

Zur Methodik der Halbmikrobuttersäurezahl : ueber Fehlerquellen sowie ein Vorschlag zur Standardisierung der Arbeitsvorschrift

Autor(en): **Hadorn, H. / Suter, H.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **48 (1957)**

Heft 1

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983764>

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 Ausdrücke 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.

Zur Methodik der Halbmikrobuttersäurezahl

Ueber Fehlerquellen sowie ein Vorschlag zur Standardisierung der Arbeitsvorschrift

Von *H. Hadorn* und *H. Suter*
(Laboratorium VSK, Basel)

Die Halbmikrobuttersäurezahl nach *Grossfeld*¹⁾ ist eine der elegantesten Methoden zur Bestimmung des Milchfettgehaltes von Fettmischungen. Bei Parallelbestimmungen findet man in der Regel sehr gut übereinstimmende Resultate. Werden aber die Versuche an einem anderen Tag wiederholt oder in verschiedenen Laboratorien durchgeführt, so ergeben sich gelegentlich recht grosse Abweichungen, wie dies bei vergleichenden Untersuchungen an diätetischen Nahrungsmitteln²⁾ beobachtet wurde. Die von *Grossfeld* angegebene Arbeitsvorschrift ist vermutlich etwas zu wenig genau präzisiert, so dass individuelle, zum Teil unbewusste Unterschiede in der Arbeitstechnik verschiedener Analytiker zu abweichenden Resultaten führen können. *Grossfeld* schreibt allerdings mit Recht, dass eine allzu grosse Genauigkeit der Methode illusorisch sei, weil die Buttersäurezahl der verschiedenen Milchfette recht beträchtlichen natürlichen Schwankungen unterworfen sei. Der aus der Buttersäurezahl berechnete Milchfettgehalt ist daher mit einer recht grossen Unsicherheit behaftet, solange man die Buttersäurezahl des reinen, in der Mischung vorhandenen Butterfettes nicht kennt. Es wäre aber trotzdem sehr erwünscht, wenn für eine bestimmte Fettmischung die Resultate, welche von verschiedenen Analytikern unabhängig voneinander gefunden werden, möglichst gut übereinstimmen würden.

In dieser Arbeit soll untersucht werden, welchen Einfluss verschiedene Faktoren, die bei der Bestimmung der Halbmikrobuttersäurezahl variiert werden können, auf die Resultate ausüben. Das Prinzip der Methode wird als bekannt vorausgesetzt. Die endgültige, genau präzisierte Vorschrift, welche in keinem wesentlichen Punkt von der *Grossfelds*chen Methodik abweicht, findet sich am Schluss dieser Arbeit.

1. Reproduzierbarkeit der Destillation und Titration

In der letzten Phase der Analyse wird eine schwefelsaure, klare Lösung der wasserlöslichen Fettsäuren destilliert und das Destillat mit 0,01n-Natronlauge titriert. Um zu prüfen, ob die Destillation reproduzierbar sei, d.h. ob immer gleich viel flüchtige Fettsäuren übergehen, wurden 5 g einer Fettmischung, bestehend aus 20 % Butterfett und 80 % Kakaofett, nach der Makromethode³⁾ unter Zusatz von 10 ml Glycerin mit 2 ml 50%iger Kalilauge über freier Flamme verseift und die Seife, wie bei der Makromethode beschrieben, aufgearbeitet und zersetzt. Vom klaren Filtrat pipettierten wir je 12,5 ml in das Destillier-

kölbchen, versetzten mit 5 ml Wasser und destillierten wie bei der Halbmikromethode. 5 Parallelversuche ergaben die nachstehenden, gut übereinstimmenden Resultate, ausgedrückt in ml 0,01n-Natronlauge:

3,59 3,60 3,56 3,53 3,53

Die Unstimmigkeiten der Methode sind somit nicht bei der Destillation, sondern bei einer früheren Operation zu suchen.

2. Art der Verseifung

Die Verseifung erfolgt mit alkoholischer Kalilauge bei Gegenwart von Glycerin. *Grossfeld* beschreibt in seinen Publikationen verschiedene Modifikationen der Verseifung. Einmal wird unter Rückfluss mit Steigrohr⁴⁾, in der endgültigen Vorschrift⁵⁾ dagegen direkt das offene Kölbchen ohne Kühlung erhitzt. Wichtig soll dabei sein, dass die alkoholische Kalilauge mit 90%igem Alkohol angesetzt wird, weil sonst die Gefahr der Umesterung besteht und sich etwas Buttersäure in Form ihres Aethylesters verflüchtigt.

Wir haben eine Fettmischung, bestehend aus 30 % Butterfett und 70 % Kokosfett, nach verschiedenen Modifikationen verseift und dabei die in Tabelle 1 wiedergegebenen Resultate (ausgerechnet als Buttersäurezahl) gefunden.

Tabelle 1
Verseifung unter verschiedenen Bedingungen

Art der Verseifung	Halbmikrobuttersäurezahl
a) Kölbchen offen auf der elektrischen Heizplatte <i>rasch</i> erhitzt	6,36 6,31
b) Kölbchen offen auf der elektrischen Heizplatte <i>langsam</i> erhitzt	6,70 6,70
c) Kölbchen mit Steigrohr (Luftkühler) versehen auf dem Sandbad erhitzt bis vollständig verseift und noch während 2 Min. gekocht	6,66 6,64
d) Kölbchen mit Rückflusskühler versehen, während 5 Min. auf dem Sandbad erhitzt	6,82 6,85

Wir haben die Proben nach den in Tabelle 1 angegebenen Varianten verseift. Dann gab man 1 ml Glycerin zu und erhitzte das offene Kölbchen, bis die Hauptmenge des Alkohols vertrieben war. Alle Proben wurden gleichzeitig unter genau gleichen Bedingungen, nach der Vorschrift von *Grossfeld*, weiterverarbeitet.

Auf Grund dieser Versuche scheint es, dass die Art der Verseifung die Resultate merklich beeinflusst. Das Erhitzen am Rückflusskühler scheint die höchsten Resultate zu liefern, vermutlich weil hier die Verluste an Buttersäure infolge Verflüchtigung des Aethylesters am kleinsten sind.

Die Versuchsserie d wurde an einem anderen Tage mit dem gleichen Fett wiederholt, ergab aber sonderbarerweise andere, viel niedrigere und ziemlich stark schwankende Resultate.

Verseifung am Rückflusskühler auf dem Sandbad

Einwaage mg	Halbmikro- buttersäurezahl
499,8	6,56
500,4	6,54
512,7	6,47
520,9	6,44
530,2	6,36
545,4	6,28

Neben der Art der Verseifung müssen auch noch andere Faktoren die Resultate beeinflussen, wie beispielsweise die Einwaage. Um die Verseifung unter möglichst gleichbleibenden Bedingungen durchführen zu können, haben wir bei allen weiteren Versuchen auf dem Wasserbad gearbeitet. Auf diese Weise bleibt wenigstens die Temperatur konstant und örtliche Ueberhitzung des Fettes oder der Seife sind ausgeschlossen. Auf die Kölbchen wurde ein ca. 50 cm langes Steigrohr aufgesetzt und unter gelegentlichem Umschwenken mit alkoholischer Kalilauge verseift. Nachdem der Inhalt vollständig klar erschien (Ende der Verseifung) wurde noch während 2—3 Minuten mit aufgesetztem Steigrohr erhitzt, dann 1 ml Glycerin zugefügt und das offene Kölbchen auf dem Wasserbad belassen, bis der Alkohol verdampft war.

3. Einfluss der Einwaage

Wie aus obigen, nach Einwaage geordneten Resultaten ersichtlich ist, sinkt die Buttersäurezahl mit steigender Einwaage. Dieser Befund wurde auch durch weitere in Tabelle 2 wiedergegebene Versuche mit anderen Fettmischungen bestätigt.

Tabelle 2

Abhängigkeit der Halbmikrobuttersäurezahl von der Einwaage

Einwaage	Butterfett		10% Butterfett, 90% Kokosfett	
	Einzelwerte	Mittel	Einzelwerte	Mittel
500-508 mg	19,9	19,9	2,62	2,62
	19,7		2,61	
	20,1			
540-550 mg	19,3	19,4	2,49	2,50
	19,6		2,56	
	19,2		2,46	

Die Erklärung für dieses sonderbare Verhalten, welches übrigens *Grossfeld* ⁶⁾ auch bekannt war, aber bagatellisiert wurde, ist folgende: Die Seife, gelöst in Kaliumchloridlösung, wird mit Schwefelsäure zersetzt, worauf ein zweiphasiges System entsteht, bestehend aus wässriger Phase und halbfester Phase von wasserunlöslichen, flüssigen und festen Fettsäuren. Die niederen, wasserlöslichen Fettsäuren (zur Hauptsache Buttersäure) verteilen sich in der wässrigen Phase und in der halbfesten, wasserunlöslichen Phase, worauf man abfiltriert. Aufgearbeitet wird lediglich ein aliquoter Teil des klaren, wässrigen Filtrats. Das Volumen der wässrigen Phase ist in allen Fällen konstant (15 ml gesättigte Kaliumchloridlösung + 1 ml Kokosseifenlösung + 0,5 ml Schwefelsäure). Bei grösseren Einwaagen wird aber die Menge der wasserunlöslichen Fettsäuren erhöht, diese entziehen der wässrigen Phase etwas mehr Buttersäure, woraus eine niedrigere Buttersäurezahl resultiert. Um diese Fehlerquelle auszuschalten, muss die Einwaage innerhalb enger Grenzen gehalten werden (z.B. 500—510 mg). Nach der Vorschrift von *Grossfeld* darf die Einwaage 500—550 mg betragen.

4. Einfluss der zur Verseifung verwendeten Laugenmenge

Nach der Vorschrift von *Grossfeld* gibt man zur Verseifung des Fettes 5 ml 0,5n-alkoholische Kalilauge zu. Fettmischungen, welche viel Kokosfett enthalten, besitzen hohe Verseifungszahlen (VZ bis 250), so dass die zugesetzten 5 ml Kalilauge nur knapp zur Verseifung ausreichen. Ist zufällig der Titer der alkoholischen Kalilauge etwas zu schwach und die Einwaage an Fett hoch (z.B. 550 mg), so kann es vorkommen, dass die Verseifung wegen Mangel an Lauge unvollständig ist. Derartige Proben geben unbrauchbare Resultate. Wir prüften, ob ein beträchtlicher Ueberschuss an Lauge die Werte beeinflusst, indem wir Proben des gleichen Fettes (10 % Butterfett + 90 % Kokosfett) einmal mit je 5 ml, ein andermal mit je 6 ml Kalilauge verseiften. In beiden Fällen wurden praktisch die gleichen Resultate gefunden (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3
Fett mit verschiedenen Mengen Lauge verseift

	5 ml 0,5 n-KOH	6 ml 0,5 n-KOH
Einzelwerte	3,07	2,99
	3,14	3,08
	2,91	3,01
		2,99
		2,94
Mittel	3,04	3,00

Es empfiehlt sich daher, den Ueberschuss an Kalilauge genügend gross zu halten, am einfachsten, indem die verwendete 0,5n-alkoholische Kalilauge etwas zu stark ist, so dass in 5 ml Lösung auf jeden Fall genügend Alkali enthalten ist.

5. Temperatur bei der Zersetzung der Seifenlösung

Grossfeld schreibt vor, dass die in Kaliumchloridlösung gelöste Seife bei 20° mit 0,5 ml Schwefelsäure (1+3) zersetzt wird. Die Temperatur von 20° C sollte eingehalten werden, weil sonst abweichende Resultate erhalten werden, was auf eine Änderung der Verteilungskoeffizienten der wasserlöslichen Fettsäuren zurückzuführen ist.

Verschiedene Proben einer Mischung aus 10 % Butterfett und 90 % Kokosfett haben wir gleichzeitig unter gleichen Bedingungen verseift. Vor der Zersetzung der Seifenlösung mit Schwefelsäure stellten wir die Kölbchen während 10 Minuten in ein Wasserbad der gewünschten Temperatur, welche auf $\pm 0,1^\circ$ genau konstant gehalten wurde. Zersetzt wurde bei 18°, 20° und bei 22° C mit je 0,5 ml Schwefelsäure. Nach der Zersetzung wurden vorschriftsgemäss 1 ml Kokosseifenlösung und 0,1 g Kieselgur zugegeben, geschüttelt und das Kölbchen nochmals einige Minuten in das Wasserbad gestellt und dann filtriert. Bei höherer Temperatur werden systematisch niedrigere Buttersäurezahlen gefunden, was aus den Resultaten der Tabelle 4 hervorgeht.

Grossfeld ⁷⁾ hat bei Versuchen mit der Makromethode ebenfalls festgestellt, dass bei einer Erhöhung der Fällungstemperatur die Buttersäurezahl niedriger ausfällt und umgekehrt. Die Abweichungen waren aber gering (0,1 % des Wertes pro Grad Celsius), so dass *Grossfeld* zum Schluss kam, dass sich eine besonders genaue Einhaltung der Versuchstemperatur von 20° C, soweit es sich um Butterfett handelt, erübrigt. Nach unseren eigenen Versuchen mit einer Butterfett-Kokosfett-Mischung dagegen ist die genaue Einhaltung der vorgeschriebenen Temperatur von 20° C wichtig, weil sonst ziemlich stark abweichende Resultate gefunden werden (Abweichung pro Grad ca. 2,4 % des Wertes).

Tabelle 4

Einfluss der Zersetzungstemperatur auf die Halbmikrobuttersäurezahl
(Fettmischung: 10 % Butterfett, 90 % Kokosfett)

	18° C	20° C	22° C
Einzelwerte	3,11 3,08 3,19 3,27	3,11 3,19 3,04	2,89 2,77 2,94 2,83
Mittelwert	3,16	3,08	2,86

6. Rasche oder langsame Zersetzung der Seifen

Die in gesättigter Kaliumsulfat gelösten Seifen wurden in einen Fall langsam, unter ständigem Umschwenken des Kölbchens und tropfenweiser Zugabe der Schwefelsäure zersetzt. Im andern Fall wurde die Schwefelsäure in einem Guss zugesetzt und dann umgeschwenkt, was einer raschen Zersetzung der Seifen entspricht. Beide Varianten ergaben gleiche Resultate, die Zersetzungsgeschwindigkeit ist somit ohne Einfluss auf die Halbmikrobuttersäurezahl (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5
Langsame und rasche Zersetzung der Seifenlösung

	Schwefelsäure tropfenweise zugegeben	Schwefelsäure rasch zugegeben
Einzelwerte	2,85 2,89 2,97 2,86	2,80 2,88 3,02 2,90
Mittelwert	2,89	2,89

Ob man das Reaktionsgemisch sofort nach der Zersetzung der Seife filtrierte oder ob man es vorher während längerer Zeit verschlossen bei 20° stehen liess, hatte ebenfalls keinen Einfluss auf die Resultate.

Sofort abfiltriert	2,88	1 ¹ / ₄ Std. stehen gelassen,	2,80
	2,81	dann filtriert	2,73
			2,83

7. Blindprobe

Es zeigte sich, dass auch die Blindprobe, welche mit 500 mg Kakaofett angesetzt wird, gewissen Schwankungen (bis 0,2 ml 0,01n-Lauge) unterworfen ist. Diese Schwankungen wurden sehr viel kleiner, als wir das zum Ausspülen der Röhren erforderliche Wasser (5 ml) vorher auskochten. Das destillierte Wasser enthält stets wechselnde Mengen Kohlensäure, welche bei der Destillation mit den Fettsäuren übergehen und merkliche Mengen Lauge verbrauchen. Bei allen Versuchen sollte daher grundsätzlich nur kohlenstoffsaurefreies, frisch ausgekochtes Wasser verwendet werden.

8. Reproduzierbarkeit der Resultate nach der standardisierten Methode

Die am Schluss dieser Arbeit in allen Einzelheiten beschriebene Methode wurde nun an verschiedenen Fettmischungen von 3 Analytikern ausprobiert. Die Analysen erstreckten sich über eine Zeitspanne von mehr als 2 Monaten.

Um Veränderungen der Fette infolge Zersetzung zu vermeiden, haben wir die frisch filtrierte Fette in mehrere kleine Erlenmeyerkölbchen verteilt, verkorkt und im Kühlschrank im Dunkeln aufbewahrt. Jeder Analytiker erhielt seine Proben zugeteilt. Die einmal angebrochenen, geschmolzenen Proben wurden sofort eingewogen und weiterverarbeitet und der in den Erlenmeyerkölbchen verbleibende Rest verworfen. Es hatte sich früher gezeigt, dass sich die Fette bei mehrmaligem Schmelzen und Erstarren innert kurzer Zeit merklich verändern können, so dass die Buttersäurezahl deutlich ansteigt. Vermutlich handelt es sich um eine unter dem Einfluss von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff erfolgte Fettverderbnis.

Die erhaltenen Resultate für ein Kokosfett, ein reines Butterfett, sowie Mischungen mit 10 % bzw. 20 % Butterfett sind in der Tabelle 6 zusammengestellt. Die Werte der einzelnen Analytiker stimmen gut miteinander überein. Die relative Versuchsstreuung beträgt bei Butterfett und butterfethaltigen Mischungen 2—3 % vom Resultat.

Tabelle 6
Analysenresultate verschiedener Analytiker

Datum der Untersuchung	Analytiker	Kokosfett	Reines Butterfett	Mischung mit 10% Butterfett	Mischung mit 20% Butterfett
31. Okt. 1956	H	1,12	20,3	2,80	4,48
		1,05	20,3	2,86	4,68
		1,14	20,4		
14. Nov. 1956	H	—	19,9	2,62	4,41
		—	19,7	2,61	4,55
		—	20,1	—	4,43
17. Nov. 1956	S	0,99	19,7	2,67	4,51
		0,91	19,6	2,57	4,48
		1,00	19,1	—	4,44
21. Nov. 1956	Z	1,02	19,9	2,68	4,54
		1,07	20,2	2,70	4,74
		1,02	19,8	2,78	—
9. Jan. 1957	H	1,06	19,9	2,72	4,61
		1,11	19,5	2,75	4,51
		1,11	20,0	2,82	4,56
Anzahl der Analysen		12	15	12	13
Mittelwert		1,05	19,9	2,72	4,54
höchster		1,14	20,4	2,86	4,74
niedrigster		0,91	19,1	2,57	4,41
Mittlere quadrat. Abweichung s		± 0,066	± 0,35	± 0,086	± 0,097
Mittlere Abweichung in % vom Resultat		6,3 %	1,8 %	3,2 %	2,1 %

9. Standardisierte Arbeitsvorschrift zur Bestimmung der Halbmikrobuttersäurezahl

Definition. Die Buttersäurezahl gibt an, wieviel Kubikzentimeter 0,1n-Alkalilauge zur Neutralisation der aus 5 g Fett erhaltenen, in mit Kaliumsulfat und Caprylsäure gesättigter, schwefelsaurer Lösung löslichen, flüchtigen Fettsäuren erforderlich sind.

Reagenzien:

Alkoholische Kalilauge:

40 ml Kalilauge der Dichte 1,5 (48 Gew.-% KOH) werden mit 40 ml Wasser vermischt und das Gemisch mit 95—96%igem Alkohol auf 1 Liter aufgefüllt.

Die Alkoholkonzentration der fertigen Lauge soll nicht mehr als 90 Vol.-% betragen. Bei der Titration gegen Phenolphthalein sollen 5 ml dieser Lauge 25—27 ml 0,1n-Salzsäure verbrauchen. Ist die Lauge zu schwach, wird eine entsprechende Menge Kalilauge der Dichte 1,5 zugegeben.

Glycerin $d = 1,23$ (ca. 87%ig)

Schwefelsäure 25 Vol.-% (1 Vol. konz. $H_2SO_4 + 3$ Vol. H_2O)

Bei 20° gesättigte, wässrige Kaliumsulfatlösung (ca. 10%ig $d = 1,08$)

Kokos-Seifenlösung:

50 g Kokosnussfett werden mit 50 g Glycerin, 15 g KOH und 20 ml Wasser in einem 1 Liter-Kolben über freier Flamme verseift. Nach dem Abkühlen unter 100° C wird vorsichtig auf 500 ml verdünnt.

Wässrige 0,01n-Natronlauge.

Verseifung. 500—520 mg Fett werden auf der Analysenwaage im 50 ml-Stehkölbchen eingewogen, wobei man zweckmässig das geschmolzene Fett mittels kleiner, ungeeichter Pipetten zutropft (ca. 20 Tropfen). Aus einer Messpipette gibt man 5 ml alkoholische Kalilauge zu, dann einige Körnchen Bimsstein und setzt mittels eines durchbohrten Gummistopfens ein ca. 50 cm langes Steigrohr auf. Nun wird auf einem siedenden Wasserbad verseift, und nachdem die Lösung vollständig klar erscheint, noch während 3 bis 5 Minuten mit aufgesetztem Steigrohr in leichtem Sieden gehalten. Dann gibt man aus einer Pipette mit weiter Ausflussöffnung (abgebrochene Spitze) 1 ml Glycerin (Dichte 1,23) zu und kocht nach Entfernung des Steigrohres weiter auf dem Wasserbad, bis der Alkohol grösstenteils verdampft ist, was man an dem stärkeren Schäumen der Lösung erkennt. Zur Beseitigung der letzten Alkoholreste bringt man die Kölbchen in einen Trockenschrank von 100 bis 105° und lässt sie in liegender Stellung während einer Stunde.

Zersetzung der Seifen. Sofort nach dem Herausnehmen der Kölbchen aus dem Trockenschrank gibt man aus einer Pipette 15 ml gesättigte Kaliumsulfatlösung zu, verschliesst mit einem Korkstopfen und schwenkt das Kölbchen um, bis sich die Seife gleichmässig verteilt hat. Gewisse Fette bilden ziemlich zähe Seifen, die sich nur schwierig in der Kaliumsulfatlösung auflösen. In diesen Fällen empfiehlt es sich, das verschlossene Kölbchen nochmals

kurze Zeit im Trockenschrank zu erwärmen. Nachdem eine homogene Lösung erreicht ist, lässt man auf Zimmertemperatur abkühlen und stellt anschliessend die Kölbchen während 10 Minuten in ein Wasserbad von genau 20° C. Dann gibt man der Reihe nach unter Umschütteln 0,5 ml Schwefelsäure, 1 ml Kokosseifenlösung und 0,1 g gereinigte Kieselgur hinzu und stellt das Kölbchen nochmals während etwa 5 Minuten in das Wasserbad von 20°. Dann wird kräftig geschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser in das Röhrchen von Beckel filtriert, bis das Filtrat die Marke von 12,5 ml erreicht hat. Gelegentlich ist es erforderlich, den Rückstand auf dem Filter mit einem Reagensglas etwas zusammenzudrücken, um genügend Filtrat zu erhalten.

Destillation. Das Filtrat giesst man in ein 50 ml-Stehkölbchen und spült das Röhrchen mit 5 ml frisch ausgekochtem destilliertem Wasser nach. Nun gibt man etwas Bimssteingriess in das Destillationskölbchen und destilliert 11,0 ml in die Vorlage (11 ml-Beckelröhrchen). Die Form der Destillationsapparatur ist nach *Grossfeld* ohne Einfluss auf das Resultat. Die Abmessungen sollten jedoch möglichst klein sein, damit nicht zuviel Flüssigkeit im Kühlerrohr verbleibt (Länge des Kühlmantels ca. -8 cm).

Titration. Das Destillat giesst man in ein 50 ml-Enghals-Erlenmeyerkölbchen, setzt einen Tropfen 1%ige Phenolphthaleinlösung zu und titriert mit 0,01n-Natronlauge auf deutliche Rotfärbung. Das 11 ml-Beckelröhrchen wird nun mit der etwas übertitrierten Lösung ausgespült, worauf dieses normalerweise wieder entfärbt wird. Man titriert nun vorsichtig auf ganz schwache Rosafärbung, welche während 30 Sekunden bestehen bleiben soll.

Blindversuch. In gleicher Weise wie der Hauptversuch wird mit 500 mg Kakaofett ein Blindversuch durchgeführt. Blindversuche mit den Reagenzien ohne Kakaofett geben zu hohe Werte, weil nach der Zersetzung der Seife zu wenig wasserunlösliche Fettsäuren vorhanden sind. Die wässrige Phase nimmt sodann etwas mehr Capron- und Caprylsäure auf.

Berechnung. Vom Titrationswert des Hauptversuchs wird zunächst der Alkaliverbrauch beim Blindversuch abgezogen (0,5—1 ml). Die Differenz, multipliziert mit 1,4, gibt die Halbmikrobuttersäurezahl, insofern die Einwaage genau 500 mg betrug.

Der Titer der 0,01n-Natronlauge ist täglich neu zu bestimmen.

$$\text{HBsZ} = \frac{(a - b) \cdot 1,4 \cdot 500}{E}$$

a = ml 0,01n-NaOH im Hauptversuch

b = ml 0,01n-NaOH im Blindversuch

E = Einwaage in mg

Zusammenfassung

1. Verschiedene Faktoren, welche bei der Bestimmung der Halbmikrobuttersäurezahl bewusst oder unbewusst variiert werden können, sind studiert und ihr Einfluss auf die Resultate untersucht worden.
2. Die Buttersäurezahl wird beeinflusst von der Einwaage, der Art der Verseifung und der Temperatur, bei welcher die Seifen zersetzt werden.
3. Ohne merklichen Einfluss auf das Resultat ist die zur Verseifung angewandte Menge Kalilauge (insofern sie zur vollständigen Verseifung ausreicht), sowie die Geschwindigkeit der Zersetzung der Seifen. Sehr gut reproduzierbar ist die Destillation des wässerigen Filtrates.
4. Eine standardisierte, genau präzierte Arbeitsvorschrift, die sich in keinem wesentlichen Punkte von der *Grossfelds*chen Methode unterscheidet, wird vorgeschlagen. Nach dieser Vorschrift finden auch verschiedene Analytiker gut übereinstimmende Resultate.

Résumé

1. Examen des divers facteurs qui peuvent être consciemment ou inconsciemment variés dans le semi-microdosage de l'indice butyrique et de leur influence sur les résultats.
2. L'indice butyrique est influencé par la pesée, le mode de saponification et la température de décomposition des savons.
3. La quantité de potasse caustique utilisée pour la saponification est sans influence sur le résultat (pour autant qu'elle assure une saponification complète); il en est de même de la vitesse de décomposition des savons. La distillation du filtrat aqueux donne des résultats bien reproductibles.
4. Un mode opératoire standardisé et bien précisé est décrit; il ne s'écarte de celui de *Grossfeld* en aucun point essentiel et donne, dans les mains de divers analystes, des résultats qui concordent bien.

Summary

Critical examination of the various variables which can be consciously or unconsciously changed in the course of the semimicro determination of the butyric acid number.

Description of a standardized procedure for the abovementioned determination which gives good and concordant results in the hands of various analysts.

Literatur

- 1) *J. Grossfeld*, Handbuch der Lebensmittelchemie 4. Bd. 87 (1939); Z.U.L. **64**, 433 (1932); **70**, 459 (1935); **76**, 340 (1938).
- 2) Gemeinschaftsarbeit, diese Mitt. **44**, 348 (1953).
- 3) *J. Kuhlmann* und *J. Grossfeld*, Z.U.L. **53**, 381 (1927).
- 4) *J. Grossfeld*, Z.U.L. **64**, 433 (1932).
- 5) *J. Grossfeld*, Z.U.L. **76**, 340 (1938).
- 6) *J. Grossfeld*, Z.U.L. **70**, 459 (1935).
- 7) *J. Grossfeld*, Z.U.L. **51**, 207 (1926).