Zeitschrift

für

Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 5.

1. September 1907.

14. Band.

Über den Barytwert bei Butterfett und seine Anwendbarkeit.

Von

E. Avé-Lallemant.

Mitteilung aus der Kgl. Untersuchungsanstalt beim Hygienischen
Institut Leipzig.

Die herrschende Unsicherheit auf dem Gebiete der Untersuchung und Begutachtung des Butterfettes hat im Laufe des letzten Jahrzehntes eine Reihe von teils mustergültigen Verfahren hervorgebracht, welche einerseits zur Vertiefung und zum Ausbau unserer Kenntnisse von der Zusammensetzung des Butterfettes, sowie der als Ersatz- bzw. Fälschungsmittel dienenden Fette und Fettgemische wesentlich beitrugen, andererseits aber auch bei der Abhängigkeit der Zusammensetzung des Butterfettes von allen möglichen Faktoren die ganze Schwierigkeit, in jedem Einzelfalle ein klares Bild zu bekommen, ans Licht brachten.

Überblickt man die Reihe der vorgeschlagenen Verfahren, so findet man, daß sie zur Trennung der Fettsäuregruppen voneinander bzw. zum Zweck des Heraus-schälens der einen dieser Gruppen, der niederstmolekularen, sich fast durchweg des Weges der Destillation bedienen. Und trotzdem wir wissen, daß eine auch nur annähernd exakte Trennung einzelner Fettsäuregruppen mit Hilfe der Destillation nicht möglich ist, zählen die auf diesem Prinzip beruhenden Verfahren zu unseren besten und erfolgreichsten.

Der andere Weg einer Trennung der Fettsäuren, durch Salzbildung und Scheidung der entstandenen Salzgemische voneinander, hat sich einen festen Platz in der analytischen Praxis bisher nicht verschaffen können, obwohl die Bedingungen hier zum mindesten nicht ungünstiger liegen, vielmehr die lange schon geschätzte Verseifungszahl nach Köttstorfer gewisse Erfolge in weiterer Verfolgung desselben Weges zu verheißen schien.

Zwar besitzen wir bereits in dem Farnsteiner'schen Verfahren zur Trennung der ungesättigten Fettsäuren von den gesättigten, sowie in dem von Partheil und Férié zur Scheidung der Fettsäuregruppen mit Hilfe ihrer Lithiumsalze Wege, um einen tieferen Einblick in die Zusammensetzung der Fette zu erlangen; indessen haben diese Verfahren ihrer Umständlichkeit wegen noch nicht die gebührende Würdigung finden können, so daß auch die Erfahrungen als Ergebnisse der Anwendung nur recht spärlich zu fließen scheinen.

Als weiterer Versuch in derselben Richtung ist das ältere Verfahren von König und Hart¹⁾ anzusehen, welches bekanntlich die Barytsalze der Fettsäuren zu ihrer Trennung verwendet. Bei der Analyse der in der Königlichen Untersuchungsanstalt Leipzig eingehenden Butter, mit deren Untersuchung und Begutachtung ich bereits

¹⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1891, 30, 292.

seit Jahren betraut bin, habe ich neben den vorgeschlagenen neueren Untersuchungsverfahren auch dieses Barytverfahren angewendet, weil mir die mitgeteilten Ergebnisse ermutigend erschienen. Nach diesem Verfahren werden bekanntlich 5 g Fett mit 60 ccm Alkohol und 40 ccm einer heiß gesättigten Ätzbarytlösung 3—3½ Stunden am Rückflußkühler verseift, das zur Marke von 300 ccm aufgefüllte Reaktionsgemisch filtriert, in 250 ccm Filtrat der überschüssige Ätzbaryt durch Kohlensäure entfernt, fast bis zur Trockne eingedampft, mit warmem Wasser aufgenommen und zu 250 ccm Gesamtvolum ergänzt. In 200 ccm Filtrat wird dann schließlich das Baryum bestimmt. Die gefundene Barytmenge in Milligrammen, auf 5 g Fett berechnet, stellt die Barytzahl nach König und Hart dar.

Obwohl das Verfahren eine nicht unwesentliche Vereinfachung und Verbesserung durch Kreis und Baldin¹⁾ erfahren hat, durch welche eine Reihe von Fehlerquellen ausgeschaltet wurden, so blieb es doch noch immer wenig handlich und Laves²⁾ bezeichnet als die Hauptfehlerquellen die teilweise Löslichkeit der hochmolekularen Barytseifen, welche den Ausfall der Barytzahl von der Menge des angewendeten Fettes abhängig macht, sowie die Schwierigkeit, den Abdampfückstand in der Schale so weit aufzuschließen, daß die vorhandenen löslichen Barytseifen quantitativ in Lösung übergeführt werden. Ich selbst habe die Erfahrung gemacht, daß es nur äußerst schwierig möglich ist, mit heißer Ätzbarytlösung eine vollständige Verseifung zu erzielen, weil die kompakt und krustenartig sich abscheidenden festen Barytseifen wechselnde Mengen Fett mechanisch mit niederreißen und so der Verseifung entziehen.

Andererseits erscheint aber das Prinzip des Verfahrens so beachtenswert, daß ich es für gerechtfertigt hielt, zu versuchen, ob nicht auf anderem Wege günstigere Ergebnisse zu erreichen wären. Ich ging von folgender Erwägung aus: Wenn eine neutralisierte, heiße, wässrige Kaliseifenlösung mit einer überschüssigen, aber bekannten Menge eines neutralen Baryumsalzes versetzt wird, so werden nur diejenigen Fettsäuren niedergeschlagen werden, deren Baryumsalze in Wasser unlöslich beziehungsweise schwerlöslich sind. Durch Restbestimmung des in Lösung gebliebenen Baryumoxyds und Subtraktion desselben von der zur Fällung verwendeten Gesamtbaryumoxydmenge mußte diejenige Baryumoxydmenge gefunden werden, welche an die Fettsäuren zu unlöslicher Barytseife sich gebunden hatte. Die Köttstorfer'sche Verseifungszahl ergibt nach Umrechnung auf Baryumoxyd die Gesamtmenge des von 1 g Fett gebundenen Baryumoxyds. Durch Subtraktion des in den unlöslichen Barytseifen enthaltenen, natürlich ebenfalls auf 1 g Fett umgerechneten Baryumoxyds von dieser Gesamtmenge mußte sich diejenige Menge Baryumoxyd ergeben, welche unter den Bedingungen des Versuches an die in 1 g Fett vorhandenen, löslichen Barytsalze liefernden Fettsäuren sich binden lassen. Ich will der Kürze halber den in Form von unlöslichen beziehungsweise schwerlöslichen Barytseifen gebundenen Baryt im folgenden stets kurz als „unlöslichen Barytwert“ bezeichnen im Gegensatz zum „löslichen Barytwert“.

Nach einer größeren Reihe von Versuchen bin ich zu folgender Arbeitsweise gelangt, welche gleichmäßige, im Rahmen der Versuchsfehler übereinstimmende Ergebnisse liefert und bisher bei Ausmittelung von Fälschungen in einer Reihe zweifelhafter Fälle gute Dienste geleistet hat:

¹⁾ Schweizer. Wochenschrift f. Chem. und Pharm. 1892, 30, 189; Zeitschr. analyt. Chem. 1895, 34, 474.

²⁾ Archiv d. Pharmacie 1893, 231, 356.

1,9—2,0 g Fett werden in einem leichten Wägegläschen genau abgewogen und mit 25 ccm alkoholischer ungefähr $\frac{1}{2}$ N.-Kalilauge (Köttstorfer'sche Lauge) genau unter den Vorsichtsmaßregeln der Bestimmung der Köttstorfer'schen Verseifungszahl eine halbe Stunde lang am Steigrohr verseift. Die noch warme Seifenlösung wird mit 3—4 Tropfen 2 0/0-iger Phenolphthaleinlösung versetzt und mit alkoholischer ungefähr $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure genau neutralisiert. Nun setzt man in ein siedendes Wasserbad und entfernt den Alkohol durch Einblasen von Luft möglichst vollständig. Zur festen Seife gibt man etwa 10 ccm Wasser und bläst wiederum unter Erhitzen im Wasserbade Luft ein, bis die Seife fest zu werden beginnt, um auch die letzten Reste von Alkohol nach Möglichkeit zu entfernen. Nunmehr löst man in ausgekochtem, siedendem Wasser und spült die durch Dissoziation rot gewordene Lösung in einen 250 ccm-Maßkolben quantitativ über. Das Volumen der Seifenlösung soll jetzt etwa 150—180 ccm betragen. Man setzt den Maßkolben etwa 5 Minuten auf das siedende Wasserbad, um sicher zu sein, daß die Lösung genügend heiß bleibt, und läßt dann unter gelindem Umschwenken des Kolbens aus einer Pipette mit Auslaufmarke 50 ccm einer etwa $\frac{1}{5}$ N.-Baryumchloridlösung ($25 \text{ g BaCl}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ zu 1000 ccm) von genau 15° (Thermometerkontrolle) einfließen, deren Gehalt zuvor genau bestimmt wurde. Darauf setzt man den Kolben noch etwa 15 Minuten auf ein siedendes Wasserbad, bis die festen, unlöslichen Barytseifen sintern und sich zusammenballen. Man läßt auf Zimmertemperatur erkalten, füllt genau zur Marke auf, filtriert nach gründlicher Durchmischung 200 ccm der wasserhellen, gegen Lakmus und Phenolphthalein neutralen Lösung durch ein dichtes, trockenes Filter in einen Maßkolben, indem man die zuerst ablaufenden Anteile zwei- bis dreimal zurückgießt, jedesmal kräftig durchschüttelt und dann erst endgültig auffängt. In diesen 200 ccm Filtrat bestimmt man nach dem Ansäuern mit Salzsäure das Baryum als Sulfat.

Die Berechnung gestaltet sich nun folgendermaßen:

1. Man addiert zur gefundenen Menge Baryumsulfat $\frac{1}{4}$ ihres Gewichtes hinzu und reduziert so auf die ganze Menge des angewendeten Fettes.
2. Man rechnet die so gefundene Menge Baryumsulfat auf Baryumoxyd um.
3. Man subtrahiert die gefundene Menge Baryumoxyd, in Milligrammen ausgedrückt, von der zugesetzten Gesamtmenge Baryumoxyd in Milligrammen und erhält so die von der angewendeten Fettmenge unlöslich gebundene Baryumoxydmenge.
4. Man dividiert den nach 3 erhaltenen Wert durch die angewendete Fettmenge und erfährt so die durch 1 g Fett unlöslich abgeschiedene Baryumoxydmenge, den sog. „unlöslichen Barytwert“ (Zahl „b“ der Tabellen).
5. Man rechnet die Verseifungszahl nach Köttstorfer auf Baryumoxyd um (Zahl a der Tabellen).
6. Man subtrahiert den nach 4 erhaltenen Wert von dem nach 5 erhaltenen (a—b) und erhält so die durch 1 g Fett löslich gebundene Menge Baryumoxyd in Milligrammen, den sog. „löslichen Barytwert“ (Zahl c der Tabellen).

In den folgenden Tabellen gebe ich in Tabelle I eine Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse von 50 reinen Butterfetten, welche sich ihrer Einlieferung und Untersuchung nach ziemlich gleichmäßig über das Jahr 1904 und einen Teil des Jahres 1905 erstrecken und zumeist landwirtschaftlichen Betrieben Sachsens, zum Teil auch anderen Gegenden Deutschlands entstammen. In Tabelle II schließen sich daran eine Anzahl Fette und Öle, welche zur Margarinefabrikation und auch zur Butterfälschung Verwendung zu finden pflegen, sowie einige Margarinesorten des

Handels, zum Teil mit mehr oder weniger bedeutenden Kokosfettzusätzen. Tabelle III gibt endlich einige teils selbst gemischte, teils als gefälscht beanstandete Butterfette. Die drei ersten Spalten der Tabellen enthalten zur Orientierung die üblichen Zahlen und zwar Refraktometerzahl, Reichert-Meißl'sche Zahl und Köttstorfer'sche Verseifungszahl. Hierauf folgen in drei weiteren Spalten die unter Zugrundelegung des vorstehend geschilderten Verfahrens erhaltenen Werte. Die letzte Spalte der Tabellen gibt das Verhältnis $b-(200 + c)$.

Der Wert dieser Differenz kommt zustande als eine Funktion der quantitativen Verhältnisse der im Fett enthaltenen Fettsäuren mit löslichen und solcher mit unlöslichen Barytsalzen in Verbindung mit ihrer Molekulargröße. Er wird bei Butterfett infolge seines relativ geringen Gehaltes an hochmolekularen Fettsäuren mit unlöslichen Barytsalzen und wegen seines relativ reichlichen Gehaltes an niedrigmolekularen Fettsäuren mit löslichen Barytsalzen bei weitem niedriger sein müssen, wie bei derjenigen Fettgruppe, bei welcher sich die Quantitätsverhältnisse beider Fettsäuregruppen umgekehrt verhalten. Nach meinen Erfahrungen wird er bei Butterfett stets negativ, bleibt bei allen anderen Fetten aber stets stark positiv. Mischt man Butter mit Fetten der Schweinefett-Talg-Gruppe, so wird schon bei einem Gehalt von 10 % Fremdfett der Wert dieser Differenz fast stets positiv.

Eine gewisse Mittelstellung nimmt das Cocosfett ein, welches der Butter bezüglich der quantitativen Verhältnisse beider Fettsäuregruppen näher steht. Dagegen differiert das mittlere Molekulargewicht eben dieser Gruppen in den beiden Fetten nicht unwesentlich in der Weise, daß es beim Cocosfett infolge dessen hohen Gehaltes an Laurin und Myristin zu einer starken Erniedrigung des Molekulargewichtes für die unlösliche Barytsalze liefernden Fettsäuren kommt, während das Molekulargewicht der lösliche Barytsalze bildenden Fettsäuren, hier vornehmlich Capronsäure neben Capryl- und Caprinsäure, sich entsprechend erhöht. Wir finden daher beim Palmin einen bei weitem höheren Barytwert für die erstere Fettsäuregruppe (b unlöslich), einen wenig niedrigeren für die andere Gruppe (c löslich). Die Differenz $b-(200 + c)$ wird aber auch beim Cocosfett noch sehr reichlich positiv.

Die Aufstellung einer als Differenz bezeichneten Verhältniszahl ist ja nichts Neues. Sie hat zunächst etwas Willkürliches, und hat um so berechtigter Gegner finden müssen, als man aus Mangel an vergleichbaren Werten zwei nicht vergleichbare Werte in Beziehung zueinander zu setzen versucht hat, nämlich einen rein empirischen, konventionellen, die Reichert-Meißl'sche Zahl, und einen exakten, die Köttstorfer'sche Verseifungszahl. Erst in dieser neuen Beleuchtung erscheinen die gegen die „Differenz“ erhobenen Einwände unberechtigt.

Tabelle I.
Reine Butterfette.

No.	Refrakto- meterzahl bei 40°	Reichert- Meißl'sche Zahl	Köttstor- fer'sche Zahl	mg Baryumoxyd für 1 g Fett			Differenz $b-(200 + c)$
				insgesamt a	unlöslich b	löslich c	
1	42,9	29,9	229,1	313,0	253,0	60,0	-7,0
2	44,2	28,5	223,8	305,8	248,4	57,4	-9,0
3	42,8	27,2	228,8	312,5	254,5	58,0	-3,5
4	42,7	29,4	230,6	315,0	251,7	63,3	-11,6
5	41,8	30,9	233,9	319,6	253,3	66,3	-13,0

No.	Refrakto- meterzahl bei 40°	Reichert- Meißl'sche Zahl	Köttstor- fer'sche Zahl	mg Baryumoxyd für 1 g Fett			Differenz b - (200 + c)
				insgesamt a	unlöslich b	löslich c	
6	43,7	27,5	225,5	308,0	249,0	59,0	-10,0
7	42,4	31,0	229,3	313,2	253,4	59,8	- 6,4
8	42,6	29,8	229,6	313,6	254,3	59,3	- 5,0
9	42,7	28,9	228,3	311,9	248,8	63,1	-14,3
10	43,7	27,1	222,9	304,5	251,5	53,0	- 1,5
11	42,7	27,8	227,5	310,8	254,0	56,8	- 2,8
12	42,8	30,6	227,8	311,2	252,2	59,0	- 6,8
13	43,2	32,0	229,6	313,6	249,2	64,4	-15,2
14	42,4	29,4	228,6	312,3	254,8	57,5	- 2,7
15	42,1	30,2	230,7	315,1	251,6	63,5	-11,9
16	42,9	30,0	229,5	313,5	249,0	64,5	-15,5
17	42,5	31,2	231,0	315,6	248,5	67,6	-19,1
18	42,2	30,7	229,9	314,0	249,8	64,2	-14,4
19	43,2	27,9	226,2	309,3	250,9	58,4	- 7,5
20	43,1	29,5	228,9	312,9	251,1	61,8	-10,7
21	42,6	31,8	228,5	312,2	248,2	68,0	-19,8
22	42,3	26,8	230,7	315,1	252,8	62,3	- 9,5
23	42,7	29,3	228,7	312,4	249,5	62,9	-13,4
24	42,2	30,4	230,5	314,8	250,3	64,5	-14,2
25	44,2	25,1	224,5	306,6	250,9	55,7	- 4,8
26	44,1	25,8	224,7	307,0	251,1	55,9	- 4,8
27	43,1	30,7	227,4	310,7	247,2	63,5	-16,3
28	43,2	28,2	229,7	313,8	252,9	65,9	-13,0
29	43,0	27,7	229,3	313,2	253,2	60,0	- 6,8
30	42,7	30,2	229,6	313,6	247,4	66,2	-18,8
31	42,6	28,2	229,2	313,1	253,4	59,7	- 6,3
32	43,1	28,0	227,6	310,9	252,0	58,9	- 6,9
33	43,0	30,7	228,3	311,9	248,5	63,4	-14,9
34	43,1	30,4	228,5	312,1	248,9	63,2	-14,3
35	43,7	29,5	228,4	312,0	249,4	62,6	-13,2
36	44,4	26,0	224,0	306,0	251,5	54,5	- 3,2
37	43,3	29,8	227,4	310,6	248,2	62,4	-14,2
38	43,6	28,9	225,7	308,3	247,9	60,4	-12,5
39	44,7	25,6	221,5	302,5	249,2	53,3	- 4,1
40	44,5	26,3	222,4	303,9	249,1	54,8	- 5,7
41	44,0	27,8	224,9	307,2	249,5	57,7	- 8,2
42	43,8	29,7	226,1	308,9	249,5	59,4	- 9,9
43	43,5	28,0	223,3	305,0	251,0	54,0	- 3,0
44	43,7	27,4	225,7	308,4	251,3	57,1	- 5,8
45	43,6	26,9	224,2	306,3	250,4	55,9	- 5,5
46	44,1	28,9	225,7	308,3	249,5	58,8	- 9,3
47	44,8	26,4	222,3	303,7	249,1	54,6	- 5,5
48	45,0	25,8	221,1	302,0	249,8	52,2	- 2,4
49	44,0	24,6	220,3	300,9	250,1	50,8	-0,17
50 ¹⁾	40,8	32,3	241,1	329,6	252,9	76,7	-23,8
Höchst	45,0	32,3	241,1	329,6	254,8	76,7	-23,8
Niedrigst	40,8	24,6	220,3	300,9	247,4	50,8	- 0,7
Mittel	43,2	28,7	227,4	310,7	250,7	60,3	- 9,6

¹⁾ Molekulargewicht der unlöslichen Fettsäuren 248,5; Polenske'sche Zahl 4,78.

Wie die vorstehende Tabelle zeigt, bewegt sich der unlösliche Barytwert nur innerhalb der engen Grenzen von 248—254, was nicht Wunder nehmen kann, wenn man sich der nur wenig variablen Menge der unlöslichen Fettsäuren erinnert, wie sie die Hehner'sche Zahl ausdrückt. Die Differenzen in den Molekulargewichten der in Frage kommenden Fettsäuren, welche den anderen Faktor für die Höhe des unlöslichen Barytwertes abgeben, kommen nur in sehr untergeordnetem Maße zur Geltung, einmal, weil sie an sich nur eine Spannweite von etwa 14 Einheiten haben, wenn man als ihre Grenzen die Zahlen 256 und 270 annimmt, und dann, weil mit dem Molekulargewicht der unlöslichen Fettsäuren erfahrungsgemäß meist auch ihre Menge im Butterfett steigt und fällt, so daß zwischen den Wirkungen beider Faktoren eine Kompensation bis zu einem gewissen Grade zustande kommt, als deren Folge das Bindungsvermögen für die Base annähernd dasselbe bleibt. Der lösliche Barytwert dagegen ist stark variabel und zwar, wie vorausszusehen war, viel stärker variabel, wie der Wert der Reichert-Meißl'schen Zahl, weil für ihn die Säuren bis zu 10 Kohlenstoffatomen in Frage kommen. Abgesehen von dem Fett unter Nr. 50, welches sehr stark anormal ist, bewegt er sich etwa zwischen 50 und 68. Als Folge dieser Verhältnisse ist auch die Differenz $b - (200 + c)$ stark variabel und geht im extremsten Falle sogar bis auf —23,8 herauf.

Tabelle II.
Andere Speisefette und Öle.

No.	Bezeichnung des Fettes	Refrakto- meterzahl bei 40°	Rei- chert- Meißl- sche Zahl	Kött- stor- fer- sche Zahl	mg Baryumoxyd für 1 g Fett			Differenz $b - (200 + c)$
					ins- gesamt a	unlös- lich b	löslich c	
1	Sesamöl	—	—	186,8	255,2	251,9	3,3	+48,6
2	Arachisöl	—	—	187,9	256,7	255,0	1,7	+53,3
3	Cottonöl	—	—	192,9	263,5	256,9	6,6	+50,3
4	Mohnöl	—	—	191,9	262,3	254,2	8,1	+46,1
5	Cocosfett	35,1	9,6	258,6	353,3	299,2	54,1	+45,1
6	"	35,3	9,2	257,2	351,8	297,7	54,1	+43,6
7	"	34,8	9,0	259,7	354,1	296,5	57,6	+38,9
8	Schweinefett	50,6	—	194,3	265,5	257,4	7,6	+50,3
9	"	50,7	—	195,0	266,4	257,5	8,9	+48,6
10	"	51,0	—	194,1	265,0	257,2	7,8	+49,4
11	"	48,5	—	195,9	267,6	259,2	8,4	+49,8
12	"	50,2	0,6	195,8	267,7	257,3	10,4	+46,9
13	Rindstalg	46,6	—	197,9	270,3	264,1	6,2	+57,9
14	Sogenanntes Pflanzen- fett des Handels	35,1	7,6	257,9	352,4	297,4	55,0	+42,4
15		39,6	8,2	242,5	322,3	285,2	37,1	+48,1
16		43,9	6,0	233,3	318,9	279,3	39,6	+39,7
17	Margarine „Butella“ . .	39,1	7,4	243,7	332,3	288,9	44,0	+44,9
18	Margarine	44,6	6,5	233,5	319,0	277,7	41,3	+36,4
19	"	51,2	1,9	193,5	264,3	254,9	9,4	+45,5
20	"	51,3	1,9	193,0	263,7	255,0	8,7	+46,3
21	"	51,9	—	192,7	263,3	254,5	8,8	+45,7
22	"	51,5	—	193,5	264,3	255,5	8,8	+46,7

Bei den Fetten der Schweinefett-Talg-Gruppe sowie bei den meisten Pflanzen-ölen finden wir hier den unlöslichen Barytwert als Folge ihres höheren Gehaltes an

hochmolekularen Fettsäuren demjenigen der Butter gegenüber erhöht; doch ist diese Erhöhung keine wesentliche, sondern sie beträgt nur 7—14 mg, da mit der grösseren Menge der Fettsäuren auch ein höheres Molekulargewicht derselben Hand in Hand geht. Beim Cocosfett dagegen zeigt sich der unlösliche Barytwert infolge des reichen Gehaltes dieses Fettes an relativ niedrigmolekularen Fettsäuren mit unlöslichen bezw. sehr schwerlöslichen Barytsalzen beträchtlich erhöht und zwar um 46—50 mg. Diejenigen Öle, welche besonders reich an höchstmolekularen Fettsäuren sind, wie Sesamöl und Arachisöl, zeigen daher auffallend niedrige unlösliche Barytwerte, Verhältnisse, welche auch in der relativ niedrigen Verseifungszahl eben dieser Fette ihren Ausdruck finden. Der lösliche Barytwert ist bei den Fetten der Schweinefett-Talg-Gruppe und den Pflanzenölen sehr gering. Er schwankt bei ihnen etwa zwischen 2—10 mg. Daß er nicht gleich Null, oder wenigstens nahezu gleich Null wird, liegt an der nicht vollkommenen Unlöslichkeit der hochmolekularen Barytseifen. Bis zu welchem Grade dieser Umstand sich geltend macht, werde ich weiter unten nachzuweisen suchen.

Tabelle III.

Gemische von Butterfetten mit Fremdfetten.

No.	Art der Fette	Refrak- tome- terzahl bei 40°	Rei- chert- Meißl- sche Zahl	Kött- stor- fer- sche Zahl	mg Baryumoxyd für 1 g Fett			Differenz b—(200 + c)
					insge- samt a	unlös- lich b	löslich c	
1	Butterfett No. 1 (Tab. I) + 10 % Schweinefett	43,8	26,3	224,5	306,7	254,6	52,1	+2,5
2	Butterfett No. 7 (Tab. I) + 10 % Cocosfett No. 6 (Tab. II)	41,8	28,8	232,9	318,2	259,2	59,0	+0,2
3	Butterfett No. 7 (Tab. I) + 10 % Schweinefett No. 10 (Tab. II)	43,4	28,4	226,0	308,7	255,5	53,2	+2,3
4	Butterfett No. 7 (Tab. I) + 10 % Cocosfett No. 6 (Tab. II) + 10 % Schweinefett No. 10 (Tab. II)	42,4	26,0	228,2	311,7	258,2	53,5	+4,7
5	Butterfett No. 32 (Tab. I) + 10 % Cocosfett + 10 % Rindstalg No. 13 (Tab. II)	42,8	23,4	227,7	311,0	257,2	53,8	+3,4
6	Butterfett ¹⁾ , wegen Margarine- zusatzes beanstandet	45,0	23,8	220,2	301,0	253,0	48,0	+5,0
7	Butterfett ²⁾ , wegen Palmfett- zusatzes beanstandet	41,6	21,7	234,6	320,5	263,5	57,0	+6,5
8	Butterfett, als verfälscht beanstandet	43,7	24,9	223,4	305,2	255,6	49,6	+6,0
9		43,4	23,3	223,1	304,8	257,2	47,6	+9,6
10		42,6	24,1	226,4	309,3	257,4	51,9	+5,5

¹⁾ Sesamöl-Reaktion positiv.²⁾ Jodzahl 30,58; Polenske'sche Zahl 5,40.

Die unter No. 1—5 aufgeführten, selbst hergestellten Mischungen von Butterfett mit Schweinefett, Cocosfett, Cocosfett + Schweinefett und Cocosfett + Talg in Mengenverhältnissen, wie sie für die Praxis in Frage kommen dürften, zeigen, zumal wenn man ihre analytischen Zahlen mit denjenigen ihrer Komponenten vergleicht, den Einfluß des Fremdfettes auf das Butterfett. Bei Zusatz aller drei Gruppen von Fälschungsmitteln, auch von Gemischen aus Schweinefett mit Cocosfett, erhöht sich der unlösliche Barytwert. Dieser Zuwachs kann bei Schweinefett- und Talgzusatz (No. 1 und 3 der Tabelle III) nach dem oben Ausgeführten naturgemäß nicht beträchtlich sein. Er wird um so größer sein, je größer die Differenz zwischen dem Barytwert des Butterfettes und des zur Fälschung benutzten Fremdfettes ist. Der lösliche Barytwert vermindert sich bei Schweinefettzusatz stark, da der Gesamtbarytbedarf gleichfalls sinkt. Die Differenz $b - (200 + c)$ endlich fällt stark ab und ist in den vorliegenden Fällen schon stark positiv geworden. Cocosfettzusatz (No. 2 der Tabelle) hat den unlöslichen Barytwert stark erhöht und den löslichen Barytwert um ein Weniges erniedrigt. Die Differenz $b - (200 + c)$ ist auch hier schon positiv geworden. Gemische aus Cocosfett und Schweinefett oder Cocosfett und Talg (No. 4 und 5 der Tabelle) erhöhen den unlöslichen Barytwert stark und drücken den löslichen meist stark herab, sodaß die Differenz $b - (200 + c)$ auch hier bald positiv wird. Die fünf letzten Nummern der Tabelle III zeigen die Ergebnisse von Butterfetten, welche als gefälscht beanstandet wurden und, zum Teil nach freimütigem Geständnis ihrer Verfertiger, zu Bestrafungen geführt haben.

Trotz der im ganzen bisher nicht ungünstigen Untersuchungsergebnisse verhehle ich mir nicht, daß der Nachweis von Fälschungen in besonders raffinierten Fällen große Schwierigkeiten haben kann, da eine Butter mit hohem löslichem Barytwert und stark negativer Differenz selbst bei 20 % Fremdfettzusatz noch keine positive Differenz aufzuweisen braucht. Nur der sachverständige Vergleich aller analytischen Zahlen wird da einigen Aufschluß geben können.

Ich habe mir aus einem reinen Butterfett von den erwähnten Eigenschaften Mischungen mit dem Kunstspeisefett No. 16 der Tabelle II hergestellt und lasse die Untersuchungsergebnisse hier folgen:

Art der Fette	Refrak- tome- terzahl bei 40°	Rei- chert- Meißel- sche Zahl	Kött- stor- fer- sche Zahl	mg Baryumoxyd für 1 g Fett			Differenz $b - (200 + c)$
				ins- gesamt a	unlös- lich b	löslich c	
Reines Butterfett	42,4	28,2	230,1	314,6	250,2	64,4	—14,2
Kunstspeisefett No. 16 (Tab. II) .	43,9	6,0	233,3	318,9	279,3	39,6	+39,3
Butterfett + 10 % Kunstspeisefett	42,6	26,1	230,4	315,1	253,8	61,3	— 7,5
Butterfett + 20 % Kunstspeisefett	43,1	24,0	230,6	315,3	256,4	58,9	— 2,5

Gegen die 10 % Fremdfett enthaltende Mischung wird man kaum mehr als den Einwand starker Abnormität erheben können, vorausgesetzt, daß nicht doch noch vielleicht das Phytosterinacetat-Verfahren nach Bömer Aufschluß gegeben hätte. Dagegen würde die 20 % Fremdfett enthaltende Mischung entschieden als gefälscht anzusprechen sein wegen des klar obwaltenden Mißverhältnisses aller Zahlen, insbesondere des ganz abnorm hohen unlöslichen Barytwertes wegen, welcher einem Gehalt von mehr als 10 % Palmfett entspricht.

Es wäre nun noch kurz die Frage zu streifen, wie sich stark ranzige Fette, wie sie wohl ab und zu einmal zur Untersuchung kommen, verhalten. Ich habe vier derartige Fette zu untersuchen Gelegenheit gehabt mit dem Ergebnis, daß sie ganz abnorme Werte liefern und daher so weitgehend verändert sein müssen, daß sie sich nach der gewohnten Norm nicht beurteilen lassen. Starke Ranzigkeit mit stechendem Fettsäuregeruch erhöht die Reichert-Meißl'sche Zahl mäßig, die Köttstorfer'sche Verseifungszahl sehr bedeutend. Der unlösliche Barytwert (b) wird stark, bis auf 230 mg und weniger herabgedrückt, während sich der lösliche (c) natürlich entsprechend erhöht, die Differenz also ausnehmend bis auf 50 und mehr negativ in die Höhe schnell.

Aus den Ergebnissen meiner bisherigen Versuche möchte ich für die Butteruntersuchung die folgenden Schlüsse ziehen:

1. Ein weder ranzig noch talgig verändertes Butterfett ergibt nach dem vorstehenden Verfahren einen „unlöslichen Barytwert“ von 247—251 (Zahl b der Tabellen). Infolge besonderer Fütterungsverhältnisse kann dieser Wert auf 253—254 steigen.

2. Der „lösliche Barytwert“ (Zahl c der Tabellen) liegt beim Butterfett zwischen 50 und 65.

3. Die Differenz $b - (200 + c)$ ist bei unverfälschtem Butterfett stets negativ.

4. Butterfett mit einem unlöslichen Barytwert (b) von über 254 oder einem löslichen Barytwert von unter 50 ist stets hochgradig verdächtig.

5. Ein Butterfett mit einer wesentlichen (über $+1$) positiven Differenz $b - (200 + c)$ ist als verfälscht anzusprechen. Meistens werden sich bei positiver Differenz auch abnorme Barytwerte nach 4. ergeben.

6. Cocosfettzusatz verrät sich durch starke Erhöhung des unlöslichen Barytwertes (b), welcher auf je 10 % Zusatz um ungefähr 4,5—5,0 mg steigt.

7. Auch kombinierte Fälschungen mit Cocosfett und Talg oder ähnlichen Mischungen können schon bei Zusätzen von 10—15 % in den meisten Fällen mit Sicherheit erkannt werden.

8. Stark ranziges Butterfett sowie Butterschmalz, welches einer starken Erhitzung ausgesetzt war, schließen eine Beurteilung nach dem angegebenen Verfahren aus.

Es kann befremden, daß ich bei meinen Versuchen die Hydrolyse der wässerigen Seifenlösung gar nicht in Beachtung zog. Ich hätte die Hydrolyse nur durch reichlichen Alkoholzusatz ausschalten können, hätte dann aber so hochgradige Löslichkeitsänderungen der Barytseifen mit in Kauf nehmen müssen, daß die Ergebnisse stark darunter gelitten hätten. Es kam daher darauf an, zu untersuchen, welchen Einfluß die Hydrolyse der wässerigen Kaliseifenlösungen von der verwendeten Konzentration auf die Fällung hat. Zu dem Zweck bereitete ich mir eine mit ungefähr $\frac{1}{2}$ N.-Salpetersäure neutralisierte Seifenlösung derselben Konzentration, wie ich sie in den Versuchen verwendete, teilte dieselbe in zwei Teile, deren einen ich mit 0,05 cem $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge versetzte, und fällte beide Lösungen mit überschüssiger Silbernitratlösung in der Wärme. Der Silberniederschlag der mit Kalihydrat versetzten Lösung erschien sehr deutlich grau gefärbt infolge Silberoxydabscheidung und dunkelte schnell nach, während bei der in normaler Weise bereiteten Lösung ein rein weißer Niederschlag entstand, welcher sich mehrere Tage lang unverändert hielt. Ich wiederholte denselben Versuch in quantitativer Weise, indem ich genau wie eingangs geschildert verfuhr, nur daß

ich die Neutralisation der alkalischen alkoholischen Seifenlösung mit wässriger ungefähr $\frac{1}{2}$ N.-Salpetersäure bewirkte, die Fällung mit etwa $\frac{1}{5}$ N.-Silbernitratlösung vollzog und das Restsilber in 100 ccm des Filtrats mit Rhodanlösung in salpetersaurer Lösung zurücktitrierte. Ich wählte für den Versuch Fette der Schweinefett-Talg-Gruppe, weil diese ausschließlich solche Fettsäuren enthalten, deren Silbersalze wasserunlöslich sind, und ich daher erwarten durfte, diejenige Silbermenge niedergeschlagen zu finden, welche der Köttstorfer'schen Verseifungszahl dieser Fette entspricht. Eine wesentliche Differenz nach der negativen Seite hin hätte auf Beeinflussung durch die Hydrolyse schließen lassen. Die Ergebnisse waren folgende:

	Unlösliches Silber mg für 1 g Fett	} = { Kaliumhydroxyd mg für 1 g Fett	Verseifungszahl nach Köttstorfer
Schweinefett	379,05	197,1	195,2
Kakaofett	376,68	195,8	194,6

Es sind also die gesamten Fettsäuren zur Ausfällung gekommen. Die Differenzen zwischen den nach der Verseifungszahl zu erwartenden und den gefundenen Werten fallen in den Rahmen der Versuchsfehler. Bei der vorliegenden Versuchsanordnung wird also eine nennenswerte Beeinflussung der Ergebnisse durch die Hydrolyse der Kaliseifenlösung nicht in Frage kommen. Wohl aber spricht bei der Fällung mit Baryumsalzen die Löslichkeit der hochmolekularen Baryumseifen mit, welche den Barytwert in gewissen Grenzen von der Konzentration der Seifenlösung, also der angewendeten Fettmenge und auch von dem Gehalt der Lösung an anderen Salzen abhängig erscheinen läßt. So ergab z. B. dasselbe Butterfett

bei Verwendung von 1,3692 g Fett den unlöslichen Barytwert 246,1
 „ „ „ 1,9207 g „ „ „ 249,5.

Da bei Anwendung von 1,9—2 g Fett die angewendete Kalilauge tunlichst ausgenutzt wird, ein Mehr an Fett also auch eine Vermehrung der Verseifungslauge notwendig gemacht hätte, so entschloß ich mich endgültig zu der vorstehend angegebenen Versuchsanordnung; doch drängte sich jetzt von selbst die Frage auf, wie weit die erhaltenen Werte als exakte anzusehen waren. Übermäßig hohen Erwartungen durfte ich mich nach den vorliegenden Erfahrungen über die Eigenschaften der höher molekularen Fettsäuren und ihrer Salze nicht hingeben; doch erforderte die Vollständigkeit und ein Bedürfnis nach Klarheit ein Eingehen auf diese Frage.

Farnsteiner¹⁾ hat durch Reduktion der Reichert-Meißl'schen Zahl auf 1 g Fett, Berechnung des derselben entsprechenden Kaliumhydroxydwertes und Subtraktion desselben von der Köttstorfer'schen Verseifungszahl die Werte 191 bis 205 mg Kaliumhydroxyd entsprechend 261,1—280,3 mg Baryumoxyd gefunden; doch müssen diese Zahlen notwendig zu hoch sein, da je nach dem Gehalt des Butterfettes an schwerflüchtigen, aber lösliche Barytsalze bildenden Fettsäuren mehr oder weniger derselben sich der Bestimmung entzieht, auch die Reichert-Meißl'sche Zahl nur 87—88 % aller vorhandenen flüchtigen Fettsäuren im Destillat liefert.

Wenn man aber berücksichtigt, daß die für den unlöslichen Barytwert zu erwartende Zahl nur von zwei Faktoren abhängig ist, nämlich im direkten Sinn von der Menge des in Frage kommenden Fettsäureanteils, für welchen wir in der Hohner'schen Zahl (H) ein längst bekanntes Maß besitzen, im umgekehrten Sinne

¹⁾ Diese Zeitschrift 1905, 10, 61.

von dem Molekulargewicht (M_0) dieser Fettsäuren, wozu dann als Konstante nur noch das Äquivalentgewicht des Baryumoxydes für einbasische Fettsäuren mit 76,7 kommt, so erhält man die Formel:

$$b = \frac{0,01 H \times 76,7}{M_0}$$

Setzt man für H die Werte 85—88, für M_0 257—268 ein, so berechnen sich für b die Werte 262,6—243,2, welche mit den analytisch gefundenen genügend übereinstimmen.

Um den Versuch sprechen zu lassen, habe ich aus einem Schweinefett, einem Kokosfett und einem Butterfett die unlöslichen Baryumsalze der in diesen Fetten enthaltenen Säuren durch Fällung und Auswaschen mit kaltem Wasser an der Wasserstrahlpumpe dargestellt. Die so erhaltenen Baryumsalze wurden mit überschüssiger verdünnter Salzsäure unter gelindem Erwärmen im Scheidetrichter zerlegt, bis zum Verschwinden der Salzsäurereaktion mit warmem Wasser ausgewaschen, in Äther gelöst, die ätherische Lösung noch dreimal mit Wasser gewaschen und mit trockenem Natriumsulfat entwässert; nachdem die Fettsäuren vom Äther durch Abdunsten befreit waren, wurden sie bei 88—90° zwei Stunden lang getrocknet und ihre Verseifungszahl genau nach dem Köttstorfer'schen Verfahren bestimmt. Bei quantitativer Ausfällung mußte der der Verseifungszahl entsprechende Barytwert voll unlöslich gefunden werden. Die Ergebnisse waren folgende:

Art des Fettes	Kaliumhydroxyd gefunden mg	Entsprechend Baryumoxyd mg	Unlösliches Baryumoxyd gefunden mg	Demnach lösliches Baryumoxyd mg	Also in % der Gesamtmenge ungelöst geblieben
Butterfett . . .	213,8	292,3	278,3	14,0	4,79 %
Schweinefett . .	205,6	281,1	267,7	13,4	4,77 „
Cocosfett . . .	257,7	352,3	333,5	18,8	5,34 „

Es sind mithin in den ausgeschiedenen und rein gewaschenen Fettsäuren rund 4,8 %, beim Palmfett 5,3 % der berechneten Gesamtmenge zu wenig gefunden worden. Diese Differenz kommt auf Kosten der teilweisen Löslichkeit der hochmolekularen fettsauren Baryumsalze. Niedrigmolekulare Fettsäuren bzw. ihre Baryumsalze können hier nicht wohl mechanisch zurückgehalten sein, weil das an solchen reiche Butterfett dieselbe Differenz zeigt, wie das davon freie Schweinefett.

Ein weiterer Beweis dafür, daß das Verfahren in der vorliegenden Form zu etwa 96 % exakt arbeitet, ergibt sich aus folgenden Versuchen und Überlegungen. Wenn man von einem Fett die Verseifungszahl nach Köttstorfer (K), den unverseifbaren Rest (U), das Molekulargewicht der unlösliche Baryumsalze bildenden Fettsäuren (M_0), den unlöslichen Barytwert für 1 g Fett (b), den löslichen Barytwert (c) und die Gesamtsumme aller vorhandenen Fettsäuren (S) kennt, so lassen sich aus diesen Werten berechnen:

1. Die Menge der in der Gewichtseinheit vorhandenen, unlösliche Baryumsalze bildenden Fettsäuren (s_0), nachdem ihr Molekulargewicht und ihr Barytwert bekannt sind:

$$s_0 = \frac{M_0 \times b}{76,7} : 1000$$

2. Da die Gesamtsumme aller Fettsäuren bekannt ist,

$$S = 1 - (K \times 0,0002258 + U),$$

so ist die Menge der in der Gewichtseinheit des Fettes vorhandenen, lösliche Baryumsalze bildenden Fettsäuren

$$s_1 = S - s_0.$$

3. Das Molekulargewicht der lösliche Baryumsalze bildenden Fettsäuren (M_1) beträgt, da ihre Menge sowie ihr Barytwert bekannt sind,

$$M_1 = \frac{s_1 \times 76,7}{c} \times 1000$$

Ich habe diese Bestimmungen und Berechnungen für einige Butterfette, ein Schweinefett und ein Kokosfett durchgeführt und will die Ergebnisse je eines Vertreters dieser drei Hauptfettgruppen hier wiedergeben. Die Bestimmung der zur Berechnung nötigen Bekannten ist in der allgemein üblichen Weise erfolgt, nämlich die Bestimmung des Molekulargewichts der unlösliche Baryumsalze bildenden Fettsäuren durch Verseifung der aus den Baryumsalzen abgeschiedenen und in der oben angegebenen Weise gereinigten Fettsäuren nach Art der Bestimmung der Verseifungszahl nach der Siedemethode und die Bestimmung des Unverseifbaren nach Allen und Thomson. Die Ergebnisse waren folgende:

	Butterfett	Schweinefett	Cocosfett
Köttstorfer'sche Verseifungszahl (K)	233,5	195,8	259,7
Gesamt-Fettsäuren (S)	0,9437	0,9536	0,9414 g
Molekulargewicht der Säuren mit unlöslichen Baryumsalzen (M_0)	258,0	272,9	215,2
Barytwerte { unlösliche (b)	251,7	257,3	296,5
{ lösliche (c)	67,5	10,4	57,6
Demnach sind vorhanden in 1 g Fett:			
Säuren mit { unlöslichen Baryumsalzen (s_0)	0,8466 g	0,9155 g	0,8318 g
{ löslichen Baryumsalzen (s_1)	0,0971 „	0,0331 „	0,1095 „

Es beträgt demnach:

Das Molekulargewicht der Säuren mit löslichen Baryumsalzen (M_1)	110,3	281,1	145,8
--	-------	-------	-------

Besonders interessant sind die Ergebnisse beim Schweinefett, da es infolge des Fehlens der niedrigmolekularen, flüchtigen Fettsäuren mit Hilfe der an der Stelle der Säuren mit löslichen Baryumsalzen und ihrer Molekulargewichte auftretenden Werte klare Schlüsse auf den Reaktionsmechanismus im oben erwähnten Sinne gestattet. Es zeigt sich hier, daß 0,0381 g Fettsäuren auf 1 g des Fettes = 3,81% in Lösung geblieben sind, welche das Molekulargewicht 281,1 aufweisen, daß also geringe Mengen grade der höchstmolekularen Säuren, sehr wahrscheinlich eines Gemisches aus Ölsäure Stearinsäure und wohl auch etwas Palmitinsäure, sich der Ausfällung entzogen haben. Dementsprechend weisen auch die an gleicher Stelle gefundenen Werte bei Butter und Cocosfett Erhöhungen auf.

Ich habe im Vorstehenden versucht, durch quantitative Messung beider Fettsäuregruppen und rationelle Abschätzung der gewonnenen Werte gegeneinander ein Bild über die Zusammensetzung des zu untersuchenden Fettes und damit gewisse Vorteile für die Begutachtung zu gewinnen, ein Zweck, den ich bis zu einem gewissen Grade erreicht zu haben glaube. Etwas anderes ist es, ob ein Fett durch besondere Fütterungsart und andere, die Konstitution des Moleküls ändernde Faktoren oder durch rein äußere Einflüsse, wie Mischung mit anderen Fetten, anormal wird. Im ersteren Falle ist die Veränderung eine molekulare, und durch das anormale Vor-

walten des einen oder einiger Bestandteile werden andere quantitativ zurückgedrängt. Im zweiten Falle dagegen liegen die Moleküle des Originalfettes und des Fälschungsmittels unverändert nebeneinander. Es muß daher in vielen Fällen ohne ausschlaggebende Beweiskraft sein, den einen oder anderen Bestandteil oder auch willkürlich mehrere derselben zu bestimmen und an der Hand von Grenzzahlen Schlüsse irgend welcher Art zu ziehen. Allein die rationelle Abschätzung der Mengenverhältnisse sämtlicher Bestandteile gegeneinander oder, wo dem unüberwindliche Schwierigkeiten im Wege stehen, wenigstens sämtlicher wesentlichen oder charakteristischen Komponenten wird zu Verfahren führen, welche in der Hand des Erfahrenen einwandfreie Ergebnisse liefern können. Mit dieser Notwendigkeit werden künftige, vollkommenere Verfahren rechnen müssen.

Vielleicht wird sich auch das angegebene Verfahren durch Einführung der Silberfällung noch erfolgreicher gestalten lassen. Man hätte dann ein Mittel, zunächst als Baryumsalze die Säuren mit bis zu etwa 10 Kohlenstoffatomen abwärts annähernd zu messen, könnte im Filtrat der Barytfällung mit Hilfe von Silber etwa die Säuren von 10 bis zu 6 Kohlenstoffatomen herab finden und würde als Rest die Buttersäure nebst den Spuren noch geringer molekularer Säuren kennen lernen, Anhaltspunkte, welche besonders für den Nachweis von Cocosfett in Schweinefett, sowie von Butterfett in Kakaofett von Wert sein können. Natürlich müßten dann Salpetersäure und Baryumnitrat zur Neutralisation und Fällung verwendet werden. Ich behalte mir vor, weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen und werde, falls sie bemerkenswerte Ergebnisse liefern, darüber berichten.

Bei der Nachprüfung des Verfahrens hat mich mein verehrter Freund, Herr Dr. M. Fritzsche, Vorstand der Staatlichen chemischen Untersuchungsstelle für die Auslandsfleischschau in Cleve, in selbstloser und liebenswürdigster Weise unterstützt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. Fritzsche auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

April 1907.

Beitrag zur Kenntnis des Avé-Lallemant'schen Barytwertes bei Butterfett und anderen Fetten.

Von

Martin Fritzsche.

Mitteilung aus dem Staatlichen chemischen Untersuchungsamte
für die Auslandsfleischschau in Cleve.

Die praktische Nachprüfung des Baryt-Verfahrens nach Avé-Lallemant geschah in strenger Anlehnung an die vom Autor gegebene Vorschrift¹⁾. Sie erstreckt sich auf Butterfett, Pflanzenfette und tierische Fette, wie Gemische derselben. Der Berechnung des Barytwertes liegen die neuesten Atomgewichte ($O = 16$) zugrunde. Die hiesigen Befunde sind die folgenden:

¹⁾ Vergl. die vorstehende Abhandlung.