

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 4.

Oktober 1922.

Band 44.

**Die Bestimmung des Fettgehaltes in Nahrungsmitteln
und Seife.**

Ein vereinfachtes Verfahren.

Von

Dr. J. Großfeld in Recklinghausen.

[Eingegangen am 8. September 1922.]

Für die gewichtsanalytische Bestimmung des Fettgehaltes in Nahrungsmitteln, im besondern in Fleisch, Milch, Butter, Käse, Mehlen, Backwaren, Schokolade, Kakao usw. sowie in Seifen stehen uns verschiedene Wege zur Verfügung. Der eine, meist-begangene, besteht darin, daß wir die zu untersuchende in Pulverform übergeführte, nötigenfalls getrocknete Substanz mit einem leichtflüchtigen Fettlösungsmittel, vorzugsweise mit Äther, erschöpfend ausziehen und dann den Auszug nach Verdampfung des Lösungsmittels wägen. Das bekannteste Verfahren dieser Art ist das von Soxhlet, der zu diesem Zwecke seinen sinnreichen, allgemein bekannten Extraktionsapparat ersonnen hat, der später von anderer Seite verschiedene Abänderungen erfahren hat, die sich teils gut, teils auch weniger gut bewährt haben. Schon daraus, daß man versucht hat, das Soxhlet'sche Verfahren abzuändern, zu verbessern, geht hervor, daß dasselbe verschiedene Nachteile besitzt.

Einige dieser Nachteile sind: Lange Dauer der Extraktion, nicht unerheblicher Ätherverbrauch und Feuergefahr, abgesehen von den heute nicht geringen Anschaffungskosten für eine solche Extraktionseinrichtung einschließlich der Heizvorrichtungen. Als besonderer im Wesen des Verfahrens liegender Fehler mag hervorgehoben sein, daß der Äther bei vielen Stoffen nicht nur das Fett sondern auch andere Bestandteile löst. Selbst wenn diese in Äther schwerlöslich sind, gelangen sie durch die immer wiederkehrende Berührung mit dem frischen Äther doch in wägbaren Mengen in den Extrakt, wo sie sich bisweilen durch Trübungen und Ausscheidungen zu erkennen geben. Besonders erheblich können diese Fehler werden, wenn der Äther während der Extraktion oder bereits vorher Gelegenheit hatte Wasser aufzunehmen, wovon er bekanntlich erhebliche Mengen in Lösung halten kann. Manche Stoffe, wie z. B. stärkereiche Backwaren oder mehhlaltige Würstwaren geben im Gegensatz hierzu beim Soxhlet'schen Extraktionsverfahren ihr ganzes Fett an den Äther nicht ab, sodaß die Bestimmung zu niedrig ausfällt. Auf diese Umstände wird auch bei der richtigen Auswertung der Analysenergebnisse insofern Rücksicht genommen als man, besonders bei pflanzlichen Stoffen, die Ergebnisse nicht als „Fett“ sondern als „Ätherextrakt“ bezeichnet.

Von den Versuchen zur Verbesserung des Soxhlet'schen Verfahrens mögen solche erwähnt sein, die die Extraktionsdauer abkürzen wollen. Dies kann erreicht

werden durch besondere Einrichtung der Extraktionshülsen, die eine raschere Durchdringung der Substanz mit Äther gestatten, z. B. durch Einteilung der Hülse in verschiedene Kammern nach meinem Vorschlage¹⁾, oder dadurch, daß man den Äther bei Siedetemperatur einwirken läßt. Man hat auch vorgeschlagen, den Äther durch andere Lösungsmittel, so durch Tetrachlorkohlenstoff, zu ersetzen. Tetrachlorkohlenstoff hat gegenüber dem Äther sicher den Vorzug, daß er Wasser nur in Spuren löst und nicht brennbar ist; dabei ist sein Preis bedeutend niedriger als der von Äther. Sein Hauptnachteil ist aber der bedeutend höhere Siedepunkt, sodaß er sich in den üblichen für Äther eingerichteten Extraktionsvorrichtungen nicht verwenden läßt; unangenehm ist ferner die Eigenschaft seiner Dämpfe, auch in großer Verdünnung Metallteile anzugreifen, worunter die in den Laboratorien vorhandenen sonstigen Apparate erheblichen Schaden erleiden können. Daneben vermeidet der einfache Ersatz des Äthers durch Tetrachlorkohlenstoff oder durch ein anderes Fettlösungsmittel nicht die Grundfehler des Soxhlet'schen Verfahrens, daß sich durch das wiederholte Einwirken der frischen Flüssigkeit schließlich auch andere, nichtfettartige Stoffe dem Fett beimischen. Selbst bei Vergleichung der Gesamtmengen, einerseits durch Ätherextraktion, andererseits durch Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff hat man nicht unerhebliche Unterschiede gefunden.

Fette und Öle lösen sich in den üblichen Fettlösungsmitteln spielend leicht; es ist daher das Soxhlet'sche Verfahren, wenn man es als Fettbestimmungsverfahren ansieht, insofern grundsätzlich unrichtig, daß das Fettlösungsmittel immer von neuem wieder mit der bereits extrahierten Substanz in Berührung gebracht wird; die Folge ist lediglich, daß, wie erwähnt, die nichtfettartigen Begleitstoffe des Fettes mehr oder weniger mit in Lösung gehen.

Einen Fortschritt in der Fettbestimmung bedeuten demgegenüber die Verfahren, die eine einfache Ausschüttelung des Fettes meist aus einer wässrigen Suspension, durchweg mittels eines Gemisches von Äther und Petroläther zur Grundlage haben. Bei diesen Verfahren wird nach der Ausschüttelung zunächst das Gesamtvolumen der Fettlösung durch Ablesung der Grenzlinie in einem besonderen Glasgefäße ermittelt, dann ein bestimmter Teil der Fettlösung verdampft und aus dem Verdampfungsrückstande die Gesamtfettmenge hergeleitet. Die hierhergehörigen Verfahren von Gottlieb-Röse bei Milch, von Bondzynski-Ratzlaff bei Käse und andere sind bekannt.

Eine Hauptschwierigkeit dieser Verfahren besteht aber darin, daß infolge von Emulsionsbildungen die Grenzlinie zwischen wässriger Flüssigkeit und Fettlösung häufig nur schwierig und ungenau abgelesen werden kann; damit entfällt dann die genaue Ermittlung der gesamten Fettlösung und somit auch der Fettmenge selbst.

Neuerdings habe ich nun verschiedene Versuche angestellt, die zunächst nur einen Ersatz des infolge der Steuergesetzgebung sehr teuer gewordenen Äthers bezwecken sollten. Im Laufe dieser Versuche gelangte ich aber, indem ich die Grundlagen des Soxhlet'schen Verfahrens verließ und einen andern Weg einschlug, zu einer außerordentlichen Vereinfachung des ganzen Fettbestimmungsverfahrens mit wesentlichen Ersparnissen an Zeit, Arbeitsaufwand, Fettlösungsmitteln und Apparaten, wie im folgenden näher beschrieben sein mag.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1918, 36, 168.

A. Theoretische Ableitungen.

Bringt man ein Gemisch, bestehend aus einer beliebigen, unbekanntem Menge Fett, einer beliebigen Menge Wasser oder auf Fett nicht einwirkender wässriger Flüssigkeit, gegebenenfalls bei Gegenwart von festen, nicht fettartigen Stoffen mit einem genau bestimmten Volumen eines in Wasser unlöslichen Fettlösungsmittels in innige Mischung, so geht das Fett, und nur dieses, vollständig in das Lösungsmittel über, worin es sich gelöst und daher gleichmäßig verteilt befindet. Gelingt es nun, von der entstandenen Fettlösung, deren Gesamtvolumen nicht festgestellt zu werden braucht, einen meßbaren Teil von den übrigen Begleitstoffen zu trennen und zu gewinnen, ohne daß durch teilweise Verdunstung des Fettlösungsmittels eine Volumänderung eintritt, so ist es möglich, aus den Eigenschaften dieses Teiles der Fettlösung auf die genaue Menge des ursprünglich vorhandenen Fettes zu schließen. Als solche Eigenschaften kommen vorzüglich der Abdampfdruckstand eines bestimmten Raumteiles, das spezifische Gewicht und das Brechungsvermögen in Frage. Das Brechungsvermögen dürfte mit einem geeigneten Refraktometer am einfachsten zu bestimmen sein; leider war mir ein passendes Refraktometer aber nicht zur Hand, sodaß ich Untersuchungen dieser Art nicht vornehmen konnte; wahrscheinlich wird hierbei aber auch das verschiedene Brechungsvermögen der verschiedenen Fette von Bedeutung sein, was gegebenenfalls rechnerisch zu berücksichtigen wäre. Die Bestimmung der Dichte ist wohl etwas umständlicher, während auch der Abdampfdruckstand einfach zu ermitteln ist. Ich beschränke mich daher zunächst darauf, aus der Menge des Abdampfdruckstandes den Fettgehalt herzuleiten.

Es sei x die gesuchte Gesamtfettmenge in Gramm, m die Gewichtsmenge des verwendeten Lösungsmittels, dann beträgt die Menge der Fettlösung: $x + m$ Gramm. Nehme ich hiervon einen bestimmten Teil, nämlich t Gramm, den ich zur Trockne verdampfe, so verhält sich das Gesamtfett x zum Abdampfdruckstande a gemäß folgender Gleichung:

$$x : a = (x + m) : t \quad (1)$$

oder

$$x = \frac{a m}{t - a} \quad (2)$$

Sind 100 g Fettlösungsmittel verwendet und von der entstandenen Fettlösung 25 g zur Trockne verdampft worden, so nimmt die Gleichung folgende Gestalt an:

$$x = \frac{100 a}{25 - a} \quad (3)$$

Nun ziehen wir es allgemein vor, das Lösungsmittel nicht nach Gewicht, sondern nach Volumen zu verwenden, wobei wir uns ebenso wie bei der Entnahme des bestimmten Teiles der Fettlösung der Pipetten als Abmeßvorrichtung bedienen. Hierbei mache ich nun die Voraussetzung, daß beim Mischen von Fett und Lösungsmittel das entstehende Volumen der Summe beider Volumen gleich ist. Diese Annahme trifft insofern zu, als Abweichungen jedenfalls so gering sind, daß sie für den vorliegenden Zweck keine Bedeutung haben.

Es sei nun x_1 die gesuchte Fettmenge in ccm, v das Volumen des verwendeten Lösungsmittels, p die abpipettierte Menge Fettlösung, a_1 die bestimmte Fettmenge in ccm, dann ist analog der Gleichung 1

$$x_1 : a_1 = (x_1 + v) : p \quad (4)$$

$$x_1 = \frac{a_1 \cdot v}{p - a_1} \quad (5)$$

Nun ist aber das Volumen des Fettes gleich dem Gewicht, dividiert durch das spezifische Gewicht (d), also

$$x_1 = \frac{x}{d} \quad (6)$$

$$a_1 = \frac{a}{d} \quad (7)$$

Setzt man diese Werte in die Gleichung 5 ein, so ergibt sich:

$$\frac{x}{d} = \frac{\frac{a}{d} \cdot v}{p - \frac{a}{d}} \quad (8)$$

oder ausgerechnet:

$$x = \frac{a v}{p - \frac{a}{d}} \quad (9)$$

Beträgt die Menge des verwendeten Lösungsmittels 100 ccm, die der abpipetierten Fettlösung 25 ccm, so ist:

$$x = \frac{100 a}{25 - \frac{a}{d}} \quad (10)$$

In dieser Formel ist x also eine Funktion des Abdampfdruckstandes a, der jedesmal durch Wägung bestimmt wird, und des spezifischen Gewichtes d des Fettes. Da nun die jedesmalige Feststellung des spezifischen Gewichtes des Fettes umständlich erscheint, ist eine Untersuchung darüber angebracht, wie groß der Einfluß der Fettdichte auf das Ergebnis ist. Es kann hierbei vorausgeschickt werden, daß bei Zimmertemperatur die Dichten der in Frage kommenden Fette und Öle sämtlich zwischen den Werten 0,90—1,00 liegen. Nur diese Spanne braucht also berücksichtigt zu werden.

Nehmen wir nun einmal an, es seien 10 g eines reinen 100⁰/₀-igen Fettes in Arbeit genommen. Dann ist also in der letzten Gleichung x = 10. Durch Auflösung der Gleichung für die Dichten d zwischen 0,90—1,00 ergeben sich die höchst möglichen Abdampfdruckstände a, wie folgt:

d = 0,90	0,91	0,92	0,93	0,94	0,95	0,96	0,97	0,98	0,99	1,00
a = 2,250	2,253	2,255	2,258	2,260	2,262	2,264	2,266	2,269	2,271	2,273

Die höchstmögliche Differenz beträgt also nur 0,022 g, oder für eine Abweichung der Dichte um 0,01 : 0,002 g. Drückt man den Fettgehalt in Prozenten aus, so lassen sich auf Grund der verschiedenen Dichten desselben bei Wägung eines gleichen Abdampfdruckstandes folgende Abweichungen herleiten:

Fettgehalt in %, bestimmt in 10 g ursprünglicher Substanz, 100 ccm Fettlösungsmittel, 25 ccm abgemessener Fettlösung:

Abdampf- rück- stand g	Spezifisches Gewicht des Fettes										
	0,90	0,91	0,92	0,93	0,94	0,95	0,96	0,97	0,98	0,99	1,00
2,25	100,00	99,88	99,77	99,65	99,54	99,43	99,32	99,21	99,12	99,01	98,90
2,00	87,80	87,72	87,60	87,53	87,45	87,34	87,26	87,18	87,10	87,03	86,96
1,50	67,17	67,11	67,50	66,99	66,96	66,90	66,85	66,81	66,76	66,72	66,67
1,00	41,86	41,84	41,82	41,80	41,77	41,75	41,74	41,72	41,70	41,68	41,67
0,50	20,46	20,45	20,44	20,44	20,43	20,43	20,42	20,42	20,42	20,41	20,41
0,10	4,02	4,02	4,02	4,02	4,02	4,02	4,02	4,02	4,02	4,02	4,02

Diese Tabelle zeigt, daß nur bei sehr hohen Fettgehalten durch unrichtige Einsetzung der Fettdichte ein Fehler verursacht werden kann, der aber im Höchstfalle nur 1,1%, bei Fettgehalten unter 42% weniger als 0,19% beträgt und bei Fettgehalten unter 20% völlig vernachlässigt werden kann. Die Abnahme der höchstmöglichen Abweichung infolge der verschiedenen Dichte der Fette ergibt sich anschaulich auch aus folgender Zusammenstellung der den Abdampfrückständen 2,2 bis 0,2 entsprechenden Fettprocente. Es zeigt sich deutlich, daß der Einfluß des spezifischen Gewichtes des Fettes mit dem Fettgehalt der Substanz sehr rasch abfällt:

Abdampf- rück- stand g	Fett in % bei den Dichten		Unter- schied %	Abdampf- rück- stand g	Fett in % bei den Dichten		Unter- schied %	Abdampf- rück- stand g	Fett in % bei den Dichten		Unter- schied %
	0,90	1,00			0,90	1,00			0,90	1,00	
2,2	97,52	96,49	1,03	1,5	64,30	63,83	0,47	0,8	33,18	33,06	0,12
2,1	92,63	91,70	0,93	1,4	59,73	59,32	0,41	0,7	28,90	28,81	0,09
2,0	87,80	86,96	0,84	1,3	55,18	54,85	0,33	0,6	24,66	24,59	0,07
1,9	83,00	82,25	0,75	1,2	50,70	50,42	0,28	0,5	19,99	19,94	0,05
1,8	78,26	77,59	0,67	1,1	46,26	46,02	0,24	0,4	16,29	16,26	0,03
1,7	73,56	72,96	0,60	1,0	41,86	41,67	0,19	0,3	12,16	12,15	0,01
1,6	68,91	68,38	0,53	0,9	37,50	37,34	0,16	0,2	8,07	8,07	0

Hiermit ist also bewiesen, daß die durch abweichende Dichten verschiedener Fette sich ergebenden Abweichungen im Endergebnis so gering sind, daß sich eine jedesmalige Dichtebestimmung des betreffenden Fettes erübrigt. Hierdurch wird das Verfahren außerordentlich vereinfacht. Es genügt dann also, daß man bei höheren Fettgehalten, wenn der Fettgehalt etwa mehr als 20% beträgt, einfach die für das betreffende Fett bei 15% geltenden Dichten einsetzt. Bei niederen Fettgehalten kann man die Dichte ohne merklichen Fehler = 1 setzen, wodurch die Gleichung 10 die folgende vereinfachte Form erhält:

$$x = \frac{100 a}{25 - a}$$

Bei höheren Fettgehalten können für d eingesetzt werden bei: Rindsfett 0,95, Schweinefett 0,93, Pferdefett 0,92, Butterfett 0,94, Tran 0,93, Margarine 0,93, Palm-

fett 0,94, Palmkernfett 0,95, Cocosfett 0,93, Kakaofett 0,96, Oliven-, Erdnuß- und Sesamöl 0,92, Rüböl 0,91, Leinöl 0,93, Schmierseife (Ölsäure) 0,90, feste Seife (Stearinsäure) 0,93 usw.

B. Praktische Versuche.

Für die Verwirklichung des vorstehend ausgeführten Gedankens handelte es sich nun in der Hauptsache darum ein geeignetes Lösungsmittel zu finden. An ein solches sind vor allem folgende Anforderungen zu stellen:

1. Es muß Fette und Öle gut lösen, darf aber in Wasser praktisch nicht löslich sein.

2. Es darf nicht so flüchtig sein, daß sich während der Bestimmung sein Volumen durch Verdampfung vermindert.

3. Zur Herstellung des Abdampfrückstandes muß es bei mäßiger Hitze hinreichend flüchtig sein; sein Siedepunkt soll daher nicht über 100° liegen. — Würde man das Fett auf Grund des spezifischen Gewichtes oder der Refraktion ermitteln, so könnte das Lösungsmittel auch noch schwerer flüchtig sein.

4. Erwünscht sind weiterhin Nichtbrennbarkeit, hohes spezifisches Gewicht und niedriger Kaufpreis des Lösungsmittels.

Nebensächlich ist etwa die Neigung, beim Schütteln mit Wasser Emulsionen zu bilden, weil sich diese auf unten beschriebene Weise durch Anwendung von Wärme leicht unschädlich machen lassen.

Zunächst ist Äther völlig unbrauchbar; er ist in Wasser beträchtlich löslich, viel zu flüchtig, brennbar und sehr teuer. Brauchbar ist vielleicht Tetrachlorkohlenstoff, der die obigen Bedingungen im wesentlichen erfüllt; doch haben seine Dämpfe auch in starker Verdünnung die unangenehme Eigenschaft, Metallteile anzugreifen, wodurch die im Laboratorium vorhandenen Metallgeräte erheblich beschädigt werden können. Dazu siedet der Tetrachlorkohlenstoff bereits bei 77°, während für die vorliegenden Versuche eine noch höher siedende Flüssigkeit erwünscht erscheint. Diesen weiteren Bedingungen entspricht das Trichloräthylen, das heute in sehr großen Mengen zur technischen Fettextraktion verwendet wird. Es siedet bei 88°, also nur 12° niedriger als Wasser, während es sich infolge seiner geringen Verdampfungswärme von nur 58 Cal. für 1 kg auf dem Wasserbade sehr leicht, erheblich leichter als Wasser, restlos verdampfen läßt. Es läßt sich aus Rückständen auch sehr leicht durch einfache Destillation mit Wasserdampf fast ohne Verluste zurückgewinnen. Es genügt hierzu schon ein einfaches Destillieren unter Zusatz von Wasser. Das entstehende, anfangs trübe Destillat sondert sich bald in zwei Schichten, die sich nach einigem Stehen klären und dann im Scheidetrichter getrennt werden können. Die untere Schicht, das Trichloräthylen von der Dichte 1,47 kann ohne weitere Behandlung wieder gebraucht werden.

Das Trichloräthylen löst Fette jeder Art sehr gut, ist aber in Wasser praktisch völlig unlöslich. Bei einem Versuche lösten sich in 100 ccm Wasser nur 0,08 g = 0,05 ccm, hergeleitet aus der Erhöhung des spezifischen Gewichtes des Wassers — ein Betrag, der im vorliegenden Falle vernachlässigt werden kann. — Von den Trichloräthylensorten des Handels ist das technische dem absolut reinen wegen des niederen Preises vorzuziehen, doch muß es bei einer Probe unter 100° vollständig flüchtig sein.

Ich stellte nun Versuche darüber an, auf welche Weise es am einfachsten und sichersten gelingt, die oben geforderte innige Mischung von Lösungsmittel mit dem zu bestimmenden, sich in wässriger Aufschwemmung befindlichen Fett und die nachfolgende Abtrennung der Fettlösung herbeizuführen. Es ist bekannt, daß die sonst vielfach übliche Ausschüttelung im Schütteltrichter in der Kälte leicht zu unbequemen Emulsionen führt. Von der verschiedentlich gemachten Beobachtung ausgehend, daß Emulsionen besonders in der Wärme viel weniger leicht eintreten bezw. schneller verschwinden als in der Kälte, während das Fett viel leichter als in der Kälte in Lösung geht, gelangte ich dazu, die fetthaltige Substanz am Rückflußkühler einige Zeit hindurch zu kochen. Erhitzt man nämlich ein Gemisch von Wasser mit Fett unter Zusatz mit Trichloräthylen allmählich zum Sieden, so kann man folgende Erscheinung beobachten: Durch das Erwärmen schmilzt zunächst das an der Oberfläche schwimmende Fett; sobald sich nun Dämpfe von Trichloräthylen bilden, werden diese von dem auf dem Wasser schwimmenden Fett unter Vergrößerung des Volumens und der Dichte aufgenommen. Das Gemisch von Fett + Trichloräthylen wird schwerer und schwerer, bis einzelne Tropfen untersinken und sich unten mit der Hauptmenge des Trichloräthylens vereinigen. Bereits nach ganz kurzer Zeit, sicher in 5 Minuten nach Beginn des Siedens, ist das Fett in dem unten befindlichen Trichloräthylen gelöst.

Nun wird man einwenden, daß beim Kochen am Rückflußkühler ein Teil des Lösungsmittels verdampft, das Volumen somit geändert und die Bestimmung fehlerhaft wird. — Da hiervon selbstverständlich die Brauchbarkeit des neuen Verfahrens wesentlich abhängt, habe ich diesen Punkt näher geprüft. Zunächst muß vorausgeschickt werden, daß der in Frage kommende Fehler um so geringer ausfällt, je größer die Gesamtmenge des verwendeten Lösungsmittels ist. Ich verwendete nun stets 100 ccm Trichloräthylen. Bewirkte ich die Verbindung des Kölbchens mit dem Rückflußkühler mittels eines durchbohrten Korkstopfens, so gingen bei 5 Minuten langem Kochen etwa 0,5 g, entsprechend 0,3 ccm Trichloräthylen, festgestellt durch Wägung vor und nach dem Kochen, verloren; das Volumen hatte sich mithin von 100 auf 99,7 ccm vermindert. Besonders vorteilhaft erwies sich in der Folge bei diesen Versuchen der von A. Bömer ersonnene Rückflußkühler¹⁾, die Vereinigung eines Kugelkühlers mit einem Schlangenkühler. Bei Anwendung eines solchen Kühlers war an der oberen Öffnung beim Kochen selbst durch die feine Geruchsprobe keine Spur Trichloräthylen wahrzunehmen; hieraus war zu entnehmen, daß der beobachtete geringe Verlust also durch eine Undichtigkeit des Stopfens verursacht worden war. Ich ersetzte daher die Korkdichtung durch einen Gummistopfen — anfangs nicht ohne Befürchtung, daß dieser vielleicht von dem Trichloräthylen zu stark angegriffen werden könne; doch erwies sich diese Befürchtung als unbegründet; es tritt lediglich bei den in Frage kommenden Zeiten eine geringe Quellung des Stopfens ein, deren Einfluß nur gering ist. Mit einem solchen Verschuß betrug der Verlust an Lösungsmittel in 30 Minuten 0,68 g = 0,46 ccm, mithin in 5 Minuten nur 0,11 g = 0,08 ccm. Also verminderte sich das Volumen bei einer 5 Minuten dauernden Kochung von 100 ccm auf 99,92 ccm, was praktisch auf das Endergebnis ohne Einfluß ist. — In der geschilderten Weise kann nun jeder Rückflußkühler daraufhin geprüft werden, ob er für das vorliegende Verfahren geeignet ist: 100 ccm Trichloräthylen sollen bei 5 Minuten langem Kochen jedenfalls nicht mehr als 0,5 g Gewichtsverlust erleiden.

¹⁾ Hergestellt von Franz Hegershoff in Leipzig.

Nun kam es darauf an, das zu untersuchende Nahrungsmittel in eine Form überzuführen, in der das Fett, sei es auch in Gegenwart einer wässrigen Flüssigkeit, freiliegt und beim Kochen herausgeholt werden kann. Dies gelingt bei Stoffen tierischer Herkunft am einfachsten durch Kochen mit rauchender Salzsäure ähnlich wie bei dem bei der Fettbestimmung in Käse gebräuchlichen Verfahren von Bondzynski-Ratzlaff. Besonders Milch, Fleisch, Wurst und Käse lassen sich so leicht verarbeiten. Die entstehende salzsaure Flüssigkeit mit darauf schwimmendem Fett wird dann anschließend sofort mit Trichloräthylen gekocht. Die anzuwendende Substanzmenge kann dabei, je nach dem zu erwartenden Fettgehalte beliebig groß gewählt werden. Butter und Margarine kann man direkt der Kochung mit Trichloräthylen unterziehen. Seifen werden in etwas Wasser gelöst, mit Salzsäure zerlegt und dann gekocht.

Bei rohfaserreichen Stoffen pflanzlicher Herkunft ergab sich die merkwürdige Erscheinung, daß beim Kochen in Gegenwart einer größeren Wassermenge der Fettgehalt stets zu niedrig gefunden wurde. Durch längeres Kochen wurde der Verlust zwar etwas vermindert, ohne daß aber der richtige Wert erreicht wurde; so ergab sich z. B. bei einer mit Salzsäure aufgeschlossenen Backware:

	Bei Gegenwart von Wasser mit Trichloräthylen gekocht		Nach Filtration und Trocknung gekocht
Kochdauer:	5 Minuten	30 Minuten	5 Minuten
Fett . . .	10,2	10,6	12,3 %

Die gleichzeitige Gegenwart von Wasser und unlöslichen Stoffen vermindert also die Fettausbeute erheblich. Ob dies ähnlich wie beim direkten Ausschütteln der Milch mit Äther damit zusammenhängt, daß ein Teil des Fettes sich in Form sehr feiner Tröpfchen zwischen den festen Teilchen suspendiert befindet, die nicht hinreichend Gelegenheit haben mit dem Fettlösungsmittel sich zu vereinigen oder ob dieselben von den unlöslichen Teilchen adsorbiert werden, möchte ich zunächst dahingestellt sein lassen. Praktisch läßt sich die Schwierigkeit leicht dadurch umgehen, daß man eben das Wasser fortläßt und die trockene Substanz mit Trichloräthylen behandelt.

Zu den einzelnen Untersuchungsgegenständen ist im übrigen noch folgendes zu bemerken:

a) Fleisch und Fleischwaren. Bei ungekochtem Fleisch tritt beim Zusammentreffen des Fleisches mit der konc. Salzsäure eine Gerinnung des Albumins ein, wodurch das Eindringen der Säure in das Innere der Klümpchen und damit die Auflösung erschwert wird. Bei weiterem Kochen gelingt es aber doch, die Fleischmasse zu lösen. Die Fettbestimmung im Fleisch hat besondere Bedeutung zur Beurteilung, ob Fleisch einen Zusatz von Wasser erfahren hat oder nicht, wenn man nach dem Verfahren von E. Feder¹⁾ arbeitet. Feder verfährt in der Weise, daß er den von der Wasserbestimmung herrührenden Trockenrückstand 14—16 Stunden im Soxhlet'schen Extraktionsapparate mit Äther auszieht. Fr. Bodinus²⁾ hat versucht, die Fettbestimmung analog der Fettbestimmung in Kakao nach der Ministerialverfügung M. 6581 vom 10. August 1916 vorzunehmen und dabei recht gute Übereinstimmung mit den nach Feder erhaltenen Werten beobachtet, obwohl das Verfahren sehr viel schneller ausführbar ist. Ähnlich kann man nun auch nach dem vorliegenden Verfahren den Trockenrückstand nach Feder, statt in eine Extraktionshülse, direkt in ein Glaskölbchen geben, genau 100 ccm Trichloräthylen zufügen und etwa

¹⁾ Diese Zeitschrift 1913, 25, 577—588.

²⁾ Diese Zeitschrift 1917, 33, 489.

15 Minuten am Rückflußkühler kochen. Nach dem Erkalten und Filtrieren durch ein trocknes Filter erhält man leicht 25 ccm Filtrat, in dem man den Trockenrückstand bestimmt. Die Ergebnisse sind praktisch die gleichen, wie nach dem Feder'schen Verfahren oder auch nach dem Aufschlußverfahren mit Salzsäure. Ich persönlich ziehe jedoch das Aufschlußverfahren im allgemeinen vor, weil es die vorherige Trocknung nicht voraussetzt und daher rascher den Fettgehalt angibt. Notwendig ist der Aufschluß mit Salzsäure bei mehlhaltigen Fleischwaren. Das Mehl schließt nämlich beim Trocknen Fettmengen ein, die sich durch einfache Extraktion mit Äther nicht in Lösung bringen lassen. So ergab die Fettbestimmung in einer mehlhaltigen Leberwurst nach Feder durch Extraktion mit Äther 12,35% und nach dem neuen Verfahren nach Aufschluß mit Salzsäure 13,66%.

b) Käse und Milch. Besondere Schwierigkeiten wurden nicht beobachtet. Die Dichte des Fettes wird zweckmäßig zu 0,94, wie bei Butter, eingesetzt.

c) Seife. Das spezifische Gewicht der Seifenfettsäuren kann zu 0,90 bei Schmierseife, bei andern Seifen zu 0,93 eingesetzt werden; erhebliche Abweichungen werden hierdurch, wie oben ausgeführt ist, nicht verursacht.

d) Kakao und Schokolade. Kakao wird direkt, Schokolade in geraspelter Form mit Trichloräthylen 5—10 Minuten am Rückflußkühler gekocht und das Gemisch alsdann durch ein trockenes Filter filtriert. — Erinnerung sei hier an das Verfahren von P. Welmans¹⁾, das von einem ähnlichen Gedanken ausgeht, wie das oben beschriebene Verfahren. Welmans benutzt aber wassergesättigten Äther, der für die Fettbestimmung viel weniger geeignet ist als Trichloräthylen, wie oben des näheren ausgeführt worden ist.

e) Brot und Backwaren. Brot und Backwaren müssen für die Fettbestimmung zunächst mit Säure aufgeschlossen werden, da die vorhandene Stärke sonst Fett einhüllen würde. Die durch Kochen mit Salzsäure erhaltene Flüssigkeit kann nun aber nicht direkt mit Trichloräthylen gekocht werden, sondern wird zweckmäßig wie früher von mir beschrieben²⁾ abfiltriert und getrocknet. Der erhaltene Trockenrückstand kann alsdann mit 100 ccm Trichloräthylen versetzt und am Rückflußkühler ausgekocht werden.

C. Ausführungsbeispiele.

1. 20 g Fleisch, Wurst oder Käse werden mit 20 ccm rauchender Salzsäure in einem Rundkölbchen, wie es zur Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl dient, so lange gekocht, bis die Masse zergangen ist und das Fett sich abgeschieden hat. Man läßt etwas erkalten (etwa auf 40—50°), fügt genau 100 ccm Trichloräthylen von Zimmertemperatur hinzu und kocht unter Zusatz von etwas Bimsteinpulver lebhaft 5—10 Minuten lang an einem dicht angeschlossenen Rückflußkühler nach Bömer; alsdann läßt man auf etwa 30° erkalten, füllt die Kochflüssigkeit in einen Schütteltrichter, läßt ganz auf Zimmertemperatur (die Temperatur des oben verwendeten Trichloräthylens) erkalten. Hierauf filtriert man einen Teil der unten abgeschiedenen Fettlösung durch ein trockenes Filter, bringt vom Filtrat 25 ccm in einem gewogenen Glasschälchen auf dem Wasserbade zur Trockne und wägt nach einstündigem Trocknen im Trockenschrank bei 100°. Beträgt der Abdampfrückstand a g, so ergibt sich der Fettgehalt (x) in % unter Einsetzung des spezifischen Gewichtes des Fettes von 0,95 für Rindsfett, wie folgt:

¹⁾ Diese Zeitschrift 1908, 16, 627.

²⁾ Diese Zeitschrift 1917, 34, 490.

$$x = \frac{100}{20} \cdot \frac{100a}{25 - \frac{a}{0,95}}$$

2. 20 g geraspelte Schokolade werden in einem Rundkölbchen mit genau 100 ccm Trichloräthylen versetzt und das Gemisch 5—10 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Alsdann läßt man erkalten, bis das Gemisch die Temperatur des verwendeten Trichloräthylens angenommen hat, filtriert durch ein trockenes Filter und bestimmt den Abdampfrückstand in 25 ccm des Filtrates. Für die Dichte des Schokoladenfettes ist der Wert 0,96 bei der Berechnung einzusetzen.

3. 20 g Margarine (Butter) werden in einem Kölbchen mit 100 ccm Trichloräthylen am Rückflußkühler 5 Minuten gekocht und das entstehende Gemisch durch ein trockenes Filter filtriert und 25 ccm des Filtrates in beschriebener Weise zur Trockne gebracht.

D. Vergleichende Versuche gegenüber anderen Verfahren.

Eine Anzahl Fettbestimmungen wurden einerseits nach dem beschriebenen Verfahren, andererseits nach den bisherigen Verfahren vorgenommen und dabei eine praktisch hinreichende Übereinstimmung gefunden, wie folgende Ergebnisse anzeigen:

Nr.	Gegenstand	An- gewen- dete Menge Sub- stanz g	Abge- messe- ne Fett- lösung ccm	Gewicht des Ab- dampf- rück- standes g	Spez. Gewicht des Fettes	Fett- gehalt in %	Vergleichsverfahren		
							Art des Verfahrens	Fett- gehalt in %	
1	Reines Butterfett	10,017	10	0,9045	0,94	99,9	—	—	
2	Hackfleisch	20,0	25	0,3585	0,95	7,2	Soxhlet-Feder	7,0	
3	Fleischwurst I	20,0	10	0,1065	0,95	5,4	" "	5,4	
4	" II	20,0	25	0,3290	0,95	6,7	" "	6,8	
5	Leber- wurst I	(a) mit Salzsäure aufgeschlossen	20,0	25	0,2890	0,95	5,8	" "	5,8
6		b) durch Austrock- nung des Trok- kenrückstandes	20,0	25	0,2865	0,95	5,8	" "	5,8
7	Leber- wurst II	(a) mit Salzsäure aufgeschlossen	20,0	25	0,8490	0,95	17,6	" "	17,5
8		b) durch Austrock- nung des Trok- kenrückstandes	20,0	25	0,8610	0,95	17,9	" "	17,5
9	Milch I	22,66	25	0,1670	0,94	3,0	Gerber	3,0	
10	" II	22,66	25	0,1390	0,94	2,5	"	2,4	
11	" III	22,66	25	0,1715	0,94	3,1	"	3,1	
12	Weichkäse	9,559	25	0,3575	0,94	15,2	"	15,2	
13	Holländerkäse	15,203	25	1,1420	0,94	31,6	"	31,7	
14	Margarine	5,070	25	1,0875	0,93	90,0	Soxhlet	90,6	
15	Schokolade I	20,0	25	1,4770	0,96	31,5	"	31,2	
16	" II	20,0	25	1,4385	0,96	30,6	"	30,1	
17	Spritzgebäck	20,0	25	0,5665	0,93	23,2	Soxhlet- Großfeld	22,9	
18	Seife	6,2	25	0,9995	0,93	67,3	{nach Abscheidung des Fettes mit Ätherauszug}	66,9	

E. Abscheidung und Gewinnung von größeren Fettmengen für die Untersuchung.

Nicht nur zur quantitativen Bestimmung des Fettes sondern auch zur Abscheidung einer größeren Fettmenge aus beliebigen Mengen Untersuchungsmaterial kann Trichloräthylen mit Vorteil verwendet werden. Man verfährt dabei zweckmäßig, wie folgt:

Eine beliebige Menge Substanz wird in analoger Weise wie bei der Fettbestimmung mit so viel Trichloräthylen ausgezogen, daß eine klar abtrennbare Fettlösung entsteht. Diese wird so vollständig wie möglich abgetrennt, filtriert und in einen Kolben, etwa einen Kjeldahl-Kolben übergeführt. Hierauf fügt man etwa die gleiche Volummenge Wasser hinzu und destilliert nach Zusatz von Bimssteinpulver. Während der Destillation geht zunächst in der Hauptsache das Trichloräthylen über, während die Fettlösung im Kolben immer konzentrierter wird. Schließlich wird die Konzentration des Fettes so erheblich, daß das Lösungsmittel nicht mehr hinreicht die Fettlösung unter Wasser zu halten: Das Fett steigt allmählich hoch und schwimmt an der Oberfläche. Bei weiterem Kochen dringen die Wasserdämpfe stetig durch die Fettschicht und nehmen auch die letzten Spuren des Trichloräthylens bereits nach wenigen Minuten mit sich fort. Gießt man jetzt das Gemisch von Wasser und Fett in ein Becherglas und läßt erkalten, so kann man das reine Fett nach dem Erstarren abnehmen und etwa nach dem Schmelzen und Filtrieren durch ein trockenes Filter zur Untersuchung verwenden. — Zu beachten ist, daß die Beseitigung des Lösungsmittels im Wasserdampfströme unter Ausschluß der Luft und bei genau 100° vor sich geht, wodurch eine Veränderung des Fettes infolge von Oxydation ausgeschlossen wird.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein neues vereinfachtes Verfahren zur Fettbestimmung in Nahrungsmitteln und Seife beschrieben, das darin besteht, daß man die zu untersuchende Substanz, nötigenfalls nach Freilegung des Fettes, mit einem bestimmten Volumen eines in Wasser unlöslichen Fettlösungsmittels am Rückflußkühler auskocht und aus den Eigenschaften der entstehenden Fettlösung, beispielsweise durch Bestimmung des Verdampfungsrückstandes eines bestimmten Teiles derselben den Fettgehalt ermittelt.

2. Die Verwendung von Trichloräthylen für diesen Zweck erwies sich als besonders geeignet. Ferner zeigte sich, daß bei Verwendung von 10 g Substanz und 100 ccm des Lösungsmittels der durch das verschiedene spezifische Gewicht der Fette bedingte Einfluß auf das Endergebnis nur gering ist.

3. Die Ergebnisse nach dem vorliegenden Verfahren weichen von den nach den bisherigen Verfahren erhaltenen nur unwesentlich ab.

4. Auch die Abscheidung größerer Fettmenge für Untersuchungszwecke geschieht vorteilhaft mit Trichloräthylen nach einem näher beschriebenen Arbeitsgange.