

Flecken erkannt werden, die nach Besprühen mit Alkali grünlich oder gelblich fluorescieren.

<sup>1</sup> Acta chem. scand. (Kopenhagen) **12**, 1335–1336 (1958). Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm (Schweden). — <sup>2</sup> WICKBERG, B.: Acta chem. scand. (Kopenhagen) **12**, 615 (1958).  
D. JENTZSCH

#### IV. Spezielle analytische Methoden

##### 1. Analyse von Lebensmitteln

**Die Identifizierung von Rapsöl in Olivenöl durch Harnstofffraktionierung** beschreiben V. R. BHALERAO und J. H. MAHON<sup>1</sup>. Sie beruht auf der Tatsache, daß Erucasäure, die zu 35–55% in Rapsöl vorkommt, trotz ihres ungesättigten Charakters mit den gesätt. Fettsäuren ausfällt, wenn man diese als Harnstoffaddukte fällt. Eine Molekulargewichtsbestimmung der Fettsäuren gibt dann Auskunft über die Anwesenheit der Erucasäure und damit von Rapsöl. — *Arbeitsweise.* 10 g Öl werden in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 50 ml alkoholischer Kalilauge (50 g KOH in 1 l 95%igem Alkohol) 30 min auf einer Heizplatte am Steigrohr verseift. Nach Abkühlen verdünnt man mit 100 ml Wasser, fügt 50 ml Salzsäure (1 : 1) hinzu und extrahiert die Fettsäuren mit 50 ml Äther in einem Scheidetrichter. Den Ätherextrakt wäscht man drei- oder viermal mit je 25 ml Wasser säurefrei. Nach Trocknen des Ätherextraktes mit wasserfreiem Natriumsulfat (15 min) dampft man den Extrakt in einem Becherglas auf dem Wasserbad ein und trocknet die Fettsäuren bei 100° C 1 Std in einem Trockenschrank. 8 g dieser Fettsäuren werden in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben mit einer Lösung von 30 g Harnstoff in 200 ml absol. Methanol versetzt, gemischt und nach Verschuß in einem Wasserbad 1 Std bei 25° C gehalten. Man filtriert die Mischung durch einen Büchnertrichter und wäscht Kolben und Niederschlag einmal mit 25 ml Äther. Den Niederschlag gibt man wieder in den Kolben zurück und erhitzt nach Zugabe von 50 ml Wasser zur Freilegung der Fettsäuren. Man zieht die Fettsäuren mit 50 ml Äther aus, wäscht den Ätherextrakt mit zweimal 25 ml Wasser und trocknet die Fettsäuren wie vorher. Davon werden 2 g in einem 250 ml-Kolben mit 50 ml Methanol und 7,5 g Harnstoff auf einer Heizplatte erhitzt, bis die Lösung klar ist. Man läßt dann — wiederum verschlossen — in einem Wasserbad bei 25° C 1 Std stehen. Zur Isolierung verfährt man wieder wie oben beschrieben. Man wägt 0,5–0,7 g dieser Fettsäuren genau in ein kleines 1 ml-Becherglas ein und überführt in einen 250 ml-Kolben. Nach Zugabe von 25 ml alkoholischer Kalilauge (15 g KOH in 1 l dest. 95%igem Alkohol) erhitzt man 30 min am Rückfluß und titriert dann mit 0,1 n Salzsäure zurück gegen Phenolphthalein, bis die Rosafärbung eben verschwindet. 25 ml alkoholische Kalilauge werden in gleicher Weise behandelt (Blindwert). Die Verseifungszahl wird errechnet zu 5,61 mal (Blindwert — Verbrauch bei der Probe) /Gewicht der Probe. Das Molekulargewicht der Fettsäuren beträgt dann 56,1 mal 1000/Verseifungszahl. Das mittlere Molekulargewicht der durch diese Fraktionierung aus Olivenöl erhaltenen Fettsäuren bewegte sich zwischen 269,1 und 275,6 (Mittelwert 272,4). Liegen die Molekulargewichte über 280, so wird eine Verfälschung als erwiesen angesehen.

<sup>1</sup> J. Assoc. off. agric. Chemists. **41**, 745–749 (1958). Ford a. Drug Labs. Ottawa, Ont. (Canada).  
L. ACKER

**Über den analytischen Nachweis synthetischer Antioxydantien in Speisefetten** berichtet A. SEHER<sup>1</sup>. Die Zahl der Verbindungen mit antioxydativer Wirkung ist bereits sehr groß und wächst ständig weiter. Da in der Bundesrepublik alle Zusatzstoffe verboten sind, wird über die in anderen Ländern erlaubten Antioxydantien

berichtet. Von den *allgemeinen Nachweisreaktionen* werden die 3 nachstehenden beschrieben: 1. *Phosphormolybdänsäurereaktion*. 1 g Fett wird auf einer Tüpfelplatte mit 5 Tr. 20%iger Phosphormolybdänsäurelösung in Äthylenglykol-monoäthyläther (Methylcellosolve) 1 min verrieben. Nach Zusatz von 7 Tr. konz. Ammoniak entsteht mit oxydierbaren Substanzen eine Blau- oder Grünfärbung. 2. *Eisen(III)-rhodamidreaktion*. 1 g Fett wird im Reagensglas mit 2 ml absolutem Alkohol vorsichtig bis zur Lösung erhitzt und dann rasch abgekühlt. Aus einer Feinbürette läßt man eine Lösung, bestehend aus 1 Teil 0,2%iger Eisen(III)-chloridlösung, 1 Teil 0,1 n Ammoniumrhodanidlösung und 2 Teilen Wasser bis zur Rotfärbung zutropfen und bestimmt die verbrauchte Menge der Lösung. Bei reinen Fetten bleibt die durch 0,1 ml hervorgerufene Färbung lange bestehen. Stabilisierte Fette entfärben in wenigen Minuten. 3. *Turnbells Blau-Reaktion*. 1 Tr. Öl oder alkoholischen Extrakt bringt man auf einen Filtrierpapierstreifen und taucht ihn einige Minuten in eine Mischung aus 100 ml 0,2%iger Eisen(III)-sulfatlösung, 100 ml 0,1%iger Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung, 200 ml Wasser und 2 ml konz. Schwefelsäure ein. Die Fettflecken färben sich blau bei Anwesenheit von Antioxydantien. Anschließendes Waschen in fließendem Wasser, Eintauchen in 85%igen Alkohol und Trocknen an der Luft macht die Streifen haltbar. Für die *Identifizierung der Gallate, des tert. Butylhydroxyanisols, der Nordihydroquajarsäure* und der *Thioäther* sind Arbeitsvorschriften angegeben. Für die quantitative Bestimmung wird über die Brauchbarkeit der Titration mit Cer(III)-sulfatlösung und die spektrophotometrische Methode berichtet. Aus Tierfütterungsversuchen geht hervor, daß im Futter anwesende Antioxydantien in das Depotfett übergehen können, teils aber nicht mehr nachweisbar sind.

<sup>1</sup> Fette u. Seifen **60**, 1144—1153 (1958). Dtsch. Inst. Fettforsch., Münster, Westfalen. B. ROSSMANN

**Eine spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Benzoesäure in Margarine** geben J. B. ROOS und A. VERSNEL<sup>1</sup> an. Dabei wird das Konservierungsmittel durch wäßriges Methanol isoliert und durch seine Absorption bei 272 oder 228 m $\mu$  bestimmt. Das verwendete Methanol muß besonders gereinigt werden: 2 l käufliches Methanol werden 3 Std mit 10 g KOH und 25 g Zinkpulver unter Rückfluß erhitzt. Beim Destillieren verwirft man die ersten 200 ml. Das gereinigte Methanol darf gegen Wasser, in einer 1 cm-Küvette gemessen, kein Maximum zeigen. Zwischen den Wellenlängen 250 und 300 m $\mu$  soll die Extinktion nicht mehr als 0,1 betragen. — *Arbeitsweise*. 5 g Margarine werden in einem 100 ml-Becherglas mit 30 ml Methanol auf einem Wasserbad bis zum Schmelzen erwärmt. Mit weiteren 30 ml Methanol spült man den Inhalt quantitativ in einen 100 ml-Meßkolben über, fügt 5 ml dest. Wasser und 0,5 ml 4 n Schwefelsäure zu, erwärmt auf dem Wasserbad und schüttelt 1 min intensiv. Nach Abkühlen wird mit Methanol zur Marke aufgefüllt. In Eiswasser läßt man das Fett erstarren, filtriert durch ein Faltenfilter (Schl. & Sch. Nr. 588), verwirft die ersten 20 ml und verwendet erst das folgende Filtrat zur Messung. Man bestimmt die Extinktion bei 228 und 272 m $\mu$  und zur Berücksichtigung der Untergrundabsorption auch bei 220, 236, 267 und 277 m $\mu$  in einer Quarzküvette solcher Länge, daß die Extinktion zwischen 0,2 und 0,8 liegt (bei 272 m $\mu$  meist 0,5 cm, bei 228 0,2 cm). Als Blindlösung dient ein Gemisch aus 0,5 ml 4 n Schwefelsäure + 5 ml Wasser, aufgefüllt mit Methanol zu 100 ml. Man berechnet zunächst aus den Extinktionen ( $e$ ):  $d_{228} = e_{228} - \frac{1}{2}(e_{220} + e_{236})$  und  $d_{272} = e_{272} - \frac{1}{2}(e_{267} + e_{277})$ . Die Konzentration  $c$  der Benzoesäure in der methanolischen Lösung in Gramm/Liter berechnet sich dann zu  $c = f_{228} \cdot d_{228} / l \cdot E_{228}$  und  $c = f_{272} \cdot d_{272} / l \cdot E_{272}$  ( $l$  = Küvettenlänge in Zentimetern,  $E_{228}$  = spezifische Extinktion der Benzoesäure in Methanol bei 228 m $\mu$  (92,30) und  $E_{272}$  bei 272 m $\mu$  (7,52),