

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 33 (1942)

Heft: 1-2

Artikel: Kritische Betrachtungen über die Methoden zur Bestimmung des Erdnussöles in Ölen, Fetten und Seifen

Autor: Pritzker, J. / Jungkuntz, Rob.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983197>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 14.03.2025

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

KRITISCHE BETRACHTUNGEN ÜBER DIE METHODEN ZUR BESTIMMUNG DES ERDNUSSÖLES IN ÖLEN, FETTEN UND SEIFEN

Von Dr. *J. Pritzker* und *Rob. Jungkunz*, Basel

Im Jahre 1895 erschien in der Chemiker-Zeitung eine Arbeit von Prof. *H. Kreis*, betitelt: «Ueber eine Modifikation des Renard'schen Verfahrens zum Nachweis von *Arachisöl*»¹⁾. Die dort beschriebene Methode ist in das im Jahre 1899 erschienene erste Schweiz. Lebensmittelbuch²⁾ aufgenommen worden unter der Bezeichnung: «Nachweis der *Arachinsäure* nach Kreis». Der Ausdruck «*Arachinsäure*» ist deshalb so auffallend, weil weder in der ersten Arbeit, noch in den späteren diesbezüglichen Publikationen von Kreis nähere Angaben über die Zusammensetzung der nach seiner Methode ausgeschiedenen Fettsäuren zu finden sind. In der 1. Publikation heisst es nur: «Um sicher zu sein, dass die abgewogene Substanz wirklich *Arachinsäure* enthalte, muss man dieselbe nach der Wägung noch ein-, vielleicht auch zweimal aus 90⁰/oigem Alkohol umkristallisieren, wodurch der Schmelzpunkt auf 74/75⁰ steigen soll.» Im L. B. I (S. 31) wird noch angeführt, dass, sofern es sich um eine «quantitative Bestimmung des Gehaltes an *Arachisöl*» handeln sollte, man die getrockneten Fettsäuren der ersten Kristallisation zu wägen hätte, wobei «das Gewicht der *Arachinsäure* mit 110 multipliziert annähernd den Gehalt an *Arachisöl* in Prozenten ergibt». Kreis muss demnach zu jener Zeit der Auffassung gewesen sein, dass die aus 90⁰/oigem Alkohol ausgeschiedenen Fettsäuren in der Hauptsache aus *Arachinsäure* bestanden. Im L. B. IV, welches 1937 erschienen ist, wird der Titel der Methode wie folgt angegeben: «Prüfung auf *Arachisöl* und seine allfällige Bestimmung nach *Kreis*.» Am Schlusse dieser Vorschrift heisst es dann: «Zur Bestätigung, dass die Kristallisation *hochschmelzende Fettsäuren* enthält, muss aus Alkohol von 90 % umkristallisiert werden, bis der Schmelzpunkt der Kristalle auf über 70⁰ gestiegen ist.»

Die Vorschrift im L. B. IV geht auch von 20 g Fett, statt wie bisher von 20 g *Oel* aus. Dieses Moment ist von grosser Wichtigkeit, denn die Methode Kreis

ist, wie er es in seiner ersten Arbeit erwähnt, nur zum Nachweis des Erdnussöles *in anderen Oelen* ausgearbeitet worden. Im persönlichen Verkehr betonte Kreis stets, dass sein Verfahren hauptsächlich dem Nachweis von Erdnussöl in *Olivenöl* angepasst sei und nur in diesem Falle sichere quantitative Ergebnisse liefere. Für *feste Fette* oder *gehärtete Oele* kommt das Verfahren Kreis-Roth in Frage, von welchem noch weiter unten die Rede sein wird.

Ueber die Zusammensetzung der nach dem Kreis'schen Verfahren aus dem Erdnussöl ausgeschiedenen und zur Wägung gebrachten Fettsäuren sind von ihm keine Untersuchungen vorgenommen worden. Renard³⁾ dagegen führt an, dass die sich aus 90 % Alkohol nach seiner Methode ausscheidenden Kristalle aus *Arachin-* und *Lignocerinsäure* bestehen. Da Erdnussöl nach ihm durchschnittlich $\frac{1}{21}$ dieser beiden Säuren enthalte, so ergebe sich der Gehalt an Arachisöl, wenn man das gefundene Gewicht mit 21 multipliziere. Man wusste also schon ums Jahr 1897, dass ein Gemisch beider Säuren vorlag, und trotzdem haben sowohl Kreis als auch andere Autoren merkwürdigerweise nur von der Bestimmung der *Arachinsäure* gesprochen. Erst 1937 mit der Ausgabe des L. B. IV findet eine Klärung statt, indem die zur Ausscheidung gelangenden Säuren nunmehr als «hochschmelzende Fettsäuren» bezeichnet werden.

1.

Heiduschka und *Felser*⁴⁾ geben in einer ausführlichen Studie die Zusammensetzung der Fettsäuren des Erdnussöles wie folgt an:

2,3 %	Arachinsäure
1,9 %	Lignocerinsäure
4,5 %	Stearinsäure
4,0 %	Palmitinsäure
79,9 %	Oelsäure
7,4 %	Linolsäure

Da das nach Kreis aus 20 g Erdnussöl bei der ersten Kristallisation ausgeschiedene Säuregemisch ca. 0,9—1,0 g^{*)} ausmacht, so ergibt sich unter der Voraussetzung, dass Arachin- und Lignocerinsäure in 90%igem Alkohol fast unlöslich sind und unter der Berücksichtigung des Glyceringehaltes des Erdnussöles folgende Zusammensetzung für dasselbe:

	Arachinsäure + Lignocerinsäure	} 0,8 g
aus der Differenz ergibt sich dann für die	Stearinsäure	<u>0,1 — 0,20 g</u>
	zusammen	0,9 — 1,0 g

^{*)} geht aus dem Renard'schen Faktor hervor.

Somit dürften kleine Mengen Palmitinsäure restlos, Stearinsäure zu $\frac{2}{3}$ in 100 cm³ 90%igem Alkohol gelöst worden sein. Der Rückstand würde demnach nicht nur Arachin- und Lignocerinsäure, sondern auch Stearinsäure enthalten.

Diese Ueberlegungen erklären einwandfrei, weshalb die Bestimmung des Erdnussöles in Olivenöl gelingt, bei anderen Oelen aber nicht. Folgende Analysen⁵⁾ geben über die Zusammensetzung der Fettsäuren von Olivenöl Auskunft:

Olivenöl, Herkunft	Myristin- säure %	Palmitin- säure %	Stearin- säure %	Oel- säure %	Linol- säure %
Kalifornisches Olivenöl	—	7,0	2,3	85,8	4,7
Italienisches Olivenöl	—	9,4	2,0	84,5	4,0
Tunesisches Olivenöl	0,1	14,7	2,4	70,3	12,2
Spanisches Olivenöl	0,2	9,5	1,4	81,6	7,0
Italienisches Olivenöl (Toskana)	1,1	9,7	1,0	79,8	7,5
Palästina-Olivenöl	—	10,7	3,6	76,4	9,2

Von den festen Fettsäuren kommen hier nur Palmitin- und Stearinsäure in Frage. Erstere ist in unserem besonderen Falle fast ganz, letztere nur teilweise in 90%igem Alkohol löslich. Wie aus dem Beispiel des Erdnussöles zu ersehen ist, lösen 100 cm³ 90%iger Alkohol ca. 0,7 g Stearinsäure. Selbst bei Annahme des höchsten Stearinsäuregehaltes von 3,6 % (Palästina-Olivenöl) ergäbe sich, dass 20 g Olivenöl, die nach Kreis als Einwage in Betracht kommen, 0,7 g Stearinsäure enthalten würden, die aber bei Anwendung von 100 cm³ 90%igem Alkohol sich nicht ausscheiden. Da die meisten Olivenöle Stearinsäuregehalte zwischen 1,0 und 2,4 % aufweisen, so ist es ohne weiteres verständlich, dass man nach Kreis bei reinen Olivenölen keine Ausscheidungen bekommt. Gibt man nun zu einem Olivenöl Erdnussöl hinzu, so geht wohl in der Mischung der Gehalt an Stearinsäure etwas in die Höhe, die in 20 g Substanz vorhandene Menge ist aber immer grösstenteils noch in den 100 cm³ Alkohol (90%ig) löslich, die hinzugekommenen Arachin- und Lignocerinsäure dagegen fast nicht mehr und lässt dadurch den Zusatz an Erdnussöl erkennen.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn einem Olivenöl irgend ein stearinsäurereiches Oel zugefügt wird. Nehmen wir als Beispiel Sojaöl an. Nach *Grün* und *Halden*⁶⁾ schwankt der Stearinsäuregehalt bei demselben zwischen 4,4 und 7,3 %, liegt im Mittel etwa bei 6,0 %. 20 g Sojaöl werden also ca. 1,2 g Stearinsäure enthalten. Davon dürften ca. 0,7 g in 100 cm³ Alkohol (90%ig) löslich sein. Es würden sich also aus 90%igem Alkohol rund 0,5 g ausscheiden. Setzt man z. B. 50 % Sojabohnenöl einem Olivenöl zu, so können sich Ausscheidungen von etwa 0,25 g ergeben, die einen Erdnussölzusatz von 25 bis 30 % vortäuschen können. Durch Beimischung von Erdnussöl zu anderen Oelen, wie Cottonöl, Sesamöl usw., können schliesslich auch noch deren höhere Palmitinsäuregehalte die Löslichkeitsverhältnisse verschieben, so dass grössere Aus-

scheidungen erhalten werden, als sie vom zugesetzten Erdnussöl herkommen würden. Durch fortgesetztes Umkristallisieren aus 100 cm³ Alkohol (90⁰/oig) wird man endlich zu einer Fraktion gelangen, deren Schmelzpunkt über 70⁰ liegt und der darauf schliessen lässt, dass Arachin-, Lignocerin- und etwas Stearinsäure zugegen sind. Nun ist aber zu berücksichtigen, dass durch das fortwährende Umkristallisieren und Filtrieren Verluste entstehen, weil gewisse Mengen der genannten Säuren in Lösung gehen und dadurch verminderte Werte für den Erdnussölgehalt verursachen. Beimischungen von Erdnussöl zu Fetten, welche noch grössere Mengen an Stearin- und Palmitinsäure enthalten als Oele, werden der mehrfach notwendig werdenden Umkristallisierungen wegen nach dem Kreis'schen Verfahren Ergebnisse zeitigen, die kaum gebraucht werden können.

Wir versuchten deswegen in einem derartigen Falle, zu einem Gemisch von Erdnussöl + Talg durch Zugabe von *Oelsäure* Verhältnisse zu schaffen, wie sie ungefähr beim Olivenöl vorliegen. Die nach Kreis ausgeschiedenen Fettsäuren zeigten aber einen Schmelzpunkt von nur 50⁰, und auch die quantitativen Resultate waren unbefriedigend. Dies gab Veranlassung, auf die Bestimmung des Erdnussöles näher einzugehen.

2. BESTIMMUNG DES ERDNUSSÖLES IN FETTEN

Prof. Kreis war sich der Mängel seiner Methode bewusst; dies geht aus einer im Jahre 1913 erschienenen Arbeit mit *E. Roth*⁷⁾: «Beiträge zur Kenntnis der gehärteten Oele und zum Nachweis der Arachinsäure» hervor, wo er u. a. folgendes schreibt: «Die günstigen Erfahrungen bei der fraktionierten Fällung mit Bleiacetat veranlassten uns zu prüfen, ob diese einfache Methode sich nicht auch auf gewöhnliche Oele anwenden lässt. Hierzu bewog uns auch der Umstand, dass dem Verfahren des schweizerischen Lebensmittelbuches hier und da zu grosse Kostspieligkeit und Umständlichkeit vorgeworfen worden ist. Es könnte zwar wenigstens der erste Einwand durch den Hinweis auf die Pharmakopöe, welche statt 20 g nur 5 g Oel zur Verarbeitung vorschreibt, entkräftet werden; allein wenn das Verfahren, das sich andererseits durch Zuverlässigkeit empfiehlt, noch vereinfacht werden kann, so ist dies natürlich vorzuziehen.»

Anlässlich verschiedener Fettstudien haben wir die *Kreis-Roth*'sche Methode angewendet und sie als gut befunden. Sie ist von uns in dieser Zeitschrift⁸⁾ bereits einmal beschrieben worden und wird am Schlusse dieser Arbeit mit einigen Modifikationen wiedergegeben.

In weiterer Verfolgung unserer Beobachtungen am System Erdnussöl + feste Fette gelangte die *Kreis-Roth*'sche Methode zur Anwendung. Ein gehärtetes Erdnussöl, welches uns von vertrauenswürdiger Seite zur Verfügung gestellt worden war und welches den Anforderungen der Ph. H. V entsprechen sollte, wurde sowohl nach der Methode des L. B. IV, als auch derjenigen nach *Kreis-Roth* untersucht. Es ergaben sich folgende Resultate:

Menge der ausgeschiedenen festen Fettsäuren	Methode des L. B. IV		Methode Kreis-Roth	
		8,3 g		6,5 g
1. Kristallisation*)	1,1 g	Schmp. 62/63 ⁰	0,95 g	67/68 ⁰
2. Kristallisation*)	0,7 g	Schmp. 64/65 ⁰	0,8 g	64/65 ⁰
3. Kristallisation*)	0,55 g	Schmp. 72,5 ⁰	0,55 g	74,0 ⁰

*) aus 100 cm³ 90%igem Alkohol

Diese Ergebnisse sind von gewissem Interesse. Während man nach der L. B.-Methode 15 g Bleisalze zur Abscheidung der Fettsäuren verwendet, geben Kreis-Roth zum gleichen Zweck nur 1,5 g Bleisalze hinzu; die Menge der ausgeschiedenen Fettsäuren geht dabei von 8,3 g auf 6,5 g herunter. Werden die nach jeder Kristallisation erhaltenen Fettsäuremengen mit 110 multipliziert, so ergeben sich folgende Resultate:

	Erdnussölgehalt nach	
	Methode des L. B. IV	Methode Kreis-Roth
I. Kristallisation	rund 121 %	rund 104 %
II. Kristallisation	rund 77 %	rund 88 %
III. Kristallisation	rund 61 %	rund 61 %

Nimmt man die Werte der ersten Kristallisation, ohne die Schmelzpunkte der Fettsäuren zu berücksichtigen, so dürfte man auf reines Erdnussöl schliessen. Berücksichtigt man nur Ausscheidungen vom Schmp. über 70⁰ (III. Kristallisation), so erhält man nur 60 % an Erdnussöl. Diese Ergebnisse gaben Veranlassung, eine Versuchsreihe mit reinem Erdnussöl anzusetzen, wobei nur die Kreis-Roth'sche Methode in Anwendung kam. Dabei gingen wir von 10 g resp. 5 g Oel aus bei entsprechender Reduktion der Reagentienmengen. Es wurden folgende Resultate erzielt:

	Methode Kreis-Roth	
	mit 10 g Oel	mit 5 g Oel
I. Kristallisation	100 % Schmp. 62/63 ⁰	98 % Schmp. 62/63 ⁰
II. Kristallisation	75 % Schmp. 68 ⁰	68 % Schmp. 68 ⁰
III. Kristallisation	67 % Schmp. 72 ⁰	62 % Schmp. 72 ⁰

Diese Ergebnisse sind deshalb von besonderem Interesse, weil sie ziemlich parallel verlaufen mit denjenigen des gehärteten Erdnussöles und in beiden Fällen nach der III. Kristallisation Werte von ca. 62/67 % zeitigen. Worauf diese *Minderbefunde* bei beiden Proben Erdnussöl zurückzuführen sind, kann zur Zeit nicht gesagt werden. Es konnte dadurch nur bestätigt werden, dass das *gehärtete Produkt* sich genau so verhielt wie das *reine* Erdnussöl, also lag tatsächlich reines gehärtetes Erdnussöl vor. Da Kreis-Roth ihre Methode als *Nachweis* bezeichnen, fehlen diesbezügliche quantitative Belege ihrerseits.

Diese nicht gerade ermutigenden Ergebnisse veranlassten uns, auf eine Arbeit von *Grossfeld*⁹⁾, betitelt: «Ein neues Verfahren zur Molekulargewichtsbestimmung höherer gesättigter Fettsäuren und seine Anwendung zur Lignocerinsäurebestimmung in Erdnusshartfettgemischen», zurückzugreifen.

Das Verfahren von *Grossfeld* ist sehr sinnreich und beruht auf einer rechnerischen Ermittlung der *Lignocerinsäure* auf Grund des Kaliumgehaltes einer bestimmten Ausfällung. Die Berechnung erfolgt anhand verschiedener Tabellen unter Berücksichtigung diverser Korrekturfaktoren. Das Verfahren ist nicht einfach, sehr zeitraubend und verlangt genaue Einhaltung des aufgestellten Arbeitsganges. Einzelheiten müssen der Originalarbeit entnommen werden. *Grossfeld* verwendet noch weniger Bleiacetat als *Kreis* zur Abscheidung der festen Fettsäuren. Aus folgender Aufstellung ist dies ersichtlich:

pro 20 g Fett:	<i>Kreis</i>	15,0 g Bleiacetat
pro 20 g Fett:	<i>Kreis-Roth</i>	1,5 g Bleiacetat
pro 20 g Fett:	<i>Grossfeld</i>	0,9 g Bleiacetat

Ein grosser Vorzug der Methode *Grossfeld* besteht darin, dass sie unabhängig ist vom Stearinsäuregehalt eines Fettes, welcher bei Fetten und gehärteten Oelen die *Kreis'sche* Methode so stark beeinträchtigt. Mittelst der Methode *Grossfeld* wurde zunächst ein Oliven- und ein Sojaöl untersucht, und es konnte in beiden Fällen die Abwesenheit von *Lignocerinsäure* festgestellt werden. Daraufhin wurde das bereits früher erwähnte gehärtete Erdnussöl in Arbeit genommen. Das Ergebnis war: 1 % *Lignocerinsäure*, was 40 % Erdnussöl entsprechen würde. *Grossfeld* selbst hat bei 6 Proben Erdnusshartfett 1,26 — 1,64 % *Lignocerinsäure* festgestellt, gegenüber 2,5—3,0 % bei gewöhnlichem Erdnussöl. Er versucht seine ebenfalls abweichenden Resultate dadurch zu erklären, dass eventuell eine besondere Behandlung (fraktionierte Kristallisation?) oder Beimischung eines anderen Fettes vorlag. Dieses Ergebnis führt uns zur Schlussfolgerung, dass trotz der sinnreichen Voraussetzungen seine Methode und auch deren Auswertung nicht ganz befriedigen.

Endlich ist auch noch die Arbeitsweise von *Heiduschka* und *Felser*¹⁰⁾, welche auf der Titration der «rohen Arachinsäure» mit alkoholischer Kalilauge beruht, zur Klärung der Erdnussölermittlung herangezogen worden. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen. Die Methode bewährte sich bei festen Fetten nicht, trotzdem wir sie dadurch zu verbessern suchten, dass die sich ausscheidenden fettsauren Kalisalze mittels Zentrifuge jeweils vor weiterer Titration sedimentiert wurden. *Grossfeld*, der sich in seiner oben zitierten Arbeit ebenfalls mit der Methode *Heiduschka-Felser* beschäftigt hat, bemerkt dazu folgendes: «*Heiduschka* und *Felser* verwendeten diese Arbeitsweise sogar zur direkten Titration der Fettsäuren des Erdnussöles mittels alkoholischer 0,1 N.-Kalilauge. Es lag nahe, dieses ausserordentlich einfach erscheinende Verfahren auch in Anwendung auf Hartfette zu versuchen. Leider versagte es hier voll-

ständig, weil auch die Stearinsäure unter den gleichen Bedingungen mit alkoholischer Kalilauge einen sehr schwer löslichen Niederschlag lieferte. So wurden auch mit Fettsäuren aus reinstem Kakaofett Niederschläge erhalten, die sich in ihrem äusseren Verhalten kaum von solchen aus gehärtetem Erdnussfett unterschieden. Neben viel Stearinsäure können also die höheren Homologen nach Heiduschka und Felser nicht titriert werden.»

Endlich möge noch die Methode von *Fachini* und *Dorta*¹¹⁾ erwähnt werden, welche wir bereits anlässlich einer Studie über das Haselnussöl¹²⁾ angewendet haben. Das mehrmals erwähnte gehärtete Erdnussöl wurde nach diesem Verfahren untersucht mit dem Ergebnis, dass viel zu hohe, unbrauchbare Resultate erzielt wurden.

Es sind somit von uns beinahe alle bisher bekanntgewordenen Methoden zur *Bestimmung* des Erdnussöles, fälschlich auch als Methoden zur Bestimmung der Arachinsäure bezeichnet, einer vergleichenden Prüfung unterzogen worden. Keine der angeführten Methoden kann als absolut befriedigend bezeichnet werden; immerhin verdient auf Grund der gemachten Erfahrungen das Kreis-Rothsche Verfahren den Vorzug, trotz gewisser Unzulänglichkeiten.

3. BESTIMMUNG DES ERDNUSSÖLES IN SEIFEN

Als die Seifenkommission des Schweiz. Vereins analytischer Chemiker, an deren Arbeiten wir beteiligt sind, uns den Auftrag überwies, eine Methode zur Ermittlung des Erdnussöls im Fettansatz einer Seife auszuarbeiten, griffen wir ohne Bedenken zur *Kreis*'schen Methode des Lebensmittelbuches und verfahren folgendermassen:

Eine bestimmte Menge Seife, welche ca. 19 g Fettsäuren entsprach, wurde in einem Becherglase mit 50 cm³ heissem Wasser aufgenommen und mit 25 cm³ 25%iger Salzsäure versetzt. Man erhitzte auf dem Wasserbade so lange, bis sich die Fettsäuren klar auf der Oberfläche gesammelt hatten, dann wurde sofort im Scheidetrichter abgetrennt und die Fettsäuren in 300 cm³ Aether gelöst. Die aetherische Lösung der Fettsäuren ist sodann in einen Erlenmeyerkolben von 750 cm³ Inhalt überführt worden, zu dessen Inhalt allmählich eine heisse Lösung von 15 g Bleiacetat in 150 cm³ Alkohol von 95,0 Vol.-% zugefügt wurde. Bei Zimmertemperatur blieb dann das Ganze während 24 Stunden stehen. Die weitere Behandlung erfolgt genau nach dem L. B. IV (S. 86).

Die aus 100 cm³ Alkohol (90 Vol.-%) ausgeschiedenen Fettsäuren (erste Kristallisation) wurden jeweils nach dem Trocknen gewogen und nach Ermittlung des Schmelzpunktes die Kristallisation so lange fortgesetzt, bis man Fettsäuren vom Schmelzpunkt über 70° erhielt. Diese Menge mit 110 multipliziert ergab den Erdnussölanteil im Fettansatz in %.

Hier die Ergebnisse von 3 Seifenproben:

Nr.	1	2	3
Menge der isolierten Fettsäuren	19,0 g	19,0 g	19,0 g
Kristallisation			
1.	0,8325 g Schmp. 53/54 ⁰	1,2020 g Schmp. 52 ⁰	4,0860 g Schmp. 54/55 ⁰
2.	0,2107 g Schmp. 71 ⁰	0,2310 g Schmp. 65 ⁰	2,5020 g Schmp. 64/65 ⁰
3.	— —	0,1080 g Schmp. 70/71 ⁰	1,9000 g Schmp. 66/67 ⁰
4.	— —	— —	1,5300 g Schmp. 65 ⁰
5.	— —	— —	1,1700 g Schmp. 65 ⁰
6.	— —	— —	0,9600 g Schmp. 65 ⁰
8.	— —	— —	0,7670 g Schmp. 72 ⁰
10.	— —	— —	0,6090 g Schmp. 73 ⁰
12.	— —	— —	0,4570 g Schmp. 73 ⁰
14.	— —	— —	0,3350 g Schmp. 73 ⁰
18.	— —	— —	0,1210 g Schmp. 81/82 ⁰

Unter Zugrundelegung derjenigen Kristallisation, deren Fettsäuren einen Schmelzpunkt von über 70⁰ aufweisen, ergeben sich folgende Erdnussölgehalte:

Probe Nr. 1	23,2 ‰
Probe Nr. 2	11,9 ‰
Probe Nr. 3	84,4 ‰

Kuriositätshalber wurden bei Probe Nr. 3 die Kristallisationen jeweils aus 100 cm³ Alkohol solange durchgeführt, bis schliesslich bei der 18. Kristallisation Fettsäuren vom Schmelzpunkt 81/82⁰ ausfielen. Dem Schmelzpunkte nach dürfte es sich hier um Lignocerinsäure handeln. In den für die 18 Kristallisationen verwendeten 1,8 Liter Alkohol (90⁰/oig) sind somit 3,96 g der festen Fettsäuren in Lösung gegangen; berücksichtigt man nun die Verluste von der 8. bis zur 18. Kristallisation, so ergibt sich, dass in einem Liter Alkohol (90 ‰) 0,646 g feste Fettsäuren mit dem Schmelzpunkt über 72⁰ in Lösung gegangen sind, d. h. pro 100 cm³ macht dies 0,065 g aus. Die obigen 3 Resultate stimmten mit den uns gemachten Angaben bezüglich des Fettansatzes nicht überein; die angewandte Methode Kreis versagte somit auch in diesem Falle.

Unsere bisherigen Erfahrungen dagegen sprechen dafür, dass die Methode *Kreis-Roth* unter Berücksichtigung einiger Modifikationen sowohl bei Oelen, Fetten als auch Seifen brauchbar ist und nachstehende Arbeitsweise empfohlen werden kann:

NACHWEIS UND ANNÄHERNDE ERMITTLUNG DES ERDNUSSÖLES IN ÖLEN, FETTEN UND SEIFEN

In einem 200 cm³ Erlenmeyerkölbchen werden 10 g Oel oder Fett mit 40 cm³ 70 Vol.-% Alkohol und 4 g KOH (Kalium hydricum pur. in Plätzchenform) versetzt und während einer halben Stunde am Rückflusskühler verseift. Hernach werden 60 cm³ 95 Vol.-% Alkohol und 7,5 cm³ 50 % Essigsäure, sodann 50 cm³ einer heissen Bleiacetatlösung (0,5 g Bleiacetat in 50 cm³ 95 Vol.-% Alkohol) zugefügt. Das verkorkte Kölbchen lässt man über Nacht bei Zimmertemperatur stehen.

Bei *Seifen* werden 9,5 g Fettsäuren in 100 cm³ 95 Vol.-% Alkohol gelöst und ebenfalls mit 50 cm³ obiger Bleiacetatlösung versetzt.

Am folgenden Tage werden die ausgeschiedenen Bleisalze auf einem Filtrierpapierscheibchen abgenutscht und einmal mit ca. 10 cm³ Alkohol 95 Vol.-% gewaschen. Man bringt die Bleisalze sodann in den 200 cm³ Erlenmeyerkolben zurück, übergiesst mit ca. 100 cm³ heissem Wasser, fügt 5 cm³ Salpetersäure (1,20) hinzu und kocht solange, bis die Fettsäuren sich klar an der Oberfläche gesammelt haben. Durch Einstellen in kaltes Wasser wird rasch abgekühlt, wodurch die Hauptmasse der Fettsäuren zu einem Kuchen erstarrt. Dieser wird abgehoben, mit Filtrierpapier getrocknet und in ein gewogenes Fettkölbchen gebracht. Die verbleibende getrübe Flüssigkeit filtriert man durch ein Rundfilter (9 cm Durchmesser) ab, wäscht mit Wasser solange aus, bis das abfliessende Waschwasser nicht mehr sauer reagiert, lässt gut abtropfen und setzt das gut von aussen abgetupfte Filter in einen neuen Glastrichter ein, der auf das gewogene Kölbchen aufgesetzt wird. Mit 50 cm³ heissem 90 Vol.-% Alkohol werden die auf dem Filter befindlichen Fettsäuren gelöst und nach vollständigem Durchfluss des 90 %-Alkohols mit den schon im Kölbchen befindlichen Fettsäuren vereinigt. Nach Erwärmen sollen die Fettsäuren klar gelöst sein. Schliesslich stellt man das Kölbchen in ein Wasserbad von 15° während einer halben Stunde ein.

Bei Anwesenheit von Erdnussöl scheiden sich hochschmelzende Fettsäuren (Arachin-, Lignocerin-, Stearinsäure) aus, welche noch auf ihren Schmelzpunkt geprüft werden müssen. Bei Oelen werden in der Regel pro Kristallisation 50 cm³ 90 Vol.-% (eine Kristallisation), bei festen Fetten 100 cm³ Alkohol (zwei Kristallisationen) benötigt und jeweils eine halbe Stunde bei 15° C stehen gelassen.

Nach Verlauf dieser Zeit filtriert man die ausgeschiedenen Fettsäuren wiederum quantitativ auf der Nutsche ab, wobei mit wenig 90 % Alkohol nachgespült werden kann. Die erhaltenen Fettsäuren bringt man in das gewogene Fettkölbchen zurück und trocknet bis zur Gewichtskonstanz. Man bestimmt von einem minimen Teil der Fettsäuren den Schmelzpunkt und zwar im Röhrchen (nicht korr.) im Apparat von Thiele. Liegt derselbe über 72°, so kann aus dem Gewicht der gewogenen Fettsäuren mal 200 *annähernd* der Gehalt an Erdnussöl ermittelt werden. Sofern ein unter 72° liegender Schmelzpunkt erhalten wird, muss die Kristallisation solange in der angegebenen Weise fortgesetzt werden,

bis ein über 72° liegender Schmelzpunkt resultiert. Das Gewicht dieser Fettsäuren ist für die quantitative Bestimmung zu berücksichtigen.

In der beschriebenen Art und Weise sind 2 Proben, ein argentinisches Erdnussöl sowie ein gehärtetes Erdnussöl, geprüft worden. Die einzelnen Ergebnisse waren die folgenden:

Bezeichnung	argentinisches Erdnussöl	gehärtetes Erdnussöl
1. Kristallisation	0,61 g Schmp. 72°	—
2. Kristallisation	0,49 g Schmp. 74/75°	1,02 g 60°
3. Kristallisation	—	—
4. Kristallisation	—	0,42 g 73/74°
hieraus ergibt sich:		
Erdnussölgehalt	ca. 98%	ca. 84%

Man ersieht hieraus, dass man stets nur mit *annähernden* Werten zu rechnen haben wird.

Zusammenfassung

1. Es wurden die bisher bekannteren Methoden für die Bestimmung des Erdnussöles nachgeprüft und bei keiner derselben befriedigende Resultate erhalten.

2. Die Zusammensetzung der sich aus 90%igem Alkohol abscheidenden höher schmelzenden Fettsäuren wird erläutert und zugleich abgeklärt, warum das Kreis'sche Verfahren bei der Bestimmung von Erdnussöl im Olivenöl befriedigte, bei anderen Oelen oder Fetten dagegen nicht.

3. Auf Grund der gemachten Erfahrungen verdient die Methode Kreis-Roth in allen Fällen den Vorzug. Unter Berücksichtigung einiger Modifikationen wird eine genauere Vorschrift für annähernde Bestimmungen angegeben.

Résumé

1° Les méthodes les plus connues pour le dosage de l'huile d'arachide ont été contrôlées; aucune n'a donné des résultats satisfaisants.

2° La composition des acides gras à haut point de fusion, se séparant en d'une solution alcoolique à 90 %, est tirée au clair et simultanément il est élucidé pourquoi la méthode Kreis de dosage de l'huile d'arachide pouvait donner satisfaction pour des mélanges avec l'huile d'olive, mais pas avec d'autres huiles.

3° D'après les expériences faites il faut donner la préférence à la méthode Kreis-Roth dans tous les cas. En tenant compte de certaines modifications, il est indiqué un mode opératoire plus précis pour des dosages approchés.

Literatur

- 1) Chem. Zeitung, 1895, S. 451.
- 2) Schweiz. Lebensmittelbuch (L. B. I), S. 31.
- 3) Analyse der Fette und Wachse, 1903, S. 673.
- 4) Z. U. N. G., 1919, 38, S. 245.
- 5) Handbuch der Lebensmittel-Chemie, 1939, 4. Bd. Fette und Oele, S. 419.
- 6) Analyse der Fette und Wachse, I. Bd., S. 81.
- 7) Z. U. N. G., 1913, 25, S. 84.
- 8) Diese Zeitschrift, 1930, XXI, S. 73.
- 9) Z. U. L., 1929, Bd. 58, S. 209.
- 10) Z. U. N. G., 1919, Bd. 38, S. 250.
- 11) Chem. Ztg., 1914, Bd. 38, S. 18.
- 12) Z. U. N. G., 1921, Bd. 42, S. 237.