

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

**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 37 (1946)

**Heft:** 3-4

**Artikel:** Ein Beitrag zur Bestimmung der niederen Fettsäuren nach der Halbdestillationsmethode

**Autor:** Suomalainen, Heikki / Arhimo, Evi

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-983477>

### **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:** 02.02.2025

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

# MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

## LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

Offizielles Organ der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

## TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

---

ABONNEMENT: Schweiz Fr. 10.— per Jahrgang. Preis einzelner Hefte Fr. 1.80  
Suisse fr. 10.— par année. Prix des fascicules fr. 1.80

---

BAND XXXVII

1946

HEFT 3/4

---

### Ein Beitrag zur Bestimmung der niederen Fettsäuren nach der Halbdestillationsmethode\*)

Von *Heikki Suomalainen* und *Evi Arhimo*

(Biochemische Abteilung des Alkoholuntersuchungslaboratoriums, Helsinki)

Auf Grund des Prinzipes von *Duclaux* hat *Wiegner*<sup>8)9)</sup> eine Methode zur Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren ausgearbeitet, die dann von *Virtanen* und *Pulkki*<sup>6)7)</sup> vereinfacht und zu einem allgemein gebrauchten Analyseverfahren standardisiert worden ist\*\*).

*Wiegner* führt ähnlich wie *Brown*<sup>1)</sup> das Verhältnis der verflüchtigten Molekülmengen und somit auch der Gewichtsanteile der Komponenten — in diesem Falle des Wassers und der Säure — als demjenigen in der Lösung proportional an. Bei der in jedem Moment stattfindenden Verflüchtigung kleiner Säuremengen,  $dy$  und Wassermengen  $dx$  gilt also die Gleichung

---

\*) Am 19. Juni 1944 bei der «Zeitschrift für analytische Chemie» zum Druck eingeliefert, wegen der Verhältnisse aber unveröffentlicht geblieben.

\*\*\*) *Knetemann*<sup>2)</sup> hat ebenfalls bei niederen Fettsäuren in verdünnten Lösungen die Werte für  $k$  bestimmt und dabei Werte erhalten, die sich in bezug auf ihre Grössenklasse vollauf mit den anderweitig gewonnenen Resultaten decken. Die Abweichungen zwischen den Analysenergebnissen der verschiedenen Autoren dürften sich zum Teil auf den Reinheitsgrad der verwendeten Präparate zurückführen lassen, wie auch *Osburn*, *Wood* und *Werkman*<sup>4)</sup> geltend machen.

$$\frac{dy}{dx} = k \frac{y}{x},$$

wo  $y$  der Gewichtsanteil der Säure und  $x$  der des Wassers in der Lösung ist. Ihr gemäss ist das Verhältnis der verflüchtigten Komponenten dem Verhältnis ihrer Mengenanteile in der Lösung proportional.

Bei Destillation von Säure-Wasserlösungen ist also  $k$  das Verhältnis der Molekülmenge des Säuredampfes zu demjenigen des Wasserdampfes in jedem Moment des Vorgangs und somit auch das Verhältnis der Teildruckänderung des Säuredampfes zu der des Wasserdampfes. Schon *Wiegner* hat hauptsächlich in Anlehnung an *Konowalows*<sup>3)</sup> Untersuchungen über den Dampfdruck von Lösungen — bezüglich der Propionsäure jedoch abweichend — dargetan, dass der Wert von  $k$  in Ameisensäure- und Essigsäure-Wasserlösungen bei zunehmender Konzentration *steigt*, in Propionsäure- und Buttersäure-Wasserlösungen hingegen *sinkt*. In verdünnten Säurelösungen, hinsichtlich welcher man annehmen kann, dass es sich bei der Verdampfung lediglich um die Löslichkeit des Säuredampfes in blossen Wasser handelt, sind die Dampfdruckkurven bei zunehmender Konzentration praktisch gleichgerichtet, und die Konstante kann nach *Wiegner* als unverändert betrachtet werden. — Aus den von *Preiss*<sup>5)</sup> dargelegten Beobachtungen über das Verhalten der Essigsäure- und Buttersäurelösungen beim Destillieren dürfte die obenerwähnte Erscheinung jedoch auch betreffs der verdünnten Säurelösungen und besonders der Essigsäure wohl deutlich hervortreten.

*Virtanen* und *Pulkki* haben auch bei verdünnten Säurelösungen verschiedener Konzentrationen eine relativ beträchtliche Änderung des Wertes von  $k$  und damit auch der Halbdestillationskonstante nachgewiesen. Nach den von ihnen veröffentlichten experimentellen Bestimmungen *steigt* der Wert von  $k$  in verdünnten Säurelösungen bei zunehmender Konzentration durchwegs\*, ausser bei der Essigsäure, bei welcher er auch noch in bedeutend über 2 % liegenden Konzentrationen beinahe konstant bleibt.

Indem es sich bei der Anwendung des Halbdestillationsverfahrens zur Bestimmung der niederen Fettsäuren in Säuregemischen um eine Äquationsgruppe mit mindestens zwei Unbekannten handelt, erhalten auch geringfügige Fehlerquellen einen beträchtlichen Einfluss auf das Endergebnis. Daher mögen nachstehend die Werte mitgeteilt werden, die wir bei der Bestimmung der Abhängigkeit der Halbdestillationswerte verdünnter Wasserlösungen der niederen Fettsäuren von der Konzentration der Lösung erreicht haben.

\*) Herr Dr. techn. *L. H. Pulkki* hat jedoch mündlich freundlichst mitgeteilt, dass der Wert von  $k$  auch in seinen Bestimmungen bei der Buttersäure in grösseren Konzentrationen, von 0,4-n beginnend, deutlich abnahm, wie es die folgenden Werte zeigen.

Normalität der Lösung	$k$	Halbdestillationswert in %
0,26	2,02	75,3
0,43	1,92	73,5
0,88	1,71	69,4

### Versuchsteil

*Methodik.* Die Halbdestillationen wurden unter genauer Befolgung des von *Uirtanen* und *Pulkki* standardisierten Verfahrens ausgeführt; zur Temperierung der überdestillierenden Flüssigkeit wurde jedoch der als Vorlage dienende Messkolben während der Destillation im Wasserbad bei +20° C gehalten. Die Destillationszeit betrug 60 Minuten.

Die Säurelösungen wurden in destilliertem, durch Kochen vom Kohlendioxyd befreiten Wasser bereitet. Die Bestimmung ihrer Normalität erfolgte aus einer abgetrennten Probe von 200 cm<sup>3</sup>. Die Titrationen wurden je nach der Konzentration der Säurelösung mit 0,02—3,0-n NaOH gegen Phenolphthalein durchgeführt.

*Tabelle 1*  
*Abhängigkeit der Halbdestillationswerte der niederen Fettsäuren von der Konzentration*

	Normalität der Lösung	<i>k</i>	Halbdestillationswert in %
Ameisensäure	0,00471	0,359	22,05
	0,05246	0,386	23,48
	0,2998	0,399	24,16
Essigsäure	0,00507	0,661	36,77
	0,05026	0,665	36,93
	0,2973	0,679	37,52
	1,006	0,716	38,56
Propionsäure	0,00534	1,268	58,46
	0,05000	1,276	58,71
	0,1018	1,283	58,90
	0,2049	1,285	58,97
	0,2978	1,284	58,93
	0,4983	1,273	58,61
	1,026	1,229	57,33
	1,995	1,065	52,21
	2,988	0,891	46,08
Buttersäure	0,00528	1,938	73,90
	0,00817	1,946	74,05
	0,01054	1,967	74,42
	0,01982	1,994	74,90
	0,02966	1,995	74,91
	0,04164	1,998	74,97
	0,04923	1,994	74,90
	0,09768	1,989	74,80
	0,3010	1,955	74,21

*Reagenzien.* Die Halbdestillationswerte wurden unter Verwendung folgender Reagenzien bestimmt:

- Ameisensäure «Kahlbaum»,
- Essigsäure frei von höheren Homologen für analytische Zwecke,
- Propionsäure rein und
- Buttersäure normal reinst (frei von Capron- und Essigsäure).

Sämtliche Reagenzien waren Kahlbaum-Präparate der *Schering AG.* in Berlin.

*Analysenergebnisse.* Die mitgeteilten Zahlen sind Mittelwerte von mindestens zwei Parallelbestimmungen.

### Verwertung der Versuchsergebnisse

Für die Berechnung der Mengenverhältnisse der Säuren in Zweisäuregemischen haben wir ein Nomogramm nach dem beigefügten Schema konstruiert, aus welchem die prozentuale Zusammensetzung mittels des erreichten Halbdestillationswertes bei Kenntnis der Komponenten direkt abgelesen werden kann (Abb. 1).

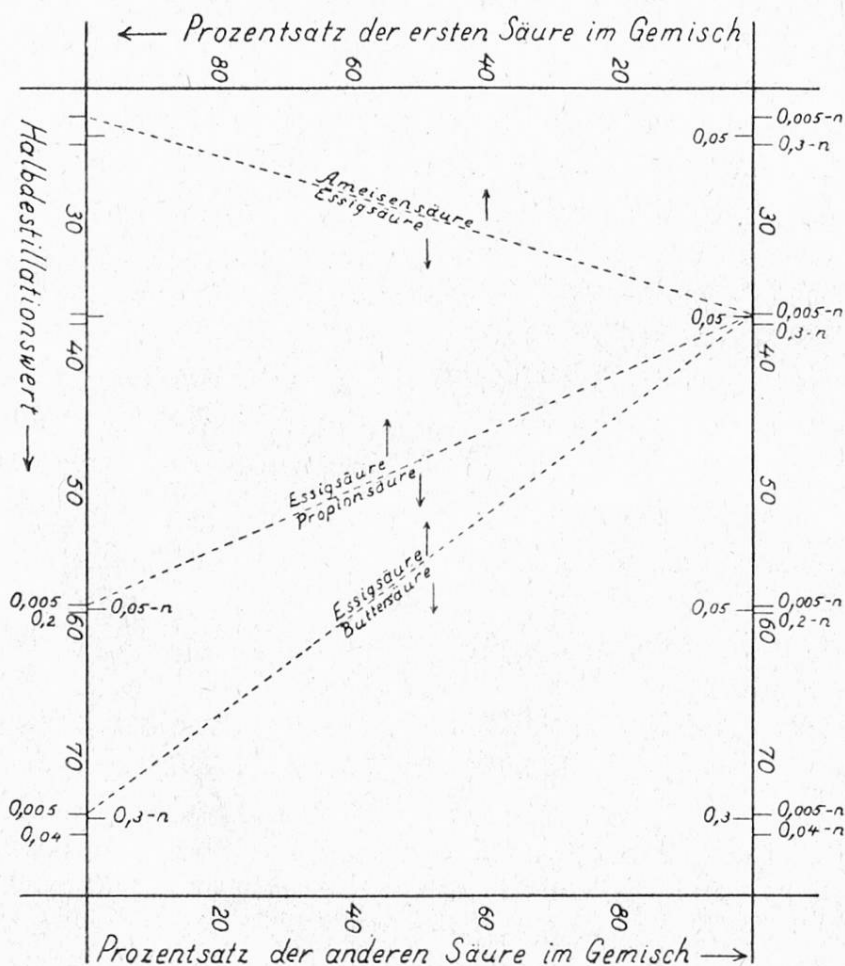


Abb. 1

Nomogramm zur Berechnung der Mengenverhältnisse der niederen Fettsäuren in Zweisäuregemischen

Die Dampfdrucke der Säuren sind aber nicht voneinander unabhängig, sondern werden gegenseitig durch die Dissoziation der Säuren beeinflusst. Ohne Rücksicht auf die verschiedenen Dissoziationskonstanten sind wir darum nicht ohne weiteres berechtigt, die Konzentrationen der Komponenten des der Halbdestillation unterworfenen Säuregemisches sowohl einzeln als auch zusammengerechnet als Grundlage für die Berechnung zu verwenden. Der Halbdestillationswert der schwächeren Säure wird nämlich durch Unterdrückung der Dissoziation scheinbar gegen eine höhere Stufe der Konzentration hin verschoben.

### Zusammenfassung

Die konzentrationsgebundene Verschiebung der Halbdestillationswerte verdünnter Lösungen der niederen Fettsäuren wurde auf Grund von *Konowalows* und *Wiegners* Untersuchungen nachgeprüft.

Wie aus den Analysenergebnissen hervorgeht, steigen sowohl der Wert von  $k$  wie der Halbdestillationswert bei Ameisensäure und Essigsäure, deren Halbdestillationswert kleiner als 50 % ist, in verdünnten Lösungen fortgesetzt mit zunehmender Konzentration der Lösungen. Bei der Propionsäure und der Buttersäure dagegen, bei denen der Halbdestillationswert schon über 50 % beträgt, wächst der Wert von  $k$  nur bis zu einer bestimmten, verhältnismässig niedrigen Konzentration — bei der Propionsäure 0,2-n und bei der Buttersäure 0,04-n — an, um von da fortan zu sinken.

### Résumé

Le déplacement, en liaison avec la concentration, des valeurs de demi-distillation de solutions dilués des acides gras inférieurs fût contrôlé sur la base des recherches de *Konowalow* et de *Wiegner*.

Ainsi qu'il ressort des résultats d'analyses, aussi bien la valeur de  $k$  que la valeur de demi-distillation des acides formique et acétique, dont la valeur de demi-distillation est inférieure à 50 %, augmentent continuellement en solutions diluées avec la concentration des solutions. Dans le cas des acides propioniques et butyriques par contre, qui ont une valeur de demi-distillation dépassant déjà 50 %, la valeur de  $k$  n'augmente que jusqu'à une concentration donnée, relativement faible, — pour l'acide propionique 0,2-n et pour l'acide butyrique 0,04-n — pour baisser ensuite continuellement.

### Literatur

- 1) *Brown*, J. Chem. Soc. London **39**, 517 (1881); Chem. Zbl. 1882, 90.
- 2) *Knetemann*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **47**, 950 (1928).
- 3) *Konowalow*, Ann. Physik u. Chem. **14**, 34 (1881).
- 4) *Osburn*, *Wood* und *Werkman*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **8**, 270 (1936).
- 5) *Preiss*, Biochem. Z. **306**, 130 (1940).
- 6) *Uirtanen*, Soc. Sci. Fennicae, Comm. Physico-Mathemat. **1**, Nr. 36 (1923).

- 7) *Virtanen* und *Pulkki*, Ann. Acad. Sci. Fennicae A **29**, Nr. 25 (1927); J. Amer. Chem. Soc. **50**, 3138 (1928).  
8) *Wiegner* und *Magasanik*, diese Mitt. **10**, 156 (1919); Chem.-Ztg. **43**, 656 (1919).  
9) *Wiegner-Pallmann*, Anleitung zum quantitativen agrikulturchemischen Praktikum. 2. Aufl. Berlin 1938. S. 299.

## Über eine Farbreaktion auf Rotenon zum Nachweise von Derriswurzel und Derriswurzel-Extrakten

Von *E. P. Häussler*

(Chem. techn. Laboratorium Dr. *F. Müller*, Basel)

Zur Bestimmung der giftig wirkenden Bestandteile der Derriswurzel (*Derris elliptica*, *D. uliginosa* und *D. guyanensis*) in der Droge selbst, wie auch in den dieselbe enthaltenden Präparaten, gegen Pflanzenschädlinge, sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden. Diese beruhen — sofern man von der pharmakologischen Prüfung absieht — hauptsächlich auf der quantitativen Bestimmung des von *Nagai*<sup>1)</sup> 1902 isolierten Rotenons, welches der wichtigste und gleichzeitig auch der wirksamste Giftstoff der Droge ist und in derselben in einem Betrage von 1—12 % vorkommt.

Am bekanntesten und wohl auch am meisten angewendet ist die Methode von *Jones*<sup>2)</sup>, bei welcher das Untersuchungsmaterial mit Kohlenstofftetrachlorid ausgekocht und der Extrakt konzentriert wird, wobei sich die im Lösungsmittel schwer lösliche Doppelverbindung Rotenon-CCl<sub>4</sub> ausscheidet und als solche zur Wägung gelangt. *P. W. Dankwortt*, *H. Budde* und *G. Baumgarten*<sup>3)</sup>, die auf verschiedenen Wegen versuchten, zu weiteren quantitativen Bestimmungsmethoden zu gelangen, empfahlen die Berechnung des Rotenongehaltes aus der Polarisation des rotenonhaltigen Extraktes, unter Zugrundelegung der spezifischen Drehung des Rotenons (— 233° in Benzollösung). Die von den Autoren auf diese Weise ermittelten Rotenongehalte stimmten «einigermaßen» mit denjenigen, die nach der Kohlenstofftetrachlorid-Methode erhalten worden sind, überein. Hingegen verliefen weitere Versuche, wie Anlagerung von Brom oder Jod oder Bestimmung des Methoxylgehaltes, negativ, auch die Bestimmung als Hydrazon oder Phenylhydrazon versprachen keinen Erfolg.

Man hat dann auch versucht, geeignete Farbreaktionen ausfindig zu machen — obwohl *Takei* angegeben hatte<sup>4)</sup>, dass das Rotenon keine Farbreaktion gebe —, und es sind bis jetzt deren zwei mitgeteilt worden. Während die eine derselben, mit Kalilauge, Salpetersäure und Natriumnitrit, sich als unbrauchbar erwiesen hat<sup>5)</sup>, fanden *Dankwortt*, *Budde* und *Baumgarten*<sup>6)</sup>, dass eine Lösung von Rotenon in konzentrierter Schwefelsäure beim Zusatz von *sehr wenig* Natriumnitrit über