

Butterfettbestimmung in butterhaltigen Kochfetten

Autor(en): **Wildi, Heinrich / Huggenberg, W.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **19 (1928)**

Heft 2-3

PDF erstellt am: **08.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984277>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Butterfettbestimmung in butterhaltigen Kochfetten.

Von HEINRICH WILDI.

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Oel- und Fettwerke «Sais», Horn,
Vorstand: Dr. W. Huggenberg.)

Art. 70 der Schweizer. Lebensmittel-Verordnung vom 23. Februar 1926 schreibt vor: «Kochfett oder Speisefett, dessen Bezeichnung auf einen Butterzusatz schliessen lässt, muss mindestens 10% Butterfett enthalten».

Art. 58 bestimmt das Analoge für Margarine. Vorschriften verlangen Kontrolle. Diese ist aber in diesem Falle auch nur möglich an Hand zweckmässiger Untersuchungsmethoden. Suchen wir nun aber im bestehenden Lebensmittelbuch nach einer quantitativen Bestimmungsmethode für Butterfett, so sind wir überrascht, keine solche zu finden. Hier besteht offenbar eine Lücke, welche in der neuen, in Vorbereitung befindlichen Auflage des Lebensmittelbuches nach Möglichkeit ausgefüllt werden sollte. Bei der heutigen Ueberschwemmung des Marktes mit butterhaltigen Kochfetten, und der gesetzlich festgelegten Minimalzusatzmenge von nur 10% Butterfett, wird die Aufstellung einer amtlich festgesetzten, einwandfreien Norm zur Prüfung und Beurteilung butterhaltiger Kochfette unbedingte Notwendigkeit.

Die Anforderungen, welche an eine Bestimmungsmethode für Butterfett zu stellen sind, wären etwa folgende:

1. leichte, rasche und billige Durchführbarkeit;
2. der Analysenwert soll nicht von persönlichen Einflüssen des Analytikers abhängig sein, ebensowenig von der Apparatur;
3. die Fehlergrenze soll 10% nicht überschreiten, d. h. es soll bei 10% Butterfett der Wert auf $\pm 1\%$ genau ermittelbar sein.

Bei der Beurteilung wäre zu beachten, dass:

1. die Beanstandungsgrenze sich dem Analysenfehler anpassen soll;
2. bei Kochfetten oft Entmischungerscheinungen stattfinden können, so dass bei der Probeziehung grösstmögliche Vorsicht und Sachkenntnis am Platz sind;
3. in letzter Instanz die Ueberprüfung der Fabrikationsbücher herangezogen werden soll (Art. 64 der Schweizer. Lebensmittel-Verordnung vom 23. Februar 1926).

Alle quantitativen Butterbestimmungsmethoden beruhen auf der Isolierung der wasserlöslichen, leichtflüchtigen Buttersäure, deren Gehalt bei Butterfett durchschnittlich 3,5% beträgt, doch ist dieser Gehalt nicht konstant, und kann zwischen 2,2—5,3% schwanken. Es ist in-

dessen nicht üblich, den Butterfettgehalt in Form der Buttersäure auszudrücken, vielmehr in Form von empirischen Konstanten. Die Zahl der in der Literatur bekannten Butterfettbestimmungsmethoden, bezw. Konstanten erreicht heute die Zahl von ca. 100, von denen jedoch die wenigsten als brauchbar in die Praxis der Lebensmitteluntersuchung Aufnahme gefunden haben¹⁾. Die wichtigsten sind:

1. Die *Reichert-Meißl*-Zahl²⁾.
2. Die *Kirschner*-Zahl³⁾.
3. Die Buttersäurezahl⁴⁾.
4. Die «A»- u. «B»-Zahl⁵⁾.

Die *Reichert-Meißl*-Zahl erfüllt ihre Aufgabe ziemlich gut, insofern keine weiteren Fette mit leichtflüchtigen, wasserlöslichen Säuren anwesend sind; bei Gegenwart von Kokos- und Palmkernfetten ist sie daher nicht zu gebrauchen.

Die *Kirschner*-Zahl berücksichtigt oben genannten Umstand, bietet jedoch anderweitige Nachteile. Der hauptsächlichste besteht darin, dass vom *Reichert-Meißl*-Destillat ausgegangen werden muss, dessen Zusammensetzung durch die Versuchsbedingungen schwankend ist. Die *Kirschner*-Zahl soll in Holland und England Eingang gefunden haben, ist jedoch in der Schweiz wenig angewendet; sie beruht übrigens auf der nämlichen theoretischen Grundlage wie die B-Zahl. Prinzipiell voneinander verschieden sind die Buttersäurezahl von *C. Baumann*, *J. Kuhlmann* und *J. Grossfeld*⁴⁾ und die A- u. B-Zahl von *S. H. Bertram*, *H. G. Bos* und *F. Verhagen*⁵⁾. Von obengenannten liegt reiches Untersuchungsmaterial vor; die experimentelle Ueberprüfung dieser beiden Methoden ist jedoch bis heute in der Literatur, mit wenig Ausnahmen⁶⁾ nicht erschienen, obschon das Bedürfnis nach einer einwandfreien Butterfettbestimmungsmethode sehr empfunden wird.

In nachstehendem soll ein bescheidener Beitrag zur Prüfung der praktischen Brauchbarkeit der letzten beiden Methoden geliefert werden. Wir haben dabei die speziellen Bedürfnisse der Schweizer. Lebensmittel-Verordnung berücksichtigt, d. h. ausschliesslich die Brauchbarkeit der Methoden an Fettgemischen mit 10% Butterfettzusatz überprüft.

¹⁾ Vergl. hierüber: *Grün*-Analyse der Fette und Wachse, I., *Bujard-Baier*-Hilfsbuch f. Nahrungsmittelchemiker, 4. Aufl.; Chem. Weekblad, 1923, **20**, 610; Z. U. N. G., 1925 **50**, 244.

²⁾ Ztschr. anal. Chemie, 1879, **18**, 68. Dingl. Polyt. J., **233**, 229.

³⁾ Z. U. N. G., 1905, **9**, 65. Grün-S. 170.

⁴⁾ Z. U. N. G., 1926, **51**, 31/42; ebenda 1926, **51**, 203/213; ebenda 1927, **53**, 381.

⁵⁾ Chem. Weekblad, 1923, **20**, 610; Chem. Zentralbl., 1924, II, 562; Ztschr. Deutsch. Oel- und Fettindustrie, 1924, **44**, 445/447 und 459/461; Z. U. N. G., 1925, **50**, 244; ebenda 1925, **50**, 339.

⁶⁾ *Adam*, Mitt. Lm. U. H., **18**, 133/136, 1927.

Buttersäurezahl nach C. Baumann, J. Kuhlmann und J. Grossfeld.

Um das zeitraubende Literaturnachschiagen zu vermeiden, soll hier die Originalschrift wiedergegeben werden, nach welcher wir gearbeitet haben ⁷⁾.

«5 g Fett werden mit 2 cm³ Kalilauge (750 g i. L) und 10 cm³ Glyzerin in einem Rundkolben von 300 cm³ Inhalt durch Umschwenken über freier Flamme verseift und die Seifenlösung nach Abkühlen unter 100° C. mit 100 cm³ Wasser verdünnt. Zu der Lösung setzt man nach Erkalten auf 20° C. unter Umschütteln 50 cm³ verdünnte Schwefelsäure (25 cm³ konzentrierte Schwefelsäure i. L) und 15 g gepulvertes, wasserfreies Natriumsulfat, darauf 10 cm³ der nach nachfolgenden Vorschrift bereiteten Kokosseifenlösung und eine Messerspitze voll (0,1 g) gereinigte Kieselgur. Dann lässt man unter wiederholtem Umschütteln 10 Minuten oder länger stehen und filtriert durch ein lufttrockenes Faltenfilter aus feinporigem Filtrierpapier. Von dem erhaltenen, völlig klaren Filtrat gibt man 125 cm³ in einen Rundkolben von 500 cm³ Inhalt, verdünnt mit 50 cm³ Wasser und destilliert nach Zusatz von Bimsteinpulver in etwa 20 Minuten 110 cm³ ab, die man dann ohne zu filtrieren direkt mit $\frac{n}{10}$ Lauge gegen Phenolphthalein titriert. Von dem Ergebnis zieht man das an einem Leerversuch ohne Fett (aber natürlich mit Zusatz von Kokosseifenlösung wie oben!) erhaltene ab. Der Unterschied zur Umrechnung auf 5 g Fett, mal 1,4 und in cm³ $\frac{n}{10}$ Lauge ausgedrückt ergibt die «Buttersäurezahl».

«Die Buttersäurezahl drückt somit aus, wieviel in einer mit Natriumsulfat und Caprylsäure (Kokosfettsäuren) gesättigten, mit Schwefelsäure bzw. Natriumbisulfat angesäuerten, wässerigen Lösung lösliche und flüchtige Fettsäuren, ausgedrückt in cm³ $\frac{n}{10}$ Säure aus 5 g Fett, nach vorstehender Arbeitsweise erhalten werden.»

«Die zu den Versuchen erforderliche Kokosseifenlösung kann man wie folgt herstellen: 100 g reines Kokosfett (Palmin), 100 g Glyzerin und 40 cm³ Kalilauge (750 g KOH i. L) werden in einem Rundkolben aus Jenaer Glas von etwa 1 Liter Inhalt unter Umschwenken über freier Flamme vorsichtig so lange erhitzt bis eine klare Seifenlösung entstanden ist. Nach Abkühlen auf unter 100° C. verdünnt man sodann mit Wasser, führt in einen 1000 cm³ Masskolben über, und füllt bis zur Marke mit Wasser auf. Nach gehörigem Durchmischen ist die Lösung verwendbar; eine Filtration ist nicht erforderlich.»

Zur Ausmittlung des Butterfettgehaltes wird zuerst der annähernde Gehalt an Kokosfett durch die Verseifungszahl bestimmt und dafür eine Korrektur angebracht; die Auswertung kann nach der in der Literatur

⁷⁾ Z. U. N. G., 1926, 51, 34.

angegebenen Tabelle erfolgen⁸⁾, oder nach der von den Verfassern aufgestellten Formel:

$$5,115 b - 0,085 v = \% \text{ Butterfett,}$$

hierin bedeuten: b = Buttersäurezahl, v = Verseifungszahl — 200.

Die Anwendung dieser Methode auf Butterfettproben verschiedener Provenienz zeigte nachfolgende Ergebnisse.

Tab. 1.

	I. Schweizerische Alpen-Rahm-Butter	II. Italienische Zentrifugen-Butter	III. Dänische pasteurisierte Butter	IV. Schweizer. Tal- Zentrifugen-Butter	V. Französische Butter
Sinnenprüfung .	Rauchgeschmack	säuerlt	geschmacklos	normal	säuerlt
Reaktion Kreis .	—	—	—	—	—
Säuregrad . . .	4,7°	6,7°	1,0°	2,5°	2,4°
Farbenreaktion .	—	—	Rothenfusser, farblos	—	—
Fett	82,3 0/0	79,5 0/0	83,8 0/0	83,5 0/0	85,0 0/0
Wasser	17,1 0/0	19,1 0/0	15,4 0/0	12,9 0/0	14,0 0/0
Kasein etc. . . .	0,6 0/0	1,4 0/0	0,8 0/0	3,6 0/0	1,0 0/0
Refraktion . . .	44,0	41,5	42,3	44,4	43,4
Verseifungszahl .	224,0	232,0	230,0	229,0	225,0
Reichert- Meissl z.	28,3	28,7	31,4	28,8	28,8
Buttersäurezahl .	20,9	19,2	22,6	20,8	21,6
(Doppelbestimm.)	20,9	19,1	22,4	20,3	21,6

Der Vollständigkeit halber sind die ermittelten Daten der üblichen Totaluntersuchung beigefügt.

Im Mittel somit:

Refraktion	43,1
Verseifungszahl	228,4
Reichert-Meisslzahl	29,2
Buttersäurezahl	20,9

Von den Verfassern der Methode wurde als Grundlage für die Berechnung des Butterfettgehaltes die Werte:

Verseifungszahl	227
Buttersäurezahl	20

gewählt.

Um den Einfluss der bei den verschiedenen Butterfetten schwankenden Buttersäurezahl in Mischung zu untersuchen, wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, mit Mischungen bestehend aus 90% Kokosfett (Refinat Sais) und jeweils 10% der untersuchten Butterfette.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

⁸⁾ Z. U. N. G., 1926, 51, 40.

Tab. 2.

	Verseifungszahl	Buttersäurezahl	% Butterfett gefunden nach Tabelle 9)
90 % Kokos 10 % Butter I	257	2,25 2,10	6,8 6,0
90 % Kokos 10 % Butter II	258	2,25 2,25	6,4 6,4
90 % Kokos 10 % Butter III	257	2,70 2,65	9,1 8,9
90 % Kokos 10 % Butter IV	256	1,95 2,40	5,3 7,6
90 % Kokos 10 % Butter V	256	2,25 2,25	6,8 6,8

Was sogleich in's Auge fällt, ist, dass durchschnittlich 3% weniger Butterfett gefunden wurden, als dem Kokosfett in Wirklichkeit zugesetzt worden waren. Auch die Schwankung der Buttersäurezahl des verwendeten Butterfettes macht sich bemerkbar, insbesondere in Mischung mit Butterfett III (B. S. Z. 22,5), wo ca. 2% mehr Butterfett gefunden wurden als bei den übrigen Mischungen (vergleiche Tabelle 2).

Einen Anhaltspunkt über diese Abweichungen gibt uns die Untersuchung verschiedener Kokosfette, denen wir auch Untersuchung von Palmkernfetten angefügt haben (vergleiche Tabelle 3).

Tab. 3.

	Palmin Sais	Deutsches Kokosfett Dr. S.	Französisches Kokosfett R. T.	Kokosfett roh S. Z.	Palmkernöl roh W u. E	Palmkernöl roh S. Z.
Sinnenprüfung . . .	neutral	scharf	Rohölgeschmack	ranzig	Rohöl	ranzig
Reaktion Kreis . . .	—	—	—	+	—	+
Schmelzpunkt . . .	23-24° C	23-24° C	23-24° C	23-24° C	26-27° C	25-26° C
Säuregrad	0,1	0,3	0,3	5,2	25,6	20,0
Refraktion	35,5	34,5	35,2	35,0	37,3	35,0
Verseifungszahl . . .	259	249	260	254	243	245
Reichert-Meisslzahl .	7,4	6,7	6,8	7,3	5,0	5,8
Polenzkezahl	16,6	16,3	14,9	17,3	8,3	10,3
Buttersäurezahl . . . (vierfache Bestimmung)	0,70	0,42	0,42	0,98	0,28	0,56
	0,70	0,28	0,42	0,98	0,14	0,56
	0,63	0,28	0,42	0,98	0,14	0,56
	0,42	0,28	0,28	—	0,28	—

9) a. a. O.

Wir haben im Mittel Buttersäurezahlen gefunden:

Für Kokosfett	0,60
Für Palmkernfett	0,36

J. Grossfeld benutzt als Grundlage für die Berechnung des Butterfettgehaltes eine Buttersäurezahl für Kokosfett von 0,90. Welch grossen Einfluss diese geringe Schwankung der Buttersäurezahl von Kokosfett auf das Endresultat ausübt, soll zuvor einmal rechnerisch dargelegt werden. Als Beispiel diene die zweite Mischung von Tabelle 2.

	Rechnerisch ermittelt	Gefunden
90 % Kokosfett (B. S. Z. = 0,6)	= 0,54	
10 % Butter II (B. S. Z. = 19,15)	= 1,91	
Buttersäurezahl der Mischung	2,45	2,25
Entspricht Butter nach Tabelle ¹⁰⁾	7,5 %	6,4 %

Wenn wir dieselbe Rechnung mit dem niedrigsten Wert der Buttersäurezahl für Kokosfett Sais von 0,42 (Tabelle 3) durchführen, so erhalten wir eine Buttersäurezahl der Mischung von 2,30, was einem Buttergehalt nach Tabelle ¹⁰⁾ von 6,6% entspricht.

Auffallend ist auch noch, dass die Buttersäurezahlen der Kokos- und Palmkernfette nicht nur nach Provenienz Schwankungen aufweisen, sondern auch bei Doppelbestimmungen an ein und demselben Muster. Es wäre anzunehmen, dass hiefür der Versuchsfehler die Schuld trägt. Eine Untersuchung wie weit dieser Einfluss besitzt, soll deshalb hier kurz Platz finden. Die in Betracht kommenden Faktoren sind:

Die Butterfettbestimmung ergibt sich aus 3 Einzelbestimmungen, dem Hauptversuch, dem blinden Versuch und der Verseifungszahl. Allen 3 Zahlen können Versuchsfehler anhaften.

A. Selbst bei richtiger Bestimmung der Verseifungszahl kann der Gehalt an Kokosfett nicht mit Sicherheit ermittelt werden, wenn gleichzeitig Fette oder Oele mit Verseifungszahlen von 190 bis 200 vorliegen. Nach unseren Berechnungen wird der Gehalt an Kokosfett um 5—6% zu hoch gefunden. Diese 5—6% Kokosfett entsprechen einer Verseifungszahl von 2,8—3,5 Einheiten, man kann deshalb unter Umständen 0,4% Butterfett zu wenig finden.

B. Bei der Bestimmung der Buttersäurezahl können sowohl im Hauptversuch als auch im blinden Versuch folgende gemeinsame Fehlerquellen vorliegen:

1. Unrichtige Einstellung des Löslichkeitsverhältnisses;
2. Schwankende Buttersäureübergangszahlen bei der Destillation;
3. Das Austitrieren der Buttersäure gegen Phenolphthalein.

¹⁰⁾ a. a. O.

Alle diese 3 Faktoren können im Mittel etwa $0,2 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ Lauge ausmachen, was bereits von *J. Grossfeld* dargelegt wurde.

Diese $0,2 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ Lauge entsprechen einer Buttersäurezahl von 0,3, oder aber einem Buttergehalt von 1,5%. Ziehen wir nun die beiden Fälle A und B zusammen, so ergibt sich der Versuchsfehler zu 2% Butterfett, dieser Fehler ist auch von obengenannten und *Adam*¹¹⁾ festgelegt worden, so dass sich eine experimentelle Ueberprüfung unsererseits erübrigt.

Zur weiteren Belegung unserer Behauptung, dass das Kokosfett die Schuld an dem zu niedrig gefundenen Buttergehalt trage, seien hier noch weitere Versuche mit Kokosfett und Palmkernfett in Mischung mit 10% Butter verschiedener Provenienzen tabellarisch angeführt.

Tab. 4.

	Deutsches Kokosfett Dr. S.			Französisches Kokosfett R. T.			Rohes Kokosfett S. Z.		
	V. Z.	B. S. Z.	Butter	V. Z.	B. S. Z.	Butter	V. Z.	B. S. Z.	Butter
10% Butter I	255	2,65	8,9 %	252	1,80	4,9 %	251	2,10	6,4 %
10% Butter II	256	2,40	7,6 %	253	1,70	4,0 %	252	2,80	10,0 %
10% Butter III	254	2,85	9,9 %	250	2,50	8,5 %	251	2,80	10,0 %

Tab. 5.

	Palmkernöl roh W u. E			Palmkernöl roh S. Z.		
	V. Z.	B. S. Z.	Butter	V. Z.	B. S. Z.	Butter
10% Butter I	242	1,65	5,1 %	242	2,4	8,9 %
10% Butter II	238	1,55	4,6 %	243	2,4	8,5 %
10% Butter III	240	1,70	5,3 %	244	2,4	8,5 %

Es bleibt uns nun noch zu untersuchen, wie sich die Butterbestimmung an Hand dieser Methode in nicht kokosfetthaltigen Mischungen verhält, und lassen wir die Untersuchung einiger festen Fette und Oele folgen.

Tab. 6.

	Rindsfett	Schweinefett	Erdnussöl, gehärtet	Tran, gehärtet
Sinnenprüfung .	normal	normal	normal	normal
Schmelzpunkt .	48° C	37° C	38° C	37° C
Säuregrad . . .	2,0	2,0	0,3	0,2
Refraktion . . .	47	49	52	50
Farbenreaktionen	—	—	Bellier	Tortelli u. Jaffe
Verseifungszahl .	197	195	190	186
Buttersäurezahl .	0	0	+ 0,2	— 0,3

¹¹⁾ Mitt. Lm. U. H., 18, 133/136, 1927.

Tab. 6 a.

	Erdnussöl	Sesamöl	Kapoköl	Cottonöl
Sinnenprüfung .	normal	ältlich	ältlich	ältlich
Säuregrad . . .	0,2	0,3	7,4	2,0
Refraktion . . .	53	59	58	58
Farbenreaktionen	Bellier	Furfurol	Halphen	Halphen
Jodzahl	85	105	95	108
Verseifungszahl .	193	190	190	191
Buttersäurezahl .	0	— 0,1	— 0,1	— 0,1

In Mischung mit 10% Butterfett erhielten wir bei genannten Oelen und Fetten nachfolgende Ergebnisse:

Tab. 7.

	10 % Butter I			10 % Butter II		
	V. Z.	B. S. Z.	Butter	V. Z.	B. S. Z.	Butter
Rindsfett	200	2,25	11,5 %	201	1,80	9,2 %
Schweinefett	197	1,80	9,2 %	198	1,80	9,2 %
Erdnuss, gehärtet	194	1,80	9,2 %	195	1,95	10,0 %
Tran, gehärtet	194	1,40	7,2 %	195	1,55	8,0 %
Erdnussöl	197	1,70	8,7 %	198	1,55	8,0 %
Sesamöl	195	1,45	7,4 %	195	1,30	6,6 %
Kapoköl	197	1,00	5,1 %	197	1,55	8,0 %
Kottonöl	195	1,35	6,9 %	196	1,65	8,5 %

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass die Werte für Butterfett in Mischung mit festen Fetten ziemlich genau erhalten werden, nicht aber in Mischung mit Oelen. Auf diesen Umstand hat schon *Grossfeld* hingewiesen¹²⁾, und hiefür die Anwesenheit grösserer Mengen flüssiger Säuren verantwortlich gemacht. In der Praxis kommen diese Mischungen jedoch nicht vor, und können allenfalls genügend genau aus der *Reichert-Meissl*-zahl bestimmt werden. Eine Sonderstellung nimmt der gehärtete Tran ein, er verhält sich hier wie ein Oel.

« A »- u. « B »-Zahl nach S. H. Bertram, H. G. Bos und F. Verhagen.

Die ursprüngliche Vorschrift¹³⁾ ist zweckmässig von *Kuhlmann* und *Grossfeld* abgeändert worden¹⁴⁾ und wurde von uns in dieser Arbeitsweise angewendet, nämlich:

12) Z. U. N. G., 1926, 50, 207/212.

13) Grün-Analyse der Fette und Wachse, I, S. 171.

14) Z. U. N. G., 1925, 50, 340.

«Auf einer Tariervage ermittelt man zunächst das Gewicht eines Rundkolbens aus Jenaer Glas von etwa 700 cm³ Inhalt. Dann wägt man 20,0 g Fett und 30 g Glycerin hinzu, fügt 8 cm³ Kalilauge (750 g i. L) hinzu und verseift durch Umschwenken über einer kleinen Flamme, bis die Seifenlösung völlig klar und durchsichtig geworden ist. Darauf lässt man einige Minuten abkühlen und verdünnt sodann mit warmem Wasser, bis der Inhalt des Kolbens 409 g beträgt. Alsdann erhitzt man auf 80 ° C. und lässt unter kräftigem Umschütteln 103 cm³ Magnesiumsulfatlösung (150 g kristallisiertes Magnesiumsulfat i. L) von 80 ° C. einfließen und hält das Gemisch unter weiterem Umschütteln und Verschluss mit Glasbirne 10 Minuten auf 80 ° C. Darauf kühlt man unter kräftigem Schütteln unter dem Strahl der Wasserleitung auf 20 ° C. ab und lässt 5 Minuten bei 20 ° C. stehen. Alsdann filtriert man durch ein trockenes Faltenfilter.

Genau in derselben Weise wird ein Leerversuch ohne Fett angesetzt.

Ermittlung der «A»-Zahl: 200 cm³ des Filtrates werden in einem mit 20 g Natriumnitrat beschickten Messkolben von 250 cm³ Inhalt gegen Phenolphthalein mit wenig $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure neutralisiert, bis die Rosa-färbung ganz verschwunden ist. Nun werden, nachdem sich das Salz gelöst hat, langsam 25,0 cm³ $\frac{n}{5}$ Silbernitratlösung unter Schütteln zufließen gelassen, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und 5 Minuten kräftig durchgeschüttelt. Darauf wird 5 Minuten im Wasserbade von 20 ° C. stehen gelassen und anschliessend filtriert. Zu 200 cm³ Filtrat fügt man 6 cm³ kaltgesättigte Eisenalaunlösung und 4 cm³ verdünnte, etwa 40%ige Salpetersäure und titriert den Silberüberschuss mit $\frac{n}{10}$ Rhodanammoniumlösung zurück. Nach Abzug vom Leerversuch findet man, wieviel Kubikzentimeter $\frac{n}{10}$ Silbernitratlösung durch die Fällung gebunden worden sind, das ist die «A»-Zahl.

Ermittlung der «B»-Zahl: 200 cm³ des Filtrates vom Magnesiumniederschlag werden in einem Erlenmeyerkolben von 300 cm³ Inhalt mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure gegen Phenolphthalein neutralisiert und durch Zusatz von Wasser auf 250 cm³ gebracht. Die Lösung wird auf 20 ° C. gehalten und dann werden 2 g Silbersulfat in kleinen Anteilen unter Umschütteln zugesetzt. Alsdann wird der Kolben durch einen Kork verschlossen, 5 Minuten kräftig geschüttelt und 5 Minuten im Wasserbade bei 20 ° C. stehen gelassen; darauf filtriert man. Nach dem Filtrieren setzt man zu 200 cm³ Filtrat einige Körnchen Bimstein und 50 cm³ verdünnte Schwefelsäure (13 cm³ konzentrierte i. L) und destilliert aus einem Rundkolben von 500 cm³ Inhalt im Polenzkeapparat genau 200 cm³ ab. Diese titriert man mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge gegen Phenolphthalein und zieht das Ergebnis des Leerversuches ab; der Rest ist die «B»-Zahl.

Zu obenstehendem ist noch weiter zu bemerken:

In einzelnen Fällen, besonders bei Hartfetten, erhält man nicht immer 400 cm³ Filtrat. Man bestimmt dann in 200 cm³ die «B»-Zahl und im Reste die «A»-Zahl, die man darauf auf 200 cm³ Filtrat umrechnet.

Die verwendeten Reagentien, im besonderen Kalilauge und Glycerin müssen selbstverständlich chlorfrei sein. Zur Untersuchung von Margarine ist ein vorheriges Verrühren und Schmelzen mit Natriumbicarbonat erforderlich, um etwa vorhandene Benzoesäure oder Borsäure zu beseitigen.

Nach dieser Methode wurde von Bertram, Bos und Verhagen folgende Zahlen ermittelt:

	«A»-Zahl	«B»-Zahl
Kokosfett	27,7	2,75
Palmkernfett	16,0	—
Butterfett	6,7	33,4
Sonstige Fette	0,6	0,6

Die Berechnung des Butterfettgehaltes aus obigen Zahlen geschieht durch ein graphisches Verfahren, das Diagramm kann hier aus drucktechnischen Gründen nicht wiedergegeben werden, es befindet sich in: Z. U. N. G., 1925, 50, 246. *)

Grün-Analyse der Fette und Wachse I., Seite 173.

Wir bestimmten diese Kennzahlen ebenfalls an einigen Fetten, und haben dabei gefunden:

	«A»-Zahl	«B»-Zahl
Kokosfett Sais	27,5	2,8
Palmkernfett W und E	15,7	1,9
Butterfett I	6,6	33,8
Erdnussöl	0,9	0,3

Um die Brauchbarkeit der A- und B-Zahlbestimmung zu prüfen, haben wir uns wiederum Fettmischungen mit 10% Butterzusatz hergestellt und darin die beiden Kennzahlen bestimmt. Gleichzeitig haben wir den Butterfettzusatz auch durch die Buttersäurezahl bestimmt, und die beiden Resultate einander gegenübergestellt.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, dass durch die A- u. B-Zahl der Butterfettgehalt in obigen Mischungen bis 0,4% genau bestimmt werden konnte. Durch die Buttersäurezahl dagegen konnten bei kokosfettfreien Fettmischungen Fehlergebnisse bis auf 1%, bei kokosfett-haltigen Mischungen solche bis auf 3,6% festgestellt werden. Somit dürfte es unseres Erachtens angebracht sein, die zu niedrig gefundenen Werte auf die Gegenwart von Kokos- und Palmkernfetten zurück zu führen.

*) Eine photographische Vergrößerung (Photogramm), Format 30 × 40 cm, welche eine genauere Ablesung gestattet, soll demnächst angefertigt werden, Preis ca. Fr. 5--6; bezügliche Auskunft erteilt der Verfasser.

Tab. 8.

Mischungen	Buttersäurezahl			A- u. B-Zahl		
	V. Z.	B. S. Z.	Butter	A-Zahl	B-Zahl	Butter
10 Butter I 50 Rindsfett 30 Erdnuss, gehärtet 10 Erdnussöl	194,5	1,90	9,7 %	1,25	4,4	9,8 %
10 Butter II 80 Schweinefett 10 Sesamöl	196,5	1,75	9,0 %	1,35	4,5	10,1 %
10 Butter III 20 Rindsfett 40 Erdnuss, gehärtet 20 Tran, gehärtet 10 Cottonöl	194,5	1,80	9,2 %	0,85	4,5	10,0 %
10 Butter I 75 Kokosfett Sais 10 Rindsfett 5 Erdnussöl	244,0	2,25	7,7 %	22,4	5,3	10,0 %
10 Butter II 50 Deutsches Kokosfett 40 Palmkernöl W u. E	250,0	2,10	6,4 %	20,5	5,4	10,4 %
10 Butter III 30 Palmkernöl W u. E 30 Französisches Kokosfett 20 Tran, gehärtet 10 Sesamöl	231,0	2,10	8,6 %	13,9	5,1	10,1 %

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Ausführung der A- und B-Zahl zu vereinfachen und zu beschleunigen. Die erstmals abgeänderte Vorschrift stammt von *Kuhlmann* und *Grossfeld*¹⁴⁾ und wurde von uns in dieser Ausführung angewendet. Neuerdings haben *Klostermann* und *Quast*¹⁵⁾ eine Abänderung veröffentlicht, welche gestattet, die Bestimmung der beiden Zahlen mit ein und derselben Lösung durchzuführen, unter Anwendung von nur 5 g Fett. In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, dass die Ausführung dadurch etwas zeitraubender wird, und dass die Bestimmung der beiden Konstanten nebeneinander rascher zum Endresultat führt. Einige Resultate sind in der weiter unten folgenden Zusammenstellung (Tabelle 9) angeführt. Die von uns so erhaltenen Resultate stimmen in den Zahlen schlecht miteinander überein.

Angeregt durch diese Abänderung haben wir versucht, die Vorschrift von *Kuhlmann* und *Grossfeld* derart abzuändern, dass nur mit den halben

¹⁵⁾ Z. U. N. G., 54, 297/302.

Mengen gearbeitet wird, wodurch eine wesentliche Zeitersparnis eintritt. Wir arbeiteten nach folgender Vorschrift:

«Ein Stehkolben von 400 cm³ Inhalt wird tariert, 10 g Fett eingewogen und dasselbe mit 4 cm³ Kalilauge (750 g/L) und 15 g Glycerin über freier Flamme verseift, die Seife in soviel Wasser gelöst, bis der Inhalt des Kolbens 205 g wiegt. Alsdann erwärmt man im Wasserbad auf 80° C. und gibt aus einer Pipette 50 cm³ Magnesiumsulfatlösung (150 g/L) hinzu, wobei umgeschüttelt wird. Man hält das Gemisch unter weiterem Umschütteln 10 Minuten auf 80° C. und kühlt hierauf unter dem Strahle der Wasserleitung unter Schütteln auf 20° C. ab. Nach 5—10 Minuten Stehenlassen filtriert man durch ein Faltenfilter in einen Stehkolben, das klare Filtrat wird mit 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und nötigenfalls bis zum Verschwinden der Rotfärbung mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure neutralisiert, wobei höchstens 0,1—0,3 cm³ verbraucht werden. Ein Leerversuch wird in gleicher Weise ohne Fett ausgeführt.

Bestimmung der A-Zahl: 100 cm³ des Filtrates werden, zweckmässig in ein Messkölbchen von 100 cm³ gebracht, dessen Hals über dem Teilstrich 100 eine bauchige Erweiterung von 40—50 cm³ besitzt, wie solche von Klostermann und Quast gebraucht werden, mit 25 cm³ $\frac{n}{10}$ Silbernitratlösung versetzt, eine Minute gut durchgeschüttelt und nach $\frac{1}{4}$ stündigem Stehen filtriert. Einen Zusatz von Natriumnitrat fanden wir entbehrlich. 100 cm³ Filtrat werden mit 6 cm³ kaltgesättigter, farbloser Eisenalaunlösung und ebensoviel ca. 30%iger Salpetersäure versetzt und alsdann mit $\frac{n}{10}$ Rhodanammonium der Silberüberschuss zurücktitriert. Vom Ergebnis wird der Leerversuch abgezogen und die Differenz mit 2 multipliziert; man erhält so die ganze A-Zahl.

Bestimmung der B-Zahl: zu weiteren 100 cm³ Filtrat werden in oben beschriebenen Kölbchen mittelst Pipette 25 cm³ Wasser und hierauf 1 g Silbersulfat zugefügt, 1 Minute gut durchgeschüttelt und nach $\frac{1}{4}$ stündigem Stehen filtriert. 100 cm³ des so erhaltenen Filtrates gibt man in einen 300 cm³ Kolben, fügt 40 cm³ Schwefelsäure (25 cm³/L) und Bimsteinpulver hinzu und destilliert im Polenzkeapparat 100 cm³ ab, welche mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert werden.

Vom Ergebnis wird der Leerversuch abgezogen und die Differenz mit 2 multipliziert, man erhält so die ganze B-Zahl.

Die erhaltenen Resultate stimmen gut mit denjenigen der früheren Vorschrift überein, was aus nachfolgender Tabelle hervorgeht.

Dass hier bei der Fettmischung nach Klostermann und Quast ebenfalls gute Resultate für den Buttergehalt erzielt wurden, beruht offenbar auf einem Zufall. Jedenfalls müsste die Methode noch gründlich durchgeprüft werden, bevor sie in die Praxis des Lebensmittelchemikers eingeführt würde.

Tab. 9.

	Klostermann u. Quast		Kuhlmann u. Grossfeld		halbe A- u. B-Zahlen mal 2	
	A-Zahl	B-Zahl	A-Zahl	B-Zahl	A-Zahl	B-Zahl
Kokosfett	36,2 40,7	4,0 14,0	27,5	2,8	27,7	2,8
Butterfett	5,5 5,6	34,0 34,0	6,6	33,8	6,7	34,2
Mischung:						
10% Butterfett	24,6 25,6	5,5 5,6	22,75	5,4	23,0	5,6
75% Kokosfett						
10% Rindsfett						
5% Erdnussöl						
Buttergehalt gefund.	10,0	10,1	10,0%		10,2%	

Zur nochmaligen Durchprüfung der Buttersäurezahl nach Grossfeld haben wir an den Fetten von Tabelle 9 nochmals die Verseifungszahlen und Buttersäurezahlen bestimmt, um einen abermaligen Vergleich mit der A- und B-Zahl herbeizuführen. Die Resultate sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

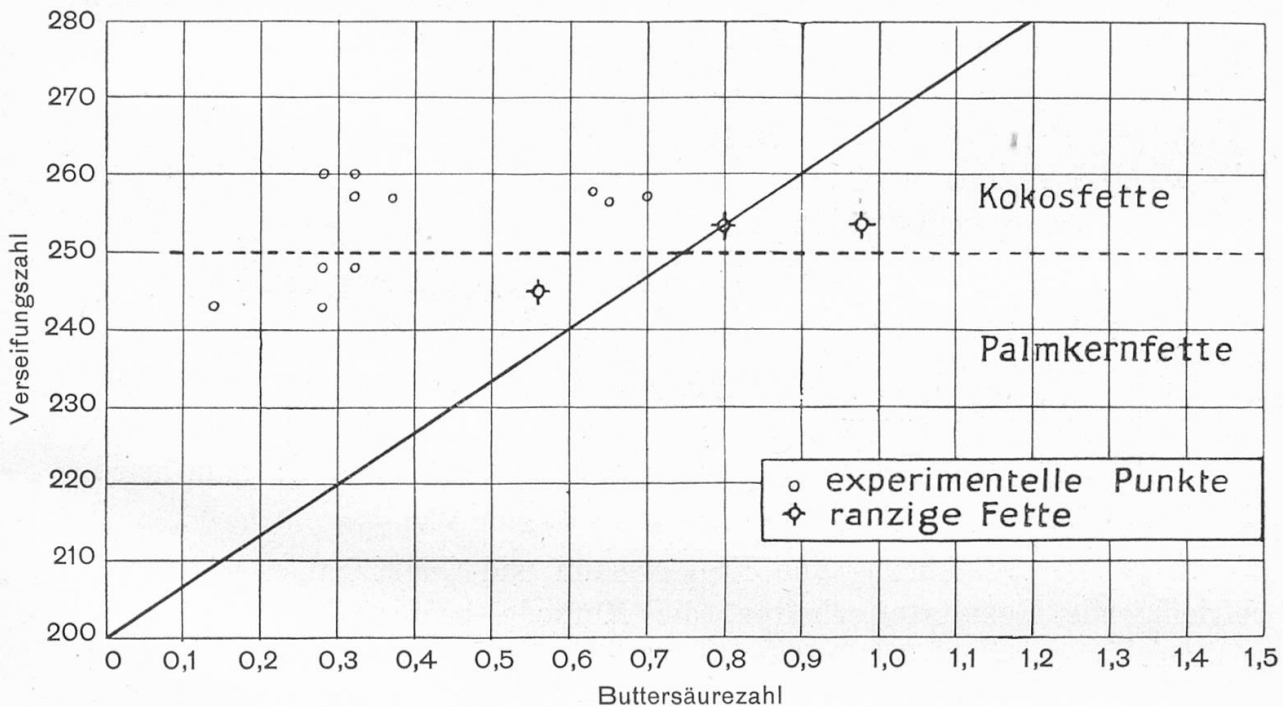
Tab. 10.

	Verseifungszahl	Buttersäurezahl	Butterfett gefunden
Mischung:			
10% Butterfett	244,7	2,40	8,5%
75% Kokosfett	243,5	2,40	8,5%
10% Rindsfett	244,2	2,25	7,7%
5% Erdnussöl	243,8	1,95	6,2%
Kokosfett	256,7 257,7	0,65 0,42	0% 0%
Butterfett	223,9 223,2	20,2 20,2	100% 100%

Wir haben eingangs über den Versuchsfehler der Buttersäurezahl gesprochen und kommen hier nochmals darauf zurück, auch denjenigen der B-Zahl berücksichtigend, welcher für die Butterfettbestimmung besonders interessiert. Wenn wir den Fehler in $\text{cm}^3 \frac{n}{10}$ Natronlauge zu Grunde legen, so ergibt sich bei Abweichungen bei den beiden genannten Methoden folgendes:

Abweichung	= B. S. Z.	= % Butterfett	bei B-Zahl % Butterfett
$\pm 0,1 \text{ cm}^3$	0,14	$\pm 0,7$	$\pm 0,3$
$\pm 0,2 \text{ »}$	0,28	$\pm 1,4$	$\pm 0,5$
$\pm 0,3 \text{ »}$	0,42	$\pm 2,2$	$\pm 0,8$
$\pm 0,4 \text{ »}$	0,56	$\pm 2,9$	$\pm 1,1$
$\pm 0,5 \text{ »}$	0,70	$\pm 3,6$	$\pm 1,3$

Wie ersichtlich, entspricht einem praktisch möglichen Titrationsfehler von $0,2 \text{ cm}^3$ Lauge bei der Buttersäurezahl bereits einem Butterfettgehalt von $1,4\%$, bei der B-Zahl dagegen von nur $0,5\%$. Selbstverständlich sind auch die A- und B-Zahlen für Fette verschiedener Provenienz nicht konstant, jedoch bewegen sich dann die beiden Zahlen in dem Masse, dass der Fehler wieder kompensiert wird, und der graphisch ermittelte Butterfettgehalt mit dem wirklich vorhandenen übereinstimmt. Das Analoge trifft dagegen nicht zu bei Verseifungszahl und Buttersäurezahl, und zwar gerade da, wo es wünschenswert wäre, beim Kokosfett. Diese Behauptung ist in untenstehendem Diagramm veranschaulicht.



Die Gerade gibt die zu erwartende Proportionalität zwischen Verseifungszahl und Buttersäurezahl an, die Punkte (o) sind experimentel ermittelt, (◇) sind ranzige Fette. Die Punkte liegen sehr weit von der Geraden entfernt, und nehmen eine ganz andere Richtung ein. Man sollte eigentlich erwarten, dass bei Anwesenheit grösserer Mengen niedermolekularer Fettsäuren die Buttersäurezahl und entsprechend die Verseifungszahl steige, was aber hier nicht eintritt. Aus diesem Grunde haben wir eine Abänderung, welche an Stelle der A-Zahl die Bestimmung der Verseifungszahl setzt, wieder fallen gelassen, weil es sich gezeigt hat, dass A-Zahl und Verseifungszahl nicht proportional verlaufen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde auf die Notwendigkeit einer amtlich festgesetzten Butterfettbestimmungsmethode hingewiesen.

2. An Hand von einigen Beispielen von mit 10% Butterfett versetzten Fett- und Oelmischungen wurden die Methoden der Buttersäurezahl und der A- und B-Zahl auf ihre praktische Brauchbarkeit untersucht.

3. Es wurde gefunden, dass die Buttersäurezahl bei kokosfetthaltigen Mischungen zu geringe Butterwerte liefert.

4. Bei Kokosfetten verschiedener Provenienz wurden Buttersäurezahlen von 0,28—0,98 gefunden, an Stelle von 0,9, welche Zahl von Grossfeld als Grundlage für die Butterfettberechnung angewendet wurde.

5. Es wurde rechnerisch und experimentell nachgewiesen, dass bei Mischungen der zu gering befundene Wert für Butterfett auf die Schwankungen der Buttersäurezahl von Kokosfett und Palmkernfett zurückzuführen ist. Die Verseifungszahl vermag diesen Fehler nicht zu kompensieren.

6. Bei Mischungen von Oelen und 10% Butterfett wurden ebenfalls zu geringe Butterwerte erhalten, was bereits von J. Grossfeld experimentell bearbeitet worden ist.

7. Die Methode der A- und B-Zahl in der Ausführung von Kuhlmann und Grossfeld erlaubt eine den Eingangs gestellten Genauigkeitsbegriffen gerecht werdende Bestimmung des Butterfettgehaltes, was an einigen Mischungen bewiesen wird.

8. Befriedigende Resultate werden auch erhalten, wenn man nach unserem Vorschlage nur mit den halben Mengen arbeitet.

9. In der Ausführung von Klostermann und Quast haben wir keine befriedigende Resultate erhalten, die Methode bedarf weiterer Ueberprüfung.

10. Als Nachteil bei der A- und B-Zahlbestimmung wird der relativ grosse Zeitaufwand, sowie die Kostspieligkeit der dabei Verwendung findenden Chemikalien empfunden.

11. Zur genauen Bestimmung des Butterfettgehaltes in butterhaltigen Kochfetten wird die Methode der A- und B-Zahlbestimmung in der Ausführung von Kuhlmann und Grossfeld allenfalls mit halben Mengen nach unserem Vorschlage, empfohlen.

12. Die Buttersäurezahlmethode kann für eine rasche Orientierung ebenfalls gute Dienste leisten, doch ist in Zweifelsfällen immer noch die A- und B-Zahlmethode zuzuziehen.
