

## VI. Fruchtsäfte.

Himbeersäfte. Die fünf untersuchten Säfte enthielten keine Weinsäure und höchstens einige Milligramme Bernsteinsäure; die Mengen von Äpfelsäure waren ebenfalls gering (etwa 0,1 g), vielleicht ist diese Säure gar kein Bestandteil des Himbeersaftes, denn die gefundenen Mengen konnten möglicherweise von zugesetztem Kirschsafte herrühren. Der Gehalt an Citronensäure betrug in drei sauren Säften 1,04, 0,99 und 0,86 g, in zwei süßen Säften 0,59 und 0,50 g.

Kirschsäfte. Auch diese Säfte enthielten keine Weinsäure und nur sehr geringe Mengen Bernsteinsäure. Die Stahre'sche Reaktion war eine sehr schwache, oder sie blieb völlig aus. Die Mengen der Äpfelsäure betrugen in vier sauren Säften 0,91, 0,86, 0,69 und 0,64 g, in drei süßen Säften 0,43, 0,40 und 0,39 g.

Eine Probe Holundersaft (ohne Zucker) von einer hiesigen Apotheke enthielt nur Citronensäure und zwar 0,59 g, und eine Probe getrockneter, portugiesischer Holunderbeeren 1,15 % Citronensäure.

In einer Probe von getrockneten Heidelbeeren wurden 1,31 % Citronensäure und 0,12 % Äpfelsäure gefunden.

Es wäre zwar verfrüht, aus diesen Ergebnissen allzu weitgehende Schlüsse zu ziehen, jedenfalls aber darf man wohl die Behauptung aufstellen, daß die Weinsäure ein normaler Bestandteil aller Traubenweine und zwar auch der stark weingeisthaltigen ist, weshalb das völlige Fehlen dieser Säure Grund zu Zweifeln über das Vorhandensein von Traubenwein gibt, und daß die Citronensäure in den reifen Trauben nicht vorkommt und ein beträchtlicher Citronensäuregehalt somit auf einen Zusatz von z. B. Holunderbeeren oder Heidelbeeren hindeuten kann.

Januar 1907.

## Über die Refraktion der Fette und Fettsäuren.

Von

R. K. Dons.

Mitteilung aus V. Stein's Laboratorium in Kopenhagen.

W. Ludwig und H. Haupt haben vor kurzem in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> eine Arbeit „Über die Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren der Butter“ veröffentlicht, die mir zu einer Kritik Anlaß gibt, nicht am wenigsten aus dem Grunde, weil in dieser wenig begründeten Arbeit Butterverfälschungen in Dänemark als gegeben erwähnt werden, ohne daß der geringste Beweis dafür vorgebracht wird.

Wenn die Verff. nämlich aus dem Umstande, daß die Butter Exportbutter ist, folgern, daß sie von großen Sammelieferungen herrührt und deshalb nicht großen Schwankungen unterworfen sein könne, so muß diese Behauptung auf einer Unkenntnis der dänischen Exportbutterverhältnisse beruhen, und ich kann in dieser Beziehung auf den Bericht des Königl. dänischen Versuchslaboratoriums für das Jahr 1900<sup>2)</sup> verweisen, woraus sich ergibt, welchen Schwankungen dänische Butter unterworfen ist.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift 1906, 12, 521.

<sup>2)</sup> Chem. Centralbl. 1901, I, 336 u. Biedermann's Centralblatt f. Agrik.-Chemie 1901, 30, 48.

Was das in dem Aufsätze vorgeschlagene Verfahren betrifft, so kann ich die Ansicht der Verfasser über die Brauchbarkeit desselben durchaus nicht teilen.

Die Methode wird darauf begründet, daß die Refraktion der aus Butter hergestellten unlöslichen Fettsäuren viel geringere Schwankungen (29,0—30,2 bei 40° C.) aufweisen soll, als die Refraktion des Butterfettes selbst, die als von +1 bis -3,1 schwankend angegeben wird. Es scheint, daß man gedacht hat, daß das Verfahren besonders zum Nachweise von Kokosfett in Butter Anwendung finden sollte; jedoch wird auch seine Anwendbarkeit zum Nachweis von Schweinefett, Pflanzenöl u. a. erwähnt, und es scheint, daß sie zur Entdeckung der obigen Verfälschungen gedient hat, da Dr. Röhrig in dem Jahresbericht des Laboratoriums der Stadt Leipzig (dem Referate in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> gemäß) sich dahin äußert, daß das Verfahren bei dem Nachweis von Schweinefett sich bewährt habe.

Um diese Verhältnisse genauer zu untersuchen, habe ich zunächst die Refraktion von 25 Proben Butter bestimmt, deren Herstellungsort bekannt war oder deren Echtheit jedenfalls außer Zweifel stand, indem ich zu gleicher Zeit die Refraktion der Butter und die der aus dem Destillationsrückstande von der Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl gewonnenen Fettsäuren bestimmte..

Diese Bestimmungen ergaben folgende Werte:

Butter No.	Reichert- Meißl'sche Zahl	Jodzahl	Refraktion bei 40°		Refraktions- Differenz
			des Butterfettes	der unlöslichen Fettsäuren	
1	23,9	47,6	46,1	35,0	11,1
2	24,8	44,4	45,2	34,0	11,2
3	25,4	—	44,6	33,2	11,4
4	26,6	—	44,5	33,0	11,5
5	25,7	41,6	44,4	32,9	11,5
6	28,0	42,7	44,4	33,4	11,0
7	27,2	40,8	44,3	32,8	11,5
8	26,4	—	44,2	32,8	11,4
9	26,4	—	44,2	32,2	12,0
10	—	39,8	44,1	32,5	11,6
11	27,6	40,2	44,0	33,0	11,0
12	24,1	36,9	43,9	32,2	11,7
13	26,6	—	43,9	33,1	10,8
14	29,5	41,2	43,8	32,7	11,1
15	24,4	—	43,6	32,2	11,4
16	26,7	—	43,4	32,2	11,2
17	25,2	—	43,2	31,8	11,4
18	30,2	—	42,1	30,9	11,2
19	29,7	—	42,0	30,7	11,3
20	30,9	—	41,9	30,8	11,1
21	28,8	—	41,7	30,1	11,6
22	28,2	—	41,5	30,3	11,2
23	32,5	—	40,2	29,8	10,4
24	33,3	—	39,8	28,8	11,0
25	31,8	—	40,0	28,5	11,5

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift 1906, 12, 52.

Wie man hieraus ersieht, ist die Refraktion der Fettsäuren keineswegs enger begrenzt als die des Butterfettes selbst; es ist vielmehr eine konstante Differenz zwischen der Refraktion des Butterfettes und der der entsprechenden Fettsäuren vorhanden.

Eine Probe Kokosfett und zwei verschiedene mit Kokosfett vermischte Proben Butter lieferten folgende Ergebnisse:

Bezeichnung des Fettes	Refraktion bei 40°		Refraktions-Differenz
	des Fettes	der unlöslichen Fettsäuren	
Kokosfett . . . . .	34,7	17,8	16,9
Butter mit 10 % Kokosfett . . . . .	39,6	27,2	12,4
„ „ 20 „ „ . . . . .	40,2	27,0	13,2

Hieraus ersieht man, daß die Gegenwart von Kokosfett in Butter sich ebenso gut aus der Refraktion der unlöslichen Fettsäuren erkennen läßt, als aus der des Fettes, indem die Refraktions-Differenz größer ist als die bei Butter; wenn man aber auf die großen Schwankungen in der Refraktion der unlöslichen Fettsäuren der Butter selbst Rücksicht nimmt, ist dieselbe kein zuverlässiges Maß für die Gegenwart von Kokosfett. Viel eher würde die Refraktions-Differenz Fingerzeige geben können; auch hier wird man aber, ehe man eine Beimischung als sicher erwiesen ansehen kann, einen so großen Prozentgehalt erreicht haben, daß die Beimischung sich leichter auf anderem Wege nachweisen läßt.

Eine Probe Schweinefett ergab folgende Werte:

	Fett	Unlösliche Fettsäuren	Refraktions-Differenz
Refraktion bei 40°	48,1	35,0	13,1

Wie man hieraus ersieht, ist die Refraktion der Fettsäuren hier nicht höher als die Refraktion der Fettsäuren in der Butterprobe No. 1, und da die Refraktions-Differenz nicht beträchtlich größer als bei Butter ist, so ist es demnach durchaus unmöglich, mittels dieser Methode Schweinefett in Butter nachzuweisen.

In dem Aufsätze von W. Ludwig und H. Haupt wird nicht näher erwähnt, wovon diese enger beschränkte Refraktion der unlöslichen Fettsäuren herrühren soll; es dürfte aber vielleicht von Interesse sein, auch diese Seite der Sache zu betrachten.

Man hat bisher angenommen, daß das Butterfett aus Triglyceriden (ob aus einfachen oder gemischten, das hat in dieser Beziehung keine Bedeutung) bestehe und daß die Refraktion von dem verschiedenen Mischungsverhältnis abhängig sei, in welchem die verschiedenen Säuren darin vorhanden sind.

Da man durch Abspaltung von Glycerin mittels Verseifung und darauffolgender Versetzung mit Säure die freien Säuren in annähernd dem gleichen Mischungsverhältnis wie in dem Fette bekommt, wird sonach die Refraktions-Differenz bei dem Fette von der Refraktions-Differenz zwischen den Triglyceriden und den entsprechenden Säuren abhängig.

Über die Refraktion der Triglyceride der Fettsäuren, die hier in Frage kommen, liegt eine Arbeit von L. T. Scheij<sup>1)</sup> vor, die mir wegen der großen Anzahl von

<sup>1)</sup> Rec. de travaux chim. de Pays Bas 18, 169.

Zahlangaben von großem Nutzen gewesen ist, besonders weil die Refraktion der von mir von Kahlbaum bezogenen Triglyceride und Säuren mit den von Scheij angegebenen Zahlen im wesentlichen übereinstimmt.

Wie zu erwarten war, zeigt sich, daß die Refraktions-Differenz von den höheren Gliedern der Fettsäuren nach den niedrigeren Glieder zu steigt.

Wenn nämlich  $R = m \left( \frac{n-1}{d} \right)$  ist, wobei  $m$  die Molekülzahl,  $n$  der Brechungsexponent,  $d$  das spezifische Gewicht,  $R$  die Molekularrefraktion bezeichnet, so muß die Refraktions-Differenz bei steigenden Differenzen in dem spezifischen Gewicht ebenfalls steigen.

Die Größe der Refraktions-Differenz ergibt sich aus folgender Tabelle:

	Butter- säure	Capron- säure	Capryl- säure	Caprin- säure	Laurin- säure	Myristin- säure	Palmitin- säure	Stearin- säure
Temperatur . . . ° C	20	20	20	40	60	60	80	80
Brechungs- exponent der	1,43587	1,44265	1,44817	1,44461	1,44039	1,44285	1,43807	1,43987
Glyceride Säuren	1,39906	1,41635	1,42825	1,42855	1,42665	1,43075	1,42693	1,43003
Unterschied zwischen den Brechungsexponenten	0,03681	0,02630	0,01992	0,01606	0,01374	0,01210	0,01114	0,00984
Unterschied in Refrakto- metergraden nach Zeiß	46,0	34,2	25,9	20,9	17,8	16,1	14,5	13,1

Als das letzte Glied der in Butter vorhandenen Säuren fehlt die Ölsäure. Ein Vergleich der Refraktionen wurde hier in einer von Kahlbaum bezogenen Probe Triolein gemacht. Ich fand:

	Triolein	Fettsäuren daraus	Refraktions-Differenz
Refraktion bei 60°	49,3	36,2	13,1

Die Molekularrefraktion des Trioleins wurde zu 439,0 (statt 438,2) bestimmt.

Untersucht man hiernach z. B. eine Mischung von Triglyceriden, die bezüglich der Zusammensetzung im wesentlichen mit der von Richmond<sup>1)</sup> für Butter gefundenen übereinstimmt, nämlich:

Tributyl	Tricaproin	Trilaurin	Trimyristin	Tripalmitin	Tristearin	Triolein
4,0	4,0	7,0	20,0	25,0	2,0	38,0

so findet man eine Refraktion bei 60° von 33,6 (bei 40° von 43,8) und in der entsprechenden Säuremischung eine Refraktion bei 60° von 22,0 (und bei 40° von 32,2), sonach eine

Refraktions-Differenz von 33,6 — 22,0 = 11,6.

Diese Zahl stimmt aufs beste mit den bei natürlicher Butter gefundenen Werten; daß sie niedriger ist, als irgend eine der einzeln gefundenen Differenzen, ist dadurch verursacht, daß die Buttersäure und die Capronsäure aus der zur Untersuchung gelangenden Säuremischung völlig vertrieben sind, weshalb die höheren Glieder mit der höheren Refraktion in größerer Prozentmenge vorhanden sind.

Da nun die Schwankungen in der Refraktion der Butter<sup>2)</sup> hauptsächlich auf

<sup>1)</sup> Richmond, Dairy Chemistry 1899, 35.

<sup>2)</sup> Vergl. Partheil und v. Velsen, Archiv der Pharmacie 1900, 238, 271.

die Schwankungen in dem Gehalt an den höheren Gliedern mit niedriger Refraktions-Differenz zurückzuführen sind, so ist kein Grund dafür vorhanden, daß die Refraktions-Differenz bei Butter stärker schwanken soll, oder mit anderen Worten, daß die Refraktion der unlöslichen Fettsäuren in engeren Grenzen schwanken soll als die des Butterfettes selbst.

Recht interessant ist es auch, das Verhältnis bei Schweinefett und Kokosfett zu beobachten. Bei Schweinefett findet sich eine Refraktions-Differenz von 13,1, was der Zusammensetzung des Fettes aus den Triglyceriden der Ölsäure, der Stearinsäure und der Palmitinsäure entspricht.

Bei Kokosfett findet sich eine Refraktionsdifferenz von 16,9, die durch die Erwärmung der Fettsäuren im Dampfstrom, bis man die Hauptmenge von Capryl- und Caprinsäure ausgetrieben hat, bis auf 14,9 erniedrigt wird. Dies stimmt damit sehr gut überein, daß die nichtflüchtigen Fettsäuren des Kokosfettes eine Mischung von Laurin-, Myristin- und Palmitinsäure sind, wenn man berücksichtigt, daß wegen des Einflusses der flüchtigen Säuren beim Kokosfett eine ähnliche Abnahme der Refraktions-Differenz eintritt wie bei der Butter (14,0—11,5).

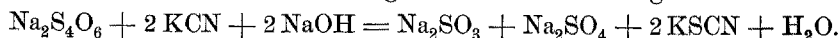
## Ein neues Verfahren zum Nachweise von unterschwefligsauren Salzen in Nahrungsmitteln, auch bei Gegenwart von schwefligsauren Salzen.

Von

A. Gutmann.

Mitteilung aus dem staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg.

Bei Versuchen, welche ich behufs Wiedergewinnung von Quecksilber und Jod aus der von der Hübl'schen Jodzahlbestimmung abfallenden Flüssigkeit anstellte, beobachtete ich unter anderem<sup>1)</sup>, daß Natriumtetrathionat mit Cyankalium bei Gegenwart von Alkalilauge in Natriumsulfit und Natriumsulfat unter Bildung von Kaliumrhodanat übergeht nach der Gleichung:



Diese Reaktion verlief beim Erwärmen quantitativ. Es war nun zu erwarten, daß auch die von H. v. Pechmann und Ph. Mank<sup>2)</sup> gefundene Reaktion, nach welcher Natriumthiosulfat in wässriger Lösung mit Cyankalium zusammengebracht in Natriumsulfit verwandelt wird, während jenes in Kaliumrhodanat übergeht nach der Gleichung:



beim Erwärmen quantitativ verlief.

<sup>1)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1905, **38**, 1728 und 1906, **39**, 509.

<sup>2)</sup> H. v. Pechmann und Ph. Mank. Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1895, **28**, 2375; A. Gutmann, Über den Abbau der Thiosulfate zu Sulfiten unter dem Einfluß reduzierender Salze in alkalischer Lösung. Dissertation München 1897. Dobbin, Chemik News 1898, **77**, 131.