äther auf, trocknen die ätherische Lösung, versetzen mit getrocknetem und gewogenem Olivenöl und trocknen bei 35 bis 40° bis zu konstanter Gewichtsabnahme. O. Otte⁴⁾ und Lohmann⁵⁾ schütteln mit Petroläther aus, ersterer verdunstet den Petroläther im trockenen Luftstrom bis zur Gewichtskonstanz, Lohmann schließt sein Verfahren dem Ranwez'schen an. Jenkins bestimmt das Öl aus der Polarisation und nach Mitchell's Methode. Selbstverständlich muß, soweit die zur Verfügung stehenden Mengen es gestatten, es wünschenswert erscheinen, auch das abgeschiedene Öl auf seine Reinheit zu prüfen. Nach H. E. Burgess und J. F. Child⁶⁾ kommen hierfür das spezifische Gewicht, die Polarisation, Refraktion und der Citralgehalt in Betracht und soll das Öl fraktioniert werden. Die letzte Operation dürfte aus Materialmangel mit dem aus Essenz abgeschiedenen Öl sich kaum jemals ausführen lassen.

Bei der Untersuchung der Auszüge aus Schalen wäre auch den Extraktivstoffen erhöhte Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Für die Ausarbeitung eines Verfahrens für die Ölbestimmung in Citronenessenzen war für uns neben seiner ausreichenden Zuverlässigkeit sparsamer Materialverbrauch, die Möglichkeit, das abgeschiedene Öl zu prüfen, und Ausnutzung der bereits im Laboratorium zur Verfügung stehenden Apparatur ausschlaggebend. Nur die Methoden von König und Otte liefern das Öl in Substanz und daher in einer Form, die allein für die weitere Prüfung in Betracht kommen kann. Aber schon Wender und Gregor beklagen, daß bei diesen Verfahren Ölverlust eintritt, und wir können dem hinzufügen, daß das Öl durch Entfernung der flüchtigeren Bestandteile entmischt und daher für die spätere Prüfung ungeeignet wird. So gab ein aus einer Essenz durch verdünnte Salzlösung abgeschiedenes Öl bei 22° C die Refraktometerzahl 72,1, das durch Ausäthern gewonnene Öl 75,3. Das Verfahren von Wender und Gregor würde nur die Polarisation der Petrolätherlösung gestatten, aber einen besonderen Apparat und das Arbeiten mit beträchtlichen Mengen Essenz erheischen. Für höhere Ölgehalte scheidet die Bestimmung durch Polarisation nach Jenkins' Verfahren auch deshalb aus, weil wegen der starken Schwankungen der Polarisation anerkannt reiner Citronenöle die Fehler, die für große und kleine Ölgehalte zwar relativ gleich sind, in diesem Falle absolut zu groß werden. Gibt doch das Deutsche Arzneibuch V. Auflage (1910) S. 730, 58—65° für die Drehung des Citronenöles an. Für handgepreßtes kalifornisches Öl wurde $[\alpha]_D$ zu 53° 56' gefunden⁷⁾. Soldaini und Berté⁸⁾ fanden bei 20° $[\alpha]_D = 58—66°$. Mit Wasserdampf von 50—60 mm Druck destilliertes Öl zeigte $[\alpha]_D = 50,5^{0.9)}$. Es wird später noch darauf zurückzukommen sein.

¹⁾ J. König, Untersuchung landw. und gewerbl. wichtiger Stoffe 1898, 512.

²⁾ Bull. de l'acad. royal de médecine 1892.

³⁾ Apoth.-Ztg. 1897, 12, 563.

⁴⁾ Arch. Pharm. 1875, [3] 27, 104.

⁵⁾ Mineralwasserfabrikant 1899, 572.

⁶⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, 20, 1176.

⁷⁾ Schimmel & Co., Geschäftsbericht, Okt. 1905.

⁸⁾ The Chemist and Druggist 74, 81.

⁹⁾ Schimmel & Co., Geschäftsbericht, April 1912.

I. Abscheidung des Citronenöles in Substanz.

Wir suchten die Ölbestimmung der MilCHFettbestimmung nach Gerber nachzubilden. In ein hierfür bestimmtes Zentrifugierröhrchen wurde Wasser, die zu prüfende Essenz bezw. bei Ausarbeitung des Verfahrens die Öllösung bekannten Gehaltes und 10 ccm gesättigte Kochsalzlösung gegeben, daß das Gesamtvolumen 22—23 ccm betrug, zur Abscheidung des Öles und zum Vermischen der Kochsalzlösung mit dem Wasser das Röhrchen einige Male ohne durchzuschütteln gewendet und darauf zweimal geschleudert (Antrieb der Zentrifuge durch Abziehen der Schnur). Der Inhalt eines Teiles wurde in Übereinstimmung mit Stohmann¹⁾, der 0,0126 und 0,0124 ccm angibt, bei zwei Röhren durch Auswägen mit Quecksilber zu 0,0125 ccm ermittelt. Das spezifische Gewicht des Citronenöles geben Soldaini und Berté zu 0,856—0,861, Schimmel & Co.²⁾ zu 0,8569—0,8610 für 15° C an. Wir fanden an zwei gekauften Ölen für das eine 0,8593 und 0,8596 bei 15° C und für das zweite Öl 0,8558 bei 20° C und an einem aus einer Essenz abgeschiedenen Öl, das auch im übrigen normale Werte gab, 0,862 bei 15° C (angewandt etwa 0,9 ccm). Ein Teil entspricht demnach im Mittel 0,01075 g Öl.

Tabelle I.

No.	Angewandte Öllösung ccm	Angewandtes Öl g	Erhaltenes Öl			Bemerkungen
			Teile	g	%	
1	6	0,6	52,0	0,5580	93,0	} Die Kochsalzlösung wurde durch Wasser ersetzt Öl mit 17 ccm Kochsalzlösung, also ohne Wasser abgeschieden
2	6	0,6	51,0	0,5483	91,4	
3	6	0,6	52,2	0,5612	93,5	
4	6	0,6	54,9	0,5902	98,4	
5	6	0,6	55,2	0,5934	98,9	
6	6	0,6	53,1	0,5708	95,1	—
7	10,5	0,6	50,0	0,5375	89,6	—
8	10,5	0,6	49,7	0,5343	89,1	—
9	2	0,2025	16,5	0,1774	87,6	—
10	4	0,4050	35,9	0,3860	95,3	—
11	6	0,6	52,4	0,5633	93,9	—
12	8	0,8025	73,6	0,7912	98,6	—
13	2	0,2025	16,7	0,1795	88,6	—
14	4	0,4050	33,8	0,3634	89,7	—
15	6	0,6	54,9	0,5902	98,4	—
16	8	0,8025	73,5	0,7901	98,5	—

Nach mehrstündigem Stehen und neuem Schleudern gaben die Proben No. 2 und 8 51,3 bezw. 50,3 Teile; dreimaliges Schleudern hat also keinen nennenswerten Erfolg. Bei den Versuchen No. 3 und 4 war Kochsalz ausgeschieden; der Ölverlust des Versuches No. 3 ist wohl auf Niederreißen von Öl durch das ausgeschiedene Salz zurückzuführen. Wie die Versuche No. 1 und 2 zeigen, ist Kochsalzzusatz nicht zu entbehren, das abgeschiedene Öl war im Gegensatz zu dem der folgenden Versuche nicht blank, die wässrige Lösung stark getrübt und auch die Trennungsfläche ließ sehr zu wünschen

¹⁾ Stohmann, Die Milch und Molkereiprodukte 1898, 263.²⁾ Geschäftsbericht Okt. 1908.

übrig. Trotzdem erreicht das erhaltene Ölvolumen auch bei den anderen Versuchen nicht die angewandte Menge und der Verlust ist größer bei geringen als bei größeren Ölmengen. Deshalb gibt das Ausschleudern des Öles ohne Zusatz eines Lösungsmittels keine brauchbaren Werte mehr, wenn weniger als 0,15 g Öl zur Verfügung stehen. Wie die Versuche No. 7 und 8 im Vergleich mit den Versuchen No. 5, 6, 11 und 15 nahelegen, bleibt etwas Öl im verdünnten Alkohol gelöst. Nun bleiben zwar absolut gleiche Mengen Öl im verdünnten Alkohol gelöst bzw. suspendiert und gehen der Bestimmung verloren, weil Volumen und Zusammensetzung dieser Phase nur unbedeutenden Änderungen unterworfen ist, andererseits gehen geringe Mengen Alkohol in das Öl ein und erhöhen dessen Volumen um einen prozentualen Betrag. Dieser Wiederausgleich des erstgenannten Verlustes fällt um so geringer und der endgültige Verlust oder die erforderliche prozentuale Korrektur um so höher aus, je weniger Öl ausgeschieden wird. Nachstehende Tabelle gibt die Ölmengen an, die dem jeweils abgeschiedenen Ölmengen gemäß den Versuchen der Tabelle I zuzurechnen sind.

Tabelle II.

Teile Öl erhalten . .	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75
Teile Öl zuzurechnen	2,1	2,6	2,9	3,1	3,2	3,1	2,8	2,4	1,9	1,8	1,6	1,4	1,1

Kräftiges Durchschütteln und dadurch bedingte feine Verteilung des Öles ist bei dieser Art der Ölbestimmung zu vermeiden. Die Suspension scheidet sich dann nur schwer — die Wandungen des Gerber-Röhrchens sind von feinen Öltröpfchen bedeckt — und beträchtliche Ölmengen gehen der Bestimmung verloren, wie Tabelle III zeigt, deren Werte außer Versuch No. 8 erheblich hinter denen der Tabelle I zurückbleiben.

Tabelle III.

Versuch No.	Angewandte Öllösung ccm	Angewandtes Öl g	Erhaltenes Öl		
			Teile	g	%
1	1	0,26	18,1	0,1946	74,5
2	4	0,26	18,5	0,1989	76,5
3	2	0,53	43,0	0,4623	87,2
4	4	0,53	43,2	0,4644	87,6
5	2	0,865	74,0	0,7955	92,0
6	5	0,865	75,0	0,8063	93,2
7	1	0,4241	31,9	0,3429	80,9
8	1	0,4241	35,3	0,3795	89,5

Nur bei Versuch No. 8 war das Gemisch der Vorschrift gemäß behandelt und nicht durchgeschüttelt worden.

Endlich fallen die Ölbestimmungen mangelhaft aus, wenn das Öl durch Oxydation verändert und mit Substanzen angereichert ist, die sich leichter in verdünntem Alkohol lösen. Auch die Suspensionsbildung scheint durch Substanzen saurer Natur, wie sie sich in älteren Citronenölen finden, gefördert zu werden. Durch geringe Mengen Säure ließ sich diese Suspensionsbildung nicht beseitigen. Die Veränderung verrät

sich durch Erhöhung der Refraktometerzahl. Die Refraktometerzahl des frischen Öles von 72,5 bei 22° C war in 5 Monaten auf 77,6 gestiegen. Tabelle IV gibt die mit dem gealterten Öl erhaltenen Ergebnisse wieder, die gleichfalls erheblich hinter denen der Tabelle I zurückbleiben.

Tabelle IV.

Versuch No.	Angewandte Öllösung ccm	Angewandtes Öl g	Erhaltenes Öl			Nach Tabelle I erhaltene Mittelwerte
			Teile	g	%	
1	6	0,202	13,0	0,1398	69,2	88,1 %
2	2	0,202	13,5	0,1451	71,8	(No. 9 u. 13)
3	6	0,404	31,2	0,3348	82,9	92,5 %
4	4	0,404	31,3	0,3366	83,3	(No. 10 u. 14)
5	6	0,6	51,0	0,5483	91,4	96,6 %
6	6	0,6	50,8	0,5461	91,0	(No. 5, 6, 11, 15)
7	6	0,6	50,4	0,5418	90,3	—

Daß wasserlösliche, die Berechnung des Öles erhöhende Substanzen entstanden waren, zeigt folgender Versuch. 5,25 g gealtertes Öl wurden dreimal mit je 50 ccm Wasser durchgeschüttelt und nach dem letzten Durchschütteln durch Schleudern geklärt; die Refraktometerzahl bei 22° war von 77,6 auf 76,5 gesunken.

II. Ausschütteln des Citronenöles mit Petroleum.

Wenn weniger als 0,15 g Öl zur Verfügung stehen, also z. B. bei Verwendung von 6 ccm einer Essenz, die weniger als $2\frac{1}{2}$ g Öl in 100 ccm enthält, werden die Verluste zu groß und eine sichere Ablesung läßt sich nicht mehr bewerkstelligen, sofern man nicht ein Lösungsmittel für das Öl zusetzt. Als solches hat sich bestes Petroleum, sog. Kaiseröl bewährt. Da aber das Öl aus der verdünnten alkoholischen Lösung bezw. Suspension gleichsam ausgeschüttelt werden muß, so ist das Gemisch bei dieser Art der Ölbestimmung im Gegensatz zu den vorstehenden Versuchen unter mehrmaligem Wenden des Röhrchens kräftig und anhaltend durchzuschütteln. Neben dem Versuchsröhrchen ist ein in gleicher Weise, aber mit verdünntem Alkohol statt mit Essenz beschicktes Kontrollröhrchen einzulegen und die bei diesem beobachtete Volumenabnahme des Kaiseröls in Ansatz zu bringen. Nachdem so viel Wasser in das Gerber-Röhrchen gegeben ist, daß seine Oberfläche sich innerhalb der Skala befindet, wird mit einem zusammengedrehten Papierstreifen der über dem Wasser befindliche Teil des außen die Skala tragenden engen Rohres getrocknet, 0,3—0,5 ccm Kaiseröl eingefüllt, sein Volumen abgelesen, die Füllung mit Essenz bez. Öllösung, Wasser und 10 ccm Kochsalzlösung beendet, durchgeschüttelt und zweimal zentrifugiert. In der nachstehenden Tabelle sind die zueinander gehörenden Versuche durch eine Klammer zusammengefaßt.

Tabelle V.

No.	Angew. Öllösung bezw. Alkohol ccm	Angewandtes Öl g	Teile Kaiseröl	Teile Kaiseröl + Öl nach dem Schleudern	Zunahme	Wiederer- haltenes Öl g	Ge- fundenes Öl %	Erklärung über	
								Spalte 9	Spalte 10
								im nachstehenden Text!	
1	4	0	26,6	25,2	— 1,4	—	—	—	—
2	4	0,06	28,3	31,8	+ 3,5	0,0527	88	1	0,12
3	4	0	30,5	29,1	— 1,4	—	—	—	—
4	4	0,03	34,9	35,0	+ 0,1	0,0161	54	0,5	0,23
5	4	0,09	32,7	39,4	+ 6,7	0,0871	97	1,5	0,05
6	4	0	32,1	30,0	— 2,1	—	—	—	—
7	4	0,03	30,2	30,0	— 0,2	0,0247	82	0,5	0,09
8	4	0,06	33,7	35,3	+ 1,6	0,0398	66	1	0,34
9	4	0,09	33,1	38,3	+ 5,2	0,0785	87	1,5	0,20
10	4	0	46,4	42,8	— 3,6	—	—	—	—
11	4	0,03	39,2	38,0	— 1,2	0,0258	83	0,5	0,09
12	4	0,06	48,7	48,7	0	0,0387	65	1	0,35
13	4	0,09	32,3	36,4	+ 4,1	0,0828	93	1,5	0,11
14	4	0	34,5	31,9	— 2,6	—	—	—	—
15	4	0	42,8	39,1	— 3,7	—	—	—	—
16	4	0,03	49,2	47,1	— 2,1	0,0118	39	0,5	0,30
17	4	0	33,0	30,5	— 2,5	—	—	—	—
18	4	0	49,9	46,6	— 3,3	—	—	—	—
19	4	0,06	34,8	34,5	— 0,3	0,0280	47	1	0,53
20	4	0,06	43,9	44,2	+ 0,3	0,0344	57	1	0,43
21	4	0	42,9	39,5	— 3,4	—	—	—	—
22	4	0,202	40,0	55,0	+ 15,0	0,1978	97,9	3,37	0,07
23	4	0,301	43,4	67,6	+ 24,2	0,2967	95,7	5,02	0,21
24	4	0,404	42,5	76,5	+ 34,0	0,4021	99,5	6,73	0,03
25	1	0	42,0	37,2	— 4,8	—	—	—	—
26	1	0,03	42,7	38,4	— 4,3	0,0054	18	—	—
27	2	0	41,1	37,5	— 3,6	—	—	—	—
28	2	0,06	40,0	39,0	— 1,0	0,0280	47	—	—
29	6	0	41,9	39,6	— 2,3	—	—	—	—
30	6	0,03	42,7	41,7	— 1,0	0,0140	47	0,3	0,16
31	6	0,06	43,4	43,6	+ 0,2	0,0269	45	0,6	0,33
32	6	0,09	40,0	44,0	+ 4,0	0,0677	75	0,9	0,22
33	6	0	38,7	36,4	— 2,3	—	—	—	—
34	6	0,03	38,8	37,9	— 0,9	0,0151	50	0,3	0,15
35	6	0,06	43,1	44,2	+ 1,1	0,0366	61	0,6	0,23
36	6	0,09	42,7	47,6	+ 4,9	0,0774	86	0,9	0,13
37	6	0	50,1	48,6	— 1,5	—	—	—	—
38	6	0,09	40,3	47,1	+ 6,8	0,0892	99,1	1	0,01
39	6	0,121	44,4	52,6	+ 8,2	0,1043	86,2	1,21	0,17
40	6	0,151	43,9	55,6	+ 11,7	0,1419	94,0	1,51	0,09

Die Versuche No. 1 bis 24 der vorstehenden Tabelle sind unter dem Gesichtspunkte ausg. führt, daß 6 ccm einer Essenz von dem in Spalte 9 verzeichneten Gehalt an Citronenöl und dem Alkoholgehalt eines normalen Schalenausguges angewandt sind,

während die Versuche No. 29 bis 40 die Verwendung von 10 ccm Essenz annehmen. Die in Spalte 10 unter dieser Voraussetzung verzeichneten Verluste an Citronenöl für 100 ccm Essenz lassen erkennen, daß das Ausschütteln mit Kaiseröl noch befriedigende Werte gibt, wenn der Ölgehalt auf 0,9 % fällt. Die Versuche No. 21 bis 24 und No. 37 bis 40 stellen den Übergang zur Ausschleudern ohne Lösungsmittel dar; sie fallen genauer aus als die Bestimmungen der Tabelle I, machen auch eine Korrektur entbehrlich, offenkundig, weil die bei bloßem Ausschleudern im verdünnten Alkohol gelöst bleibenden Substanzen in das Kaiseröl übergehen, erheischen indessen das Einlegen eines Kontrollrohres und die doppelte Ablesung und geben das Öl nicht in Substanz, gestatten also nicht dessen unmittelbare weitere Prüfung. Für stärkere Öllösungen wird man sich daher mit dem einfachen Ausschleudern begnügen. Für Ölgehalte von 2,5 % und darunter darf dem eben gemachten Einwande gegenübergehalten werden, daß reine Öllösungen von so geringem Gehalt unter der Bezeichnung Citronenessenz, wie weiter unten ausgeführt werden wird, an und für sich zu beanstanden sind und, sofern in Schalenauszügen geringe Ölmengen sich finden, für die Beurteilung dieser noch andere analytische Daten zu Gebote stehen.

III. Polarisation der Citronenessenz.

Von den Kennzeichen des Citronenöles kann, wenn sich das Öl nicht in Substanz gewinnen läßt, nur die Polarisation herangezogen werden, die aber in einer besonderen Probe ausgeführt werden muß. Die Polarisation eignet sich auch zur Bestimmung des Öles, wenn es in sehr geringer Menge vorhanden ist; denn die hiermit verbundenen Fehler werden dann absolut gering, sodaß sie nicht mehr ins Gewicht fallen.

Die Polarisation des Citronenöles ist nur wenig von der Temperatur abhängig; für jeden °C über 20° sollen 8' dem beobachteten Werte zugezählt, für jeden °C unter 20° sollen 9' von ihm abgerechnet werden¹⁾. Für 5° Abweichung von der Mitteltemperatur würde sich demnach der Drehungswinkel nur um rund 1% des Wertes ändern, während die Drehung verschiedener Öle unter gleichen Bedingungen Schwankungen von 20° und mehr aufweist. Die geringe Abhängigkeit des Drehungswinkels von der Temperatur konnten wir auch für die alkoholische Lösung des Citronenöles feststellen. Eine Lösung von 5 g Öl in 96%-igem Alkohol zu 50 ccm drehte bei 25° C im 200 mm-Rohr + 12,75° Wild, bei 20° C + 12,81° und bei 15° C + 13,02°. Zieht man in Betracht, daß nach einem Vergleich der Angaben der Alkoholtabelle²⁾ für 15° C und der Bestimmungen von N. S. Osborn, E. C. McKelvy und H. W. Bearce³⁾ über das spezifische Gewicht von Alkohol-Wassermischungen bei 25° C die spezifischen Gewichte für 10° C Temperaturerhöhung um etwas über 1% differieren, so würde für die spezifische Drehung des Citronenöles an sich bei einer Temperaturerhöhung von 15 auf 25° von den vorstehenden Werten nur eine Abnahme von 1% übrigbleiben. Dagegen variiert die spezifische Drehung des Citronenöles erheblich mit dem Wechsel des Lösungsmittels und der Konzentration. Bestimmte Mengen desselben Citronenöles vom spezifischen Gewicht 0,8558

¹⁾ E. Gildemeister und Fr. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 1899, 612.

²⁾ Von Dr. K. Windisch 1893.

³⁾ Journ. Franklin-Inst. 1913, 175, 165; Chem. Zentralbl. 1913, I, 1330.

bei 20° C wurden in Benzol bezw. Alkohol gelöst, bei 20° zu bestimmtem Volumen aufgefüllt und bei 20° polarisiert. Zur Polarisation diente ein Apparat mit dreiteiligem Gesichtsfeld und mikroskopischer (nicht Lupen-) Ablesung.

Tabelle VI.

Öl in 100 ccm g	Lösungs- mittel	Polarisation	$[\alpha]_D$
Reines Öl	—	+59,04° W (100 mm-Rohr)	+68,99°
10	Benzol	+13,46° „ (200 „ „)	+67,30°
3	„	+ 4,03° „ („ „ „)	+67,20°
20	Alkohol von 96%	+26,06° „ („ „ „)	+65,15°
10	„ „ „	+12,79° „ („ „ „)	+63,95°
3	„ „ „	+ 3,79° „ („ „ „)	+63,17°

Die spezifische Drehung des Citronenöles in benzolischer Lösung weicht wenig von der des reinen Öles ab und steigt demgemäß auch nur wenig mit Erhöhung der Konzentration an. Es empfiehlt sich daher für die Bestimmung des Ölgehaltes ölarmer Schalenauszüge die Polarisation der benzolischen Ausschüttelung unter Berücksichtigung des Volumens der Essenz und der Benzolschicht. Von anderen auf die Ebene des polarisierten Lichtes wirkenden Substanzen und von Farbstoffen macht man sich durch diese Versuchsanordnung unabhängig. Für die Umrechnung in g Öl könnte vielleicht als Mittelwert $[\alpha]_D = 70^\circ$ W. in Rechnung gesetzt werden.

IV. Darstellung alkoholischer Auszüge von Citronenschalen.

Um Anhaltspunkte für die Beurteilung von Citronenessenzen aus Schalen zu gewinnen, über Ölmenge und Eigenschaften des Öles solcher Essenzen, Extrakt- und Aschengehalt, restierende Alkoholkonzentration und die Beziehung dieser zu den vorstehenden Werten und zu dem Verhältnis zwischen Alkohol und Schalenmenge wurden vier Citronenessenzen aus Schalen angefertigt, die vom parenchymatischen Gewebe möglichst befreit waren.

1. Citronenschalen wurden mit 85 vol.-%-igem Alkohol übergossen, sodaß die Flüssigkeit wenig über den Schalen stand, und mit der abgegossenen Lösung wurde nochmals eine neue Portion Schalen ausgezogen.

2. Citronenschalen übergossen mit 96 vol.-%-igem Alkohol.

3. Citronenschalen übergossen mit der doppelten Menge 82 vol.-%-igem Alkohol als eben zum Bedecken der Schalen nötig war.

4. Citronenschalen der gleichen Probe wie in Versuch 3, übergossen mit der gerade erforderlichen Menge 82 vol.-%-igen Alkohols.

Tabelle VII.

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
Angewandt ccm Alkohol	150	274	355	450
Erhalten ccm Essenz	114,5	259,5	333	403
Für 100 ccm Alkohol erhalten ccm Essenz . . .	76	95	94	89,5
Spez. Gew. der Essenz bei 15° C	0,9738	0,9103	0,9144	0,9449
Polarisation im 100mm-Rohr { der Essenz	-0,11° W	+0,72° W	+0,35° W	±0° W
{ der Essenz ¹⁾ nach dem Entfärben und Entölen	+0,04° W	±0° W	-0,07° W	-0,06° W
{ der benzolischen Ausschüttelung ¹⁾ . . .	±0° W	+0,67° W	+0,46° W	+0,14° W
100 ccm Essenz enthalten				
ccm Alkohol	44,2	61,6	61,5	53,0
g Extrakt	7,386	3,733	2,543	4,174
g direkt reduzierenden Zucker	3,924	2,124	1,273	2,282
g Zucker, gewonnen durch Inversion			0,124	0,074
g Mineralbestandteile	0,332	0,118	0,117	0,194
g Öl	0	1,3	0,97	0,32
Spezifische Drehung des Öles	—	+51,5° W	+47,4° W	+43,7° W
Gehalt des Extraktes an zuckerfreier Substanz . .	47%	43%	45%	48%

Der Zucker der Essenz No. 1 wurde durch Vergärbarkeit und Überführung in Phenylglykosazon (Schmp. 204—205°) charakterisiert. Essenz No. 2 gab für die Polarisation der benzolischen Ausschüttelung, umgerechnet auf das Ursprungsvolumen, den gleichen Wert, als 1. 10 ccm Essenz, 5 ccm gesättigter Kochsalzlösung und 10 ccm Wasser mit 20 ccm Benzol, 2. 20 ccm Essenz, 13 ccm gesättigter Kochsalzlösung und 31 ccm Wasser mit 17,5 ccm Benzol, 3. 15 ccm Essenz, 6 ccm Kochsalzlösung und 10 ccm Wasser erst mit 10 ccm, dann zweimal mit je 6 ccm Benzol ausgeschüttelt und die benzolischen Ausschüttelungen des letzten Versuches vereinigt wurden. Das Öl geht also schon bei der ersten Ausschüttelung vollkommen in das Benzol über und das hierfür erforderliche Verhältnis zwischen Essenz und Benzol ist nicht in enge Grenzen eingeschlossen.

An den vorstehenden Werten fällt der starke Rückgang der Alkoholkonzentration auf, obschon die Ausbeute an Essenz in den Proben No. 2 bis 4 hinter der Menge des angewandten Alkohols nur wenig zurückbleibt. Mit der Alkoholkonzentration sinkt der Ölgehalt, sodaß von unter 45 Vol.-% Alkohol an auf praktisch ölfreie, mit viel Wasser sich klar mischende, aber trotzdem stark aromatische Essenzen zu rechnen ist, wie sie für die Bereitung von Brauselimonaden sich vorzüglich eignen, dagegen steigt der Gehalt an Extraktivstoffen und zwar fast gleichmäßig an Zucker wie an zuckerfreiem Extrakt und an Mineralbestandteilen, die reich an Phosphorsäure sind.

Die niedrige spezifische Drehung des Öles, berechnet aus dem Ölvolumen und der Polarisation der benzolischen Ausschüttelung, erklärt sich durch die Gegenwart wachs- oder harzartiger, mit Wasserdampf nicht flüchtiger Substanzen. Im Citronenöl

¹⁾ Die Essenz ist durch Verdünnen und Behandeln mit Bleiacetat und Phosphat von Öl und Farbstoff befreit worden. Die Polarisation wurde — auch bei der benzolischen Ausschüttelung — auf das Ursprungsvolumen umgerechnet.

haben bereits H. E. Burgess und J. F. Child¹⁾ ein Harz vom Schmelzpunkt 64—67° gefunden.

Der Zuckergehalt der Citronenschalenauszüge verhindert die Ölbestimmung durch Polarisation der Essenzen selbst und wegen des Harzgehaltes des in diesen Auszügen enthaltenen Öles erhält man nach dem Ölbestimmungsverfahren aus dem Volumen Werte, die in Verbindung mit der Polarisation der benzolischen Ausschüttelung zu einer unverhältnismäßig niedrigen spezifischen Drehung des Öles führen. Diese niedrige spezifische Drehung ist also für das Öl der Citronenschalenauszüge charakteristisch und allein noch kein Zeichen einer Verfälschung. Für eine zuverlässige Ölbestimmung bleibt nur die Polarisation der benzolischen Ausschüttelung übrig. Endlich begründet nach der Untersuchung der Essenz I Ölfreiheit schlechthin noch nicht den Verdacht, daß ein Kunstprodukt vorliegt. Für die Beurteilung eines ölfreien Schalenauszuges steht indessen noch der Befund an Extraktivstoffen und Mineralbestandteilen zur Verfügung.

Für die Gewinnung des rohen Citronenöles haben wir die Schalen der Proben No. 3 und 4 nach dem Abgießen der Essenz mehrmals mit mäßigen Mengen Äther ausgezogen und — nach dem Waschen der ätherischen Auszüge mit verdünnter Kochsalzlösung zur Entfernung des Alkohols — den Äther erst aus dem Wasserbade bei 40—46°, dann im Vacuum verdunstet, bis das Gewicht des restierenden Öles gleiche Gewichtsabnahme in gleichen Zeiten aufwies. Erhalten wurden 5 g orangefarbenen Öles; die Essenzen No. 3 und 4 zusammen enthalten bereits 4,5 g Öl. Ein Teil des so gewonnenen Öles wurde mit Wasserdampf destilliert. Der nicht flüchtige Anteil betrug 10,4 %.

Tabelle VIII.

Bezeichnung	Spez. Gewicht bei 15° C	Refrakto- meterzahl bei 22° C	Spezifische Drehung in alkoholischer Lösung	Öl in 100 ccm der polarisierten Lösung
Rohöl	0,867	74,3	+61,2	4,19 g
Destilliertes Öl . . .	0,858	71,4	+71,3	7,26 g

Für die Bestimmung der Refraktometerzahl wurde ein Orangefilter vorgeschaltet, welches das Licht bis zur Linie D abdeckte. Die Differenzen in den Angaben der spezifischen Drehung des Rohöles aus den Tabellen VII und VIII erklären sich dadurch, daß die harzartige Substanz leichter als das Öl in den verdünnten Alkohol übergeht.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Teil des aus den Schalen extrahierten Öles gab an verdünnte wässrige Lauge Substanzen saurerer Natur ab. Der Rest wurde mit alkoholischer Lauge behandelt. Es wurde eine bei gewöhnlicher Temperatur feste, hochmolekulare, ungesättigte Säure erhalten und eine zweite Substanz, deren Reaktionsmöglichkeit mit Phthalsäureanhydrid auf ihren alkoholischen Charakter schließen läßt. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

V. Untersuchung einiger Citronenessenzen des Kleinhandels.

Beginnt man die Untersuchung einer Citronenessenz des Handels mit der Polarisation, so erhält man bei ölreicheren Essenzen für die Ölmenge zwar keinen ausreichend zuverlässigen Wert, aber man gewinnt doch allgemein einen Anhalt darüber,

¹⁾ Journ Soc. Chem. Ind. 1902, 20, 1176.

ob und unter welchen Bedingungen Ausschleudern des Öles Erfolg verheißt. Die Refraktometerzahl des Öles wurde unter Vorschalten eines Orangefilters, welches das Licht bis zur Linie D abdeckte, im Butterrefraktometer bestimmt¹⁾, der Citralgehalt colorimetrisch mit m-Phenylendiamin²⁾ ermittelt. Die Proben sind mit dem Kontrollrohr, das die Citrallösung enthält, möglichst zu gleicher Zeit anzusetzen und mit dem Vergleich ist einige Minuten zu warten, bis das gegenseitige Verhältnis der Farbstärken sich nicht mehr ändert. Öreichere Essenzen wurden für die Alkoholbestimmung mit verdünnter Kochsalzlösung versetzt, Scheidetrichter und Öl mit Wasser zweimal nachgewaschen und die vereinigten Lösungen destilliert.

Tabelle IX.

Essenz No.	Spez. Gewicht bei 15° C	Polarisa- tion im 100 mm- Rohr	100 ccm Öl enthalten:					Ökonstanten		
			Alkohol g	Öl g	Abdampf- rückstand g	Mineral- stoffe g	Zucker ³⁾ g	Refrak- tion bei 22° C	Citral- gehalt %	Spez. Drehung
1	0,8309	+24,82°	52,79	34,29	1,45	0,007	—	71,4	2,7	+63,8°
2 ⁴⁾	0,8334	+24,34°	45,77	33,10	1,30	0,005	—	73,3	0,6	+70,9°
3	0,8368	+36,99°	29,13	53,10	2,25	0,023	—	72,1	3,4°	+65,9
4	0,8340	+11,33°	54,28	17,22	0,48	0,022	0	71,7	4,4	(+65,8°)
5	0,8333	+3,22°	65,50	4,95	0,15	0,003	—	71,7	3,1	(+65,8°)
6	0,8321	+1,52°	69,60	2,70	0,35	0,005	0	71,3	15,5	(+56,3°)
7	0,8269	+7,27°	61,68	11,47	1,22	0,010	0	75,4	2,3	(+63,4°)
8	0,9438	—0,02°	37,00	—	0,45	0,035	+	—	—	—
9	0,9186	+0,09°	46,82	0,26	0,74	0,055	+	—	—	—
10	0,8230	+15,15°	56,43	21,70	0,50	0,012	+	71,1	3,7	+68,2°
11	0,8319	+5,82°	62,97	9,03	0,48	0,027	+	69,4	2,6	(+64,4°)
12	0,9826	—	10,92	0	0,04	0,027	—	—	—	—
13	0,9707	0	20,51	0	0,11	0,050	0	—	—	—
14	0,9754	0	16,47	0	0,08	0,040	0	—	—	—
15	0,9277	—0,01°	42,48	0	0,04	0,007	—	—	—	—
16	0,9779	0	14,85	0	0,06	0,045	—	—	—	—

Phosphorsäure wurde nur in den Proben No. 8 bis 11 nachgewiesen. Wo der Wert für die spezifische Drehung eingeklammert ist, ist er aus der Ölbestimmung und der Drehung der Essenz berechnet, anderenfalls in etwa 10⁰/o-iger alkoholischer Lösung bestimmt.

Die Proben No. 4 bis 7, 12 bis 14, 10 und 16 sind künstlich gefärbt (z. T. mit Curcuma und Tropäolin).

In Originalpackung, kleine Flaschen von 5 bis 7 ccm mit Spezialetikette, befanden sich die Essenzen No. 4, 5, 8, 11 bis 14 und 16.

Unter den Essenzen finden sich alkoholische Öllösungen verschiedenster Konzentration (No. 1 bis 7), teils ungefärbt (No. 1 bis 3), teils gefärbt (No. 4 bis 7), zwei ziemlich verdünnte Schalenauzüge (No. 8 und 9) (vielleicht ist die aus dem Großhandel bezogene Essenz von dem Verkäufer gestreckt worden, ein Verfahren, das

¹⁾ Als Brechungsexponenten für 20° finden sich Werte zwischen 1,4733 und 1,4835 entsprechend 71,6 und 89,1 des Butterrefraktometers.

²⁾ R. S. Hiltner, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1910, 1, 748. — J. Rippetoe und Louis E. Wise, Americ. Journ. Pharm. 1912, 83, 558.

³⁾ D. h. Fehling'sche Lösung reduzierende Stoffe.

⁴⁾ Spez. Gewicht des Öles bei 15° = 0,862.

geeignet ist, den Ruf der Großindustrie zu schädigen), zwei mit wenig Schalenauszug versetzte Öllösungen (No. 10 und 11) und fünf völlige Kunstprodukte (No. 12 bis 16) aus Wasser, Farbstoff und einer aromatisierten alkoholischen Lösung gemischt. Daß solche fragwürdigen Erzeugnisse wie die Proben No. 12 bis 16, bei denen nur der Name, nicht aber Geruch und Geschmack an Citronen erinnern, keine Existenzberechtigung haben, dürfte zweifellos sein. Was soll man aber von einer realen Citronenessenz des Handels verlangen?

Zunächst ist jedenfalls Citronenessenz als ein alkoholischer Auszug aus den frischen Schalen der Citrone zu definieren. Diese Auslegung des Begriffes Citronenessenz läßt das Verhältnis zwischen Schalengewicht und Alkohol offen. Zieht man den Preis der Citrone in Betracht und berücksichtigt dabei, daß doch auch der Inhalt der geschälten Citrone — immerhin für den Großbetrieb — einen gewissen Wert repräsentiert, so hieße es den Schaleninhalt mit etwas Wertvollere unnötig verlängern, wollte man über das von uns gewählte Verhältnis hinausgehen und wesentlich mehr Alkohol nehmen, als zum reichlichen Bedecken der Schalen erforderlich ist. Dieser Satz würde auch dann noch zutreffen, wenn der Alkohol soweit verdünnt wird, daß eine mit Wasser sich klar mischende Essenz resultiert, wie sie für die Bereitung von Brauselimonaden allein geeignet ist. Ein Alkohol von 70 Vol.-% wird, wenn man von ihm nicht mehr als nötig nimmt, durch die in den frischen Schalen befindliche Feuchtigkeit auf 45 Vol.-% herabgesetzt werden und nach dem Untersuchungsergebnis der Essenz I in Tabelle VII praktisch frei von Öl sein. Weiter den extrahierenden Alkohol zu verdünnen, möchten wir im Interesse des Aussehens der Essenz nicht empfehlen. Man würde eine mißfarbige dunkle Essenz erhalten, die erst durch Verdünnen und Auffärben ein gefälliges Aussehen annehmen würde. Da der reell bereitete Schalenauszug schon genügend Farbstärke besitzt, wäre seine Auffärbung, die doch nur die Verwendung zu schwachen Alkohols oder spätere Verdünnung verdecken soll, als Verfälschung zu kennzeichnen.

Für die Aromatisierung von festen Speisen ist die Freiheit von Öl nicht als eine Bedingung, vielleicht nicht einmal als ein Vorzug anzusehen und muß daher auch ein Zusatz von Öl zum Schalenauszug gestattet sein und ferner ein Zusatz von Alkohol, um das Öl in Lösung zu halten. Welches Verhältnis soll dann zwischen Schalenauszug und Öllösung obwalten? Man wird Übergänge von dem reinen Schalenauszug bis zur Öllösung gestatten und sich mit der Forderung begnügen müssen, daß die Komponenten lediglich gemischt, aber nicht obendrein verdünnt werden. Es bleibt noch die Frage offen, was als eine reelle Öllösung zu betrachten ist. In seinem Vorschriftenbuch gibt K. F. Töllner (1899) das Verhältnis 10 Teile Citronenöl, 80 Teile Alkohol von 95% und 10 Teile Wasser an. Da als das hervorstechendste aromatische Prinzip Citral und andere Aldehyde gelten¹⁾, ist auf deren Menge im verwendeten Citronenöl Wert zu legen. Gilt 3% Citral als untere Grenze für unverfälschtes Citronenöl, so sollte eine Öllösung nicht weniger als 0,3 Citral enthalten. Auch könnte man kaum eine Essenz beanstanden, die die verlangten 0,3% Citral enthält, aber weniger als 10% Citronenöl aufweist, weil zu ihrer Bereitung ein Öl gedient hat, dem die Terpene und Sesquiterpene zum Teil entzogen sind. Ein solcher Fall liegt in der von uns untersuchten Essenz No. 6 der Tabelle IX vor, die nur 2,7% Öl aber mit einem Citralgehalt von 15,5% aufweist, woraus sich ein Citralgehalt der Essenz von 0,42% er-

¹⁾ Burgess und Child sprechen dem Nonyl- und Oktylaldehyd einen wesentlichen Anteil am Aroma des Citronenöles zu. — E. Mac Kay Chace nimmt auch die Gegenwart von Citronellal an. Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, 28, 1472.

gibt. Auch die niedrige spezifische Drehung des abgeschiedenen Öles steht mit dem erhöhten Citralgehalt im Einklang. Eine Citronenessenz aus Öl sollte demnach 10% Öl, jedenfalls aber 0,3% Citral enthalten und von der ersten Forderung könnte Abstand genommen werden, wenn der zweiten genügt ist.

Ein Gegenstück zum eben besprochenen Fall bietet die Essenz No. 2 der Tabelle IX mit 24,34% Öl von 0,6% Citralgehalt, also mit nur 0,15% Citral in der Essenz selbst. Auch die erhöhte Drehung des abgeschiedenen Öles läßt auf die schon von Burgess und Child beobachtete Verfälschung von Citronenöl mit Citronenölterpenen schließen. Sieht man aber ein Citronenöl als verfälscht an, dem Citronenölterpene zugesetzt sind in dem Maße, daß die äußerste Grenze des Citralgehaltes unterschritten ist, soll man dann eine Öllösung als vollwertig betrachten, die an dem gleichen Mangel leidet?

Aus vorstehendem ergeben sich für die Begriffsbestimmung, die Beurteilung und die Gewinnung einer Citronenessenz folgende Sätze:

1. Citronenessenz ist der alkoholische Auszug aus den frischen Schalen der Citrone; der Schalenauszug ist charakterisiert durch verschiedene Extraktivstoffe und phosphorsäurereiche Asche; es empfiehlt sich für seine Bereitung, die von parenchymatischem Gewebe möglichst befreiten Schalen nur mit soviel Alkohol von 70 Vol.-% zu übergießen, daß sie gut von ihm bedeckt sind. Künstliche Färbung des Schalenauszeuges ist unzulässig.

2. Neben Schalenauszügen sind als Citronenessenz alkoholische Lösungen von Citronenöl zuzulassen; die Lösungen sollen 10% Öl, jedenfalls aber 0,3% Citral enthalten. Ist der letzteren Forderung genügt, so kann von der ersten Abstand genommen werden.

3. Auch Gemische der unter 1 und 2 aufgezählten Arten von Citronenessenz in beliebigem Verhältnisse, aber ohne weitere Verdünnung sind als Citronenessenz zuzulassen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wird ein Verfahren angegeben, in der Citronenessenz nach Art der MilCHFettbestimmung mit Hilfe der Gerber'schen Röhrchen das Öl aus dem Volumen zu bestimmen und zwar bei größeren Ölmengen unmittelbar aus dem Volumen des mit verdünnter Kochsalzlösung abgeschiedenen Öles, bei geringeren Mengen aus der Vermehrung des Volumens des zu seiner Ausschüttelung dienenden besten Petroleums (söG. Kaiseröles).

2. Es wird gezeigt, daß zur Bestimmung von Ölmengen unter 0,8% (bezw. 0,08 g) und besonders zur Bestimmung des Ölgehaltes im alkoholischen Auszuge der Citronenschalen sich die Polarisierung der benzolischen Ausschüttelung empfiehlt, weil man dadurch die Störung der Ölbestimmung aus dem Volumen durch harzartige Substanzen und die Beeinflussung der Polarisierung der Essenz selbst durch Zucker und andere drehende Substanzen (Glycoside?) vermeidet.

3. Es wird gezeigt, daß die spezifische Drehung des Citronenöles mit dem Wechsel des Lösungsmittels und der Konzentration beträchtlich sich ändert.

4. Es wird gezeigt, daß die Refraktion des Citronenöles bei Luftzutritt stark zunimmt; es entstehen stark lichtbrechende Substanzen, die entweder selbst verhältnismäßig leicht in Wasser übergehen oder von diesem unter Bildung wasserlöslicher Substanzen zersetzt werden.

5. Es wird die Zusammensetzung von 4 unter verschiedenen Versuchsbedingungen selbst gefertigten Citronenschalenauszügen mitgeteilt und erörtert.

6. Es wird das Untersuchungsergebnis von 16 Citronenessenzen des Kleinhandels mitgeteilt.

7. Es werden Forderungen aufgestellt, denen reelle Citronenessenzen des Handels zu genügen haben.

Über die Berechnung des Cocosfettgehaltes in Butter nach Polenske.

Von

Thure Sundberg.

Mitteilung aus dem Laboratorium des Gesundheitsamtes der Stadt
Stockholm.

[Eingegangen am 18. August 1913.]

Bei Versuchen, das Cocosfett in Butter quantitativ nach der im übrigen ausgezeichneten Methode von Polenske¹⁾ zu bestimmen, habe ich immer zu hohe Ergebnisse erhalten, was sich besonders bei höherem Gehalte von Cocosfett bemerkbar gemacht hat²⁾. Daß man nach der Berechnungsmethode, die Polenske angegeben hat, in der Regel auch etwas zu hohe Ergebnisse erhalten muß, ist offenbar, wenn man die Art der Berechnung näher betrachtet. Da indessen diese Verhältnisse, soweit ich die Literatur verfolgt habe, bisher nicht erörtert sind, und ich weiter gefunden habe, daß man durch eine einfache Umrechnung richtigere Werte erhalten kann, hielt ich es für zweckmäßig, die Angelegenheit hier zu besprechen.

Bekanntlich hat Polenske auf Grund von 34 Butteranalysen eine Tabelle aufgestellt, die die Polenske'schen Zahlen angibt, welche in normaler Butter den verschiedenen Reichert-Meißl'schen Zahlen entsprechen (Tabelle B); die Berechnung des Cocosfettgehaltes aus der Analyse wird mit Hilfe dieser Tabelle z. B. folgendermaßen ausgeführt: Gefunden Reichert-Meißl'sche Zahl = 23,7, Polenske'sche Zahl = 4,4. Der Reichert-Meißl'schen Zahl 23,7 entspricht nach der genannten Tabelle B die Polenske'sche Zahl 1,7. Hieraus ergeben sich:

$$(4,4 - 1,7 = \frac{1}{2} 2,7) \times 10 = 27\% \text{ Cocosfett}^3).$$

Diese Art zu rechnen ist indessen prinzipiell unrichtig. Sie würde richtig sein, wenn 23,7 wirklich die Reichert-Meißl'sche Zahl der ursprünglichen Butter wäre, was aber nicht der Fall ist. Diese letztgenannte Zahl liegt für die reine Butter höher, da der Zusatz von Cocosfett gleichzeitig mit einer Erhöhung der Polenske'schen Zahl eine Erniedrigung der Reichert-Meißl'schen Zahl zur Folge hat.

Aus meinen Analysen geht hervor, daß die Zahl, die durch die Polenske'sche Berechnungsmethode erhalten wird, richtiger den Cocosfettgehalt in Prozenten des Butterfettes in der Mischung ausdrückt. Nimmt man an, daß im obigen

¹⁾ Diese Zeitschrift 1904, 7, 273.

²⁾ Herr Dr. Pfizenmaier-Berlin hat mir auf Anfrage mitgeteilt, daß auch er nach der Polenske'schen Berechnungsart öfters zu hohe Cocosfettgehalte gefunden hat und daß er daher der Berechnung die höchst zulässige (d. h. die um 0,5 erhöhte) Polenske'sche Zahl zugrunde zu legen pflegt.

³⁾ Man multipliziert mit 10, weil nach Polenske die Polenske'sche Zahl durch den Zusatz von 1% Cocosfett ungefähr um 0,1 erhöht wird. Enthält die Butter aber mehr als 20% Cocosfett, dann findet eine stärkere Erhöhung der Polenskischen Zahl statt.