

Weinstein fand, daß Milch, behandelt nach den Bestimmungen des Reichsviehseuchengesetzes:

a) auf 85° eine Minute erhitzt negative Rothenfußersche Reaktion ergibt;

b) 30 Minuten auf 70° erhitzt die Rothenfußersche Reaktion zeigt, jedoch ist hier die Schardingersche Reaktion auf Aldehydreduktase negativ, d. h. innerhalb 22 Minuten tritt keine Entfärbung ein (s. unten).

Zum Nachweis dauererhitzter Milch:

a) ordnungsgemäß dauererhitzte Milch (63°, eine halbe Stunde) gibt positive Rothenfußersche Reaktion, entfärbt Schardingers Reagens innerhalb 10—11 Minuten und zeigt einen niederen Katalasewert (ausgeführt mit dem Fukomakatalaser der Firma Paul Funke & Co., Berlin N 4) von nicht mehr als 8—10 ccm O<sub>2</sub> für 100 ccm Milch (meist nach Weinstein

hier nur 2—6 ccm O<sub>2</sub> für 100 ccm Milch). Ferner besitzt richtig dauererhitzte Milch Aufrahmfähigkeit;

b) ungenügend dauererhitzte Milch zeigt einen Katalasewert über 10.

Die Schardingersche Reaktion (Aldehydkatalase oder Aldehydreduktase nach Schar dinger wird folgendermaßen vorgenommen: 10 ccm Milch werden mit 1 ccm Formalin-Methylenblaulösung (hergestellt aus 5 ccm gesättigter alkoholischer Lösung von salzsaurem Methylenblau, 5 ccm einer 40%igen Formaldehydlösung und 190 ccm Wasser) versetzt, durch Umrühren mit einem dicken Glasstab in einem möglichst engen Reagensröhrchen rasch durchgemischt, in ein Wasserbad von 45—50° gestellt und die Zeit der Entfärbung beobachtet. — Rohmilch pflegt sich innerhalb 5, sicher aber innerhalb 10 Minuten zu entfärben, und zwar unbedingt, wenn es sich um Mischmilch mehrerer Kühe handelt (wie es in der Praxis immer der Fall sein wird. [A. 36.]

## Analytisch-technische Untersuchungen.

### Beiträge zur Kenntnis der Kakaobutter. I.: Quantitative Bestimmung der ungesättigten Fettsäuren der Kakao-Preßbutter.

(Studien auf dem Fettgebiet, 14. Mitteilung.)

Von Prof. Dr. H. P. KAUFMANN.

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Jena.

(Eingeg. 4. März 1929.)

Beurteilen wir analytisch-chemische Maßnahmen nicht nach dem Grad des wissenschaftlichen Interesses, das die zu analysierenden Stoffe bieten, sondern von praktischen Gesichtspunkten aus, so darf die Analyse der Fette Anspruch auf ganz besondere Beachtung erheben. Dies zeigt mit aller Klarheit die imponierende Zahl, die den Wert der deutschen Einfuhr an Fetten und Fettrohstoffen wiedergibt: Für über eine Milliarde Mark dieser Naturstoffe führen wir im Jahre — zur Verwendung als Nahrungsmittel und zu technischen Zwecken — ein. Dazu kommt die Erzeugung an pflanzlichen und tierischen Fetten im eigenen Lande. So muß der Nahrungsmittelchemiker der Fettanalyse die gleiche Beachtung schenken wie der industrielle Chemiker, dem die Verarbeitung der Fette obliegt, oder der Apotheker, der sie bei der Bereitung der Heilmittel braucht. Unter den übrigen wissenschaftlichen Interessenten steht der Biologe obenan, denn die Fette sind die mächtigsten Energiespender im Organismus von Pflanze und Tier.

Die Fettanalyse ist dementsprechend ein in Wissenschaft und Praxis viel bearbeitetes Gebiet. Aber leider gibt es noch Aufgaben, die sie nicht oder nur unvollkommen zu lösen vermag. Neben mangelnder Methodik ist daran insbesondere die nicht ausreichende Kenntnis der Bestandteile natürlicher Fette schuld, deren Erforschung durch die Unmöglichkeit der Anwendung der üblichen Methoden (z. B. Kristallisation und Destillation) ebenso häufig erschwert wird, wie durch leichte Veränderlichkeit infolge Oxydation, Polymerisation oder sterischer Umlagerung. So bieten z. B. die mehrfach ungesättigten Säuren und ihre Isomerieverhältnisse, gemischte Glyceride derselben, die Vorgänge des Trocknens der Öle, das Ranzigwerden, die Hydrierung, ganz zu schweigen von noch im Stadium der Hypothese befindlichen Fragen des Fettstoffwechsels, eine Fülle schwieriger Probleme. Hat man doch die altbekannte

Ölsäure erst in den letzten Jahren in tatsächlich reinem Zustande gewinnen können<sup>1)</sup>!

Die Fettanalyse bedient sich in ausgesprochener Weise des Systems der Kennzahlen. Diese gründen sich meist nicht auf einen Bestandteil (Ausnahme: die auf  $\alpha$ -Linolensäure fußende Hexabromidzahl), sondern auf Eigenschaften einer Summe von Bestandteilen. Bewährte Methoden, teils konventioneller Ausführungsform — hier leistet die Wissenschaftliche Zentralstelle für Öl- und Fettforschung, die „Wizoeff“, wertvolle Arbeit — ziehen altbekannte Eigenschaften der Fettsäureglyceride und ihrer Bestandteile heran. Es sind dies neben physikalischen Eigenschaften (vor allem Spez. Gewicht, Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt, Viscosität, Refraktion) hauptsächlich der Gehalt und die Art freier und gebundener Säure (Säurezahl, Verseifungszahl, Esterzahl, Reichert-Meißl- und Polenske-Zahl, Acetyl- bzw. Hydroxylzahl) und ihr Sättigungsgrad (Jodzahl, Hydrierzahl). Diese Kennzahlen genügen meist zur Identifizierung und Reinheitsprüfung in der technischen Analyse. Es mehren sich aber die Fälle, in denen sie zum Nachweis raffinierterer Fälschungen nicht mehr ausreichen. Insbesondere unterliegen wertvolle Fette in wachsendem Maß der Gefahr der Verfälschung, zumal seit die Fetthärtung Produkte bestimmter Konstanten (z. B. in bezug auf Schmp., Refraktion, Jodzahl) zur Verfügung stellen kann.

Einen deutlichen Ausdruck finden diese Verhältnisse in den von interessierten Kreisen der Produzenten und der verarbeitenden Industrie in jüngster Zeit ausgeschrieben Wettbewerben zur Auffindung von Methoden der Reinheitsprüfung von Fetten. Die Asociación Nacional de Olivareros in Madrid veranstaltete einen mit 25 000 Peseten ausgestatteten

<sup>1)</sup> Holde u. Gorgas, Ztschr. angew. Chem. 39, 1443 [1926]. Bertram, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 397 [1927].

internationalen Wettbewerb, welcher der Prüfung des Olivenöles galt, und der Verband deutscher Schokolade-Fabrikanten sucht in einem Preisausschreiben<sup>2)</sup> nach Verfahren, die Verfälschung von Kakaobutter aufzudecken. Derartige Ausschreiben, die Aufmerksamkeit auf aktuelle Probleme richtend, die sonst nur einem kleinen Kreis bekannt sind, müssen lebhaft begrüßt werden. Sie können über den Spezialzweck hinaus zur wissenschaftlichen Förderung beitragen.

Von meinen Mitarbeitern Dr. Keller, Dr. Lutenberg und Dr. Roßbach in vortrefflichster Weise unterstützt, bin ich den auf dem Gebiet der Kakaofett-Untersuchung gestellten Aufgaben nachgegangen<sup>3)</sup>. Es war zunächst der Nachweis von Verfälschungen verlangt, bestehend entweder in einem Zusatz von natürlichen Fremdfetten oder von gehärteten Fetten. Weiterhin sollte nach Methoden gesucht werden, gepreßte Kakaobutter von extrahierter Kakaobutter (welch letztere die reelle Fabrikation zur Herstellung von Kakaoverzeugnissen nicht verwendet) zu unterscheiden und Verschnitte beider Sorten zu erkennen. Über die Mengen der als Verfälschung zugesetzten Fremdfette waren Angaben nicht gemacht. Da aber bei einem solch wertvollen Fett wie Kakaobutter (Kilopreis zur Zeit etwa 3,50 M.) der Zusatz von geringen Mengen billiger Fette, z. B. von wenigen Prozenten Cocosfett, noch lohnend ist<sup>4)</sup>, wurden die Anforderungen in dieser Beziehung möglichst streng gestellt.

Wenn man auf die zahlreich möglichen Verfälschungsmittel, also nicht nur auf die häufig benützten, wie Cocosfett und gehärtete Fette, Rücksicht nehmen wollte, so mußte man — um bei dem Kennzahl-System zu bleiben — nach charakteristischeren Kennzahlen Ausschau halten. Diese konnten entweder nur für die Kakaofettprüfung geeignet, gegebenenfalls also rein konventionell sein, oder aber sich in allgemeinerer Auswertung für die Fettanalyse überhaupt auswerten lassen. Weiter aber war daran zu denken, über das Kennzahl-System hinaus unter Berücksichtigung der Einzelbestandteile eine systematische Analyse durchzuführen. Das Ideal der Fettanalyse wäre ja die Angabe der Fettsäuren und der Glyceride, in denen sie sich finden, nach Art und Menge. Wir sind aber von ihm, sogar in der rein wissenschaftlichen Durchforschung der Fette, noch weit entfernt. Um schrittweise diesem Ziel mit Hilfe von Methoden näherzukommen, deren sich auch die technische Analyse bedienen kann, haben wir uns seit mehreren Jahren die analytische Bestimmung der ungesättigten Säuren zur Aufgabe gemacht. Deren Wichtigkeit für die Chemie und Technologie der Fette ist leicht zu erkennen. Da sie bei Zimmertemperatur mit wenigen Ausnahmen flüssig sind, bedingt ihre Menge in den Naturfetten zunächst die — prinzipiell nicht gerechtfertigte — Einteilung in „Fette“ und „Öle“. Weitere

Unterschiede schafft die Art der ungesättigten Säuren: „trocknende“, „halbtrocknende“ und „nicht trocknende“ Öle. Hier erkennt man die erhöhte Aktivität, insbesondere der mehrfach ungesättigten Säuren, im Verhalten gegenüber Sauerstoff und in der Neigung zur Polymerisation sich äußernd, die aber auch in anderen wichtigen Prozessen zum Ausdruck kommt: bei der Hydrierung (Fetthärtung), im Verhalten gegenüber Schwefel (Faktis) oder, um ein biologisches Beispiel zu nennen, in dem Reifungsprozeß der Samen, der in den ungesättigten Säuren die größte Energiereserve schafft.

Aber auch für den analytischen Nachweis bieten die ungesättigten Säuren eine leichtere Handhabung als die gesättigten. Qualitativ benützen wir die bei der Oxydation entstehenden Oxy Säuren zu ihrer Identifizierung. Zu quantitativen Rückschlüssen kann die Oxydation indirekt dienen, indem wir mit Bertram die nicht angegriffenen, gesättigten Säuren in geeigneter Weise erfassen. Auch die Menge des bei der Hydrierung gebundenen Wasserstoffs erlaubt quantitative Rückschlüsse (Hydrierzahl), doch tritt dieser Nachweis weit zurück gegenüber der Auswertung der Halogen-Addition an ungesättigte Bestandteile der Fette. Zunächst gestatten präparativ isolierte Di-, Tetra-, Hexa-, Octo- und Dekabromide eine qualitative Identifizierung, doch ist diese Arbeitsweise auch für die annähernd quantitative Erfassung einiger Fettsäuren von Wichtigkeit (Hexabromidzahl, Tetrahexabromidzahl). Übertroffen werden diese Methoden aber in bezug auf Bequemlichkeit der Durchführung und Genauigkeit des Ergebnisses durch die titrimetrische Messung des Halogenverbrauchs, bei der auf Grund vorheriger qualitativer Analyse auf eine Identifizierung der Fettsäuren durch präparative Aufarbeitung des Reaktionsproduktes verzichtet wird. Selbst aber ohne diese qualitative Grundlage gibt der Halogenverbrauch zur Identifizierung und Reinheitsprüfung der Fette als solcher eine unentbehrliche Kennzahl, die Jodzahl. Bei der Mehrzahl der Fette hat man die Jodzahl benützt, ehe man die ungesättigten Fettsäuren im einzelnen kannte, und noch heute ist dies häufig der Fall. Wie charakteristisch diese Konstante — unter Jodzahl verstehen wir bekanntlich die Prozente Halogen, ausgedrückt als Jod, die ein Fett anlagern kann — ist, zeigt am besten ihr großes Intervall. Von einigen Einheiten — kürzlich wurde die kleinste Jodzahl mit 2 gefunden<sup>5)</sup> — steigt sie bei den verschiedenen Naturfetten bis zu über 200 an (z. B. Perillaöl). Wird nun ein Fett durch die in der Jodzahl sich ausdrückende Gesamtmenge der ungesättigten Säuren gekennzeichnet, so muß dies erst recht der Fall sein durch das Verhältnis der einzelnen ungesättigten Säuren zueinander und zum Gesamtfett. Wie man auf Grund partieller Absättigung der mehrfach ungesättigten Säuren mit Halogen, vor allem aber mit Rhodan, in zahlreichen Fällen diesen Einblick in die quantitative Zusammensetzung der ungesättigten Bestandteile von Fetten in titrimetrisch einfach durchführbarer Weise erhält, habe ich in früheren Mitteilungen dargelegt. Jodzahl und Rhodanzahl heben sich hier in ihrer gemeinsamen Auswertung über die „Kennzahl“ heraus, und in einfachster Weise ist der erste Schritt zur systematischen Fettanalyse, in einer auch für den täglichen Gebrauch des Praktikers geeigneten Form, getan.

<sup>2)</sup> Ztschr. angew. Chem. 40, 183 [1927].

<sup>3)</sup> Die Veröffentlichung der im Dezember 1927 abgeschlossenen Arbeit, die in einer Reihe von Abhandlungen in dieser Zeitschrift erscheinen wird, ist auf Wunsch des oben genannten Verbandes verschoben worden. Nach 1927 bekanntgewordene Untersuchungen über den gleichen Gegenstand werden daher nicht berücksichtigt. Vergleiche dazu meine Mitteilung in der Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 36, 34 [1929].

<sup>4)</sup> F. Härtel u. A. Maranis, Ztschr. Unters. Lebensmittel 47, 205 [1923].

<sup>5)</sup> Yabunikusamenöl, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 36, 39 [1929].

### Die ungesättigten Bestandteile der Kakaobutter.

Im Sinne dieser Überlegungen müssen wir zur Kennzeichnung der Kakaobutter fragen: Welche ungesättigten Säuren sind vorhanden, und innerhalb welcher Grenzen dürfen ihre Prozentgehalte schwanken?

Eine vor wenigen Jahren erschienene Arbeit von Amberger und Bauch<sup>6)</sup> nennt als einzigen ungesättigten Bestandteil des Kakaofettes die Ölsäure. Wenn dies richtig ist, müssen Jodzahl und Rhodanzahl übereinstimmen. Dies schien nach einer Untersuchung von E. Schnelle<sup>7)</sup> in der Tat der Fall zu sein. Die genauere Prüfung aber an umfangreichem Material zeigte, daß die beiden Kennzahlen zu verschiedenen Ergebnissen führen, also ein zweiter ungesättigter Bestandteil vorhanden ist. Da es sich bei den erwähnten gegenteiligen Befunden um von der Norm abweichende Produkte handeln konnte — H. Fincke<sup>8)</sup> beschrieb vor kurzem bei der Kakaobutter einen derartigen Fall abnormer Jodzahl —, mußten unsere Versuche auf breiter Basis aufgebaut werden, wie dies ja in Anbetracht der wechselnden Zusammensetzung von Naturfetten überhaupt nötig ist, wenn man verallgemeinernde Rückschlüsse ziehen will. Dies gilt bei der Kakaobutter nicht nur in bezug auf die Herkunft des Rohstoffes, sondern auch auf die Gewinnung im Fabrikbetrieb. Kakaobohnen gleicher Qualität könnten durch verschiedene Art der Aufbereitung (Röstprozeß, Pressung) Preßbutter wechselnder Qualität liefern. Um hierauf Rücksicht zu nehmen, mußten nicht nur Proben verschiedener Herkunft des Rohkakaos, sondern auch aus möglichst vielen Fabriken untersucht werden. Im Sinne des Ausschreibens kamen nur deutsche Erzeug-

### Kakaopreßbutter und ihre ungesättigten Säuren.

Herkunft	Schmp. Grad	n <sub>D</sub> <sup>40</sup>	J. Z.	Rh. Z.	% Glyceride	
					Öl-säure	Linol-säure
Verband . . . . .	34,1	1,4570	36,8	34,3	36,9	2,9
Berger . . . . .	33,6	1,4572	36,2	34,1	37,1	2,4
Burkbraun (Accra, Java, Thomé, Arriba)	35,8	1,4570	35,6	32,7	34,6	3,3
Hartwig u. Vogel (westafrikan. u. südamerikan. Kakaos)	33,5	1,4573	36,9	34,4	37,1	2,8
Hauswaldt (Thomé, Bahia, Accra)	34,5	1,4572	35,5	32,8	35,0	3,1
Hildebrand (Accra, Arriba, Trinidad)	33,5	1,4570	35,9	32,9	34,8	3,4
Mauxion (Accra)	34,2	1,4573	36,2	33,7	36,3	2,8
Most 1049 (Accra, Trinidad)	33,0	1,4570	37,4	33,7	34,7	4,3
Most 1050 (Accra, Trinidad, Arriba)	33,8	1,4573	36,7	33,2	34,5	4,0
Neugebauer u. Lohmann (Accra, Thomé)	34,8	1,4570	34,9	32,5	35,0	2,7
Reichardt . . . . .	34,8	1,4570	36,3	33,6	35,8	3,1
Riquet . . . . .	33,7	1,4574	36,3	33,3	35,3	3,4
Rüger . . . . .	34,4	1,4570	36,8	34,3	36,9	2,9
Sarotti (Arriba, Bahia, Accra)	34,2	1,4573	36,2	32,3	34,2	3,9
Riedel u. Engelmann (Accra) I . . . . .	34,0	1,4575	37,6	34,9	37,3	3,2
(Thomé) II . . . . .	34,0	1,4573	36,1	33,7	36,4	2,8
Sprengel . . . . .	35,0	1,4570	36,5	33,5	35,4	3,4
Stollwerk, alkalisierter Kakao I . . . . .	33,4	1,4572	35,8	33,4	36,1	2,7
nicht alkalisierter Kakao II . . . . .	34,0	1,4573	36,0	33,9	36,9	2,4

<sup>6)</sup> Ztschr. Unters. Lebensmittel 48, 371 [1924].

<sup>7)</sup> Ebenda 51, 22 [1926].

<sup>8)</sup> Ebenda 56, 326 [1928].

nisse in Frage. Die in vorstehender Tabelle verzeichneten Firmen haben uns bereitwilligst Proben überlassen, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank sagen. Soweit die Anfrage nach dem Ursprungsland der Kakaobohnen beantwortet wurde, findet sich ein Vermerk in der Klammer neben dem Firmennamen. In allen Fällen handelt es sich um garantiert reine Preßbutter, hergestellt aus enthülsten, gerösteten Bohnen. Besonderen Dank schulden wir den Schokoladenfabriken Robert Berger G. m. b. H., Pößneck i. Thür., die uns nicht nur einen genauen Einblick in die Fabrikation gestatteten, sondern auch für unsere Zwecke benötigte Schokoladen unter Zusatz von Verfälschungsmitteln und Extraktionsbutter nach unseren Angaben bereitwilligst herstellten.

Für den Kakaofachmann sind Geruch und Geschmack der Kakaobutter von größter Bedeutung. Auf Grund langer Übung werden so wertvolle Hinweise auf die Reinheit gegeben. Für vorliegende Untersuchung wurde auf diese Sinnenprüfung verzichtet. Zur Erläuterung der in vorstehender Tabelle angegebenen Konstanten müssen einige kurze Hinweise gegeben werden.

**Schmelzpunkt.** Die Schwierigkeiten der Schmelzpunktsbestimmung von Fetten sind zur Genüge bekannt. In der Literatur sind auch für den Fall der Kakaobutter über die Wahl der Methode und die Art der Vorbereitung des Fettes Hinweise zu finden<sup>9)</sup>.

Wir verglichen drei Arten der Schmelzpunktsbestimmung miteinander: a) Verwendung einer beiderseits offenen Capillare von 1,5 mm Durchmesser, die durch Einstechen in das Fett mit einem Fettpfropfen von 1 cm Höhe beschickt wurde. Die an einem Thermometer mit  $\frac{1}{10}^{\circ}$ -Teilung in Höhe der Quecksilberkuppe angebrachte Capillare kam in ein als Luftbad dienendes langes Reagenrohr, das wiederum in einem mit Wasser beschickten Rundkolben sich befand. Beim Erwärmen betrug der Temperaturanstieg  $1^{\circ}$  pro Minute (Stoppuhr). b) Methode des D.A.B. VI, bei der das in einem beiderseits offenen Glasröhrchen von 1 mm lichter Weite 1 cm hoch am unteren Ende befindliche Fettsäulchen mit dem Thermometer verbunden und in einem 30 mm weiten Reagensglas direkt in Wasser erhitzt wird. Als Schmelzpunkt gilt die Temperatur, bei der das Fettsäulchen durchsichtig wird und in die Höhe schnellt. c) Methode von Filsinger<sup>10)</sup>, die besonders für Kakaobutter ausgearbeitet ist. Zur Aufnahme des Fettes dient eine einseitig offene Capillare von 4 mm Länge. Um beim Anfassen einen Einfluß der Handwärme unmöglich zu machen, benutzte man entweder eine Pinzette oder schmale Papierstreifen als Halter. Mit Hilfe eines sehr fein ausgezogenen Glasstabes wird das Fett nach dem geschlossenen Ende der Capillare befördert. Man befestigt sie nun an dem Thermometer und taucht dieses in Wasser, in einem weiten Reagenrohr befindlich. Dieses wiederum wird in einen Rundkolben als Luftbad eingesetzt. Die Erwärmung geschieht nach Filsinger in der Weise, daß man den Kolben in ein Becherglas mit Wasser von  $80^{\circ}$  einsetzt. Da der Temperaturanstieg dabei aber nicht, wie verlangt,  $1^{\circ}$  pro Minute entsprach, wählten wir Wasser von  $50^{\circ}$ . So wurde ein sehr gleichmäßiges Erwärmen erzielt. Als „Schmelzpunkt“ ist in obiger Tabelle die Temperatur des völligen Klarwerdens angegeben, im Sinne von H. Fincke<sup>11)</sup> also der „Klar-Schmelzpunkt“. Die Werte stimmten bei a) und c) befriedigend überein, bei b) lagen sie  $1-2^{\circ}$  tiefer. Das Emporschnellen des Fettsäulchens fand statt, ehe es gleichmäßig durchsichtig war. Die Methode gibt also mehr das beginnende Schmelzen, den „Fließ-Punkt“ Finckes an. Die in der Tabelle angegebenen Werte liegen zwischen 33 und  $35^{\circ}$ , nur ein Wert bei  $35,8^{\circ}$ . Das D.A.B. VI gibt  $30-35^{\circ}$  an, Grün<sup>12)</sup>  $28-38^{\circ}$  und  $33-42^{\circ}$  nach

<sup>9)</sup> Siehe z. B. Pharmaz. Ztg. 35, 958 [1900]; Ztschr. angew. Chem. 38, 572, 1013 [1925].

<sup>10)</sup> Ztschr. öffentl. Chem. 2, 226 [1900].

<sup>11)</sup> Ztschr. Unters. Lebensmittel 56, 312 [1928].

<sup>12)</sup> Analyse der Fette und Wachse, Bd. I, S. 363, Verlag J. Springer, Berlin 1925.

dem Codex alimentarius Austriacus und dem Schweizer Lebensmittelbuch (3. Aufl.). — beide Angaben dürften zu weit gefaßt sein —, Welmans<sup>13)</sup> 33–36°. Mit letzterem stimmen wir überein, unter Zugrundelegung eines Klar-Schmelzpunktes.

**Refraktion.** Für die Refraktion der Kakaobutter gibt die Literatur sehr verschiedene Werte an. Dafür nur einige Beispiele: für  $n_D^{40}$  findet Utz 1,4537, Strahl 1,4565–78, Lewkowitsch bei 40 Handelsproben 1,4561–78, und Löwe gibt in seinem Buch „Optische Messungen des Chemikers und Mediziners“ (Leipzig 1925) das große Intervall 1,4537–1,4578 an. Da wir bei den untersuchten zahlreichen Proben reiner Kakaopreßbutter für  $n_D^{40}$  im Abböschens Refraktometer 1,4570–1,4575 finden, erscheinen die sehr niedrig liegenden Werte, z. B. die unter 1,4560, für einwandfreie Kakaopreßbutter kaum richtig.

**Jodzahl.** Benützt wurde zur Bestimmung die an anderer Stelle ausführlich beschriebene Methode, bei der Brom gelöst, in mit Natriumbromid gesättigtem Methylalkohol zur Anwendung kommt<sup>14)</sup>. Vergleichsversuche mit der Hanuslösung ergaben auch hier völlige Übereinstimmung. Die in obiger Tabelle angeführten Werte — stets Mittel mehrerer Versuche — liegen meist zwischen 35 und 36. Eine Probe geht mit 34,9 unter diese Werte, der Höchstwert wird mit 37,6 erreicht. Die Vorschrift des D. A. B. VI, das 34–38 vorsieht, wird also bestätigt. Bohrisch<sup>15)</sup> fand 34,8–36,9, Welmans<sup>16)</sup> 34–36. Abweichende Werte, z. B. 33–42 des Schweizer Lebensmittelbuches (3. Aufl.) oder 27,9–37,5 von Dieterich (in Helfenbergs Annalen 1897), weisen darauf hin, daß nicht einwandfreie Kakaopreßbutter, möglicherweise Extraktionsbutter, untersucht wurde.

**Rhodanzahl.** Da sich Kakaobutter in Eisessig schlecht löst, wurde die Rhodanlösung mit einem Gemisch von 80% Eisessig und 20% Tetrachlorkohlenstoff, beide über Phosphorpentoxyd destilliert, bereitet. Um die Auflösung der Kakaobutter in der Titerflüssigkeit zu beschleunigen, ist es ratsam, das Analysenmaterial vor dem Abwiegen zu zerkleinern oder zu raspeln. Löst man erst in reinem Tetrachlorkohlenstoff und gibt dann Rhodanlösung in Eisessig hinzu, so treten geringfügige Titerverluste auf, die aber in Anbetracht der geringen Abweichung zwischen Jodzahl und Rhodanzahl und der Notwendigkeit genauester Durchführung der Versuche (Büretten mit  $\frac{1}{20}$ -ccm-Teilung!) vermieden werden müssen.

Bei den in vorstehender Tabelle angegebenen Rhodanzahlen fällt, wie bei den Jodzahlen, eine weitgehende Übereinstimmung der aus verschiedenstem Rohmaterial und in verschiedenen Betrieben gewonnenen Proben auf. Die meisten Werte liegen bei 33 und 34; der höchste („Riedel und Engelmann“; hier ist auch die höchste Jodzahl zu verzeichnen) bei 34,9. Auf Grund des bisher vorliegenden Materials wird man also die Rhodanzahl der Kakaobutter auf 32–35 festsetzen können. Durchweg ist eine Diskrepanz zwischen Jodzahl und Rhodanzahl zu beobachten, zwischen zwei und vier Einheiten schwankend. Die Kakaobutter muß daher mehrfach ungesättigte Fettsäuren enthalten, voraussichtlich Linolsäure. Bei der Wichtigkeit, die

Zusammensetzung der Kakaobutter qualitativ und quantitativ zu erkennen, wurde versucht, das titrimetrisch erzielte Ergebnis auf präparativem Weg zu erhärten. Zunächst sollten aber Fraktionen der freien Säuren abgetrennt werden, deren Jodzahl über 89 liegt, die also einwandfrei höher ungesättigte Säuren enthalten müssen.

a) 10 g Kakaobutter (Burkbraun) wurden durch Verseifen gespalten, und zwar, um jeder Veränderung der Fettsäuren vorzubeugen, nach Henriques auf kaltem Wege. Daraufhin zerlegte man die freien Säuren, nach Beseitigung des Unverseifbaren, nach der Bleisalz-Alkohol-Methode in der Ausführungsform von Twitchell in den festen und flüssigen Teil. Letzterer zeigte im Mittel zweier Versuche die Jodzahl 94,1.

0,2024 g Fettsäuren verbrauchten 14,98 ccm  $n_{10}$  Bromlösung in Natriumbromid-Methylalkohol, einer Jodzahl von 93,94 entsprechend.

0,2054 g benötigten 15,26 ccm  $n_{10}$  Bromlösung, einer Jodzahl von 94,29 entsprechend.

b) In gleicher Weise wurde die vom „Verband“ zur Verfügung gestellte Probe untersucht:

0,1821 g flüssige Säuren der Kakaobutter verbrauchten 13,51 ccm  $n_{10}$  Br, also Jodzahl 94,16; 0,2195 g verbrauchten 16,24 ccm  $n_{10}$  Br, also Jodzahl 93,91.

c) Bei dem in einer späteren Mitteilung geschilderten „Anreicherungsverfahren“ werden die Glyceride der Kakaobutter in einen acetonschwerlöslichen und einen acet unlöslichen Teil zerlegt. Letzterer, aus „Verbandsbutter“ erhalten, wurde, wie oben beschrieben, zerlegt. Die flüssigen Säuren zeigten die Jodzahl 103,1.

0,2163 g der flüssigen Säuren benötigten 17,57 ccm  $n_{10}$  ccm Brom.

Bewiesen so drei Versuche die Gegenwart einer höher ungesättigten Säure, so erhärtete die Hazura-Oxydation diesen Befund:

90 g der flüssigen Säuren einer Kakaobutter (Burkbraun) wurden in üblicher Weise<sup>17)</sup> mit Kaliumpermanganat oxydiert. Die erhaltenen Oxyssäuren versuchte man zunächst durch Extraktion mit Äther im Soxhlet-Apparat zu zerlegen<sup>18)</sup>. Die Kontrolle der Schmelzpunkte zeigte aber, daß eine Fraktionierung nicht eintrat, der Unterschied in der Ätherlöslichkeit der Säuren also nicht groß genug ist. Man kristallisierte daher die Oxyssäuren aus 30%igem Alkohol um. Schon nach einmaliger Kristallisation stieg der Schmelzpunkt des löslichen Anteiles auf 154°, der Rückstand zeigte 132°. Letzterer stellte die aus der Ölsäure entstehende 9,10-Dioxystearinsäure vor. Der lösliche Anteil wurde viermal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, doch gelang nur eine geringe Steigerung des Schmelzpunktes von 154° auf 156°.

Die erhaltene Oxyssäure vom Schmp. 156° erwies sich auf Grund der Elementaranalyse und Säurezahl als eine feste Tetraoxystearinsäure. Nun ergibt Linolsäure gewöhnlich bei der Oxydation die Sativinsäure vom Schmp. 174°, doch sind stereomere Formen bekannt: eine  $\alpha$ -Sativinsäure vom Schmp. 163°, weiterhin Tetraoxysäuren vom Schmp. 177° (aus Telfairiasäure<sup>19)</sup>) und aus dem Öl der Luzernensamen<sup>20)</sup>, vom Schmp. 152° (aus Baumwollsamensöl- und Schweineschmalzlinolsäure<sup>21)</sup>) und vom Schmp. 156–157° (aus Chrysalisöl, Sojabohnenöl<sup>22)</sup> und Mowzahbutter<sup>23)</sup>). Mit

<sup>17)</sup> Grün, Analyse der Fette und Wachse, S. 237. Verlag Springer 1925.

<sup>18)</sup> Matthes und Ratt, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 22, 15 [1915].

<sup>19)</sup> Thoms, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 238, 40 [1900].

<sup>20)</sup> Jacobson und Holmes, Journ. Amer. chem. Soc. 37, 480 [1915].

<sup>21)</sup> Fahrion, Chem. Umschau Fette, Öle, Harze, Wachse 28, 6 [1921].

<sup>22)</sup> M. Tsujimoto, ebenda 18, 112 [1911].

<sup>23)</sup> R. G. Pelly, ebenda 19, 80 [1912].

<sup>13)</sup> Pharmaz. Zentralhalle 35, 958 [1900].

<sup>14)</sup> H. P. Kaufmann und E. Hansen-Schmidt, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 263, 32 [1925]; Ztschr. Unters. Lebensmittel 51, 17 [1926].

<sup>15)</sup> Pharmaz. Zentralhalle 55, 198 [1911].

<sup>16)</sup> Pharmaz. Ztg. 45, 959 [1900].

letzterer kann das von uns gewonnene Produkt identisch sein. Wir beziehen somit die Abweichung zwischen Jodzahl und Rhodanzahl auf Linolsäure und erhalten unter Anwendung der früher geschilderten Rechnungsweise die in der Tabelle angeführten Werte für die Prozentgehalte an Ölsäure und Linolsäure bzw. deren Glyceriden.

Ein Hinweis darauf, daß in Kakaobutter Linolsäure vorkommt, findet sich in der älteren Literatur schon bei Benedikt und Hazura<sup>24)</sup>. Nach Abschluß dieser Arbeit fanden wir, daß Hilditch und Lea<sup>25)</sup> jüngst in der Kakaobutter 2% Linolsäure nachwiesen.

In einfachster Weise gibt hier die gleichzeitige Bestimmung der Jodzahl und Rhodanzahl die Prozentgehalte an Ölsäure und Linolsäure an. Da das Unverseifbare nicht über 0,5% betrug, können die ursprünglichen Fette direkt benützt werden; der hierdurch bedingte Fehler liegt innerhalb der Fehlergrenzen der verwandten Methoden. In der Forderung, daß die Dis-

<sup>24)</sup> Monatsh. Chem. 10, 353 [1889].

<sup>25)</sup> Chem. Ztrbl. 1928, II, 1339. Vgl. auch Armstrong und Allen, Journ. Soc. chem. Ind. 43, 216.

crepanz zwischen Jodzahl und Rhodanzahl zwei bis vier Einheiten, der Prozentgehalt an Ölsäure 34–38, an Linolsäure 2–5 (beides als Glycerid berechnet) betragen soll, liegt eine beträchtliche Verschärfung der Reinheitsprüfung der Kakaobutter. Die natürlichen Schwankungen in der Zusammensetzung der Kakaobutter bedeuten aber eine Erschwerung der analytischen Prüfung für den Fall des Zusatzes kleiner Mengen von Fremdfetten. Nehmen wir z. B. ein Präparat, das mit der Jodzahl 38 und der Rhodanzahl 34 an der oberen Grenze des Erlaubten liegt, so lassen sich etwa 8% eines Cocosöles (der J.-Z. 9 und der Rh.-Z. 8) zusetzen, ohne daß die unteren Grenzen unterschritten werden; unter Berücksichtigung der Jodzahlen allein könnte rund die doppelte Menge Cocosfett als Verfälschung genommen werden. Um bei dem Zusatz kleiner Mengen von Fremdfett zum Ziel zu kommen, muß eine Anreicherung der ungesättigten Bestandteile erfolgen, und zwar zweckmäßig unter Verwendung einer bei den Glyceriden der Fette unterschiedlichen physikalischen Eigenschaft, der Löslichkeit. Über eine derartige Methode wird in einer der nächsten Mitteilungen berichtet werden. [A. 35.]

## Schnelle Wasserbestimmung in Trockenbraunkohle für Brikettfabriken.

(Ergebnisse eines Preisausschreibens.)

Von Dr. phil. ALFRED FABER, Leipzig.

(Eingeg. 18. März 1929.)

Der Wassergehalt der Trockenbraunkohle ist für die Brikettbeschaffenheit von außerordentlicher Bedeutung. Um durch laufende genaue Überwachung der Trocknung unerwünschte Unregelmäßigkeiten bei der Brikettfabrikation zu vermeiden und gegebenenfalls schnell in den Trocknungsvorgang eingreifen zu können, ist eine rasche, aber genaue Feuchtigkeitsbestimmung in der zur Brikettierung kommenden Trockenbraunkohle erwünscht. Die bisherigen Verfahren zur Feuchtigkeitsbestimmung in Brennstoffen beanspruchen zu lange Zeit. Für obige Betriebsuntersuchungen ist zuerst erforderlich, daß eine einfache, leicht handhabbare Wasserbestimmung auch in kürzester Zeit brauchbare Ergebnisse erzielt. Billige Apparatur und Dauerhaftigkeit sind notwendig, da die Bestimmungen von nicht besonders vorgeschulten Kräften ausgeführt werden.

Im Frühjahr 1928 veranlaßte der Deutsche Braunkohlen-Industrie-Verein gemeinsam mit den Braunkohlen-Syndikaten ein Preisausschreiben über einen Apparat zur Schnellbestimmung des Wassergehaltes von Braunkohle für den genannten Zweck<sup>1)</sup>. Das Verfahren sollte auf Trockenbraunkohle von 5–25% Feuchtigkeitsgehalt anwendbar sein bei einem Probegewicht von 20 g zur Vermeidung von Fehlern bei Probenahme und Einwaage; die Versuchsdauer sollte 5 Minuten und die Ergebnisse durften  $\pm 0,5\%$  der Kontrollanalyse mit Xylol nicht überschreiten. Insgesamt standen für die Lösungen 6000 RM. zur Verfügung; bis zum 1. 10. 1928 waren 57 Bewerbungen eingegangen, wovon 9 in die engere Wahl genommen und im Dezember v. J. im Physikalischen Institut der Bergakademie Clausthal praktisch vorgeführt wurden.

Den ersten Preis erhielt das Frankfurter Forschungsinstitut für Getreidechemie G. m. b. H. Das Verfahren beruht auf der Messung

der Dielektrizitätskonstanten (DK). Die elektrostatische Wechselwirkung zweier elektrisch geladener Körper, z. B. Metallplatten, hängt von der Natur des zwischen ihnen befindlichen Mediums ab.

Die Dielektrizitätskonstante des Vakuums bezeichnet man mit 1. Die DK von trockener Luft und trockenen Gasen weicht nur sehr unbedeutend von diesem Werte ab, und kann ebenfalls gleich 1 gesetzt werden. Die DK der meisten festen und flüssigen Stoffe liegen zwischen etwa 1–10, und nur wenige Körper, darunter Wasser, besitzen eine wesentlich höhere DK. Bei der Braunkohle wie bei zahlreichen anderen Körpern liegt der Fall nun so günstig, daß alle ihre Einzelbestandteile mit Ausnahme des Wassers relativ niedrige, nur wenig voneinander abweichende DK haben, so daß das Wasser mit seiner ungewöhnlich hohen DK von 81 je nach seiner Menge den dielektrischen Wert des Mischkörpers sehr stark und eindeutig beeinflusst. Wird z. B. Braunkohle mit wechselndem Wassergehalt untersucht, so werden sich die dielektrischen Meßwerte der verschiedenen feuchten Proben fast ausschließlich in Abhängigkeit von ihrem Wassergehalt verändern<sup>2)</sup>. Die elektrostatische Kapazität des Kondensators wird am einfachsten mit der Wheatstoneschen Brücke ermittelt. Der eigentliche Meßapparat besteht aus einem Kasten, dessen Vorderwand als Schalttafel ausgebildet ist, mit einem empfindlichen Zeigerinstrument, einem Skalendrehknopf, einer Kontrollampe und einer Stromschaltvorrichtung. Die Bestimmung dauert etwa eine Minute; eine selbsttätige Aufzeichnung und Fernübertragung der gefundenen Wassergehalte ist möglich. Die Übereinstimmung mit der Xylol-Destillation war befriedigend.

Mit dem zweiten Preis wurde die Lösung von Bergwerksdirektor Trauthwein ausgezeichnet. Sein Verfahren beruht auf der Messung der in der untersuchten

<sup>1)</sup> Vgl. Ztschr. angew. Chem. 42, 32 [1929] u. 41 [1928], H. 21, S. 10 des Anzeigenteils. Hirz, Braunkohle 28 [1929], H. 6.

<sup>2)</sup> Dr. Bielenberg u. D. Zdralek: „Studien über das dielektrische Verhalten von Braunkohle und seine Beziehung zum Wassergehalt der Kohle“, Braunkohle 1929, 41.