

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Über die Untersuchung von Butter und Margarine berichte ich anschliessend an Seite 517 dieses Bandes nachstehend weiter.

Zur Fettbestimmung in der Butter empfiehlt A. Burr¹⁾ das Gottlieb'sche Verfahren²⁾, jedoch in etwas anderer Ausführungsform, als sie A. Hesse³⁾ angab. Von der in einem Wägegase befindlichen, in der oben (Seite 512) beschriebenen Weise homogen gemachten Butterprobe werden mit einem Stahlspatel 1,0 bis 1,3 g abgestochen. Die durch Differenzwägung festgestellte Buttermenge spült man mit heissem Wasser — es genügen etwa 10 *ccm* — durch einen kleinen Trichter mit kurzem Hals in einen Röse'schen Zylinder, kühlt ab, füllt mit 1 *ccm* Ammoniak auf, schüttelt vorsichtig mit aufgesetztem Trichter durch, spült Trichter und Spatel mit 10 *ccm* Alkohol ab, schüttelt wieder wie vorher und spült schliesslich Spatel und Trichter noch mit 25 *ccm* Äther ab. Weiter verfährt man wie gewöhnlich bei dem Gottlieb'schen Verfahren. Nach etwa vierstündigem Stehen ist die Fettlösung vollkommen klar und wird in einen kleinen gewogenen Erlenmeyerkolben abgehebert; das Heberrohr wird mit 25 *ccm* Äther in den Zylinder hinein abgespült und darauf Petroläther durch dasselbe in den Erlenmeyerkolben geblasen, wodurch es vollkommen von anhaftendem Fett befreit wird. Der Zylinder, in dem sich schon 25 *ccm* Äther — vom Abspritzen des Heberrohres her — befinden, wird wieder geschüttelt; dann gibt man 25 *ccm* Petroläther zu, schüttelt und hebert wieder nach etwa 4-stündigem Stehen die Ätherfettlösung in einen zweiten gewogenen Erlenmeyerkolben ab. Nur muss man diesmal die Flüssigkeitsmenge vor und nach dem Abhebern ablesen und hieraus, und aus der Gewichtszunahme des zweiten Kolbens, die im Zylinder zurückgebliebene Fettmenge berechnen. Eine dritte Abheberung ist dann überflüssig. Nach diesem Verfahren ausgeführte Doppelbestimmungen stimmen unter sich sehr gut überein.

1) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **10**, 286.

2) Vergl. diese Zeitschrift **32**, 252; **48**, 781.

3) Vergl. diese Zeitschrift **44**, 807.

Das Gerber'sche Verfahren ist nach A. Hesse¹⁾ für die Fettbestimmung, und auch für die Wasserbestimmung, in der Butter ungeeignet. Bei ersterer ergaben sich Unterschiede bis zu 3,4 0/0, bei letzterer bis zu 3,0 0/0. Etwas besser ist die Übereinstimmung der Ergebnisse des Universalprüfers mit der Gewichtsanalyse. S. S. Arlow²⁾ fand gleichfalls, dass die Fettbestimmung mittels des Butterprüfers von Poda³⁾ der Ermittlung nach Gerber vorzuziehen sei; sie liefert zwar keine vollständig genauen Werte, ist aber für praktische Zwecke brauchbar.

Mit Beziehung auf die besondere Natur der im Butterfett enthaltenen Fettsäuren konnte M. Siegfeld⁴⁾ nachweisen, dass das Molekulargewicht der festen nichtflüchtigen Fettsäuren hinter dem der Palmitinsäure zurückbleibt. Er schliesst hieraus, dass das Butterfett keine Stearinsäure enthält⁵⁾, dass dagegen Myristinsäure einen Hauptbestandteil desselben bildet. Zu dem gleichen Ergebnis gelangten auf ähnlichem Wege W. Fleischmann und H. Warmbold⁶⁾. In zwei weiteren Arbeiten hat M. Siegfeld⁷⁾ noch je 4 Butterproben im gleichen Sinne untersucht und für dieselben Myristinsäuregehalte von 24 bis 34 0/0 errechnet. Schliesslich hat Siegfeld⁸⁾ noch auf anderem Wege eine Bestätigung seiner Anschauungen versucht und bis zu einem gewissen Grade gefunden.

Einen chemischen Nachweis des Ranzigseins der Butter beschrieb P. Soltsien⁹⁾. Destilliert man die Butter im Wasserdampfstrom, übersättigt das Destillat mit Alkali und destilliert dasselbe nochmals im Wasserdampfstrom, so gibt bei ranziger Butter dieses Destillat mit Welmans' Reagens¹⁰⁾ zwar keine Grünfärbung, aber bei

1) Milchwirtschaftliches Zentralblatt **1**, 433; durch Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **11**, 627.

2) Revue internationale des falsifications **19**, 54; durch Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **15**, 299.

3) Vergl. diese Zeitschrift **44**, 807.

4) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **13**, 523.

5) Vergl. diese Zeitschrift **39**, 178; **44**, 803.

6) Zeitschrift f. Biologie **50**, 375.

7) Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie **14**, 222; durch Pharm. Zentralhalle **49**, 51. — Chemiker-Zeitung **32**, 505.

8) Milchwirtschaftliches Zentralblatt **4**, 250; durch Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **18**, 611.

9) Chemische Revue über die Fett- u. Harzindustrie **12**, 177; durch Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **11**, 626.

10) Vergl. diese Zeitschrift **40**, 740.

darauf folgendem Zusatz von Ammoniak, je nach dem Grade des Ranzigseins, eine schwächere oder stärkere Blaufärbung. Die Blaufärbung zeigt sich nicht unmittelbar nach dem Übersättigen mit Ammoniak, sondern erst nach einer halben Minute.

Die quantitative Bestimmung der Borsäure¹⁾ in der Butter nimmt M. Monhaupt²⁾ derart vor, dass er eine grössere Menge der Probe in einen als Spritzflasche eingerichteten Kolben einwägt, dann ein abgemessenes Volumen Wasser hinzusetzt und das Ganze bei 50 bis 60° kurze Zeit kräftig durchschüttelt. Die nach erfolgter Klärung unter dem Fett stehende Flüssigkeit wird in ein geeignetes Gefäss so weit überspritzt, bis eben das Fett in dem Spritzflaschen-Steigrohr aufzusteigen beginnt. Ein aliquoter Anteil³⁾ dieser Flüssigkeit wird alkalisch gemacht, eingedampft und eingeäschert. Die Asche spült man, unter Verreibung der noch kohligen Partikel mit heissem Wasser, in ein Mafskölbchen, füllt in diesem nach dem Erkalten zur Marke auf, filtriert und benutzt einen aliquoten Teil des Filtrates zur titrimetrischen Bestimmung der Borsäure nach Jörgensen⁴⁾. E. Gauvry⁵⁾ verrührt behufs raschen Nachweises der Borsäure 10 g Butter mit 20 bis 25 *ccm* heissen Wassers, filtriert die wässrige Schicht durch ein trockenes Faltenfilter ab, gibt zum Filtrat 7 bis 8 Tropfen Barytwasser und etwa 10 *ccm* Alkohol und zentrifugiert nach einigen Minuten. Den Niederschlag löst man in 1 *ccm* konzentrierter, heisser Oxalsäurelösung, fällt das Baryumoxalat durch Alkohol wieder aus, zentrifugiert von neuem und verdampft die Flüssigkeit in einer Porzellanschale bei einer 85° C. nicht übersteigenden Temperatur nach Zusatz einiger Tropfen alkoholischer Kurkumaintur. Bei Gegenwart von Borsäure tritt rote Färbung auf. Nach demselben Verfahren lässt sich auch die mit einigen Tropfen Salzsäure und etwas Wasser aufgenommene Milchasche auf Borsäure prüfen.

G. Halphen⁶⁾ weist auf folgende Weise Benzoëssäure in der Butter nach. Man schüttelt letztere mit warmem, konzentriertem Kalk-

1) Vergl. diese Zeitschrift **42**, 127.

2) Chemiker-Zeitung **29**, 362.

3) Bei dessen Berechnung ist zu berücksichtigen, dass die Butter im Mittel 15% Wasser enthält.

4) Vergl. diese Zeitschrift **42**, 119.

5) Annales chim. anal. appliqu. **15**, 14; durch Chem. Zentralblatt **81**, I, 865.

6) Annales chim. analyt. appliqu. **18**, 382; durch Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **18**, 478.

wasser, lässt erkalten und trennt die wässrige Flüssigkeit von der Butter; erstere säuert man mit Phosphorsäure an und schüttelt mit Äther aus. Diesen lässt man freiwillig verdunsten und unterwirft den völlig trockenen Rückstand der Prüfung nach dem Verfahren von E. Mohler¹⁾. Auch L. Robin²⁾ greift auf diese Methode zurück, nur schüttelt er die geschmolzene Butter (25 g) statt mit Kalkwasser, mit einer Lösung von 0,4 bis 0,5 g Natriumhydrokarbonat in 50 *ccm* Wasser und 15 *ccm* Alkohol im Scheidetrichter aus. Die abgezogene alkalische Lösung wird mit etwas Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuert, aufgeköcht und nach Zusatz von etwas Talk oder Kieselguhr filtriert. Das Filtrat schüttelt man mit Äther aus und behandelt die ätherische Lösung ebenso, wie eben angegeben.

Zum Nachweis von fremden Farbstoffen in Fetten beschreibt G. Fendler³⁾ folgende Verfahren. Man übergießt in einem Kölbchen ein Stück Kaliumnitrit mit Äther, fügt etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu und wartet etwa eine Minute. Der Äther hat alsdann genügend salpetrige Säure aufgenommen. Man mischt hierauf in einem Reagensglase 1 Volumen geschmolzenes Fett mit 2 Volumen des klar abgegossenen Äthers und sieht nun, ob Entfärbung eintritt oder nicht. Verfasser hat ferner das Lösungsvermögen des Natriumsalizylats zum Farbstoffnachweis herangezogen, und zwar wurde sowohl eine neutrale Lösung, als auch eine alkalische Natriumsalizylatlösung benutzt. Es wurden 5 *ccm* Fett im Reagensglase in 10 *ccm* Toluol gelöst und mit 5 *ccm* der Natriumsalizylatlösung eine Minute kräftig geschüttelt; alsdann wurde das Reagensglas in ein siedendes Wasserbad gestellt, worauf die wässrige Flüssigkeit sich schnell absetzte und in Beziehung auf ihre Färbung beurteilt werden konnte. Keine dieser Methoden, aber auch weder das Verfahren der Ausführungsbestimmungen zum Fleischbeschaugesetz⁴⁾, noch auch die Verfahren von Sprinkmeyer und Wagner, beziehungsweise von Arnold⁵⁾ reichen aus, eine Färbung der Fette in jedem Falle zu erkennen. Es gibt also keine generelle

1) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 202.

2) *Annales chim. analyt. applicu.* **13**, 431; durch *Chem. Zentralblatt* **79**, II, 2041.

3) *Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie* **12**, 207 u. 237; durch *Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel* **11**, 624.

4) Vergl. diese Zeitschrift **47**, A. V. u. E. 29.

5) Vergl. diese Zeitschrift **44**, 808.

Methode zum Farbstoffnachweis in Fetten, und es muss nicht die eine oder die andere Methode allein, sondern es müssen alle Methoden herangezogen werden.

A. Olig und J. Tillmans¹⁾ weisen, wie übrigens auch Fendler in der eben besprochenen Arbeit, darauf hin, dass manchmal auch ungefärbte Fette, insbesondere über freiem Feuer ausgelassene, bei der Alkoholprobe der amtlichen Anweisung eine goldgelbe Lösung ergeben können. In erster Linie bezieht sich dieser Einwand auf die erste, jetzt aber durch Ergänzung abgeänderte Fassung der Ausführungsbestimmungen zum Fleischbeschaugesetz.²⁾

R. W. Cornelison³⁾ schüttelt behufs Farbstoffnachweis das Fett mit Eisessig aus und versetzt den abgetrennten Eisessig mit einigen Tropfen Salpetersäure. Bei Gegenwart mancher Azofarbstoffe tritt hierbei Rosafärbung auf.

M. Fritzsche⁴⁾ weist darauf hin, dass manche im Handel befindliche Butterfarben nicht Auflösungen von Farbstoffen in reinem fettem Öl sind, sondern dass stark mit Mineralöl verschnittenes Öl verwendet wird. Aus hygienischen Gründen ist nach dem Verfasser die Verwendung solcher mineralöhlhaltiger Butterfarben zu beanstanden.

Mit Beziehung auf die Reichert-Meissl'sche Zahl gelangen J. Delaite und J. Legrand⁵⁾ zu dem Ergebnis, dass ihr Wert bei Verwendung alkoholischer Lauge von der Erhitzungsdauer bei der Verseifung und von der Gestalt des Gefäßes, in dem die Verseifung vorgenommen wird, abhängig ist. Die Verfasser verwenden Porzellschalen, in welchen der Alkohol rasch verdampft und demnach die Konzentration der Lauge rasch steigt. Mit der Verseifungsdauer steigt auch die Reichert-Meissl'sche Zahl, zum Beispiel von 30,0 nach $\frac{1}{4}$ Stunde bis auf 46,5 nach 5 bis 6 Stunden. Diese starke Steigerung erklären die Verfasser daraus, dass im Butterfett polymere Fettsäuren vorkommen, die bei verlängerter Einwirkung der Lauge in einfache Fettsäuren gespalten (\rightarrow depolymerisiert \leftarrow) werden. Vergleichende Versuche mit alkoholischer Lauge und Glycerinlauge — nach Leffman und

1) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **11**, 94.

2) Vergl. diese Zeitschrift **42**, A. V. u. E. 26.

3) Science **28**, 187; durch Zeitschrift f. angewandte Chemie **21**, 2278.

4) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **17**, 528.

5) Bulletin de la société chimique de Belgique **20**, 230; durch Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **16**, 262.

Beam — gaben Differenzen der Reichert-Meissl'schen Zahl von 3 bis 4 Einheiten; die Verfasser verwerfen demnach das Glycerinverfahren vollständig, auch bei der Bestimmung der Polenske-Zahl. L. Vandam¹⁾ hat etwa die gleichen Beobachtungen gemacht; doch gelangt er zu dem entgegengesetzten Schluss, dass zur Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl nur die Methode von Leffman und Beam zu verwenden sei.

A. Brüning²⁾ bestätigte gleichfalls die tatsächlichen Wahrnehmungen von Delaite und Legrand, vermochte jedoch zu zeigen, dass die bei verlängerter Verseifung in offenen Schalen erhaltenen, höheren Reichert-Meissl'schen Zahlen lediglich durch Absorption von Kohlensäure aus der Luft bedingt sind. Eine Depolymerisation von Fettsäuren findet nicht statt. Bei richtiger Arbeitsweise geben die Verseifung mit alkoholischer Lauge und die mit Glycerin-Natronlauge übereinstimmende Reichert-Meissl'sche Zahlen.

J. Pohlmann³⁾ weist nach, dass man bei Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl nach Leffman und Beam das Ergebnis eines blinden Versuches nicht in Abzug bringen darf. Erhitzt man Glycerin und Natronlauge für sich, so findet eine stärkere Zersetzung des Glycerins statt, als bei der Verseifung von 5 g Butterfett, weil in diesem letzteren Falle der grösste Teil der Lauge zur Verseifung verbraucht wird.

Bemerkenswert ist die Feststellung von E. Bemelmans⁴⁾, dass die Reichert-Meissl'sche Zahl von Fetten durch Zusatz von Benzoësäure — die namentlich als Konservierungsmittel für Margarine Anwendung findet — erhöht wird. Salizylsäure erhöht gleichfalls die Reichert-Meissl'sche Zahl, aber in geringerem Masse.

Über ein eigenartiges Öl, das ihm unter dem Namen »Butteröl« zugeing, berichtet P. Buttenberg⁵⁾. Dasselbe entstammt angeblich den Samen einer in China heimischen Pflanze und zeichnet sich durch die hohe Reichert-Meissl'sche Zahl von 34,85 aus. Auffällig ist

1) *Revue internationale des falsifications* **19**, 111; durch *Chem. Zentralblatt* **78**, I, 589.

2) *Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel* **15**, 661.

3) *Chem. Weekblad* **1**, 1009; durch *Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel* **11**, 165.

4) *Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel* **13**, 492.

5) *Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel* **15**, 334.

ferner, dass das Phytosterin dieses Öles und sein Azetat ungewöhnlich hohe Schmelzpunkte, etwa 165° , beziehungsweise 180° , aufweisen, dass also ersteres in dieser Beziehung an das Stigmasterin der Calabarbohnen¹⁾ erinnert. Die Verwendung dieses »Butteröles« in der Margarinefabrikation oder zur Butterverfälschung dürfte der Nahrungsmittelkontrolle Schwierigkeiten bereiten. In gleicher Weise vermöchte nach H. Fincke²⁾ die Benutzung des Triazetins, des Glycerintriacetats $(\text{CH}_3\text{.COO})_3\text{C}_3\text{H}_5$, störend zu wirken, eines Stoffes, der relativ billig im Handel zu haben ist. Durch je 1% zugesetzten Triazetins wird die Reichert-Meissl'sche Zahl um durchschnittlich 4,4 Einheiten erhöht, und man kann durch Zusatz von Triazetin zu Fettgemischen, die nur 50% Butterfett enthalten, leicht zu analysenfester Butter gelangen, zumal ein Gehalt von 2% bei gesalzener Ware durch den Geschmack nicht mehr erkannt werden kann. Der Nachweis von Triazetin in Butter kann derart geführt werden, dass man das verdächtige Butterfett mit verdünntem Alkohol auskocht. Das so erhaltene Rückstandsfett aus triazetinhaltiger Butter zeigt gegenüber dem nicht ausgekochten Fett eine wesentliche Erniedrigung der Reichert-Meissl'schen Zahl, während natürliches Butterfett durch Auskochen keine wesentliche Veränderung erleidet.

P. Vieth³⁾ bespricht zusammenfassend die Erfahrungen über Natur-Butter mit niedriger Reichert-Meissl'scher Zahl. Wir müssen es als Tatsache anerkennen, dass reine Butter nicht nur im Auslande sondern auch in Deutschland keineswegs selten vorkommt, welche bei der Untersuchung eine unter 25 liegende Reichert-Meissl'sche Zahl aufweist, und wir müssen uns damit abfinden, dass die Ursachen für die beobachteten grossen Schwankungen dieser Zahl noch nicht genügend erforscht sind, und ferner, dass wir zur Einschränkung dieser Schwankungen geeignete Mittel, die sich mit den gewohnten Viehhaltungs- und Fütterungsverhältnissen ohne weiteres vereinigen liessen, noch nicht zur Verfügung haben. Kann man sonach bekanntlich eine Butter wegen niedriger Reichert-Meissl'scher Zahl nicht ohne weiteres als verfälscht beanstanden, so ist es ebensowenig berechtigt, sie als »abnorm« zu bezeichnen, falls der genannte Wert unter 25 sinkt.

1) Vergl. A. Windaus und A. Hauth, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **39**, 4378; **40**, 3681.

2) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **16**, 666

3) Chemiker-Zeitung **31**, 1215, 1230.

Hierzu soll aber, nach dem Verfasser, in den Kreisen der Nahrungsmittelchemiker Neigung vorhanden sein. — Die umfangreiche Literatur über niedrige Reichert-Meissl'sche Zahlen, beziehungsweise über die Abhängigkeit dieser Zahlen von Gegend und Jahreszeit insbesondere die Veröffentlichungen der niederländischen Staatsbutterkontrolle ¹⁾ an dieser Stelle einzeln anzuführen, muss ich mir versagen.

Bei der Bestimmung der Polenske-Zahl ²⁾ hat man die Erfahrung gemacht, dass das Ergebnis in mancher Beziehung wesentlich durch die Arbeitsbedingungen beeinflusst wird. So teilt A. Goske ³⁾ mit, dass bedeutende Ungenauigkeiten eintreten, wenn man bei der Destillation die vielfach im Laboratorium vorhandenen Drahtnetze mit Asbestscheibe in der Mitte statt der gewöhnlichen Drahtnetze verwendet. Bei Benutzung der ersteren werden die Seitenwände des Kolbens zu stark erhitzt, es destillieren eine Menge Fettsäuren über, die im Kühler erstarren und die Polenske-Zahl bedeutend erhöhen. Nach dem Verfasser ist es am vorteilhaftesten, über kleiner Flamme ganz ohne Drahtnetz zu destillieren. B. Kühn ⁴⁾ fand, dass bei der Destillation über einem weitmaschigen Eisendrahtnetz im Polenske'schen Apparat höhere, bisher nicht für flüchtig gehaltene Säuren mit übergehen, welche die Polenske-Zahl abnorm erhöhen. Dieses Übergehen der festen Fettsäuren erfolgt namentlich gegen das Ende der Destillation, wenn durch Anreicherung des Glycerins die Siedetemperatur steigt, mithin die Dämpfe überhitzt werden. Beim Destillieren über einem Kupferdrahtnetz sowie auch über freier Flamme tritt diese Überhitzung nicht ein. Die auffällige Wirkung des Eisendrahtnetzes beruht wahrscheinlich auf der grösseren Wärmekapazität und dem geringeren Wärmeleitungsvermögen, welches Eisen dem Kupfer gegenüber besitzt. ⁵⁾

M. Fritzsche ⁶⁾ bestätigte diese Befunde. Ferner gibt er an, dass die Benutzung grösserer Teclu-Brenner leicht zu zu hohen Ergebnissen führt. Kleine Teclu-Brenner führen bei Einhaltung der vor-

1) Vergl. diese Zeitschrift **44**, 794.

2) Vergl. diese Zeitschrift **44**, 777.

3) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **13**, 490.

4) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **14**, 741.

5) Ich setze die betreffenden Konstanten hierher

	Wärmeleitungs- vermögen	Wärme- kapazität	
Eisen	6—12	0,108	
Kupfer	93	0,0927	L. G.

6) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **15**, 231.

geschriebenen Destillationsdauer zu richtigen Resultaten; Bunsen-Brenner liefern auch bei längerer Destillationsdauer keine allzu abweichenden Werte. Man soll nach dem Verfasser nur engmaschige Drahtnetze (Maschenweite 0,5 mm) aus Kupfer oder Messing verwenden, ferner als Siedekörper 0,5 g Bimssteinpulver von 1 mm Korngrösse benutzen. Endlich ist auch W. Arnold¹⁾ mit Beziehung auf die Drahtnetzfrage zu denselben Befunden gelangt, wie die genannten Autoren. Von Drahtnetzen ergab ein dünnes Messingdrahtnetz von 1,24 mm Maschenweite bei Kontrollversuchen die grösste Übereinstimmung. Mehr noch befürwortet Arnold die Erhitzung über freier Flamme unter Benutzung von Asbesttellern, die einen Kreisabschnitt von 6 cm Durchmesser besitzen. Endlich weist Arnold, wie auch schon Kühn²⁾, darauf hin, dass die Beurteilung der in der Literatur niedergelegten Polenske-Zahlen, insbesondere auch der abnorm hohen Werte, dadurch erschwert wird, dass keine Angaben über die Art des benutzten Drahtnetzes gemacht sind.

R. R. Tatlock und R. T. Thomson³⁾ betonen die Wichtigkeit der Korngrösse des Bimssteines. Sie verwenden 0,1 g Bimssteinpulver, welches ein Sieb von 400 bis 500 Maschen auf 1 qcm passiert hat. Auch F. W. Harris⁴⁾ stellte den Einfluss von Korngrösse und Menge des Bimssteines fest.

Nach H. Kreis⁵⁾ findet sich im Handel Glyzerin, welches zwar zur Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl brauchbar ist, nicht aber zu derjenigen der Polenske-Zahl verwendet werden kann, weil es in Wasser unlösliche, flüchtige Fettsäuren enthält.

Über den Wert der Polenske-Zahl für die Beurteilung der Butter verdanken wir M. Siegfeld⁶⁾ eine ausführliche Auseinandersetzung. Nachdem bereits mehrere Autoren, so insbesondere S. Rideal und H. G. Harrison⁷⁾, sowie F. W. Harris⁸⁾ gezeigt hatten, dass die Polenske-Zahl sich bei unverfälschter Butter in

1) Pharm. Zentralhalle **49**, 238.

2) a. a. O. S. 747.

3) Journal of the Society of chemical industry **28**, 69.

4) The Analyst **31**, 353.

5) Bericht des kantonalen Laboratoriums Basel-Stadt 1907, S. 52; durch Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **16**, 406.

6) Chemiker-Zeitung **31**, 511.

7) The Analyst **31**, 254.

8) The Analyst **31**, 353.

weiteren Grenzen bewegt, als man anfangs annahm, bringt der Verfasser vermehrtes Material in diesem Sinne auf Grund eigener Untersuchungen bei. Der Verfasser geht von der Tatsache aus, dass Kokoskuchen und Rübenköpfe und -blätter ein weit verbreitetes Futtermittel sind und dass namentlich letztere in grossen Teilen Deutschlands zur Zeit der Rübenenernte, die sich auf ungefähr 10 Wochen erstreckt, in grossem Umfange und häufig als alleiniges Futtermittel verfüttert werden. Über die Beschaffenheit der Butter, die aus derartigen Fütterungsverhältnissen resultiert, hat sich Siegfeld orientiert, und zwar nicht durch besondere Fütterungsversuche, sondern durch Entnahme von Proben aus dem normalen landwirtschaftlichen Betriebe. Der Verfasser hat das gesamte, von ihm und anderen beigebrachte Material zusammengestellt; folgende Tabelle enthält die Grenzwerte, zwischen denen sich hiernach die Polenske-Zahl für jede Einheit der Reichert-Meissl'schen Zahl bewegt.

Reichert-Meissl's Zahl	Äussere Grenzwerte der zugehörigen Polenske-Zahl
20—21	1,95—2,20
21—22	1,70—2,80
22—23	1,75—2,80
23—24	1,30—2,73
24—25	1,40—2,65
25—26	1,50—3,10
26—27	1,85—2,98
27—28	1,30—2,75
28—29	1,20—4,10
29—30	1,35—4,85
30—31	1,70—4,40
31—32	1,60—5,30
32—33	2,00—5,10
33—34	4,35—5,15
34—35	2,15—3,20
35—36	4,60

Die Polenske-Zahl kann hiernach innerhalb recht weiter Grenzen schwanken, und man wird auf sie allein, ausser vielleicht bei groben Verfälschungen, keine Beanstandungen gründen können. Sie bleibt aber dennoch ein äusserst wertvolles Hilfsmittel für die Beurteilung der Butter, indem sie auf die Möglichkeit vorliegender Verfälschungen hin-

zuweisen vermag, die sich dann durch weitergehende Untersuchungen erweisen lassen.

Auch M. Fritzsche¹⁾ ist in einer umfassenden Arbeit auf Grund fremder und eigener Untersuchungen zu dem Ergebnis gelangt, dass die Grundlage von Polenske's Verfahren zum Nachweise des Kokosfettes in der Butter nicht erschüttert worden sei, dass jedoch die Zahlenwerte in Polenske's Tabelle grösseren Schwankungen unterworfen seien, als ursprünglich angenommen wurde. Fast allgemein fallen in Deutschland in die Zeit vom Oktober bis Januar, die Zeit der Rübenblattfütterung, die höchsten Polenske-Zahlen; man wird in dieser Zeit bei der Beurteilung der Butter auf einen etwaigen Kokosfettzusatz besonders vorsichtig sein müssen. Insbesondere werden quantitative Angaben über einen Kokosfettzusatz an Hand von Polenske's Tabellen bei Molkereibutter nur annäherungsweise, bei Bauernbutter zuweilen kaum möglich sein, und zwar im ersteren Falle nur da mit annähernder Sicherheit, wo für das den örtlichen und zeitlichen Verhältnissen unterliegende Butterfett bereits genügendes Vergleichsmaterial zugrunde gelegt werden kann. Bei reiner holländischer Molkerei-Versandbutter fand Fritzsche im Gegensatz zu deutscher Butter sehr häufig, in $\frac{3}{4}$ der untersuchten Proben, die Polenske-Zahl niedriger als die in Polenske's Tabelle festgesetzten Durchschnittswerte; eine Überschreitung der »höchst zulässigen« Polenske-Zahlen wurde bei holländischer Butter nie beobachtet. Die Hauptmenge der unter den Polenske'schen normalen Werten liegenden Zahlen tritt im Sommerhalbjahre auf. Die Beurteilung ranziger Butter auf einen Kokosfettzusatz mit Hilfe der Polenske-Zahl u. s. w. ist, sofern es sich nicht um eine vollkommen verdorbene Butter handelt, die eine braune Seifenlösung gibt, nach Fritzsche's Befunden möglich.

Nach der Ansicht von R. R. Tatlock und R. T. Thomson²⁾ können nach Polenske's Verfahren kleinere Mengen als 10⁰/₀ Kokosfett im Butterfett nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden. In Margarine können mittels Polenske's Verfahren noch 5⁰/₀ Kokosfett mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Eine Modifikation des Polenske'schen Verfahrens beschrieb A. W. Thorp.³⁾ Er destilliert, wie bei Reichert-Meissl's

1) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **15**, 193.

2) Journal of the society of chemical industry **28**, 69.

3) The Analyst **31**, 173.

Methode, 110 *ccm* ab und kühlt die Vorlage kurze Zeit in Wasser. Enthielt die Probe bemerkenswerte Mengen Kokosfett, so zeigen sich ölige Tropfen auf der Oberfläche des Destillates. Man filtriert und titriert in üblicher Weise, dann gibt man 110 *ccm* Wasser in den Destillationskolben und destilliert in gleicher Weise, wie zuvor, 110 *ccm* ab. Man kühlt auch das zweite Destillat ab, giesst es über dasselbe Filter wie das erste und titriert das Filtrat. Den Apparat wäscht man alsdann mit 50 *ccm* 90-grädigem Alkohol, giesst diesen über das Filter und wäscht letzteres mit weiteren 50 *ccm* Alkohol nach, den man schwach erwärmt, um die Lösung der unlöslichen, flüchtigen Säuren zu beschleunigen. Endlich titriert man die alkoholische Lösung mit $\frac{1}{10}$ -normaler Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein. Die derart bestimmte zweite Reichert-Meissl'sche Zahl lag sowohl bei Naturbutter, als auch bei Kokosfett und bei Kokosfett-Butter-Mischungen zwischen 3 und 4; für die alkoholische Lösung wurden bei reiner Butter nicht mehr als 8,4, bei Kokosfett hingegen 34 *ccm* $\frac{1}{10}$ -normal-Natronlauge verbraucht. Eine ähnliche Arbeitsweise gab auch F. H. van Leent¹⁾ an.

In einer sehr bemerkenswerten Arbeit, »Beiträge zum Ausbau der Chemie der Speisefette«, hat W. Arnold²⁾ insbesondere die Polenske'sche Methode kritisch zu beleuchten und sie noch weiter auszubauen versucht. Er beginnt mit der Beschreibung einer Verbesserung des früher³⁾ von ihm angegebenen »kombinierten Verfahrens«.

Die Herstellung einer völlig farblosen Bremer'schen Lauge geschieht in folgender Weise. 200 *g* Ätzkali werden in 200 *ccm* Wasser gelöst; die Lösung wird mit einer solchen von 15 *g* Ätzbaryt in 60 *ccm* Wasser versetzt. Nach dem Absetzen fällt man das überschüssige Baryumhydroxyd durch eine Lösung von 10 *g* Natriumsulfat in 40 *ccm* Wasser aus. Das erkaltete, unfiltrierte Gemisch wird mit soviel 95-prozentigem Alkohol, der kurz vorher über Ätzkali destilliert wurde, versetzt, dass der Alkoholgehalt der Mischung etwa 70 Mafspozent beträgt. Die trübe Mischung bleibt zur Klärung bei möglichst niedriger Temperatur (im Eisschrank) stehen und wird

1) Chemisch Weekblad **1**, 17; durch Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **10**, 320.

2) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **14**, 147.

3) Vergl. diese Zeitschrift **44**, 785.

nach einigen Tagen durch Asbest filtriert. Die farblose Lauge wird, falls es nötig ist, mit 70-prozentigem Alkohol so weit verdünnt, dass 10 *ccm* der Lauge 26 bis 27 *ccm* alkoholischer Normal-Schwefelsäure zur Neutralisation verbrauchen. Je tiefer die Temperatur bei der Herstellung der Lauge war, um so länger wird sie farblos bleiben¹⁾.

Das kombinierte Verfahren selbst erhält nunmehr folgende Gestalt. 5 *g* Fett werden in einem 300 *ccm* fassenden Schott'schen Kolben, dem das Kolbengewicht, vermehrt um 115 *g*, einvermerkt ist, mit 10 *ccm* einer in vorstehender Weise bereiteten Lauge auf dem Wasserbade verseift. Nachdem in der üblichen Weise die Verseifungszahl festgestellt ist, fügt man zur alkoholischen Seifenlösung 0,5 *ccm* Bremer'sche Lauge, genau 20 *g* Glycerin und ein linsengrosses Paraffinstückchen hinzu. Der Alkohol wird durch Erhitzen über freier Flamme verjagt und der Kolbeninhalt durch Zusatz von ausgekochtem Wasser auf das dem Kolben einvermerkte Gewicht gebracht. Die so erhaltene Seifenlösung wird mit 50 *ccm* Schwefelsäure (25 : 1000) zersetzt, worauf nach Zusatz von 0,6 bis 0,7 *g* Bimssteinpulver gemäfs den Angaben von Polenske genau 110 *ccm* abdestilliert werden. Die

1) Über die Herstellung farbloser alkoholischer Kalilauge berichten, ausser dem Verfasser und Thiele und Marc (vergl. diese Zeitschrift **44**, 214), auch noch andere Autoren, und zwar im Anschluss an die Mitteilung von M. Siegfeld (Chemiker-Zeitung **32**, 63), nach der es wegen der leicht eintretenden Dunkelfärbung der alkoholischen Lauge vorzuziehen sei, bei der Bestimmung der Verseifungszahl eine gewogene, entsprechend kleine Menge, etwa 4 bis 5 *g*, hochprozentiger wässriger Lauge (56 *g* in 100 *ccm*) zu benutzen und ihr erst jedesmal bei Gebrauch die erforderliche Alkoholmenge (50 *ccm*) hinzuzufügen. A. Scholl (Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **15**, 343) weist darauf hin, dass man beim Lösen grob gepulverten Kalis in Alkohol bei möglichst niedriger Temperatur kaum nachdunkelnde Laugen erhalten kann. Nach H. Mastbaum (Chemiker-Zeitung **32**, 378) und F. Raabe (Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **15**, 730) ist dasselbe Ziel zu erreichen, wenn man das Kali zunächst im gleichen Gewicht Wasser vollständig auflöst und dann erst Alkohol zugibt. Dieses Verfahren hat sich auch mir seit vielen Jahren bewährt (L. G.). Nach F. Bengen (Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **19**, 269), wird das Dunkelwerden der Lauge häufig durch Verwendung von Sprit bedingt, der längere Zeit in eichenen Fässern gelagert hat. Bengen macht weiter darauf aufmerksam, dass das käufliche Stangenkali zuweilen mit einer dünnen Schicht Paraffin überzogen ist. Dieses geht eventuell mit in die alkoholische Lauge über und kann bei der Benutzung derselben zur Anstellung der Phytosterinprobe Störungen bedingen.

weiteren Arbeiten zur Bestimmung der Reichert-Meissl'schen und der Polenskezahl sind dieselben, wie sie in Polenske's Vorschrift angegeben sind, nur dass man an Stelle von $\frac{1}{10}$ -Normal-Barytlauge auch $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge oder -Kalilauge verwenden kann. Mit Beziehung auf den Endpunkt der Titration ist zu bemerken, dass unter den letzten Tropfen zugesetzter $\frac{1}{10}$ -Normal-Lauge einer sich von seinen Vorgängern dadurch scharf unterscheidet, dass er die Flüssigkeit derartig rosarot färbt, dass sie die Färbung in fast unveränderter Stärke mindestens drei Minuten beibehält.

Bei der ursprünglichen Form der Kombination sollte an dem Materiale des Destillationsrückstandes das Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren bestimmt werden. Das ist bei der jetzigen Form der Methode nicht mehr möglich, da die Fettsäuren paraffinhaltig sind, so dass das Molekulargewicht zu hoch ausfallen müsste. Nach dem derzeitigen Stande unserer Anschauungen kann jedoch von der Ermittlung dieser Grösse meistens Abstand genommen werden. Von grosser Bedeutung ist hingegen die Feststellung des Molekulargewichtes der flüchtigen Fettsäuren nach Juckenack und Pasternack¹⁾. Arnold verwendet für diese Bestimmungen direkt die titrierten Flüssigkeiten von der Ermittlung der Reichert-Meissl'schen und der Polenske-Zahl; er ermittelt also gesondert das Molekulargewicht der »Reichert-Meissl'schen Säuren« und dasjenige der »Polenske'schen Säuren«.

Arnold hat weiter Untersuchungen über die Ursache der verschiedenen Höhe der Polenskezahlen bei verschiedenen Speisefetten angestellt. Zunächst liegt die Annahme nahe, dass die Höhe der Polenskezahl von der in einem Fett tatsächlich vorhandenen Menge an flüchtigen, wasserunlöslichen Fettsäuren abhängig ist. Demgegenüber zeigte sich, dass eine solche Anschauung für einen Teil der Speisefette überhaupt nicht, für einen anderen nur in beschränktem Masse zutreffend sein kann. Rindstalg, Schweinefett, butter- und kokosfreie Margarine, sowie Speiseöle geben bei Anwendung von 0,2 g Fett dieselben Polenskezahlen wie bei einer Einwage von 10 g Fett, und aufeinanderfolgende Destillationen derselben Einwage mit erneut hinzugefügten 110 *ccm* Wasser geben gleichfalls identische Werte. Das Molekular-

1) Vergl. diese Zeitschrift 44, 782.

gewicht dieser Polenske'schen Säuren liegt zwischen 248 und 264. Die genannten Fette enthalten demnach nur äusserst geringe Mengen wirklich leicht flüchtiger, wasserunlöslicher Fettsäuren, und ihre Polenskezahl (0,4—0,5) wird durch den Umstand bedingt, dass bei der stets gleichartigen Versuchsanordnung des Polenske'schen Verfahrens der Dampf von 110 *cm* Wasser stets ähnlich kleine Palmitinsäuremengen in den Kühler mitreisst¹⁾.

Im Gegensatze hierzu hängt die Höhe der Polenskezahl des Butterfettes von zwei Fettsäuregruppen ab, vom Gehalt an der wirklich leicht flüchtigen Kapryl- und Kaprinsäure und vom Gehalt an der erheblich schwerer flüchtigen Laurin- und Myristinsäure, wozu sich in gleicher Weise wie bei den Fetten der vorigen Gruppe noch die Wirkung der Palmitinsäure gesellt. Höhere oder niedere Gehalte des Butterfettes an Laurin- und Myristinsäure beeinflussen aber nicht nur die Polenskezahl, sondern auch die Juckenack-Pasternack'sche »Differenz«²⁾, indem sie nämlich die Verseifungszahl mehr oder minder erhöhen, die Reichert-Meissl'sche Zahl jedoch unbeeinflusst lassen. Es steht daher ausser Zweifel, dass die Polenskezahl von der »Differenz« in merklicher Weise abhängig sein muss, und da letztere bei Butterfetten mit gleicher Reichert-Meissl'scher Zahl verschiedenen Wert besitzen kann, so ist auch nicht zu erwarten, dass zu derselben Reichert-Meissl'schen Zahl immer eine bestimmte Polenskezahl gehört. Nach den Erfahrungen Arnolds stimmt die Höhe der Polenskezahl dann ziemlich mit den Werten von Polenske's Tabelle überein, wenn die »Differenz« etwa — 1 bis + 1 beträgt. Besass aber die Differenz eines unverfälschten Butterfettes einen erheblichen Minuswert, so fand sich auch stets eine zu hohe Polenskezahl.

Ist nach allem Vorstehenden die Polenskezahl ein summarischer Wert, dessen Höhe durch mindestens vier verschiedene Säuren bedingt

¹⁾ Dieses Ergebnis ist — wie Arnold zeigt — von Bedeutung für die Verwertung blinder Versuche bei der Bestimmung der Polenskezahl. Wenn Glycerin geringe Mengen flüchtiger Fettsäuren enthält, so stammen diese aus dem Talg, aus dem das Glycerin gewonnen wurde; auch sie bestehen hauptsächlich aus Palmitinsäure. Es wäre also falsch, von einer gefundenen Polenskezahl noch den Wert des sogenannten blinden Versuches abzuziehen.

²⁾ Vergl. diese Zeitschrift 44, 783.

ist, so erscheint es im Interesse ihrer diagnostischen Verwertung erforderlich, ihr zwei Ergänzungsdaten hinzuzufügen, deren eines den Charakter einer »Kaprilsäurezahl«, deren anderes den einer »Laurin-Myristinsäurezahl« besitzen müsste. Zu letzterer können wir gelangen, wenn wir die Bestimmung der Polenskezahl mit einer viel kleineren Einwage, nach Arnolds Vorschlage mit 0,5 g, wiederholen. Die Kaprilsäure geht hierbei grösstenteils in das Reichert-Meissl'sche Destillat; von der schwerer flüchtigen Laurin- und Myristinsäure geht aber nicht viel weniger über als bei Anwendung von 5 g Fett, denn die von ihnen im Destillat sich findenden Mengen sind mehr durch die Dampfmenge von 110 *ccm* Wasser als durch den Gehalt des Fettes an ihnen bedingt. Diese Laurin-Myristinsäurezahl, das heisst die Polenskezahl von 0,5 g, beträgt für reines Butterfett meistens 1,1 bis 1,2, und das Molekulargewicht dieser Polenske'schen Säuren schwankt zwischen 212 und 222, gegenüber 186 bis 196 bei Anwendung von 5 g.

Von dem Butterfett unterscheidet sich das Kokosfett durch einen erheblich grösseren Laurinsäuregehalt, während der Myristinsäuregehalt kleiner ist. Man wird auch hier, wie beim Butterfett, bei verminderter Einwage relativ grössere Reichert-Meissl'sche Zahlen und Polenskezahlen finden müssen. Die Laurin-Myristinsäurezahl betrug bei reinem Kokosfett 6,8 und das Molekulargewicht der Polenskeschen Säuren aus 0,5 g Kokosfett war 195, gegenüber 187 bis 188 aus 5 g Fett. ¹⁾

Es wurde gezeigt, dass die Polenskezahl eines Fettes ganz oder teilweise durch die schwer flüchtigen Fettsäuren bedingt wird, die aber andererseits ihrer Hauptmenge nach bei der Bestimmung der Polenskezahl im Destillationskolben zurückbleiben. Diese zurückbleibenden, schwer flüchtigen Fettsäuren müssen folglich auf Zusatz von 110 *ccm* Wasser bei erneuter Destillation abermals eine Polenskezahl geben. Die Differenz zwischen der Polenskezahl eines Speisefettes und derjenigen seiner zurückbleibenden, schwer flüchtigen Fettsäuren gibt einen Mafsstab für die Menge der in dem Fett vorhandenen, wirklich

¹⁾ Niedrigere Werte, die A. Segin, Archiv der Pharmazie **242**, 441, gefunden hatte, sind — wie W. Arnold, Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **10**, 225, schon früher zeigte — auf zu hohe Trockentemperaturen bei der Bestimmung des Molekulargewichtes zurückzuführen.

leicht flüchtigen, wasserunlöslichen Fettsäuren. Diese Differenz ist bei Schweinefett annähernd Null; sie ist am grössten bei Kokosfett.

W. Arnold behandelt weiter den sicheren Nachweis von Kokosfett oder Butterfett in Fremdfetten. Dieser hat besonders dann praktische Bedeutung, wenn es sich darum handelt, bei Margarine festzustellen, ob eine hohe Reichert-Meissl'sche Zahl auf Butterfett- oder Kokosfettzusatz zurückzuführen ist. Nach Arnold lässt sich die Frage auf Grund des Verhältnisses von Reichert-Meissl'scher Zahl zu Polenskezahl und auf Grund des Molekulargewichtes der Reichert-Meissl'schen Säuren sicher entscheiden. Letztere betragen bei butterfett haltigen Mischungen 100 bis 106, bei kokosfett haltigen liegen sie über 130. Ergänzend tritt eine qualitative Untersuchung der Seifen hinzu, die bei der Molekulargewichtsbestimmung der Reichert-Meissl'schen Säuren zurückbleiben. Man zersetzt einen Teil der trockenen Seife mit verdünnter Schwefelsäure; es tritt entweder der charakteristische Geruch der Butter-, Kapron- oder Kaprylsäure auf, oder überhaupt keiner. Im ersteren Falle handelt es sich um Butterfett oder Kokosfett, im letzteren Falle können Benzoesäure oder Salizylsäure anwesend sein.¹⁾ Ein weiterer Teil der trockenen Seife wird mit 3 *ccm* absolutem Alkohol und etwa 6 bis 8 *ccm* reiner konzentrierter Schwefelsäure im Reagensglase mäfsig erhitzt. Es entstehen die bekannten Ester: Buttersäureester mit Rumgeruch, oder Kapryl- und Kapronsäureester mit Kognakgeruch, oder der typische Benzoesäureäthylestergeruch.

Die Entscheidung, ob in einer Mischung Kokosfett, Butterfett oder beide Fette neben einander vorhanden sind, ist nach dem vorstehend wiedergegebenen Verfahren nur möglich, wenn es sich um nicht zu geringe Mengen handelt, so dass die Reichert-Meissl'sche Zahl nicht kleiner als 3 ist. Für alle Fälle, in denen es sich um den Nachweis kleiner Mengen handelt, hat Arnold ein Alkohol-anreicherungsverfahren ausgearbeitet. Dasselbe beruht auf der bereits von Mecke²⁾, sowie von F. Morrschöck³⁾ zum Nachweis des Kokosfettes im Schweinefett herangezogenen Eigenschaft der relativ grossen Alkohollöslichkeit des Kokosfettes und Butterfettes.

1) Vergl. E. Bemelmans, S. 628 dieses Heftes.

2) Zeitschrift für öffentliche Chemie 10, 8.

3) Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 7, 586.

150 g des zu untersuchenden Fettes werden mit 1100 *ccm* 95-prozentigem Alkohol nach Zugabe von etwas Bimsstein in einem 2 Liter fassenden Kolben eine Stunde lang im Wasserbad unter Rückfluss gekocht, worauf etwa verflüchtigter Alkohol wieder zugefügt wird; während des Kochens wird der Kolbeninhalt einigemal durch kräftiges Umschwenken durchgemischt. Man lässt den Kolben etwa 4 bis 5 Stunden — am besten über Nacht — bei 12 bis 14° stehen, filtriert den Alkoholauszug und destilliert den Alkohol ab. Den öligen Rückstand bringt man in ein kleines Porzellanschälchen und erhitzt im Wasserbade so lange, bis das Fett wasser- und alkoholfrei geworden ist; meist ist das nach einer Stunde der Fall. Das vom Alkoholauszug getrennte Rückstandsfett wird geschmolzen und ein kleiner Teil desselben (etwa 20 g) in einer Porzellanschale ebenso wasser- und alkoholfrei gemacht, wie das Alkoholfett. Die Menge des aus einem Liter Filtrat erhaltenen, beziehungsweise für dieses Volumen berechneten, Alkoholfettes beträgt bei Schweine- und Rindsfetten, sowie bei Margarine, 6 bis 9 g. Anwesenheit von Kokos- oder Butterfett vermehrt selbstredend die Menge des Alkoholfettes, so dass es häufig möglich ist, bereits aus der Menge des für 100 *ccm* Filtrat berechneten Gewichtes des Alkoholfettes auf den Zusatz von Butter- bzw. Kokosfett zu schliessen.

Bei Schweinefett, Rindstalg, Oleomargarine und Margarine (frei von Butter- und Kokosfett) ergeben sich für die Alkoholfette Reichert-Meissl'sche Zahlen von 0,6 bis 2,0, während die Polenske-Zahlen nicht mehr als 0,3 Einheiten über denen der Ausgangsfette liegen. Bei kokosfetthaltigen Fettmischungen ist die Reichert-Meissl'sche Zahl des Alkoholfettes grösser als diejenige des Ausgangsfettes, und das Molekulargewicht der Reichert-Meissl'schen Säuren des Alkoholfettes liegt in der Nähe von 138. Ferner sind die Polenske'schen Säuren des Alkoholfettes flüssig und die Polenske-Zahl des Alkoholfettes ist deutlich grösser als die des Ausgangsfettes. Das Gleiche gilt für die Laurin-Myristinsäurezahl. Das Kokosfett ist in den Alkoholfetten in 6 bis 10 mal grösserer Menge vorhanden als in den Ausgangsfetten.

Bei butterfetthaltigen Fettmischungen zeigen die Alkoholfette im Gegensatz zum Ausgangsfett folgendes Verhalten. Die Reichert-Meissl'sche Zahl ist wesentlich erhöht; auch die Polenske-Zahl ist etwas erhöht, jedoch kaum mehr als bei reinen Schweine- oder Rinderfetten, so dass eine Verwechslung mit kokosfetthaltigen Mischungen ausge-

schlossen erscheint. Für die Beurteilung ist maßgebend, dass die Zunahme der Polenske-Zahl gegenüber derjenigen der Reichert-Meissl'schen unbedeutend ist. Ein Hauptkennzeichen für die Anwesenheit von Butterfett liefert auch hier das Molekulargewicht der Reichert-Meissl'schen Säuren des Alkohol fettes; es liegt zwischen 100 und 106. Die Alkohol fette enthalten 6 bis 7 mal so viel Butterfett als die Ausgangsfette.

Endlich gestattet das Alkoholanreicherungsverfahren, auch Butterfett und Kokosfett neben einander in der Margarine nachzuweisen. Maßgebend ist hier, neben der Erhöhung der Reichert-Meissl'schen Zahl und der Polenske-Zahl, das gegenseitige Verhältnis beider Werte und das Molekulargewicht der Reichert-Meissl'schen Säuren des Alkohol fettes, welches zwischen 106 und 130 liegt. Dagegen bietet das Alkoholanreicherungsverfahren für den Nachweis von Kokosfett in Butterfett keine Vorteile.

Über das Verhalten der Fettsäuren bei der Destillation nach dem Arnold'schen Verfahren stellten A. Heiduschka und K. Pfizenmaier¹⁾ Versuche an, deren Ergebnis in folgender Tabelle enthalten ist.

Name der Säure	Molekular- gewicht	Reichert- Meissl'sche Zahl bestimmt an			Polenske-Zahl bestimmt an		
		0,5 g	1,0 g	3,0 g	0,5 g	1,0 g	3,0 g
Ameisensäure	46,02	44,2	81,4	—	0,2	0,2	—
Essigsäure	60,03	49,8	99,9	—	0,2	0,2	—
Propionsäure	74,05	51,2	100,6	—	0,2	0,2	—
Buttersäure	88,06	52,8	105,3	—	0,2	0,26	—
Kaprinsäure	116,10	39,7	65,9	93,5	0,4	9,10	117,0
Kaprylsäure	144,13	12,3	12,3	16,0	21,0	49,4	144,3
Kaprinsäure	172,16	1,52	1,69	1,70	27,6	34,0	43,9
Laurinsäure	200,19	0,66	0,72	0,83	8,67	10,1	10,1
Myristinsäure	228,22	0,62	0,70	1,02	2,49	2,92	2,96
Palmitinsäure	256,26	0,59	0,65	1,05	1,0	1,0	1,0
Stearinsäure	284,29	0,50	0,46	0,53	0,65	0,68	0,62
Ölsäure	282,27	0,66	0,71	0,96	0,69	0,70	0,72
Leinölsäure	280,26	0,63	0,65	0,81	0,41	0,40	0,50

Einige Gesetzmäßigkeiten, die sich aus diesen Ergebnissen ableiten lassen, hat A. Heiduschka an anderer Stelle²⁾ auseinandergesetzt.

¹⁾ Pharm. Zentralhalle **50**, 85.

²⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie **23**, 990.

Die quantitative Bestimmung der Kaprylsäure auf Grund der Schwerlöslichkeit des kaprylsauren Silbers hatte A. Kirschner¹⁾ für die Butteruntersuchung herangezogen. In derselben Richtung bewegen sich auch Vorschläge von O. Jensen²⁾. Dieser Autor hat gefunden, dass das Reichert-Meissl'sche Destillat ungefähr 96 % der im Butterfette enthaltenen Kapronsäure und 88 % der vorhandenen Buttersäure enthält. Ausserdem enthält es 25 % der vorhandenen Kaprylsäure. Behufs Trennung der drei Säuren füllt man die bei der Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl resultierenden, titrierten 100 *ccm* auf 150 *ccm* auf, setzt 3,5 *ccm* Normal-Silbernitratlösung hinzu und filtriert nach wiederholtem Schütteln das ausgefällte kaprylsaure und kapronsäure Silber ab. Aus dem Gewicht dieser Fällung und aus ihrem Gehalt an Silber lässt sich indirekt die Menge der Kapryl- und Kapronsäure in den 100 *ccm* Destillat berechnen und in $\frac{1}{10}$ Mol (= *ccm* $\frac{1}{10}$ -Normal-Säure) ausdrücken. Hierzu muss jedoch, als Korrektur für die Löslichkeit der Silbersalze bei Gegenwart von Silberion. 0,3 *ccm* $\frac{1}{10}$ -Normal-Säure zu dem Kaprylsäurewert und 2,0 *ccm* $\frac{1}{10}$ -Normal-Säure zu dem Kapronsäurewert addiert werden. Die Buttersäuremenge ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Titer der verwendeten 100 *ccm* Destillat und der gefundenen Menge Kapryl- und Kapronsäure. Die so bestimmte »Kaprylsäurezahl« überschritt nach Jensen bei 10 von ihm untersuchten Butterfettproben niemals 1,9; sie betrug bei Butterfett mit 10 % Kokosfett 3,0. Jensen glaubt deshalb, mit Hilfe der Kaprylsäurezahl mit Sicherheit einen Zusatz von weniger als 5 % Kokosfett qualitativ nachweisen zu können.

In anderer Weise gehen H. P. Wijsman und J. J. Reijst³⁾ vor. Sie ermitteln eine »Silberzahl«, die der Summe des Kapryl- und Kapronsäuregehaltes entspricht, und sie glauben ferner gefunden zu haben, dass bei Kokosfett bei fortgesetzter Reichert-Meissl'scher Destillation mehr Kapryl- und Kapronsäure im Destillat enthalten ist, als beim erstmaligen Destillieren übergang. Die Verfasser verfahren in folgender Weise. Die Reichert-Meissl'sche Zahl wird in üblicher Weise bestimmt. Zu dem Filtrate werden nach der Titration 40 *ccm* $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung zugefügt; darauf wird filtriert und bis auf

1) Vergl. diese Zeitschrift 44, 811.

2) Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 10, 265.

3) Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 11, 267.

etwa 200 *ccm* Filtratmenge ausgewaschen. Zur Flüssigkeit werden 50 *ccm* $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumchloridlösung hinzugefügt, und es wird der Silberüberschuss nach Mohr zurücktitriert. Das verbrauchte Silber, ausgedrückt in Kubikzentimetern $\frac{1}{10}$ -Normal-Lösung und bezogen auf 5 *g* Butterfett, ergibt die »erste Silberzahl«. Nunmehr wird in einer neuen Einwage von 5 *g* Fett eine Reichert-Meissl'sche Zahl derart bestimmt, dass man, nachdem je etwa 100 *ccm* Flüssigkeit überdestilliert sind, aufs neue zweimal je 100 *ccm* Wasser durch einen Hahntrichter in den Destillierkolben bringt und die Destillation fortsetzt, bis im ganzen 300 *ccm* Destillat erhalten sind. Das Destillat wird umgeschüttelt, filtriert, und 250 *ccm* des Filtrates werden neutralisiert und in der eben beschriebenen Weise weiter behandelt. Der Silberverbrauch, umgerechnet auf 5 *g* Butterfett und ausgedrückt in Kubikzentimetern $\frac{1}{10}$ -Normal-Lösung, entspricht der »zweiten Silberzahl«.

Bei Butterfett sollen beide Silberzahlen gleich sein; sie liegen zwischen 3 und 6. Ist die zweite Silberzahl höher als die erste, so soll der Schluss auf die Anwesenheit von Kokosfett zulässig sein.

Diese Angaben sind von H. Lührig¹⁾, F. Jean²⁾, H. Svoboda³⁾, F. von Morgenstern und W. Wolbring⁴⁾, H. Matthes und F. Streitberger⁵⁾, Chr. Barthel⁶⁾ nachgeprüft, jedoch nicht bestätigt worden. Bei reinen Butterfetten ist vielmehr bald die erste Silberzahl grösser als die zweite, bald aber auch die zweite grösser als die erste.

R. K. Dons⁷⁾ greift auf das von Wijsman und Reijst angegebene Prinzip einer zweimaligen Destillation zurück, stützt sich aber des weiteren nicht auf »Silberzahlen«, welche die Kaprylsäure und Kapronsäure umfassen, sondern auf Kaprylsäurezahlen im Sinne O. Jensens. Er ermittelt nicht nur die »erste Kaprylsäurezahl« im gewöhnlichen Reichert-Meissl'schen Destillat, sondern auch noch eine »zweite Kaprylsäurezahl« in einem zweiten

1) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **12**, 588.

2) Ann. chim. anal. appliqu. **11**, 121; durch Zeitschrift f. angewandte Chemie **19**, 1550.

3) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **13**, 15.

4) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **13**, 184.

5) Pharm. Zentralhalle **49**, 81.

6) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **15**, 487.

7) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **14**, 333.

Destillate, das derart hergestellt wird, dass man nach beendigtem Abdestillieren von 110 *ccm*. zu dem Destillationsrückstande von der ersten Bestimmung 110 *ccm* Wasser hinzufügt und wieder 110 *ccm* abdestilliert. Die zweite Kaprylsäurezahl lässt sich leicht durch eine gewöhnliche Silbertitration bestimmen, indem durch Silbernitrat aus dem zweiten Destillat nur kaprylsaures Silber gefällt wird. Die Ermittlung der ersten Kaprylsäurezahl erfolgt nach Jensens Verfahren, welches Dons insofern vereinfacht hat, als er den Silbergehalt des Niederschlages nicht gewichtsanalytisch, sondern mafsanalytisch durch Zurücktitrieren des Silberüberschusses festlegt.

Die zweite Kaprylsäurezahl schwankt bei Naturbutter meist nur zwischen 1,0 und 1,6; Dons benutzt daher ihre Bestimmung, die relativ leicht auszuführen ist, als Vorprobe auf Kokosfettbeimengungen. Ist diese Zahl merklich höher als die angegebenen Werte, so besteht Verdacht auf Kokosfettverfälschung, der dann durch Ermittlung der ersten Kaprylsäurezahl bestätigt werden kann. Ihr Wert, der bei Naturbutter etwa dem der zweiten Kaprylsäurezahl gleicht, steigt bei kokosfetthaltiger Butter noch stärker an als die zweite Zahl.

Dieses Verfahren hat R. K. Dons¹⁾ dann noch weiter ausgestaltet, indem er die Bestimmung der ersten Kaprylsäurezahl vereinfachte. Er konnte zeigen, dass den Fettsäuren des Butterfettes durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser nur sehr geringe Kaprylsäuremengen entzogen werden, während Buttersäure und Kapronsäure praktisch vollständig ausgeschüttelt werden. Man scheidet also aus dem verseiften Butterfett (5 *g*) die Fettsäuren mittelst Schwefelsäure ab und lässt stehen, bis die Fettsäureschicht erstarrt ist. Dann giesst man die unter den Fettsäuren stehende, wässrige Flüssigkeit durch ein über die Kolbenöffnung gespanntes Stückchen befeuchteter Gaze ganz klar ab, spült die Säuren zweimal mit kaltem Wasser ab und schüttelt sie dann zweimal mit 150 *ccm* Wasser von 80° C. aus. Die zurückbleibenden Säuren werden mit 20 *g* Glycerin, 150 *ccm* Wasser, 5 *g* Natriumsulfat und Bimssteinpulver versetzt und nach Reichert-Meissl destilliert. In dem neutralisierten Destillat ergibt die übliche Silbertitrierung direkt die Kaprylsäurezahl, deren Wert noch eine Korrekturgrösse von 0,4 hinzuzählen ist.

1) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **15**, 75.

In einer weiteren Arbeit hat K. R. Dons¹⁾ dieser Methode zur Bestimmung der Kaprylsäure noch ein Verfahren zur quantitativen Trennung der Kaprinsäure, Laurinsäure und Myristinsäure hinzugefügt. Dasselbe gründet sich auf Anwendungen des Verteilungssatzes auf die fraktionierte Destillation. Wegen aller Einzelheiten verweise ich auf das Original.

M. Monhaupt²⁾ kombinierte das vorstehend beschriebene Ausschüttelungsprinzip von Dons mit dem Verfahren von Kirschner³⁾, indem er die ausgeschüttelten Fettsäuren zur Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl und der »neuen« Zahl Kirschner's verwandte. Er gelangte so zu Werten, die er für brauchbar zur Erkennung sehr kleiner Butterfetzusätze in kokosfetthaltigen Fettmischungen hält.

C. Paal und C. Amberger⁴⁾ stellten systematische Untersuchungen darüber an, ob sich nicht auch andere Metallsalz-fällungen in ähnlicher Weise wie die Silberfällungen bei vorstehenden Methoden zur Unterscheidung reinen und kokosfetthaltigen Butterfettes verwenden liessen. Sie fanden, dass sich in der Tat Unterschiede ergaben, insbesondere in Beziehung auf die Zinksulfatfällung der neutralisierten Reichert-Meissl'schen Säuren und ferner in Beziehung auf die Kadmiumsulfatfällung der neutralisierten vereinigten Reichert-Meissl'schen und Polenske'schen Säuren.

Letztere Wahrnehmung führte C. Paal und C. Amberger⁵⁾ zur Ausarbeitung eines neuen Verfahrens zum Nachweis von Kokosfett in Butterfett, beruhend auf der Bestimmung der Kadmiumzahl. 2,5 g des zu untersuchenden Fettes werden mit 10 g Leffmann-Beam'scher Glycerin-Natronlauge verseift. Die Seife löst man in 50 *ccm* heissem, ausgekochtem Wasser und scheidet aus der auf 55 bis 60° C. abgekühlten Lösung die freien Fettsäuren durch 25 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (25 *ccm*:1000) ab. Nach ungefähr 10 bis 12-stündigem Stehen wird das erstarrte Fettsäuregemisch auf einer mit einer genau passenden Scheibe Filtrierpapier bedeckten Porzellanfilterplatte ohne oder unter sehr gelinder Anwendung der Saugpumpe abfiltriert und mit 50 *ccm* kaltem Wasser nachgewaschen. Dann bringt man das Filter mit den

1) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **16**, 705.

2) Chemiker-Zeitung **33**, 305.

3) Vergl. diese Zeitschrift **44**, 811.

4) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **17**, 1.

5) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **17**, 23.

Fettsäuren möglichst verlustlos in das Destillationsgefäß und spült etwa noch am Trichter haftende Reste mit 5 *ccm* 10-prozentiger Schwefelsäure nach.

Der Destillationsapparat¹⁾ ist von besonderer Konstruktion; mit seiner Hilfe wird die Destillation im Wasserdampfstrom ausgeführt und zwar derart, dass der Destillationskolben in den Dampfwickler eingebaut ist. Nur so gelingt es, gleichmäßige Resultate zu erhalten. Als Vorlage dient ein graduierter Messzylinder von 250 *ccm* Inhalt. Man leitet die Destillation so, dass innerhalb 35 bis 40 Minuten 200 *ccm* Destillat übergehen. Sind diese überdestilliert, so unterbricht man sofort die Destillation, nimmt den Destillationsapparat vom Kühler ab und verbindet an dessen Stelle einen mit neutralisiertem absolutem Alkohol beschickten Kolben mit dem Kühler. Durch Destillation von genau 50 *ccm* Alkohol werden die im Kühler haftenden Fettsäuren gelöst und vereinigen sich mit dem wässrigen Destillat. Das schwach trübe vereinigte Destillat wird, nach Zusatz von etwas Phenolphthalein, mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge deutlich alkalisch gemacht und, nach kräftigem Schütteln, mittels $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure zurücktitriert. Man erfährt so zugleich die Menge der zur Neutralisation der flüchtigen, in Wasser schwer löslichen Fettsäuren erforderlichen Lauge. Man fügt nun — behufs Zurückdrängung der Hydrolyse — noch 1 *ccm* $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge hinzu und dampft die Flüssigkeit in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade auf 40 bis 45 *ccm* ein. Dann verbringt man die Flüssigkeit verlustlos in einen graduierten Messzylinder, füllt sie mit destilliertem Wasser auf 50 *ccm* auf und neutralisiert mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure bis eben zum Verschwinden der Phenolphthaleinfärbung. Ein Säureüberschuss ist sorgfältig zu vermeiden. Dann fällt man durch Zugabe von 2 *ccm* einer 20-prozentigen Kadmiumsulfatlösung (bei Kokosfett oder mehr als 40 % Kokosfett enthaltendem Butterfett sind 4 *ccm* erforderlich) die schwer löslichen Kadmiumsalze und filtriert sie, nach ungefähr einstündigem Stehen, durch einen Gooch tiegel ab, wobei das Filtrat zum Nachspülen des an den Wänden des Zylinders hängenden Niederschlags benutzt wird. Dann wäscht man mit destilliertem Wasser systematisch aus, wozu 50 *ccm* Wasser genügen. Die Fällung wird im Tiegel bis zur Gewichtskonstanz bei 102—106° getrocknet, wozu gewöhnlich

1) Zu beziehen von Franz Hegershoff, Leipzig, Karolinenstrasse.

1 Stunde genügt; ihr Gewicht, ausgedrückt in Milligrammen, ergibt die Kadmiumzahl.

In die so gewonnene Kadmiumfällung gehen Buttersäure und Kapronsäure nicht mit ein, dagegen sind an ihr Kaprinsäure und Kaprylsäure beteiligt, und zwar erstere nahezu in ihrer Gesamtheit. In welchen Mengen auch noch Laurin- und Myristinsäure in die Fällung eingehen, bedarf noch der Feststellung.

Bei Kokosfett beträgt die Kadmiumzahl 440 bis 470, bei normaler, reiner Butter schwankt sie zwischen 70 und 90; durch die vorschreitende Laktationsperiode wird sie wenig beeinflusst. Dagegen bringen besondere Fütterungsverhältnisse, zum Beispiel Fütterung mit Kokoskuchen oder Rüben, neben anderen Veränderungen des Butterfettes auch wesentliche Erhöhungen der Kadmiumzahl hervor. Man kann deshalb die Beurteilung des Butterfettes nicht auf die Kadmiumzahl allein begründen, sondern wird auch die sonstige Beschaffenheit des Butterfettes heranziehen müssen, wie sie namentlich in der Juckenack-Pasternack'schen Differenz¹⁾ zum Ausdruck gelangt. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, schlagen Paal und Amberger vorläufig und mit allem Vorbehalt folgenden Entwurf zur Aufstellung von Grenzzahlen vor.

Butter ist als mit Kokosfett vermischt zu beanstanden:

1. Wenn die Kadmiumzahl über 100 liegt und die Juckenack-Pasternack'sche Differenz sich innerhalb der Werte $+ 4,25$ bis $- 3,5$ bewegt.

2. Wenn bei einer Verseifungszahl von höchstens 235 und einer Juckenack-Pasternack'schen Differenz bis höchstens $- 8$ die Kadmiumzahl den Wert 110 übersteigt.

3. Wenn bei einer Verseifungszahl von höchstens 235 und einer Juckenack-Pasternack'schen Differenz von mehr als $- 8$ die Kadmiumzahl über 120 liegt.

4. Wenn bei einer Verseifungszahl von über 235 die Kadmiumzahl den Wert 130 übersteigt.

5. Schliesslich lässt sich mit Rücksicht auf die Praxis sagen, dass Butter, deren Reichert-Meissl'sche Zahl 28 und darüber beträgt, nicht mehr beanstandet werden sollte.

1) Vergl. S. 642 dieses Heftes.

H. Lührig¹⁾ hat vorstehende Arbeit auf Grund umfassender experimenteller Nachprüfung günstig beurteilt. Für die Kadmiumzahl möchte er vorläufig noch eine Analysenlatitudo von 10 mg zugestanden wissen; auch sind Doppelbestimmungen unerlässlich. Geringe Abweichungen von der Arbeitsvorschrift bedingen erhebliche Analysenfehler. Jedenfalls wähle man als Bedeckung der Porzellanfilterplatte, über welche die Fettsäuren filtriert werden, ein weiches und leicht durch Kochen in Fasern zerfallendes Filtrierpapier und suche mit den denkbar geringsten Mengen Papier auszukommen. Der Zusatz von Lauge bei der Konzentration des neutralisierten Destillats soll die vorgeschriebene Menge von 1 *ccm* $\frac{1}{10}$ -Normal-Lauge keinesfalls übertreffen, und bei der Neutralisation vor der Fällung ist der geringste Säureüberschuss ängstlich zu vermeiden, da er zu niedrige Resultate zeitigt. Eine geringe alkalische Reaktion scheint hier weniger von Einfluss zu sein.

E. Avé-Lallemant²⁾ ermittelt, angeregt durch die ältere Arbeit von König und Hart³⁾, den »Barytwert« des Butterfettes, das heisst die durch Baryumchlorid fällbaren Fettsäuren. 1,9 bis 2 g Fett werden in bekannter Weise mit alkoholischer Lauge verseift, und die noch warme Seifenlösung wird mit alkoholischer $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure gegen Phenolphthalein neutralisiert. Man verdampft zur Trockne, entfernt den Alkohol nach Möglichkeit und löst den Rückstand in ausgekochtem siedendem Wasser. Die infolge Hydrolyse rot gefärbte Lösung spült man in einen 250 *ccm*-Mafskolben über, in dem sie ein Volumen von 150 bis 180 *ccm* einnehmen soll. Dann setzt man den Mafskolben 5 Minuten auf das siedende Wasserbad und lässt 50 *ccm* etwa $\frac{1}{5}$ -normaler Baryumchloridlösung einfließen, deren Gehalt genau bekannt ist. Nachdem man den Niederschlag sich bei Wasserbadtemperatur zusammenballen liess, lässt man erkalten, füllt zur Marke auf, schüttelt um, filtriert und bestimmt in 200 *ccm* Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure das Baryumion als Sulfat. Aus der Differenz gegenüber der zuvor zugesetzten Baryumchloridmenge ergibt sich die Menge Baryumoxyd (BaO) in Milligrammen, die 1 g Fett entspricht. Der Verfasser nennt diesen Wert den »unlöslichen Barytwert«. Rechnet man

1) Pharm. Zentralhalle **50**, 442.

2) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **14**, 317.

3) Diese Zeitschrift **30**, 292.

andererseits die Verseifungszahl des Fettes auf Baryumoxyd um und zieht von der erhaltenen Zahl den unlöslichen Barytwert ab, so gelangt man zu dem »löslichen Barytwert«.

Bei reinen normalen Butterfetten schwankt der unlösliche Barytwert zwischen 247 und 251, der lösliche zwischen 50 und 65, die Differenz beider Werte liegt stets unter 200 (176,2—199,3). Kokosfett hat einen unlöslichen Wert von etwa 300, einen löslichen von etwa 55; bei Rindstalg, Margarine, Schweinefett, Pflanzenölen weicht der unlösliche Wert zwar nur wenig von dem der Butter ab, dagegen zählt der lösliche Wert nur wenige Einheiten (2—10). Folglich ist bei allen anderen Fetten als der Butter die Differenz zwischen unlöslichem und löslichem Wert erheblich grösser als 200 (236 bis 258). Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass ein Butterfett, bei dem die Differenz beider Barytwerte grösser als 201 ist, als verfälscht anzusehen ist. Stark ranziges Butterfett, sowie Butterschmalz, welches einer starken Erhitzung ausgesetzt war, schliessen eine Beurteilung nach diesem Verfahren aus.

Die Nachprüfung dieser Angaben durch M. Fritzsche¹⁾ ergab in allem Wesentlichen eine Bestätigung derselben; doch findet man vereinzelt abnorme Butter, bei welcher die Differenz beider Barytwerte 201 überschreitet und mit Fremdfetten vermischte Butter, bei der sie unter 200 zurückbleibt.

Eine Ausfällung gewisser Anteile der Fettsäuren als Magnesia-seife zieht F. Jean²⁾ heran. Das Fett wird verseift und die Seifenlösung mit Magnesiumsulfat gefällt; das Filtrat von dem erhaltenen Niederschlag dient zu Bestimmungen, die denjenigen der Reichert-Meissl'schen Zahl und der Polenske-Zahl analog sind. Es sollen sich derart Merkmale ergeben, die den Nachweis von 10⁰/₁₀₀ Kokosfett im Butterfett gestatten. J. Bellier³⁾ weist darauf hin, dass er ein ähnliches Verfahren schon früher angegeben hat, und er beschreibt nunmehr ein neues, bei welchem ein Kupferwert in ähnlicher Weise ermittelt wird, wie Avé-Lallemant seinen unlöslichen Barytwert bestimmt. Die Methode soll den Nachweis von Kokosfett, Schmalz und

1) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **14**, 329.

2) Annal. chim. analyt. appliqu. **8**, 441; durch Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **9**, 175.

3) Annal. chim. analyt. appliqu. **11**, 412; durch Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **14**, 713.

Margarine in der Butter ermöglichen. F. Jean¹⁾ fand dieses Verfahren zuweilen schwer durchführbar.

E. Ewers²⁾ empfiehlt die Bestimmung einer Baryumzahl, die dem löslichen Barytwert von Avé-Lallemant völlig entspricht, und erweitert diese Bestimmung noch durch Feststellung der Löslichkeit der aus den löslichen Baryumseifen abgeschiedenen Fettsäuren in Petroläther. Zweckmäßiger erscheinen dem Verfasser jedoch die Ermittlungen analoger Magnesiumzahlen. Zu diesem Zweck wird die wässrige Lösung der Seife aus 5 g Fett mit Magnesiumsulfat gefällt und ein aliquoter Teil der von dem Niederschlag abfiltrierten, die löslichen Magnesiumsalze enthaltenden Flüssigkeit mit Schwefelsäure zersetzt und mit Petroläther ausgeschüttelt. Durch Titrierung der Petrolätherphase erhält man die »Petroläther-Magnesium-Zahl«, durch Destillation der wässrigen Phase und Titrierung des Destillates die »Destillat-Magnesium-Zahl«. Beide Werte sind auf je 4 g Fett zu beziehen und in Kubikzentimetern $\frac{1}{10}$ -normaler Lauge auszudrücken. Der Verfasser fand folgende Werte:

	Destillat- Magnesiumzahl	Petroläther- Magnesiumzahl	Differenz beider Werte
Reines Butterfett . . .	17,8 bis 20,8	7,7 bis 10,1	+ 10,1 bis + 11,9
Reines Palmfett . . .	1,3 bis 1,4	25,3 bis 25,9	— 23,9 bis — 24,6
Schweineschmalz . . .	0 bis 0,3	0 bis 0,1	0 bis + 0,2
Mischungen von Butterfett mit 10 % Palmfett	16,2 bis 19,1	9,7 bis 12,0	+ 6,3 bis + 8,3
Mischungen von Butterfett, Palmfett u. Schweineschmalz	15,0 bis 17,9	7,7 bis 9,4	+ 7,3 bis + 8,5
Mischungen von Butterfett mit 15 % Schweineschmalz . . .	16,3 bis 17,7	6,6 bis 8,3	+ 9,5 bis + 9,9
Mischungen von Schweineschmalz mit Palmfett	0,2 bis 0,4	1,3 bis 2,6	— 1,1 bis — 2,4

Nach Ewers soll die Fälschung eines Butterfettes durch Palmfett-zusatz als erwiesen gelten, sobald die Differenz der beiden Magnesiumzahlen unter 9 sinkt.

Dieser Bericht über Butter und Margarine wird im nächsten Heft fortgesetzt.

¹⁾ Annal. chim. analyt. appliqué. **12**, 14; durch Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **16**, 405.

²⁾ Zeitschrift f. öffentl. Chemie **16**, 131, 147; Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **19**, 529.