Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 27 (1936)

Heft: 3

Artikel: Zur Bestimmung des Butterfettgehaltes in Speisefetten und allgemein in Lebensmitteln

Autor: Fellenberg, Th. von / Werder, J.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983297

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 14.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Nach dem Erkalten setzt man etwa 50 cm³ heissen Wassers zu, filtriert von der ausgeschiedenen Kieselsäure ab und wäscht das Filter mit Wasser gut aus. In der Lösung befindet sich das gesamte Kupfer. Man versetzt sie mit 2 cm³ konzentrierter Schwefelsäure, stellt mit Wasser auf 100 cm³ ein und elektrolysiert bei 60 bis 70° etwa 40 Minuten.

In der Tabelle 2 sind eine Reihe von Versuchen wiedergegeben. Die Versuche a entsprechen der beschriebenen Anordnung, bei den Versuchen b wurde die Kieselsäure in der in unserm Laboratorium bisher üblichen Weise durch Ausfällen über Nacht aus schwefelsaurer Lösung abgeschieden und die Abscheidungsdauer statt 40 Minuten 3mal länger gewählt. Die Temperatur betrug wie bei den Versuchen a 60 bis 70°.

Tabelle 2.

Nr.	Bezeichnung der Probe	Cu mg/kg
1 a	Spinat gegrünt	102
1 b	» »	100
2 a	Grüne Bohnen	60
2 b	» »	56
3 a	Grüne Bohnen	58
3 b	» »	54
4 a	Erbsen gegrünt	64
4 b	» »	66

Die Versuche lassen erkennen, dass die Abscheidungsart der Kieselsäure auf die Kupferbestimmung ohne Einfluss ist und das beschriebene kürzere Verfahren angewendet werden kann.

Zur Bestimmung des Butterfettgehaltes in Speisefetten und allgemein in Lebensmitteln.

Von Dr. Th. von FELLENBERG.
(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Vorstand: Prof. Dr. J. Werder.)

Butterfett ist bekanntlich durch einen verhältnismässig hohen Gehalt an Glyceriden wasserlöslicher, flüchtiger Fettsäuren, Buttersäure und Capronsäure, charakterisiert. Es zeichnet sich daher vor allen andern Fetten und Oelen durch eine hohe, zwischen 25 und 34 schwankende Reichert-Meissl-Zahl aus. Eine Abschätzung des Butterfettgehaltes aus dieser Zahl ist aber leider nur bei Abwesenheit von Kokosfett und Palmkernfett möglich, da auch diese Fette neben einer hohen Polenske-Zahl eine ziemlich erhebliche Reichert-Meissl-Zahl, die bei Kokosfett zwischen 6 und 8 liegt, aufweisen.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, zahlenmässige Beziehungen aufzusuchen, welche die Bestimmung des Butterfettgehaltes auch neben Kokosfett ermöglichen. Einen grossen Fortschritt in dieser Richtung bedeutet die A- und B-Zahl von *Bertram, Bos* und *Verhagen*[1]). Hier werden aus dem ver-

[1]) Siehe *Kuhlmann* und *Grossfeld*, Z. U. L. **50**, 340, 1925.

seiften Fett die höhern Fettsäuren mit Magnesiumsulfat abgeschieden; im Filtrat werden einerseits die durch Silbernitrat fällbaren Fettsäuren bestimmt (A-Zahl, charakteristisch für Kokosfett bzw. Palmkernfett); anderseits werden die nach der Fällung mit Silbersulfat in Lösung gebliebenen flüchtigen Fettsäuren bestimmt (B-Zahl, charakteristisch für Butterfett). Da auch Butterfett eine A-Zahl und Kokosfett eine B-Zahl in einer gewissen Höhe liefert, müssen zur Bestimmung von Butterfett bei Gegenwart von Kokosfett immer beide Zahlen bestimmt werden.

Das genannte Verfahren gilt heute wohl als das genaueste, hat aber den Nachteil, ziemlich zeitraubend und kostspielig zu sein, und vor allem verhältnismässig grosse Fettmengen zu benötigen. Wenn nicht schon ein Fett zur Untersuchung vorliegt, sondern ein fetthaltiges Nahrungsmittel, aus welchem das Fett erst extrahiert werden muss, wird es in manchen Fällen kaum möglich sein, die vorgeschriebenen 20 g Fett zu erhalten; immer aber wird ihre Isolierung eine zeitraubende Arbeit bedeuten.

B. Gilmour[2]) zersetzt das verseifte Fett mit Schwefelsäure, filtriert die unlöslichen Fettsäuren ab, destilliert das Filtrat und titriert die übergegangenen flüchtigen Fettsäuren. Er erreicht so eine Verfeinerung der Reichert-Meissl-Zahl unter Ausschaltung eines erheblichen Teils der höhern Fettsäuren. Butterfett liefert ungefähr 20mal höhere Werte als Kokosfett.

Kuhlmann und *Grossfeld*[3]) verfeinern die Methode, indem sie die flüchtigen Säuren des Kokosfettes noch weiter herabdrücken, einerseits durch Aussalzen mit Natriumsulfat, später mit Kaliumsulfat, anderseits durch Zusatz einer bestimmten Menge Kokosnusseife. Dadurch wird bewirkt, dass die Lösung stets mit Caprylsäure gesättigt ist. Falls nun, wie *Kuhlmann* und *Grossfeld* zuerst annahmen, die Caprylsäure die niedrigste Säure des Kokosnussfettes wäre, so müsste der Einfluss des Kokosnussfettes durch Abzug eines entsprechenden Blindversuchs ausgeschaltet werden können. Tatsächlich liess sich aber dieser Einfluss nicht ganz ausschalten; die genannten Autoren fanden auch so noch bei Kokosfett eine Buttersäurezahl in einer gewissen Höhe. Sie waren daher genötigt, je nach dem Gehalt an Kokosnussfett eine Korrektur anzubringen. Ein genügend genaues Mass für den Gehalt an Kokosnussfett bietet dabei die Verseifungszahl, die bei diesem Fett wesentlich höher liegt, als bei allen übrigen Fetten. Es ist also notwendig, neben der Buttersäurezahl auch die Verseifungszahl zu bestimmen. Nur wo man mit Sicherheit damit rechnen kann, dass Kokosnussfett nicht vorhanden ist, darf diese Bestimmung unterbleiben.

Die Methode ist später von *Grossfeld*, zum Teil mit Mitarbeitern[4]), in zahlreichen Publikationen weiter ausgebaut und als Halbmikromethode

---

[2]) Ref. Z. U. N. G. **50**, 243, 1925.

[3]) Z. U. L. **51**, 31, 1926.

[4]) *Grossfeld*, Z. U. L. **51**, 203, 1926; **53**, 381, 1927; *Grossfeld* u. *Wissemann*, Z. U. L. **54**, 353, 1927; *Grossfeld* und *Battay*, **61**, 129, 1931; *Grossfeld*, **62**, 99, 1931; *Grossfeld* u. *Miermeister*, **63**, 391, 1932; *Grossfeld*, **64**, 433, 1932; **70**, 459, 1935.

unter Verwendung von 0,5 g Fett ausgearbeitet worden, sodass es nun möglich ist, kleine Fettmengen, wie sie leicht aus beliebigen butterfetthaltigen Lebensmittel gewonnen werden können, ohne grossen Zeitaufwand zu untersuchen.

Mein Bestreben ging dahin, wo möglich den Einfluss des Kokosnussfettes noch weiter auszuschalten, sodass von einer Bestimmung der Verseifungszahl Umgang genommen werden könnte.

Für die Trennung der höhern von den niedern Fettsäuren, auf die es uns hier ankommt, stehen hauptsächlich 3 Wege zur Verfügung, die aber alle nur partiell wirksam sind:

1. Die Trennung durch die verschiedene Löslichkeit. *Gilmour* zeigte, dass die höhern Fettsäuren um so besser abgetrennt werden, je konzentrierter gearbeitet wird. *Kuhlmann* und *Grossfeld* wiesen auf die aussalzende Wirkung von Natrium- oder Kaliumsulfat auf die höhern Fettsäuren hin.

2. Die Trennung durch Extraktion. Sie ist von *Raalte*[5]) bei Bestimmung seiner Xylolzahl, ferner von *Grossfeld* und *Battay*[6]) zur Trennung von Capronsäure und Buttersäure benutzt worden.

3. Trennung durch fraktionierte Destillation. Sie ist vor allem durch *Wiegner*[7]) gemeinsam mit *Magasanik* mathematisch bearbeitet, und zur Untersuchung von Süssgrünfutter verwendet worden.

Ich versuche zuerst, die höhern Fettsäuren durch Extraktion mit Aether oder Petroläther partiell zu extrahieren, und zwar entweder im Filtrat, welches die höhern Fettsäuren enthielt oder im Destillat dieses Filtrats oder in einem nach *Reichert-Meissl* erhaltenen Filtrat, bei welchem also nicht nur die löslichen, sondern die gesamten Fettsäuren destilliert worden waren.

Auf die eine oder andere Weise liessen sich gewisse Erfolge erzielen; sie waren aber nicht durchgreifend genug und lohnten die aufgewendete Mehrarbeit nicht. So kam ich denn zu folgender Arbeitsweise: Aehnlich wie bei *Gilmour* wird das Fett verseift und die Seife in verhältnismässig wenig Wasser gelöst; dann wird nach *Kuhlmann* und *Grossfeld* zur Erzielung einer an Caprylsäure gesättigten Lösung Kokosnusseife zugesetzt. Man säuert mit Schwefelsäure an, fügt etwas Kieselgur zu, schüttelt und filtriert bei 20°. Bei der nun folgenden Destillation werden zwei Fraktionen aufgefangen, wovon die erste die Hauptmenge der höhern Fettsäuren, Capryl- und Caprinsäure, enthält. Natürlich geht dabei auch ein ganz erheblicher Teil der Buttersäure über, sodass die zweite Fraktion, welche anfänglich allein zur Berechnung diente, einen entsprechend niedrigern Titrationswert aufweisen muss. Später wurde dann auch die erste Fraktion mit zur Berechnung verwendet, um den Einfluss des Kokosfettes noch besser ausschalten zu können.

Bevor wir zu den praktischen Versuchen kommen, seien einige Unter-

[5]) Z. U. L. **53**, 236, 1927.
[6]) Z. U. L. **61**, 134, 1931.
[7]) Mitt. **10**, 156, 1919.

suchungen besprochen, welche zur Aufklärung der Zusammensetzung der flüchtigen Fettsäuren in Kokosnussfett und Butterfett dienen sollten, soweit sie bei dem in Aussicht genommenen Analysenverfahren in Lösung gehen.

Kuhlmann und *Grossfeld* vermuteten, die niedrigste Säure im Kokosnussfett sei die Capronsäure. Anderseits wurden von *Armstrong, Allan* und *Moore*[8]) durch Fraktionierung der Methylester 9,5% Caprylsäure und 4,5% Caprinsäure, aber keine Capronsäure gefunden. *Crowther* und *Hynd*[9]) fanden in Butterfett neben 4,27% Buttersäure 1,64% Capronsäure, 1,16% Caprylsäure und 1,19% Caprinsäure.

Nach *Wiegner* (l. c.) unterscheiden sich die wasserlöslichen, flüchtigen Fettsäuren in charakteristischer Weise durch ihre Flüchtigkeit mit Wasserdampf. Je höher das Molekulargewicht ist, desto leichter gehen sie über. Während beispielsweise bei der Destillation der halben Flüssigkeitsmenge von Buttersäure 72,8% übergehen, so destillieren von Capronsäure bereits 88,2, von Caprylsäure sogar 94,8%.

Wiegner destilliert in der Regel von einer wässrigen Lösung der Fettsäuren die Hälfte ab, ergänzt das Volumen mit Wasser wieder auf das ursprüngliche, destilliert nochmals ab und wiederholt dies noch beliebig oft, je nach der Anzahl der vorhandenen Fettsäuren. Die einzelnen Fraktionen werden titriert. Aus dem Prozentgehalt der einzelnen Fraktionen wird auf die Art der Fettsäuren geschlossen. Ist nur eine einzige Fettsäure vorhanden, so findet man direkt die dieser Säure zugehörige Uebergangszahl. Sind mehrere vorhanden, so treten bei den ersten Fraktionen zwischenliegende Werte auf, bei der letzten Fraktion aber in der Regel ein Wert, welcher der niedrigsten vorhandenen Fettsäure entspricht.

Die Uebergangszahlen für die hier in Betracht fallenden Säuren sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die beim Abdestillieren von 50% der Flüssigkeit übergehenden Säuremengen sind der zitierten Arbeit *Wiegners* entnommen, die beim Abdestillieren von 20% übergehenden sind nach *Wiegners* Angaben aus den Konstanten k für die einzelnen Säuren berechnet. Es würde zu weit führen, diese Berechnung hier zu erörtern. Es sei dafür, wie für die Einzelheiten der *Wiegner*destillation, auf die Originalarbeit verwiesen.

Tab. 1.

Uebergangszahlen beim Abdestillieren von 20 una 50%.

	Es gehen ins Destillat		Es bleiben im Rückstand	
	bei 20%	bei 50%	bei 20%	bei 50%
Ameisensäure . .	9,83	26,69	90,17	73,31
Essigsäure . . .	13,62	36,59	86,38	63,41
Propionsäure . .	23,67	58,48	76,33	41,52
Buttersäure . . .	34,70	72,77	65,30	27,23
Capronsäure . . .	49,71	88,18	50,29	11,82
Caprylsäure . . .	61,42	94,81	38,58	5,19
Caprinsäure . . .	70,43	97,73	29,57	2,27

[8]) C. 1925, II, 106.
[9]) Biochem. Journ. **11**, 139, 1917; Ref. Z. U. N. G. **44**, 253, 1922.

Vorerst sei die Destillation der in Lösung gehenden Säuren des *Kokosnussfettes* besprochen.

65 g Kokosnussfett wurden mit der anderthalbfachen Menge Glyzerin und 26 cm³ 50%iger Kalilauge vorsichtig verseift, wobei die Temperatur schliesslich auf 150° stieg. Nach dem Abkühlen verdünnte man mit 700 cm³ Wasser, fällte die unlöslichen Fettsäuren mit 65 cm³ Schwefelsäure (1+4) aus, kühlte auf 20° ab, schüttelte mit Kieselgur und filtrierte. Man erhielt 750 cm³ Filtrat, welche 58,6 Fett entsprechen, wie aus folgender Bestimmung hervorgeht.

15 g Rindsfett wurden mit 22,5 g Glycerin und 6 cm³ 50%iger Kalilauge verseift und die Seife mit 180 cm³ Wasser in einen Messzylinder gespült und das Volumen bei 20° abgelesen. Der Messzylinder wurde nachher durch Auswägen mit Wasser kontrolliert. Man fand 210,4 cm³. Die Seife wurde mit 15 cm³ Schwefelsäure (1+4) zersetzt, wobei die Fettsäuren ausfielen. Wenn wir annehmen, dass das Fett 95% Fettsäuren enthält und dass ihr spez. Gewicht 0,88 beträgt (spez. Gewicht der Stearinsäure), so berechnet sich das in Abzug zu bringende Volumen der Fettsäuren zu 16,2 cm³. Es sind somit 210,4 + 15 — 16,2 = 209,2 cm³ wässrige Flüssigkeit bei der Verarbeitung von 15 g Fett entstanden.

Wir kommen auf die Verarbeitung unseres Kokosnussfiltrates zurück. Das Filtrat wurde destilliert, bis der Rückstand zu stossen begann. Es wurden so 588 cm³ = ca. 80% Destillat erhalten. Bei der Titration verbrauchte es im ganzen 19,15 cm³ 0,1-n-Natronlauge. In der Befürchtung, die Flüssigkeit könnte bei der darauffolgenden Destillation an Caprinsäure übersättigt sein und dann unrichtige Uebergangszahlen liefern, wurden die ersten 80 cm³, welche trüb übergingen, besonders aufgegangen, mit Kieselgur geschüttelt, filtriert und die unlöslichen Fettsäuren mit Wasser ziemlich gründlich gewaschen und für sich titriert. Sie verbrauchten 0,43 cm³ und können als Caprinsäure angesprochen werden. Filtrat und Waschwasser wurden mit der Hauptmenge des Destillats vereinigt.

Es folgte nun die Fraktionierung nach *Wiegner*. Da hauptsächlich höhere flüchtige Fettsäuren erwartet wurden, schien es vorteilhaft, vorerst eine Reihe von Fraktionen von nur 20% abzudestillieren und erst später zu solchen von 50% überzugehen. Wie Tabelle 1 zeigt, erhält man bei Abdestillieren von 50% schon bei Buttersäure ca. 73% in das Destillat.

Da wir eine grosse Flüssigkeitsmenge, aber nur eine geringe Konzentration an Säure haben, wäre es nicht praktisch gewesen, die Flüssigkeit nach jeder Fraktion wieder auf das ursprüngliche Volumen zu verdünnen. Es wurde im Gegenteil ohne Verdünnung eine Fraktion nach der andern abdestilliert. Dabei trat nun allerdings der Uebelstand auf, dass der Kolben nach einiger Zeit für die noch bleibende Flüssigkeitsmenge zu gross wurde. Nachdem man das Anfangsvolumen von 617 cm³ in einem 750-cm³-Kolben bis auf 203 cm³ abdestilliert hatte, führte man daher den Rest in einem 300-cm³-Kolben über und destillierte von nun an je 50% der vorhandenen Menge über.

Tab. 2.

Destillationsverlauf der löslichen Kokosnussfettsäuren.

Fraktion	Flüssigkeits-volumen	abdestilliert %	abdestilliert cm³	im Destillat cm³ 0,1 n	im Rückstand cm³ 0,1 n	% im Destillat
1.	617	20	123	12,23	6,48	65,5
2.	494	20	99	3,44	3,04	53,1
3.	395	20	79	1,33	1,71	43,8
4.	318	20	63	0,57	1,14	33,4
5.	253	20	51,6	0,313	0,826	27,5
6.	201,4	20	40,3	0,18	0,646	21,9
7.	161,1	20	32,2	0,11	0,536	17,0
8.	128,9	20	25,8	0,07	0,466	13,2
9.	115	50	57,5	0,128	0,338	27,5
10.	57,5	50	28,8	0,113	0,225	33,4
11.	28,75	50	14,4	0,073	0,152	32,4
12.	14,4	50	7,2	0,056	0,097	36,9
Rest	7,2		$\frac{0,056 \cdot 63,41}{36,59} = 0,097$		—	—
			Summe =	18,710		

Die prozentualen Zahlen der Fraktionen 10 bis 12 betragen 32,4 bis 36,9, also nach Tabelle 1 annähernd den für Essigsäure erforderlichen Wert von 36,6. Bei den absolut sehr kleinen Titrationswerten ist wohl kaum eine grössere Genauigkeit zu erwarten. Der etwas niedrigere Wert der 9. Fraktion beruht offenbar auf einem Fehler. Wir können also annehmen, dass die letzten Fraktionen beinahe nur Essigsäure, eventuell noch eine Spur Ameisensäure enthalten. Von den 8 ersten Fraktionen, bei welchen 20% abdestilliert wurden, zeigt die letzte ebenfalls einen Wert, der auf reine Essigsäure hindeutet. Wir finden 13,2% gegenüber dem theoretischen Wert von 13,62%.

Um die Gesamtmenge der Essigsäure zu erfahren, müssen wir wissen, wie viel davon in die einzelnen Fraktionen übergeht. Wenn bei der 1. Fraktion mit 20% der Flüssigkeit 0,1362 der vorhandenen Essigsäure überdestilliert (siehe Tabelle 1), so bleibt 0,8638 davon im Rückstand. Bei der 2. Fraktion bleibt demnach $(0,8638)^2$, bei der 3. Fraktion $(0,8638)^3$, bei der n-Fraktion $(0,8638)^n$ im Rückstand.

Die bei den einzelnen Fraktionen im Rückstand verbleibenden Essigsäuremengen sind:

Fraktion	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
	0,8638	0,746	0,642	0,555	0,480	0,415	0,359	0,310

der vorhandenen Menge.

Bei der 7. Fraktion bleiben also 0,359 der Essigsäure im Rückstand. Dieser Rückstand ist gleich der Summe der von der 8. Fraktion an überhaupt übergegangenen Säure, denn von da an geht ja nur noch Essigsäure über. Diese Summe beträgt 0,536 cm³ 0,1 n. Somit verhält sich

$$0,359 : 0,536 = 1 : x.$$

Die gesamte Essigsäure beträgt $x = 1,49$ cm³ 0,1 n.

Wenn wir von der 8. Fraktion ausgehend, die Rechnung wiederholen, finden wir in guter Uebereinstimmung damit 1,51 cm³ 0,1 n Essigsäure. Wir können also den mittlern Wert von 1,50 cm³ annehmen.

Wir subtrahieren nun vom Rückstand der einzelnen Fraktionen die Essigsäure, welche im Rückstand verbleibt und erhalten so die übrigen vorhandenen Säuren. Wir finden:

Fraktion	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Gesamtsäure im Rückstand	6,48	3,04	1,71	1,14	0,826	0,646	0,536	0,466
Essigsäure	1,30	1,12	0,96	0,833	0,720	0,623	0,538	0,465
Höhere Säuren . .	5,12	1,92	0,75	0,307	0,106	0,023	−0,002	0,001

Um die nächst höhere Säure nach der Essigsäure aufzusuchen, berechnen wir den Destillationsverlauf nach Abzug der Essigsäure und finden:

Tab. 3.

Destillationsverlauf der Kokosnussfettsäuren nach Abzug der Essigsäure.

Fraktion	im Destillat cm³ 0,1 n	im Rückstand cm³ 0,1 n	% im Destillat
1.	10,56	5,12	67,0
2.	3,20	1,92	62,5
3.	1,17	0,75	61,0
4.	0,45	0,30	60,0
5.	0,194	0,106	64,9
6.	0,083	0,023	78,4
	15,657		

Während zu erwarten ist, dass die letzten Zahlen am niedrigsten sind, haben wir bei der 5. und 6. Fraktion eine prozentuale Zunahme der Säure im Destillat. Diese beiden Werte müssen wir vernachlässigen. Sie beruhen auf sehr kleinen Titrationswerten, weniger als 0,2 cm³ 0,1 n auf 50 cm³ und weniger als 0,1 cm³ in 40 cm³ Flüssigkeit. Auch dürfte sich hier eine kleine Fraktionierung geltend gemacht haben, da der Destillationskolben, wie erwähnt, allmählich im Verhältnis zur Flüssigkeitsmenge zu gross wurde.

Die 3. und 4. Fraktion zeigen die sehr ähnliche Uebergangszahl von 61 und 60%. Caprylsäure gibt nach Tabelle 1 theoretisch 61,42%. Wir dürfen also diese Fraktionen als Caprylsäure ansprechen und müssen annehmen, dass keine zwischen Essigsäure und Caprylsäure liegende Säure zugegen ist.

Den Caprylsäuregehalt berechnen wir aus der 3. Fraktion. Es bleiben hier im Rückstand $(0{,}3858)^3$ oder 0,0578 der gesamten Caprylsäure. Es verhält sich 0,0578:0,75 = 1:X.

Die gesamte Caprylsäure beträgt x = 12,98 cm³ 0,1 n.

Ausser Caprylsäure kann nur noch Caprinsäure vorhanden sein, denn sie ist die höchste Säure, welche noch eine gewisse Wasserlöslichkeit aufweist. Dass sie vorhanden ist, zeigt die zwischen Caprylsäure und Caprinsäure stehende Uebergangszahl der 1. Fraktion. Wenn wir von der Gesamtsäure, 18,71 (siehe Tabelle 2), die Essigsäure und die Caprylsäure subtrahieren, verbleiben für Caprinsäure 4,23 cm³ 0,1 n.

Da unsere Zahlen auch die Möglichkeit zulassen, dass noch eine kleine Menge Ameisensäure neben der Essigsäure zugegen ist, wurden die Fraktionen 7 bis 12 samt dem Rest zusammen auf einige cm³ eingedampft und auf Ameisensäure geprüft. Man erhielt einen so kleinen Niederschlag, dass er nicht gravimetrisch, sondern durch Vergleiche der Mercurochloridmenge mit entsprechend behandelten kleinen Ameisensäuremengen in *Thönis* Millimetern bestimmt wurde. Man fand, auf die ganze Flüssigkeitsmenge berechnet, 0,33 cm³ 0,1 n-Ameisensäure, welche wir, ohne einen grossen Fehler zu begehen, von der Essigsäure abziehen können. Wenn wir die anfangs abgetrennte und besonders bestimmte Caprinsäuremenge von 0,43 cm³ 0,1 n zu der Hauptmenge der Caprinsäure addieren, finden wir schliesslich folgende Säuremengen in unserm Kokosnussfiltrat:

	auf 58,6 g Fett berechnet	auf 100 g Fett berechnet		In % der vorhandenen
	cm³ 0,1 n	cm³ 0,1 n	%	Säure
Caprinsäure .	4,66	8,02	0,137	29,0
Caprylsäure .	12,98	22,15	0,322	68,0
Essigsäure .	1,17	2,00	0,012	2,5
Ameisensäure	0,33	0,50	0,0026	0,5

Wie weiter unten dargetan wird, stammt die Ameisensäure nicht aus dem Kokosnussfett, sondern aus dem Glyzerin.

Die erhaltenen Resultate wurden noch durch einen zweiten Versuch nachgeprüft, der bezüglich der Destillation in grösserer Annäherung an die Versuchanordnung von *Wiegner* durchgeführt wurde.

60 g Kokosnussfett wurden mit 90 g Glyzerin und 24 cm³ 50%iger Kalilauge verseift. Die Seife wurde mit 720 cm³ Wasser verdünnt, mit 60 cm³ Schwefelsäure (1+4) zersetzt und bei 20° unter Kieselgurzusatz filtriert. Man erhielt 788 cm³ Filtrat, eine Menge, die 56,0 g Fett entspricht. Die Flüssigkeit wurde destilliert, bis sie zu stossen begann, wobei 655 cm³ Destillat erhalten wurden. Dies Destillat wurde nun am Rückflusskühler einige Minuten gekocht, um die vorhandene Kohlensäure, die vor allem aus der stets karbonathaltigen Kalilauge stammt, möglichst zu entfernen. Darauf wurde destilliert. Da es nach *Wiegner* sehr darauf ankommt, dass die Grösse des Kolbens der Flüssigkeitsmenge angepasst ist, wurde die Flüssigkeit diesmal auf 3 Kolben von 400 cm³ verteilt und von jeder Partie 3 Fraktionen zu je 20 % der jeweils vorhandenen Flüssigkeitsmenge abdestilliert. Nun wurde der Rückstand des einen Kolbens gleichmässig auf die beiden andern Kolben verteilt, die Flüssigkeit wurde unter Nachspülen in jedem Kolben auf 180 cm³ ergänzt und davon wurden diesmal 50% abdestilliert. Die Rückstände spülte man in einen einzigen Kolben, ergänzte das Volumen mit frisch ausgekochtem destilliertem Wasser auf 200 cm³ und destillierte davon 3mal je 50% der jeweilen vorhandenen Menge ab.

Man erhielt folgende Resultate:

Tab. 4.

Destillationsverlauf der löslichen Kokosnussfettsäuren.

Fraktion	Flüssigkeitsvolumen	abdestilliert %	im Destillat cm³ 0,1 n	im Rückstand cm³ 0,1 n	% im Destillat
1.	3 . 218 = 654	20	9,38	5,106	64,9
2.	3 . 174,5 = 523,5	20	2,82	2,286	55,1
3.	3 . 139,6 = 418,8	20	1,07	1,216	46,7
4.	2 . 180 = 360	50	0,98	2,236	80,9
5.	200	50	0,16	0,076	67,9
6.	100	50	0,040	0,036	52,8
7.	50	50	0,012	0,024	33,4
	Rückstand (titriert) . .		0,024		
	Summe		14,486		

Rückst. ber. als Essigsäure $\frac{0{,}012 \cdot 63{,}4}{36{,}6} = 0{,}021$ | Rückst. ber. als Ameisensäure $\frac{0{,}012 \cdot 73{,}3}{26{,}7} = 0{,}033$

Der prozentuale Anteil im Destillat der 7. Fraktion, sowie auch das Verhältnis des berechneten zum gefundenen Rückstand spricht wieder für die Anwesenheit von Essigsäure neben einer Spur Ameisensäure.

Die Ameisensäure wurde in den vereinigten Fraktionen 4 bis 7 bestimmt und zu 0,12 cm³ 0,1 n gefunden. Auf die ganze Menge berechnet ergibt sich daraus 0,165 cm³ 0,1-n-Ameisensäure.

Da wir von dem vorhergehenden Versuch her wissen, dass Caprin-, Capryl-, Essig- und Ameisensäure vorhanden sind, berechnen wir die 3 erstern Säuren nach Abzug der Ameisensäure bei den einzelnen Fraktionen nach den Angaben *Wiegners* aus folgenden Gleichungen:

Wenn E = Anzahl cm³ 0,1-n-Essigsäure,
Cy = Anzahl cm³ 0,1-n-Caprylsäure,
Ci = Anzahl cm³ 0,1-n-Caprinsäure, so haben wir die Gleichungen:

1. Frakt. $0{,}864\ E + 0{,}386\ Cy + 0{,}296\ Ci = 5{,}029$ cm³ 0,1-n-Säure im 1. Rückstand
2. » $0{,}864^2E + 0{,}386^2Cy + 0{,}296^2Ci = 2{,}223$ » » » 2. »
3. » $0{,}864^3E + 0{,}386^3Cy + 0{,}296^3Ci = 1{,}166$ » » » 3. »

Daraus errechnen sich folgende Werte, zu welchen wir die Ameisensäure hinzufügen:

	auf 56 g Fett cm³ 0,1 n	auf 100 g Fett cm³ 0,1 n	auf 100 g Fett %	In % der vorhandenen Säure
Caprinsäure . .	4,21	7,52	0,137	33,4
Caprylsäure . .	10,20	18,20	0,262	63,9
Essigsäure . . .	0,882	1,58	0,010	2,4
Ameisensäure . .	0,165	0,295	0,0014	0,3

Die Zahlen sind ähnlich, wie beim 1. Versuch; jedoch ist das Verhältnis von Caprin- zu Caprylsäure etwas verschoben, was daher kommen kann, dass beim 1. Versuch beim Abfiltrieren der 1. Fraktion etwas Caprinsäure durch Verdunsten verloren gegangen ist.

Wir finden in beiden Fällen einen etwas hohen Wert für Caprinsäure. *Wiegner*[10]) gibt an, dass er diese Säure wegen ihrer Schwerlöslichkeit nur in 0,0057%iger Lösung untersuchen konnte. Falls dies die Grenze der Löslichkeit ist, hätten wir in 788 cm³ Filtrat — im Filtrat gleiche Löslichkeit wie in Wasser vorausgesetzt — nur 2,24 cm³ 0,1-n-Caprinsäure zu erwarten, statt 4,21 cm³. Möglicherweise hat sich bei unserer Arbeitsweise, Schütteln bei erhöhter Temperatur mit Kieselgur, Abkühlen auf 20° und sofortiges Filtrieren, eine etwas übersättigte Lösung gebildet oder die Löslichkeit der Caprinsäure ist durch die Anwesenheit der niedrigern Säuren erhöht worden.

Unsere beiden Versuche zeigen also übereinstimmend, dass neben viel Caprylsäure noch eine erhebliche Menge Caprinsäure, daneben noch etwas Essigsäure und eine Spur Ameisensäure sich in dem sauren Filtrat der Kokosnussfettsäuren vorfinden, dass aber Capronsäure und Buttersäure fehlen.

Wir wissen nun noch nicht, ob die Essigsäure und Ameisensäure wirklich aus dem Kokosnussfett stammen oder ob sie etwa dem Glyzerin ihre Entstehung verdanken. Letzteres ist von vornherein nicht ganz unwahrscheinlich, da nach *Dumas*[11]) Aetzkali Glyzerin beim mässigen Erhitzen in Acetat und Formiat spaltet nach der Gleichung:

$$C_3H_8O_3 + 2\,KOH = CH_3COOK + HCOOK + H_2O + H_2$$

Ein Versuch mit *Glyzerin* wurde folgendermassen ausgeführt:

100 g Glyzerin (1,26 dl) wurden in Arbeit genommen. Da das Glyzerin bei dem Versuch mit Kokosfett den anderthalbfachen Betrag des Fettes ausmachte, entsprechen diese 100 g Glyzerin 66,7 g Fett. Man setzte 26,7 cm³ 50%ige Kalilauge zu und erhitzte unter beständigem Umschwenken über freier Flamme, bis die Temperatur unter Verdampfen des Wassers allmählich auf 155° gestiegen war. Auch beim Hauptversuch stieg die Temperatur bei der Verseifung bis auf diese Temperatur. Nach dem Abkühlen wurden 333 cm³ Wasser zugesetzt. Es ist das halb so viel, wie man bei einem Versuch mit Fett genommen hätte. Die Menge genügt natürlich hier vollständig. Man säuerte die Flüssigkeit mit 66,7 cm³ Schwefelsäure (1 + 4) an und destillierte, bis der Rückstand zu stossen begann. Es wurden so 320 cm³ Destillat gewonnen. Dies Destillat enthielt noch erhebliche Mengen Kohlensäure und wurde daher einige Minuten am Rückflusskühler gekocht, um diese auszutreiben, und nach dem Abkühlen titriert. Wie gross der Einfluss der Kohlensäure bei so kleinen Mengen flüchtiger Säure ist, zeigte ein Parallelversuch, bei welchem die Kohlensäure nicht ausgekocht wurde. Das Destillat verbrauchte hier 3,85 cm³ 0,1-n-Lauge, beim ausgekochten Destillat hingegen nur 0,98 cm³. Aber auch dieser Wert ist noch zu hoch. Die neutralisierte Flüssigkeit wurde auf ca. 45 cm³ eingekocht und färbte sich dabei tiefrot. Es konnten 0,15 cm³ 0,1-n-Lauge zu-

[10]) l. c. 166.

[11]) *Abderhalden*, Biochem. Handlexikon.

rücktitriert werden, sodass sich der Verbrauch auf 0,83 cm³ reduzierte. Man setzte nun die gebundene Säure durch die äquivalente Menge Schwefelsäure in Freiheit, brachte das Volumen mit ausgekochtem Wasser auf 50 cm³ und destillierte nach *Wiegner* 3 Fraktionen zu 50% ab. Bei der 1. Fraktion wurden 25 cm³ übergetrieben, bei der 2. Fraktion 12,5 und bei der 3. nach Ergänzung des Volumens auf 25 cm³ wieder 12,5 cm³.

Zum Schluss wurde in den vereinigten titrierten Flüssigkeiten samt dem Destillationsrückstand die Ameisensäure bestimmt und 0,25 cm³ 0,1 n gefunden. Die Destillationszahlen sind folgende, wenn der Rückstand der 3. Destillation als Ameisensäure berechnet wird:

Tab. 5.

Destillationsverlauf bei Glycerin.

Fraktion	im Destillat	im Rückstand	% im Destillat
1.	0,51	0,282	64,4
2.	0,11	0,172	39,1
3.	0,046	0,126	26,8
Rest	0,126		
	0,792		

Die Ameisensäure macht 31,5% der gesamten Säure aus. Daneben ist eine Säure vorhanden, die über der Propionsäure steht, während keine sichern Anhaltspunkte für die Anwesenheit von Essigsäure vorliegen. Welcher Natur die höhere Säure ist, ob sie überhaupt in die Reihe der Fettsäuren gehört, lässt sich nicht mit Sicherheit sagen. Unsere Titrationszahlen sind zu klein, als dass sie eine genauere Berechnung ermöglichten.

Wenn wir annehmen, wir hätten ein Fett in Gegenwart des Glyzerins verseift, so würden die angewandten 100 g Glyzerin 66,7 g Fett entsprechen; auf 100 g Fett kämen dann 0,38 cm³ 0,1-n-Ameisensäure, ein ähnlicher Wert, wie er bei Kokosnussfett erhalten worden ist. Somit stammt die Ameisensäure auch dort aus dem Glyzerin und nicht aus dem Fett selbst. Die Essigsäure hingegen muss wirklich in Form von Acetin im Kokosnussfett enthalten sein; denn, wenn es auch nicht ausgeschlossen ist, dass etwa eine Spur davon neben der Ameisensäure aus dem Glyzerin entstanden ist, so kann doch längst nicht die ganze gefundene Menge aus dem Glyzerin stammen.

Es wurde nun auch *Butterfett* in gleicher Weise verseift und auf die Zusammensetzung der löslichen flüchtigen Fettsäuren untersucht. Hier genügten 5 g Ausgangsmaterial, wodurch die ganze Arbeit bedeutend erleichtert wurde.

5 g Butterfett wurden mit 7,5 g Glyzerin und 2 cm³ 50%iger Kalilauge verseift, die Seife in 60 cm³ Wasser gelöst, in der Wärme mit 5 cm³ Schwefelsäure (1 + 4) versetzt, unter Zusatz von Kieselgur kräftig geschüttelt und nach dem Abkühlen auf 20° filtriert. Man erhielt 63 cm³ Filtrat, entsprechend 4,55 g Butterfett. Diese wurden einige Minuten am

Rückflusskühler gekocht, um die Kohlensäure auszutreiben, und in einen gewogenen 400-cm³-Kolben überdestilliert. Das Destillat, 55 g, wurde zur Sicherheit nochmals am Rückflusskühler gekocht, nach dem Abkühlen mit frisch ausgekochtem destilliertem Wasser auf 200 cm³ gebracht und derart destilliert, dass 3mal je 40 cm³ (= 20%), dann noch 2mal 100 cm³ (= 50%) abdestilliert wurden, indem man die Flüssigkeit stets auf 200 cm³ ergänzte. Aus Versehen wurden bei der 1. Fraktion 40,5 und bei der 4. Fraktion 102,1 cm³ Destillat erhalten. Die erhaltenen Werte sind folgende:

Tab. 6.

Destillation der löslichen Säuren von Butterfett.

Fraktion	Flüssigkeits-volumen	abdestilliert %	abdestilliert cm³	im Destillat cm³ 0,1 n	im Rückstand cm³ 0,1 n	% im Destillat
1.	200	20,25	40,5	6,47	10,39	38,25
2.	200	20	40	3,80	6,59	36,5
3.	200	20	40	2,35	4,24	36,7
4.	200	51,05	102,1	3,15	1,09	74,5
5.	200	50	100	0,79	0,30	72,6
Rest = $\frac{0{,}79 \,.\, 27{,}28}{72{,}72}$				= 0,30 / 16,86		

Buttersäure geht theoretisch beim Abdestillieren von 50% zu 72,77% in das Destillat. Somit besteht die 5. Fraktion aus reiner Buttersäure. Aber auch die 4. Fraktion ist wenigstens nahezu reine Buttersäure; denn beim Abdestillieren von 51% müssen 74,40% übergehen. Somit besteht auch der Rückstand der 3. Fraktion praktisch nur aus dieser Säure.

Da beim Abdestillieren von 20% im Rückstand der 3. Fraktion $(0{,}653)^3$ = 0,278 cm³ der Gesamtbuttersäure verbleiben müssen, haben wir die Proportion

$$0{,}278 : 1 = 4{,}24 : X.$$

Buttersäure = 15,25 cm³ 0,1 n.

Von der Anwesenheit von Caprin- und Caprylsäure haben wir keine Anzeichen festgestellt. Diese beiden Säuren hätten sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit beim Beginn der 1. Fraktion durch eine Trübung bemerkbar machen müssen. Es trat aber nicht die geringste merkbare Trübung auf. Somit kommen praktisch nur Buttersäure und Capronsäure in Betracht. Die Säuremengen im Rückstand der 1. Fraktion berechnen sich beim Abdestillieren von 20,25% zu 0,6498 der gesamten Buttersäure und 0,4981 der gesamten Capronsäure. Wir haben somit, wenn wir mit B die Buttersäuremenge, mit Co die Capronsäuremenge im Rückstand der 1. Fraktion bezeichnen, folgende Gleichungen:

1. Fraktion: $0{,}650\ B + 0{,}498\ C = 10{,}39$
2. Fraktion: $0{,}650 \,.\, 0{,}653\ B + 0{,}498 \,.\, 0{,}503\ Co = 6{,}59$

Aus diesen beiden Gleichungen berechnet sich

B	=	14,19
Co	=	2,32
Summe ber.	=	16,51
gef.	=	16,86

Wir haben somit gefunden:

	auf 4,55 g Butterfett cm³ 0,1 n	auf 100 g Butterfett cm³ 0,1 n	%	In % der vorhandenen Säure
Capronsäure	2,32	51,0	0,59	17,9
Buttersäure	14,19	311,8	2,75	82,1

Die Uebereinstimmung zwischen der berechneten Summe von Buttersäure und Capronsäure, und der Summe aller Fraktionen und des Restes ist befriedigend. Ein etwas grösserer Unterschied besteht zwischen der nach dem 1. und 2. Verfahren berechneten Buttersäure.

Wie oben erwähnt, soll nach *Crowther* und *Hynd* noch ein erheblicher Anteil von Capryl- und Caprinsäure in Butterfett enthalten sein. Es ist auffallend, dass diese beiden Säuren, die wir doch bei Kokosnussfett in reichlicher Menge im Filtrat der unlöslichen Fettsäuren gefunden haben, beim Butterfett offenbar gar nicht oder nicht in deutlich nachweisbarer Menge in dies Filtrat übergegangen sind. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens liegt offenbar im verschiedenen Mengenverhältnis der einzelnen Fettsäuren. Das starke Ueberwiegen der Buttersäure dürfte die Löslichkeit der höhern Fettsäuren stark herabsetzen.

Nachdem wir uns über die Zusammensetzung der löslichen und flüchtigen Fettsäuren des Kokos- und Butterfettes, soweit sie für uns hier in Betracht fallen, orientiert haben, kehren wir zu unsern Versuchen über die Bestimmung des Butterfettes zurück.

Wie bereits erwähnt, suchte ich den Einfluss des Kokosnussfettes im Analysengang dadurch herabzusetzen, dass ich die Destillation in zwei Fraktionen durchführte, und zunächst nur die 2. Fraktion, da sie einen geringern Anteil der Kokosnussfettsäuren enthält, zur Berechnung des Butterfettes benutzte.

Man suchte anfänglich die Verseifung unter Zusatz der geringsten in der Literatur angegebenen Glyzerinmenge, 5 g auf 5 g Fett, durchzuführen und kam auf folgenden Analysengang:

Je 5 g Fett wurden mit 5 g Glyzerin und 2 cm³ 50%iger Kalilauge verseift, die noch warme Seife wurde in 50 cm³ Wasser gelöst, mit 10 cm³ Kokosnusseife nach *Kuhlmann* und *Grossfeld* (l. c.), entsprechend 1 g Kokosnussfett, versetzt, auf 20° abgekühlt, mit 50 cm³ Schwefelsäure (1 + 4) angesäuert, mit Kieselgur versetzt, kräftig umgeschüttelt und filtriert.

50 cm³ Filtrat, entsprechend 3,72 g Fett, wurden in einem 300-cm³-Stehkolben auf einem Drahtnetz unter Zusatz von Siedesteinchen rasch destilliert, wobei ein rechtwinklig gebogenes, 8 mm weites Rohr als Verbindung mit einem senkrechten Kühler diente. Man fing eine erste Fraktion von 10 und eine zweite von 30 cm³ auf; dann war gerade der Punkt erreicht, wo die Flüssigkeit zu stossen begann. Die Dauer der Destillation betrug ungefähr $6^1/_2$ Minuten. Die beiden Fraktionen wurden mit 0,1-n-Natronlauge titriert.

Man erhielt mit einer Reihe von Fetten folgende Werte:

Tab. 7.

	1. Frakt.	2. Frakt.	Summe	% in der 1. Fraktion	Nach Abzug der Werte von Schweinefett		
					1 Frakt.	2. Frakt.	Summe
10 cm³ Kokosseife	0,46	0,19	0,65	71	-0,24	-0,11	0,13
Schweinefett . .	0,22	0,30	0,52	42	—	—	—
Erdnussöl, gehärtet	0,19	0,19	0,38	50	-0,03	-0,11	-0,14
Kokosnussfett . .	0,63	0,30	0,93	68	0,41	0	0,41
Butterfett . . .	6,28	8,10	14,38	44	6,06	7,80	13,86
Fettmischung: 15,4 % Butterfett, 40,1 % Kokosfett, 44,5 % Schweinefett	1,28	1,47	2,75	47	1,06	1,17	2,23

Der Versuch mit 10 cm³ Kokosseife zeigt in der 2. Fraktion zusammen mit dem gehärteten Erdnussöl den niedrigsten Wert, in der 1. Fraktion geben aber merkwürdigerweise Erdnussöl und Schweinefett niedrigere Zahlen. Die unlöslichen Fettsäuren dieser Fette haben somit von der kleinen Menge der zur Verfügung stehenden löslichen Kokosfettsäuren mehr als die Hälfte adsorbiert und sie so dem Filtrat entzogen. Da diese Adsorption stets eintreten wird, müssen wir als Blindversuch nicht etwa die Werte der Kokosseife, sondern diejenigen eines butter- und kokosfreien Fettes, beispielsweise von Schweinefett, verwenden.

Je nachdem wir nun zur Berechnung des Butterfettgehaltes der Fettmischung die 1. oder 2. Fraktion oder die Summe beider Fraktionen zugrunde legen, erhalten wir unter Bezugnahme auf der entsprechenden Werte bei Butterfett folgende Werte:

Butterfettgehalt aus	1. Fraktion	2. Fraktion	Summe
	17,5 %	15,0 %	16,0 %
Fehler	+ 2,1 %	— 0,4 %	+ 0,6 %

Der aus der 2. Fraktion berechnete Wert von 15,0% entspricht dem wirklich vorhandenen Wert von 15,4% am besten, weil hier die von Kokosnussfett stammenden höhern Säuren weitgehend entfernt sind.

Wie erwähnt, wurden diese Destillationen sehr rasch durchgeführt. Bei besonders langsamer Destillation, die etwa 18 Minuten dauerte, erhielt man bei Kokosnussfett und Butterfett folgende Werte:

	1. Fraktion	2. Fraktion	Summe	% in der 1. Fraktion
Kokosnussfett	0,67	0,31	0,98	68
Butterfett .	6,43	7,97	14,40	45

Die rasche und die langsame Destillation wirken überraschenderweise nahezu gleich; es geht dieselbe prozentuale Menge mit der 1. Fraktion über. Die absolut übergehende Menge ist bei der langsamen Destillation bei Kokosnussfett eine Spur höher. Es wurde in Zukunft stets rasch destilliert; auf absolute Gleichmässigkeit kommt es aber dabei nicht besonders an.

Es wurde nun eine Reihe von Mischungen von Butterfett, Kokosnussfett und Schweinefett untersucht. Man verseifte grössere Fettmengen gleich wie oben und setzte zu je 5 g verseiftem Fett 50 cm³ Wasser. Die Mischungen wurden in der gewünschten Weise zusammenpipettiert, sodass je 58 cm³ Flüssigkeit erhalten wurden. Dazu setzte man noch 10 cm³ Kokosnussseife zu, fällte die unlösliche Fettsäure mit 5 cm³ Schwefelsäure (1 + 4) und destillierte 50 cm³ des Filtrates in 2 Fraktionen von 10 und 30 cm³. Man verwendete vorläufig nur Zusätze von 10 und 15 % Butterfett. Es wurden folgende Resultate erhalten, wobei ein Wert von 7,65 cm³ 0,1 n in der 2. Fraktion bei reinem Butterfett der Berechnung zugrunde gelegt wird. Die Werte der 2. Fraktion (b) werden durch Subtraktion des bei reinem Schweinefett erhaltenen Betrages von 0,25 cm³ korrigiert. Die angewendete Menge entspricht in jedem Fall wie bei der vorhergehenden Versuchsreihe 3,72 g Fett.

Tab. 8.

Nr.	Schweinefett %	Kokosfett %	Butterfett %	1. Frakt. a	2. Frakt. b	b korr.	Butterfett %	Fehler %
1.	100	0	0	0,22	0,25	—	—	—
2.	90	0	10	0,80	0,98	0,73	9,9	—0,1
3.	85	0	15	1,12	1,37	1,12	15,2	+0,2
4.	80	20	0	0,29	0,28	0,03	0,4	+0,4
5.	60	40	0	0,40	0,26	0,01	0,1	+0,1
6.	40	60	0	0,48	0,27	0,02	0,3	+0,3
7.	70	20	10	0,89	1,00	0,75	10,2	+0,2
8.	50	40	10	0,97	0,98	0,73	9,9	—0,1
9.	30	60	10	1,01	0,96	0,67	9,1	—0,9
10.	65	20	15	1,17	1,35	1,10	14,9	—0,1
11.	45	40	15	1,21	1,33	1,08	14,6	—0,4
12.	25	60	15	1,29	1,32	1,07	14,5	—0,5

Der Fehler ist in der Regel gering; nur bei Nr. 9, einer Mischung von 30 % Schweinefett, 60 % Kokosfett und 10 % Butterfett beträgt er —0,9 %.

Bei diesen Versuchen und andern, die hier übergangen werden mögen, zeigte es sich, dass die Verseifung mit der bisher angewendeten Glyzerinmenge von 5 g auf 5 g Fett gelegentlich etwas schwierig vor sich geht, besonders bei hochschmelzenden Fetten, wie Rindsfett. Es kann dann vorkommen, dass der Endpunkt nicht deutlich erkennbar ist, dass Ueberhitzung und Bräunung der Seife eintritt. Dies hat aber eine Erhöhung der flüchtigen Säure zur Folge. Man ging daher dazu über, die Verseifung mit der anderthalbfachen Glyzerinmenge, also mit je 7,5 g Glyzerin auf 5 g Fett auszuführen. So verläuft die Verseifung günstig; man muss aber trotzdem, besonders bei Verarbeitung grösserer Mengen, recht vorsichtig vorgehen. Die verwendete Flüssigkeitsmenge entspricht hier je 3,60 g Fett.

Einige Fette nebst einem Oel wurden untersucht und dabei folgende Werte erhalten:

Tab. 9.

	1. Fraktion a	2. Fraktion b	b korr.
10 cm³ Kokosseife . .	0,48	0,19	0,02
Arachisöl	0,17	0,12	—0,05
Schweinefett	0,21	0,17	—
Rindsfett	0,25	0,17	—
Kokosfett	0,67	0,32	0,15
Butterfett	6,14	7,96	7,79

Als Blindversuch nehmen wir den Wert für Schweine- oder Rindsfett 0,17 an.

Butterfett gibt eine 52mal höhere Zahl, als Kokosfett. Demnach müsste reines Kokosfett immer noch einen Buttergehalt von 1,9% vortäuschen.

Um zu untersuchen, wie viel Säure nach Abdestillieren der beiden Fraktionen noch im Rückstand verbleibt, wurde bei Butterfett der Rückstand mit 10 cm³ Wasser versetzt, worauf nochmals 10 cm³ abdestilliert wurden. Man fand noch 0,28 cm³ 0,1-n-Säure im Destillat, entsprechend 1,98%. Es destillieren somit bei unserm Analysengang mit den 40% Flüssigkeit 98% der Säure über.

Für die nun folgenden Versuche wurde als butter- und kokosfreies Fett eine Mischung von 45% Schweinefett, 37,5% Rindsfett und 17,5% Arachisöl benutzt. Wir nennen sie S. R. A. Man stellte Serien her mit der Fettmischung + Butterfett, Fettmischung + Kokosnussfett, Kokosnussfett + Butterfett und Fettmischung + Butterfett + Kokosnussfett. Die folgende Tabelle gibt die Resultate wieder.

Auch hier entspricht die für jeden Versuch verwendete Flüssigkeitsmenge 3,60 g Fett.

Als Blindversuch wird die butterfett- und kokosfettfreie Mischung Nr. 1 verwendet. Durch Subtraktion der betreffenden Beträge von den Titrationswerten a und b der beiden Fraktionen erhält man die korrigierten Werte a und b. Auf Grund des Versuchs b bei Nr. 9 mit reinem Butterfett berechnen sich die Werte der Kolonne «% Butterfett, unkorrigiert», durch Multiplikation der korrigierten Werte b mit 1,282. Der Fehler bewegt sich in der Regel zwischen +2 und —2%, bei Versuch Nr. 8 beträgt er +5,5%.

Bei den butterfreien Mischungen von Kokosfett mit der Fettmischung S. R. A. treten überall positive Werte auf, die bei reinem Kokosfett bis zu 2,1% steigen. Da die Säuren des Kokosnussfettes vorwiegend in die 1. Fraktion übergehen, sollte es möglich sein, den durch dies Fett bedingten Fehler unter Mitbenutzung der 1. Fraktion zu kompensieren.

Wenn wir die 2. Fraktion durch die 1. dividieren, so erhalten wir Quotienten, welche sich bei den kokosnussfreien Mischungen zwischen 1,21 und 1,40 bewegen und im Durchschnitt 1,31 betragen, während sie bei reinem Kokosnussfett und butterfreien Kokosnussfettmischungen nur 0,34 bis 0,41

Tab. 10.

Butterfettbestimmungen mit 5 g Fett.

Nr.	S. R. A. %	Kokosfett %	Butterfett %	1. Frakt. a 0,1 n	2. Frakt. b 0,1 n	a korr. 0,1 n	b korr. 0,1 n	% Butterfett unkorr. 12,82 b	Fehler %	1,31 a	% Butterfett korr. wenn 1,31 a—b positiv	negativ	Fehler %
1.	100	—	0	0,21	0,16	0	0	0	0	—	—		—
2.	95	—	5	0,50	0,54	0,29	0,38	4,9	—0,1	0,38	4,9		—0,1
3.	90	—	10	0,81	0,95	0,60	0,79	10,1	+0,1	0,79	10,1		+0,1
4.	85	—	15	1,11	1,32	0,90	1,16	14,9	—0,1	1,18	14,8		+0,2
5.	80	—	20	1,35	1,65	1,14	1,49	19,1	—0,9	1,49	19,1		—0,9
6.	60	—	40	2,71	3,22	2,50	3,04	39,0	—1,0	3,28	38,1		—1,9
7.	40	—	60	3,82	4,81	3,61	4,65	59,8	—0,2	4,73	59,4		—0,6
8.	20	—	80	4,98	6,84	4,77	6,68	85,5	+5,5	6,24	—	81,1	+1,1
9.	0	—	100	6,14	7,96	5,93	7,80	100,0	—	7,79	100,0		—
10.	80	20	—	0,31	0,20	0,10	0,04	0,5	+0,5	0,13	0,05		+0,05
11.	60	40	—	0,38	0,23	0,17	0,07	0,9	+0,9	0,22	0,15		+0,15
12.	40	60	—	0,46	0,25	0,25	0,09	1,2	+1,2	0,33	0		0
13.	20	80	—	0,53	0,27	0,32	0,11	1,4	+1,4	0,42	—0,15		—0,15
14.	0	100	—	0,67	0,32	0,46	0,16	2,1	+2,1	0,60	—0,1		—0,1
15.	—	80	20	1,54	1,57	1,33	1,41	18,1	—1,9	1,74	16,4		—3,6
16.	—	60	40	2,67	3,19	2,46	3,03	38,9	—1,1	3,23	37,9		—2,1
17.	—	40	60	3,86	4,68	3,65	4,52	58,0	—2,0	4,77	56,7		—3,3
18.	—	20	80	5,09	6,26	4,88	6,10	78,0	—2,0	6,40	76,5		—3,5
19.	75	20	5	0,60	0,57	0,39	0,41	5,2	+0,2	0,51	4,7		—0,3
20.	55	40	5	0,65	0,58	0,44	0,42	5,4	+0,4	0,58	4,6		—0,4
21.	35	60	5	0,71	0,57	0,50	0,41	5,2	+0,2	0,66	4,0		—1,0
22.	65	20	15	1,16	1,29	0,95	1,13	14,5	—0,5	1,24	14,0		—1,0
23.	45	40	15	1,22	1,29	1,01	1,13	14,5	—0,5	1,32	13,6		—1,4
24.	25	60	15	1,24	1,36	1,03	1,20	15,4	+0,4	1,35	14,7		—0,3
25.	55	20	25	1,78	2,13	1,57	1,97	25,3	+0,3	2,05	24,9		—0,1
26.	35	40	25	1,86	2,14	1,65	1,98	25,4	+0,4	2,16	24,8		—0,1
27.	15	60	25	1,93	2,08	1,72	1,92	24,6	—0,4	2,25	23,0		—2,0

betragen. Wir multiplizieren daher alle Werte der 1. Fraktion (a korr.) mit 1,31 und erhalten so Zahlen, welche bei kokosnussfreiem Fett annähernd mit den Werten der 2. Fraktion (b korr.) übereinstimmen, bei den kokosnusshaltigen Fetten aber höher zu sein pflegen. Dieser Mehrbetrag gibt also ein gewisses Mass für den Gehalt an Kokosnussfett; er beträgt bei reinem Kokosnussfett ungefähr $^1/_5$ des scheinbaren, aus der 2. Fraktion berechneten Butterfettgehaltes. Wenn wir ihn also mit 5 multiplizieren und vom Butterfettgehalt abziehen, erhalten wir die gesuchte Korrektur.

Diese Korrektur darf aber nur in subtraktivem Sinn angewendet werden. Sollte gelegentlich aus Versehen das Volumen der 1. Fraktion etwas zu gering und dasjenige der 2. dafür etwas zu hoch ausgefallen sein, so müsste die Differenz 1,31 a—b negativ ausfallen. Würde man nun noch den 5-fachen Betrag dieser Differenz zum Butterfett addieren, so müsste sich der positive Fehler noch mehr vergrössern. Man muss in solchen Fällen anders

vorgehen. Ist die Differenz negativ, so ist von b ein gewisser Abzug zu machen, und zwar ist die Differenz durch 1,31 zu dividieren und der erhaltene Quotient von b zu subtrahieren. Aus der so korrigierten Zahl b ist dann der Butterfettgehalt durch Multiplikation mit 12,82 zu berechnen.

Wir haben also folgende beiden Formeln:

Bei positiven Werten von 1,31 a — b ist

$$\% \text{ Butterfett, korr.} = 12{,}82\ b - 5\ (1{,}31\ a - b).$$

Bei negativen Werten von 1,31 a — b ist

$$\% \text{ Butterfett, korr.} = 12{,}82\ b - \left[\frac{1{,}31\ a - b}{1{,}31}\right]$$

Einen negativen Wert von 1,31 a bis b haben wir bei Nr. 8. Durch die soeben erörterte Korrektur wird hier der positive Fehler von 5,5 auf 1,1% herabgedrückt.

Wie die letzte Kolonne zeigt, sind durch unsere Korrektur zwar bei Mischungen von Kokosfett mit butterfreiem Fett die Fehler sehr befriedigend ausgeglichen, bei Mischungen von Butterfett mit Kokosfett mit oder ohne Zusatz von weiteren Fettarten sind sie aber weiter nach der negativen Seite hin verschoben worden. Die Ursache liegt offenbar in einer gegenseitigen Beeinflussung von Butterfett und Kokosfett, sodass bei Anwesenheit beider Fettarten nicht immer die entsprechende Menge der löslichen Säuren wirklich in Lösung geht; die unlöslichen Fettsäuren scheinen je nach ihrer Konsistenz verschiedene Mengen löslicher Fettsäuren aufzunehmen.

Wenn wir unsere Seifenlösungen bei 20° mit Säure zersetzen, fallen die Fettsäuren je nach der Zusammensetzung der Fettmischungen in ihrer Konsistenz verschieden aus. Kakaofett, Rindfett, bis zu einem gewissen Grade auch Schweinefett, geben feste, Butterfett und noch mehr Kokosfett weiche, beinahe flüssige Ausfällungen. Es schien vorteilhaft, die Konsistenz der unlöslichen Fettsäuren gleichmässig zu gestalten. Am besten geht dies durch Ausfällung in der Wärme. Man fällt bei 40 bis 50° aus, setzt Kieselgur zu, schüttelt etwa 100mal kräftig um, kühlt auf 20° ab, schüttelt wieder kurze Zeit und filtriert.

Gleichzeitig ging man dazu über, die Methode ähnlich wie *Grossfeld* (l. c.) in eine Halbmikromethode umzuwandeln. Ich gehe dabei allerdings nicht von 0,5, sondern in der Regel von 1 g Fett aus. Die Verseifung wurde zuerst mit 1,5 g Glyzerin und 0,4 cm³ 50%iger Kalilauge ausgeführt. Es traten aber dabei leicht Ueberhitzungen auf. Der Endpunkt der Verseifung war nicht leicht festzustellen. Es kam leicht vor, dass die Seifen plötzlich bräunlich wurden, einen brenzligen Geruch aufwiesen und dann etwas zu hohe Zahlen gaben. Diese Schwierigkeiten sind auch *Grossfeld*[12]) aufgefallen und er überwindet sie durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge. Dies ist aber etwas umständlich und zeitraubend; bei meinem Verfahren der

[12]) Z. U. L. **64**, 433, 1932.

fraktionierten Destillation würde es zudem jedenfalls noch mehr auf eine restlose Entfernung des Alkohols ankommen, als bei der einfachen Destillation. Auch erweckt der bei der alkoholischen Verseifung auftretende Geruch nach Aethylestern in Gegenwart von Butter- oder Kokosfett das Gefühl, dass kleine Mengen niedriger Fettsäuren entweichen könnten. Ich habe deshalb die Verseifung in äthylalkoholischer Lösung nicht angewendet, sondern benützte als Lösungs-, Aktivierungs- und Verdünnungsmittel Aethylenglycol von Merk, eine klare Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,114 bis 1,117 bei 15/15° und einer Siedetemperatur von 196 bis 198,5 bei gewöhnlichem Druck.

Da das Aethylenglycol bedeutend leichtflüssiger ist als Glyzerin, braucht es nicht abgewogen, sondern es kann mit genügender Genauigkeit abgemessen werden. Man kann es auch direkt mit der Kalilauge mischen. Dies ist aber nur empfehlenswert, wenn grössere Serien von Versuchen gemacht werden. Für längere Aufbewahrung eignet sich die Mischung nicht; sie wird nach einigen Tagen an der Oberfläche braun und trübt sich allmählich. In dieser Beziehung verhält sie sich also ähnlich wie alkoholische Kalilauge.

Die Verseifung geht mit der Glycol-Kalilauge bedeutend rascher vor sich, als mit Glyzerin-Kalilauge; innert einer Minute ist sie stets beendigt. Dabei tritt eine leichte, vom Glycol herrührende Gelbfärbung auf. Der etwas hohe Preis des Glycols, 2 Mark für 100 g, fällt bei diesen Halbmikrobestimmungen nicht erschwerend in Betracht, da nur 1 cm^3 = 1,1 g Glycol pro Bestimmung gebraucht wird.

Man bestimmte auch hier wieder ähnlich wie bei den Versuchen mit Glyzerin, welcher Fettmenge eine bestimmte Menge Fettsäurefiltrat entspricht. 15 g Butterfett wurden mit 6 cm^3 50%iger Kalilauge und 15 cm^3 Glycol verseift und die Seife unter den nötigen Kautelen mit 150 cm^3 Wasser in einen kontrollierten Messzylinder gespült und das Volumen nach Zusatz von 30 cm^3 Kokosnusseife gemessen. Man fand 212,8 cm^3. Werden dazu 15 cm^3 Schwefelsäure (1 + 4) zugefügt und das zu 16,2 cm^3 berechnete Volumen der Fettsäuren abgezogen, so bleiben 211,6 cm^3 wässrige Flüssigkeit. Auf 1 g Fett haben wir somit nach dem Abfiltrieren der unlöslichen Fettsäuren 14,1 cm^3 wässrige Flüssigkeit. Von dem Filtrat werden jeweilen 7,05 cm^3, entsprechend 0,5 g Fett verwendet. Man verdünnt diese Flüssigkeitsmenge mit frisch ausgekochtem destilliertem Wasser auf 10 cm^3 und destilliert davon 2 Fraktionen von 2 und 6 cm^3 ab. Die Destillationszeit beträgt für die 1. Fraktion ungefähr 40 Sekunden, für die 2. Fraktion ungefähr 2 Minuten.

Die hier erhaltenen Zahlen sind mit den frühern nicht streng vergleichbar, da wir jetzt ein verdünnteres Filtrat destillieren, also bei niedrigerer Temperatur arbeiten. Der Faktor b/a beträgt hier bei den Mischungen von Schweinefett und Butterfett 1,46 gegenüber 1,31. Immerhin geht im ganzen nahezu gleichviel Säure über, wie bei der frühern Versuchsanordnung. Man fand für Butterfett: 1. Fraktion 7,83 cm^3, 2. Fraktion 11,34 cm^3; eine

Tab. 11.

Butterfettbestimmungen, Halbmikromethode.

Nr.	Schweinefett %	Kokosfett %	Butterfett %	1. Frakt. a 0,01 n	2. Frakt. b 0,01 n	a korr. 0,01 n	b korr. 00,1 n	% Butterfett unkorr. = 9 b	Fehler %	1,46 a	% Butterfett korr. wenn 1,46 a—b positiv	negativ	Fehler %
1.	100	—	0	0,28	0,27	0	0	—	—	—	—		—
2.	95	—	5	0,74	0,90	0,46	0,63	5,7	+0,7	0,67	5,5		+0,5
3.	90	—	10	1,05	1,38	0,77	1,11	10,0	0	1,12	10,0		0
4.	80	—	20	1,84	2,53	1,56	2,26	20,4	+0,4	2,28	20,3		+0,3
5.	60	—	40	3,25	4,65	2,97	4,38	39,5	+0,5	4,33	—	39,5	+0,5
6.	40	—	60	4,80	7,05	4,52	6,78	61,0	+1,0	6,60	—	61,1	+1,1
7.	20	—	80	6,14	9,03	5,87	8,74	78,7	—1,3	8,57	—	78,8	—1,2
8.	0	—	100	7,83	11,34	7,55	11,10	99,9	—0,1	11,02	—	100,0	0
9.	80	20	—	0,45	0,40	0,17	0,13	1,17	+1,2	0,25	0,6		+0,6
10.	60	40	—	0,54	0,42	0,26	0,15	1,38	+1,4	0,38	0,2		+0,2
11.	40	60	—	0,55	0,46	0,27	0,19	1,71	+1,7	0,39	0,7		+0,7
12.	20	80	—	0,70	0,53	0,42	0,26	2,35	+2,4	0,61	0,7		+0,7
13.	0	100	—	0,84	0,58	0,56	0,31	2,80	+2,8	0,82	0,2		+0,2
14.	—	95	5	1,16	1,04	0,88	0,77	6,9	+1,9	1,28	4,4		+0,6
15.	—	90	10	1,48	1,53	1,20	1,26	11,4	+1,4	1,75	9,0		—1,0
16.	—	80	20	2,12	2,61	1,84	2,34	21,1	+1,1	2,69	19,4		—0,6
17.	—	60	40	3,46	4,74	3,18	4,47	40,3	+0,3	4,65	39,4		—0,6
18.	—	40	60	4,91	6,91	4,64	6,42	59,6	+0,4	6,76	58,8		—1,2
19.	—	20	80	6,34	9,14	6,08	8,85	79,7	+0,3	8,87	79,4		—0,6
20.	75	20	5	0,81	0,93	0,53	0,66	5,9	+0,9	0,78	5,3		+0,3
21.	55	40	5	0,92	0,98	0,64	0,71	6,4	+1,4	0,94	5,2		+0,2
22.	35	60	5	1,00	0,93	0,72	0,66	5,9	+0,9	1,04	4,1		—0,9
23.	65	20	15	1,52	2,07	1,24	1,80	16,2	+1,2	1,81	16,1		+1,1
24.	45	40	15	1,67	2,01	1,39	1,74	15,7	+0,7	2,03	14,4		—0,6
25.	25	60	15	1,73	2,05	1,45	1,78	16,1	+1,1	2,12	14,4		—0,6
26.	55	20	25	2,29	3,11	2,01	2,84	25,6	+0,6	2,93	25,1		+0,1
27.	35	40	25	2,41	3,17	2,13	2,90	26,1	+1,1	3,13	25,0		0
28.	15	60	25	2,48	3,08	2,20	2,81	25,3	+0,3	3,21	24,0		—1,0
29.	45	20	35	3,03	4,19	2,75	3,92	35,3	+0,3	4,01	34,8		—0,2
30.	25	40	35	3,10	4,15	2,82	3,88	34,9	—0,1	4,12	34,1		—0,9
31.	30	20	50	4,20	5,81	3,92	5,54	50,0	0	5,70	50,5		+0,5
32.	10	40	50	4,15	5,77	3,87	5,50	49,5	—0,5	5,65	50,2		+0,2
33.	10	20	70	4,58	7,91	4,30	7,64	68,8	—1,2	6,28	—	69,7	—0,3

nach Zusatz von 3 cm³ Wasser und Abdestillieren von 3 cm³ erhaltene 3. Fraktion ergab 0,67 cm³ 0,01-n-Säure. Es bleiben somit nach Abdestillieren der 2. Fraktion 3,4% Säure im Rückstand gegenüber 2% beim Arbeiten mit 5 g Fett.

Wir haben auch hier wieder die Korrekturen berechnet, welche angebracht werden müssen, erstens, um den Einfluss des Kokosnussfettes auszuschalten, zweitens, um bei allfällig zu niedrigem Betrag der 1. Fraktion denjenigen der 2. Fraktion und damit die berechnete Butterfettmenge entsprechend zu reduzieren. Während der unkorrigierte Butterfettgehalt = 9,26 b ist, so betragen die korrigierten Werte:

Bei positiven Werten von 1,46 a — b

$$\% \text{ Butterfett, korr.} = 9{,}26\ b - 5\ (1{,}46\ a - b).$$

Bei negativen Werten von 1,46 a — b

$$\% \text{ Butterfett, korr.} = 9{,}26\ b - \left[\frac{1{,}46\ a - b}{1{,}46}\right]$$

Die Tabelle 11 bringt die Resultate:

Durch die Korrektur sind die Fehler ganz wesentlich verringert worden. Die Resultate sind auch regelmässiger, als nach Tabelle 10; das zeigt, dass auch die warme Ausfällung der Fettsäuren günstig gewirkt hat.

Die folgende Tabelle gibt die Analysen von 12 Fettmischungen wieder, die Herr Dr. *Zäch* mir zur Untersuchung zubereitet hat. Das abgewogene Kokos- und Butterfett wurde in der Regel mit Schweinefett, bei Nr. 6, 9 und 12 mit Kakaofett auf 100% ergänzt.

Tab. 12.

Butterfettbestimmungen in den analysierenden unbekannten Fettmischungen.

Nr.	Kokosfett %	Butterfett %	1. Frakt. a 0,01 n	2. Frakt. b 0,01 n	a korr. 0,01 n	b korr. 0,01 n	% Butterfett unkorr. = 9 b	Fehler %	1,46	% Butterfett korr. wenn 1,46 a—b positiv	negativ	Fehler %
1.	70,4	14,6	1,73	1,98	1,45	1,71	15,4	+0,8	2,11	13,4		—1,2
2.	14,6	14,8	1,38	1,92	1,10	1,65	14,8	0	1,61	—	14,8	0
3.	4,0	96,0	7,39	10,56	7,11	10,29	92,6	—3,4	10,22	—	92,6	—3,4
4.	87,0	2,0	0,90	0,80	0,62	0,53	4,8	+2,8	0,90	2,0	—	0
5.	63,0	5,9	1,05	1,11	0,79	0,84	7,6	+1,7	1,15	6,1		+0,2
6.	55,7	34,6	3,12	4,20	2,84	3,92	35,5	+0,9	4,14	34,4		—0,2
7.	5,2	94,8	7,50	10,98	7,22	10,71	96,4	+1,6	10,55	—	96,5	—1,7
8.	16,1	14,9	1,44	2,15	1,16	1,88	16,9	+2,0	1,70	—	15,9	—1,0
9.	48,2	0	0,77	0,54	0,49	0,27	2,4	+2,4	0,72	0,2		+0,2
10.	50,4	50,0	4,13	5,82	3,85	5,55	50,0	0	5,61	49,7		—0,3
11.	40,4	9,8	1,24	1,60	0,96	1,39	12,5	+2,7	1,42	12,4		+2,6
12.	78,0	2,3	0,99	0,82	0,71	0,55	5,0	+2,7	1,04	2,5		+0,2

Die Resultate sind in 10 Fällen befriedigend; in 2 Fällen sind die Fehler zu hoch ausgefallen, bei dem butterreichen Fett Nr. 3 und bei Nr. 11. In letzterm Fall wurde bei der 1. Fraktion versehentlich zu weit destilliert. Das Destillat wurde dann zurückgegossen und mit der Destillation neu begonnen. Dadurch ist aber die gelöste Kohlensäure, die stets mit der 1. Fraktion übergeht, entfernt worden. Infolge eines zu niedrigen Titrationswertes der 1. Fraktion fiel aber auch die Korrektur, die bei dem hohen Kokosfettgehalt von 40% zu einem beträchtlichen Abzug hätte führen sollen, nahezu weg, sie machte nur 0,1% aus.

Die Bestimmungen der Tabelle 11 und 12 sind mit ein und demselben Kokosfett und mit ein und derselben, im März gekauften Butter ausgeführt worden. Die folgenden Zahlen sollen zeigen, wie stark die Werte von einem Kokosfett zum andern und von einem Butterfett zum andern variieren. Die

korrigierten Werte, in cm³ 0,01 n pro 0,5 g Fett sind für die beiden Fraktionen:

	Kokosnussfett				Butterfett					
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	März	Mai	Juni	Juli	Sept.	Okt.
1. Fraktion:	0,45	0,49	0,57	0,57	7,55	7,19	6,86	6,57	6,68	6,46
2. Fraktion:	0,22	0,22	0,26	0,26	11,10	10,74	10,52	9,43	10,41	10,12

Die Kokosnussfette wurden von verschiedenen schweizerischen Fabriken bezogen.

Das Butterfett vom März stammt von einer in einem Milchgeschäft gekauften Butter, die übrigen Milchfettproben wurden mir in freundlicher Weise von der schweizerischen Butterzentrale zur Verfügung gestellt.

Die Durchschnittswerte sind

für Kokosnussfett:	1. Fraktion	0,52	2. Fraktion	0,24
für Butterfett:	1. »	6,9	2. »	10,4

Der Quotient b/a ist nun durchschnittlich 1,5 statt 1,46, der Faktor zur Berechnung des Butterfettes aus der 2. Fraktion 9,6 statt 9,0. Die Berechnungsformeln sind somit:

% Butterfett, unkorr. = 9,6 b.

Die korrigierten Werte sind:

Bei positivem Wert von 1,5 a — b

% Butterfett, korr. = 9,6 b — 5 (1,5 a — b).

Bei negativem Wert von 1,5 a — b

$$\% \text{ Butterfett, korr.} = 9{,}6\ b - \left[\frac{1{,}5\,a - b}{1{,}5}\right]$$

Je nach dem Grad der Abweichung des b-Wertes vom Mittelwert 10,4 treten natürlich gewisse Fehler auf. So würde man beispielsweise mit den neuen Formeln bei Nr. 27 auf Tabelle 11 finden, 26,8% Butterfett statt 25,0. Bei höhern Gehalten sind die Abweichungen noch höher. Die Werte dieser Tabelle sind nun aber gerade mit der am meisten von der Mittellinie abweichenden Märzbutter ausgeführt worden.

Wir sind bisher von der 0,5 g Fett entsprechenden Menge Filtrat ausgegangen und haben im Mittel in der 2. Fraktion 10,4 cm³ 0,01-n-Säure gefunden. Wenn wir von 0,48 g ausgehen, reduziert sich der Wert auf 10,0 cm³, sodass die Anzahl cm³, mit 10 multipliziert, gleich die Prozente Butterfett liefert. Es ist daher praktischer, 6,77 cm³ Filtrat = 0,48 g Fett nach dem Verdünnen auf 10 cm³ zu destillieren. In der weiter unten gegebenen Vorschrift wird darauf Rücksicht genommen.

Es wurden nun noch eine Anzahl Lebensmittel auf den Butterfettgehalt ihres Fettes geprüft. Bei den Gebäcken wurde das trockene Material mit Aether extrahiert und die Aetherlösung zur Sicherheit mit etwas Sodalösung geschüttelt, um allfällig mitgelöste Milchsäure zu entfernen.

Die Karamels wurden in warmem Wasser gelöst und die Flüssigkeit abgekühlt, damit das Fett erstarrte. Dann wurde wie bei der Zuckerbestim-

mung in Milch Cuprisulfat und Natronlauge zugesetzt und filtriert. Das Filter samt Rückstand wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat verrieben und mit Aether ausgezogen.

Man erhielt folgende Resultate:

Tab. 13.

Butterfettbestimmung in Lebensmitteln.

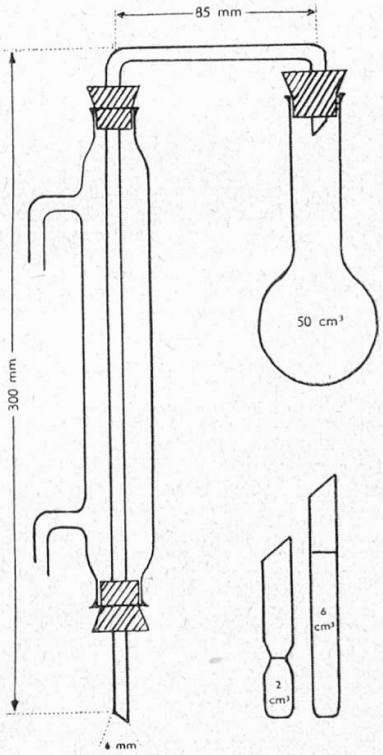
	Gewicht g	Fett %	a korr.	b korr.	% Butterfett korr.
Weggli . . .	52,5	5,08	1,93	3,07	29,6
Gipfel	27,1	20,25	3,52	5,08	47,8
Biscuit . . .	—	7,20	6,84	10,03	95,4
Rahmkaramels .	—	13,80	1,65	2,63	25,4
Milchschokolade	—	—	1,16	1,73	16,7

Im folgenden sei die Methode im Zusammenhang beschrieben.

Beschreibung der Methode.

Reagentien: Glycol (Aethylenglycol Merk),
Schwefelsäure (1 + 4),
0,01-n-Natronlauge. Sie wird mit frisch ausgekochtem destilliertem Wasser hergestellt und mit frisch ausgekochter 0,02-n-Oxalsäure eingestellt.
0,02-n-Schwefelsäure,
Kokosnussseife. 50 g Kokosnussfett werden in einem 500 cm³ Kolben mit 75 g Glycerin (d 1,26) und 20 cm³ 50%iger Kalilauge über freier Flamme vorsichtig verseift und bei Zimmertemperatur auf 500 cm³ verdünnt.

Destillationsapparat zur Halbmikro-Butterfettbestimmung



Apparatur (siehe Abbild.): Ein 50 cm³-Jenaer-Rundkolben ist mit einem Liebig-Kühler verbunden. In der Form und den Abmessungen des Destillierbügels und Kühlers richte man sich möglichst genau nach der Abbildung. Als Vorlage dienen zwei schräg abgeschnittene Jenaer-Reagensgläser von 10 cm³ Inhalt mit Marken bei 2 bzw. 6 cm³. Das kleinere Gläschen ist verkürzt und weist eine Einschnürung mit der Marke auf (siehe Abbild.). Das Ausmessen geschieht in feuchtem Zustand. Die mit Chromsäure gereinigten Röhrchen werden nach dem Ausspülen 3 Minuten umgekehrt hingestellt und nach Abschleudern des anhängenden Tropfens ausgewogen und mit der Marke versehen.

1 g Fett wird auf 0,01 g genau in einen 50-cm³-Erlenmeyerkolben eingewogen und mit 1 cm³ Glycol und 0,4 cm³ 50%iger Kalilauge versetzt und über nicht zu grosser Flamme vorsichtig erhitzt, bis die Lösung klar geworden ist. Das Kölbchen wird dabei abwechselnd unter Umschwenken immer einen Augenblick erhitzt und dann wieder von der Flamme genommen. Die Verseifung dauert ungefähr eine Minute.

Man lässt nun etwa $^1/_2$ Minute abkühlen, löst die Seife in 10 cm³ destilliertem Wasser und schwenkt um. Nun setzt man 2 cm³ Kokosseifenlösung zu und setzt die Fettsäuren mit 1 cm³ Schwefelsäure (1 + 4) in Freiheit. Sollte man statt 1 g Fett eine etwas andere Menge abgewogen haben — man kann bis 0,7 g heruntergehen — so misst man auch Wasser, Seife und Schwefelsäure in den entsprechenden Mengen ab.

Man fügt nun etwas Kieselgur, ca. 0,05 g, hinzu, erwärmt die Flüssigkeit über freier Flamme auf 40 bis 50°, wozu 5 bis 6 Sekunden erforderlich sind und schüttelt ca. 100mal kräftig um. Dann kühlt man auf 20° ab, schüttelt nochmals kräftig um und filtriert durch ein anliegendes Filter von 7 cm Durchmesser. Das Filtrat ist in allen Fällen absolut klar.

6,77 cm³ Filtrat, entsprechend 0,48 g Fett, werden nun in ein zuvor ausgespültes und einige Minuten umgekehrt aufgehängtes 50-cm³-Jeaner-Rundkölbchen abgemessen und mit 3,23 cm³ frisch ausgekochtem destilliertem Wasser auf 10 cm³ ergänzt. Man destilliert nun über einem Drahtnetz, indem man eine Fraktion von 2 cm³ und eine von 6 cm³ auffängt. Zu Beginn des Siedens muss Vorsicht angewendet werden, um Ueberschäumen zu vermeiden; sobald die Flüssigkeit aber angekocht ist, kann ruhig mit ziemlich grosser Flamme weitererhitzt werden. Die ganze Destillation soll etwa $3^1/_2$ Minuten dauern. Besonders bei der 1. Fraktion ist es sehr wichtig, das Volumen von 2 cm³ möglichst genau innezuhalten. Man wechselt die Vorlage, bevor die Flüssigkeit die Marke ganz erreicht hat, sodass die Marke gleich nachher durch Herabfliessen des letzten Flüssigkeitsrestes von der Wandung erreicht wird. Damit aber nicht zu viel Flüssigkeit an der Wandung hängen bleibt, werden die Dimensionen der Vorlage so klein gewählt wie angegeben.

Die beiden Vorlagen werden nun in Erlenmeyerkölbchen gegossen und mit 0,01-n-Natronlauge und einer Spur Phenolphtaleinlösung, welche mit einer Kapillare zugegeben wird, titriert. Wenn Rötung eingetreten ist, spült man die Vorlage nochmals mit der Flüssigkeit aus und titriert nochmals auf deutlich Rot. Der Ueberschuss der Lauge wird mit Hilfe einer in $^1/_{100}$ cm³ eingeteilten 1-cm³-Pipette derart zurücktitriert, dass der letzte Hundertstel, der die vollständige Entfärbung bewirkt, nicht mehr mitgerechnet wird.

In gleicher Weise wird ein Blindversuch mit Schweinefett oder Kakaofett ausgeführt.

Berechnung: Wenn a = cm³ 0,01-n-Säure in der 1. Fraktion, abzüglich des Blindversuchs,

b = cm³ 0,01-n-Säure in der 2. Fraktion, abzüglich des Blindversuchs,

so ist bei Abwesenheit grösserer (d. h. störender) Mengen Kokosfett

% Butterfett = 10 b.

Störende Mengen Kokosfett sind abwesend, wenn 1,5 a = b ± 0,05.

Falls 1,5 a—b grösser als 0,05 ist, so ist

% Butterfett = 10 b — 5 (1,5 a — b).

Sollte durch einen kleinen Fehler in der Fraktionierung 1,5 a bis b kleiner als b werden, so ist

$$\% \text{ Butterfett} = 10\ b - \left[\frac{1{,}5\ a - b}{1{,}5}\right]$$

Zusammenfassung.

1. Es wird mit Hilfe der *Wiegner*'schen fraktionierten Destillation nachgewiesen, dass die löslichen Fettsäuren des Kokosnussfettes aus Caprin-, Capryl- und etwas Essigsäure bestehen; im löslichen Anteil der Säuren des Butterfettes wurden nur Capron- und Essigsäure gefunden.

2. Es wird eine Modifikation der Butterfettbestimmung nach *Kuhlmann* und *Grossfeld* (Buttersäurezahl) ausgearbeitet, bei welcher die Wirkung des Kokosnussfettes ausgeschaltet wird durch Abdestillieren zweier Fraktionen, wobei die zweite Fraktion zur eigentlichen Berechnung des Butterfettes, die erste zur Ausschaltung des Kokosnussfehlers benutzt wird. Die Methode wird speziell als Halbmikromethode ausgearbeitet.

Zur Bestimmung der Zitronensäure.

Entgegnung an H. Mohler.

In der letzten Nummer dieser Mitteilungen[1]) schreibt *H. Mohler* in seiner Arbeit «Ueber den Zitronensäuregehalt des Weines» folgendes:

«*von Fellenberg* . . . wandte nach eingehenden Versuchen ebenfalls das Stahrsche Pentabromacetonverfahren an . . . (es folgt Angabe von Analysenzahlen).

Zu diesen Werten ist zu bemerken, dass *von Fellenberg* zur Umrechnung des gewogenen Pentabromacetons auf Zitronensäure (g i. L) den Faktor 0,52 angibt, während zur Umrechnung von Pentabromaceton auf Zitronensäure, wasserfrei, der Faktor 0,424 und auf Zitronensäure + 1 aq. der Faktor 0,464 verwendet werden sollte. Die von *von Fellenberg* gefundenen Zitronensäurewerte sind daher offenbar etwas zu hoch.»

Aus der früheren Literatur und aus meinen eigenen Ausführungen geht deutlich hervor, dass die Stahr'sche Reaktion nicht quantitativ verläuft, sondern dass dabei stets ein gewisser Anteil der intermediär entstandenen Acetondicarbonsäure oxydiert wird. Ich schrieb dazu folgendes[2]):

«Statt der theoretischen Ausbeute von 2,157 erhalten wir nur 1,923 Teile Pentabromaceton auf 1 Teil Zitronensäure (gemeint ist wasserhaltige Säure), also nahezu genau 90 %.

Daraus ergibt sich ein Umrechnungsfaktor von 0,52. Wenn wir das gewogene Pentabromaceton mit diesem Faktor multiplizieren, erhalten wir:

Angewandt	10	20	30	40 mg
Gefunden	10,0	20,3	29,4	40,5 mg.»

Ich denke, das Gesagte wird genügen, um den Grad der Genauigkeit der Methode und die Berechtigung des Faktors 0,52 darzutun.

Th. von Fellenberg.

[1]) Mitt. **27**, 33, 1936.
[2]) Mitt. **24**, 145, 1933.