

Zeitschrift

für

Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 10.

15. Mai 1910.

19. Band.

Über den Nachweis von Palmfetten in Butter und Schweinefett sowie von Schweinefett in Butter¹⁾.

Von

E. Ewers-Magdeburg.

I. Versuche mit physikalischen Methoden.

Bei Betrachtung der physikalischen Eigenschaften der Palmfette einerseits, sowie des Butter- und Schweinefettes andererseits fällt besonders die große Löslichkeit der ersteren Fette in Alkohol ins Auge. Das Schweinefett löst sich nur schwierig, während die Löslichkeit des Butterfettes etwa in der Mitte zwischen beiden liegt.

Es lag daher nahe — zumal es sich darum handelte, möglichst einfache Methoden ausfindig zu machen — Versuche anzustellen, ob diese Differenzen in der Löslichkeit, die sich am präzisesten in den Temperaturen äußern, bei welchen klare Lösungen der Fette unter sonst gleichen Verhältnissen sich zu trüben beginnen, genügend groß sind, um mit Hilfe derselben einen Zusatz von 15 % der Palmfette in Butter oder Schweinefett resp. von Schweinefett in Butter aufzufinden.

Zu diesem Zwecke hoffte ich, die kritische Lösungstemperatur nach Crismer²⁾ mit Erfolg verwenden zu können. Die angestellten Untersuchungen ergaben jedoch, daß durch Zusatz von 15 % Cocosfett zu Butterfett die kritische Lösungstemperatur nur um etwa 4° C herabgedrückt wurde, während reine Butterfette Schwankungen bis zu 12° C aufwiesen, welches letztere auch schon Asboth³⁾ beobachtet hatte.

Während Crismer die kritische Lösungstemperatur nur bei demselben Verhältnis von Fett zu Alkohol vom spez. Gewicht 0,8195 bei 15,5° C, unter Anwendung zugeschmolzener Röhrchen, bestimmt, wurde nunmehr versucht, die Temperatur, bei welcher sich die klare Fettlösung unter Umrühren in einem mit Thermometer und Rührvorrichtung versehenen Zylinder völlig trübte, die Lösungstemperatur für verschiedene Mengen absoluten Alkohols, festzustellen; insbesondere wurden die Veränderungen der Temperatur bei erhöhtem Alkoholzusatz genau beobachtet. Es zeigte sich hierbei, daß die Temperatur regelmäßig sinkt, solange die Ausscheidung des Fettes flüssig erfolgt, daß aber, sobald das Fett in festem Zustande sich abscheidet, ein Sinken der Temperatur auch bei weiterem Alkoholzusatz nicht mehr stattfindet. Bei flüssiger Ausscheidung hat die Dauer des Abkühlens keinen merklichen Einfluß auf die Lösungstemperatur, wohl aber zeigen sich beim Auftreten der festen Abscheidung bedeutende Temperaturschwankungen.

¹⁾ Diese und die nachstehende Arbeit wurden auf Grund des Preisausschreibens, betr. die Ermittlung eines geeigneten Verfahrens zur Feststellung der Verfälschungen von Butter mit Pflanzenfetten u. s. w., mit einem Preise gekrönt. (Vergl. diese Zeitschrift 1910, 19, 607.)

²⁾ Durch Benedikt-Ulzer 4. Aufl. 1903, S. 145 und 809.

³⁾ Chemiker-Ztg. 1896, 20, 686; durch Benedikt-Ulzer.

Die Lösungstemperatur wird am höchsten gefunden bei Anwendung von 5 g Butterfett und 12,5 bis 15 ccm absoluten Alkohols; sowohl bei erniedrigtem wie bei erhöhtem Alkoholzusatz fällt die Temperatur. Bei 14 Butterproben lag die Lösungstemperatur bei dem angegebenen Verhältnis 5 g auf 12,5 bis 15 ccm zwischen 55,5° C und 50,6° C.

Eine Beobachtung über das Ansteigen und Abfallen der Temperatur bei reinem und bei mit Cocosfett versetztem Butterfett gab keine charakteristischen Verschiedenheiten, ist aber trotzdem in nachstehender Tabelle wiedergegeben:

Absoluter Alkohol ccm	10 g Fett			Absoluter Alkohol ccm	10 g Fett		
	Butterfett rein	Butterfett mit 10 % Cocosfett	Butterfett mit 15 % Cocosfett		Butterfett rein	Butterfett mit 10 % Cocosfett	Butterfett mit 15 % Cocosfett
1	23, ° C	22 ° C	—	30	53,5° C	51,5° C	50,5° C
2	24	23	—	40	52	50	49
3	29	28,5	—	50	50	48,5	47,5
4	37,5	37	—	60	47,5	46	—
5	42	41	—	70	45,5	44,5	—
6	46	44	—	80	43,5	42,5	—
10	51	49	—	90	41,5	40,5	—
20	53,5	51,5	50,5° C	100	39,5	38,5	—

Der größeren Genauigkeit wegen sind bei diesem Versuche 10 g Fett verwendet, somit auch die Zahlen für Alkohol verdoppelt.

Eine Versuchsreihe ergab, daß 15 % Cocosfett die Lösungstemperatur bei dem günstigsten Verhältnis von 5 g:12,5 ccm um etwa 3° C erniedrigen, daß also auch hier ein sicherer Nachweis nicht möglich war.

Folgende Beobachtung verdient noch erwähnt zu werden: Es waren für 5 g Butterfett in den meisten Fällen 70 bis 80 ccm absol. Alkohol nötig, um eine feste Ausscheidung zu bewirken. Schweinefett erforderte etwa 160 ccm, Gemische von Butterfett mit 15 % Schweinefett 90—100 ccm Alkohol. Da jedoch auch 2 Butterfette bis 90 ccm Alkohol gebrauchten, ferner Cocosfett dem Schweinefett entgegenwirkt, so ist diesem Verhalten eine ausschlaggebende Bedeutung nicht beizumessen.

Bei Anwendung anderer Lösungsmittel, wie Eisessig vom Schmelzpunkt 16° C, Eisessig-Essigäther, Eisessig-Benzol, gaben zwar Cocosfettzusätze größere Differenzen, zugleich aber auch die Butterproben untereinander entsprechend größere Schwankungen.

Ein Gemisch von Schweinefett mit 10 % Cocosfett gab eine Depression von 4° C gegen reines Schweinefett bei einem Verhältnis von 3 g Fett zu 15 ccm Alkohol. Stärkere Konzentration war nicht möglich, da die Lösungstemperatur hierbei über den Siedepunkt des Alkohols stieg.

Nachdem die vorstehenden Resultate die Gewißheit ergeben hatten, daß auf dem eingeschlagenen Wege doch im günstigsten Falle nur eine zur Vorprobe taugliche Methode gefunden werden konnte — zumal alle Resultate durch einen Gehalt der Fette an freien Säuren wesentlich beeinflußt werden — wurden weitere Versuche vorläufig nicht ausgeführt, sondern die Untersuchungen über das Verhalten von Schweine-

fett in Butterfett und Cocosfett in Schweinefett, die allein einige Aussicht auf Erfolg versprechen, auf spätere Zeit verschoben.

Diese Lösungsversuche sollen auch auf die wasserunlöslichen Fettsäuren der betreffenden Fette ausgedehnt werden.

II. Versuche zur Auffindung einer chemischen Methode.

Von den im Jahre 1904 veröffentlichten Arbeiten über den Nachweis kleiner Mengen von fremden Fetten in Butter bzw. Schweinefett interessierten mich besonders die Veröffentlichungen von A. Juckenack und R. Pasternack¹⁾: „Beiträge zur Untersuchung und Beurteilung der Speisefette“ und von Ed. Polenske²⁾: „Eine neue Methode zur Bestimmung des Cocosnußfettes in der Butter“.

Leider war es mir nicht möglich, die letztere dieser beiden Methoden auch durch eigene Untersuchungen kennen zu lernen, da mir der besondere Destillationsapparat, dessen Form und Dimensionen nach Angabe des Verfassers von Einfluß auf die Richtigkeit der Resultate sind, nicht zur Verfügung stand.

Hingegen habe ich bei einigen Butterproben zur Kontrolle meiner auf einem ähnlichen Wege erhaltenen Resultate das mittlere Molekulargewicht der nichtflüchtigen, wasserunlöslichen Fettsäuren nach Juckenack ermittelt und gebe die Resultate weiter unten mit den zugehörigen Ergebnissen an.

A. Barium-Methode.

Bereits G. Firtsch³⁾ und später J. König und F. Hart³⁾ haben die löslichen Bariumsalze der Butterfettsäuren an Stelle der flüchtigen Fettsäuren bestimmt, wobei eine direkte Verseifung durch Barytlauge vorgenommen wurde. Diesen Verfahren wird der Vorwurf gemacht, daß je nach der Menge des vorhandenen Fettes ein verschieden großer Anteil der löslichen Fettsäuren in Lösung geht⁴⁾, außerdem spricht meines Erachtens die lange Dauer der Verseifung gegen die Anwendung dieser Methode.

Um das Äquivalent der löslichen Bariumsalze der Butterfettsäuren und sein Verhältnis zur Reichert-Meißl'schen Zahl zu bestimmen, wurde deshalb ein anderes auf folgendem Prinzip beruhendes Verfahren ausgearbeitet:

Die bei der Bestimmung der Verseifungszahl erhaltene, mit Salzsäure neutralisierte Seifenlösung wird entgeistet, die neutralen Seifen mit $\frac{1}{2}$ N.-Chlorbariumlösung in geringem Überschuß gefällt, das Äquivalent des Bariumgehaltes in der abfiltrierten Lösung ermittelt und nach Abzug des aus der Verseifungszahl berechneten Überschusses auf 5 g Fett und $\frac{1}{10}$ N.-Lauge umgerechnet, um mit der Reichert-Meißl'schen Zahl verglichen zu werden.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht unter Anlehnung an die für die Ermittlung der Verseifungszahl gegebene amtliche Vorschrift in folgender Weise:

5 Gramm des bei möglichst niedriger Temperatur ausgeschmolzenen und filtrierten Fettes werden mit 20 ccm einer alkoholischen etwa $1\frac{1}{4}$ N.-Kalilauge (200 g Ätzkali in 1400 ccm absoluten Alkohols gelöst, nach Filtration mit Wasser und Alkohol auf etwa $1\frac{1}{4}$ -normal — 20 ccm = 50 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Säure — und etwa 70 % Alkoholgehalt verdünnt), bei deren Abmessen stets in genau gleicher Weise zu verfahren ist,

¹⁾ Diese Zeitschrift 1904, 7, 193.

²⁾ Diese Zeitschrift 1904, 7, 273.

³⁾ Durch Benedikt-Ulzer, 4. Aufl. S. 185.

⁴⁾ Laves, Archiv der Pharmacie 231, 356, durch Benedikt-Ulzer, 4. Aufl. S. 821.

auf einem lebhaft siedenden Wasserbade in einem weithalsigen Kolben von etwa 250 ccm Inhalt unter Umschütteln erhitzt, bis klare Lösung eingetreten ist. Der Kolben ist während dieser Operation mit einem etwa 1 m langen und etwa 7 mm weiten Glasrohr, welches am oberen Ende ein Bunsen-Ventil trägt, verschlossen. Die verseifte Masse wird noch 10 Minuten am Rückflußrohr auf dem Wasserbade erhitzt, sodann vom Wasserbade entfernt und, sobald der Alkohol nicht mehr aus dem Kühlrohr tropft, mit $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure zurücktitriert. Bei der Titration werden zunächst nur 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung (1:100) zugesetzt, gegen Ende, wenn die Färbung rötlichgelb geworden ist, noch 0,5 ccm derselben Lösung.

Die verbrauchte Zahl ccm $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure wird von der durch einen blinden Versuch ermittelten Anzahl ccm $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure abgezogen, welche nötig sind, um 20 ccm Lauge zu sättigen. Die Differenz, der Kubikzentimeter $\frac{1}{2}$ N.-Säure, wird mit 5,615 multipliziert und gibt so die Verseifungszahl.

Die neutrale Lösung wird auf dem Wasserbade erwärmt, bis durch den Geruch kein Alkohol mehr wahrnehmbar ist, der Rückstand in Wasser gelöst, in einen 250 ccm-Kolben gespült, auf etwa 180 ccm gebracht, auf 20° C abgekühlt und mit 0,5—1,0 ccm mehr als der theoretischen Menge $\frac{1}{2}$ N.-Chlorbarium-Lösung versetzt. Ohne umzuschütteln wird bis zur Marke aufgefüllt und dann sorgfältig gemischt, wobei die nach Verjagung des Alkohols rot gefärbte Lösung wieder farblos wird.

200 ccm des durch Absaugen erhaltenen Filtrates (entsprechend 4 g Fett) werden mit 5 ccm einer 6 0/0-igen Sodalösung versetzt und zum Kochen erhitzt. Das ausgefällte Bariumcarbonat wird mit kaltem Wasser gewaschen, bis Filtrat und Waschwasser zusammen 500 ccm betragen, mit dem Filter in 40 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure eingetragen und nach erfolgter Umsetzung der Überschuß der Säure unter Benutzung von Methylorange als Indikator durch $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge zurückgemessen.

Die durch das Bariumcarbonat gebundene Anzahl Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure wird um $\frac{4}{5}$ der überschüssigen angewendeten Chlorbariumlösung (auf $\frac{1}{10}$ -normal umgerechnet) verringert und darauf um den vierten Teil vermehrt, wie folgendes Beispiel zeigt:

5 g Fett erfordern zur Verseifung	40,60 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Kalilauge
Zugesetzte $\frac{1}{2}$ N.-Chlorbarium-Lösung	41,45 „
Überschuß der $\frac{1}{2}$ N.-Chlorbarium-Lösung	0,85 „
entsprechend $\frac{1}{10}$ N.-Chlorbarium-Lösung	4,25 „
auf 4 g Fett	$\frac{4,25 \times 4}{5} = 3,4$
Durch das gefällte Bariumcarbonat gesättigt	32,5 „ $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure
Davon ab Überschuß	3,4 „
	bleiben 29,1 ccm

Demnach $29,1 + \frac{29,1}{4} = 36,4 = \text{Bariumzahl für 5 g Fett.}$

Diese Zahl ergibt die den löslichen fettsauren Bariumsalzen entsprechende Anzahl ccm $\frac{1}{10}$ N.-Lauge für 5 g Fett (Bariumzahl für 5 g Fett). Durch Multiplikation mit 1,123 erhält man die den Fettsäuren aus den löslichen Bariumsalzen entsprechenden Milligramme Kalihydrat für 1 g Fett (Verseifungszahl der löslichen Bariumsalze).

Die mit 14 Butterproben erhaltenen Bariumzahlen sind in Tabelle I mit den entsprechenden Reichert-Meißl'schen Zahlen zusammengestellt.

Tabelle I.

Abstammung der Butter	Reichert-Meißl'sche Zahl für 5 g Fett	Barium-Zahl für 5 g Fett	Abstammung der Butter	Reichert-Meißl'sche Zahl für 5 g Fett	Barium-Zahl für 5 g Fett
	ccm $\frac{1}{10}$ N.-Lauge			ccm $\frac{1}{10}$ N.-Lauge	
Dänemark . . .	26,5	31,9	Holland	26,6	31,0
Posen	27,5	33,1	Provinz Sachsen .	28,6	33,5
Hannover	27,6	31,9	Provinz Sachsen .	29,8	35,1
Hannover	26,6	30,7	Hannover	29,8	38,7
Nordschleswig . .	30,0	35,9	Oldenburg	26,3	32,7
Sibirien	28,9	34,5	Oldenburg	26,5	32,2
Unbekannt	26,8	30,6	Hannover	28,0	34,6

Diese Bariumzahlen liegen durchschnittlich um 5,5 ccm höher als die Reichert-Meißl'schen Zahlen, deshalb war es von Interesse, festzustellen, ob diese Fettsäuren insgesamt wasserlöslich waren, oder ob ein Teil derselben sich aus der wässrigen Lösung durch ein geeignetes Lösungsmittel — z. B. Petroläther — ausschütteln ließ.

Zur Bestimmung der petrolätherlöslichen Fettsäuren aus den löslichen Bariumsalzen wird zweckmäßig die durch Filtration von den unlöslichen Barytseifen erhaltene klare, neutrale Lösung (200 ccm) vor dem Ausfällen des Bariums mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure versetzt und dreimal mit je 50 ccm leichtsiedenden Petroläthers ausgeschüttelt.

Die Petrolätherlösung wird dreimal mit je 50 ccm neutralen Wassers gewaschen, sämtliche wässrige Flüssigkeiten vereinigt und der Säureüberschuß zurücktitriert. Die Differenz zwischen den zugesetzten 50 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Säure und der zurücktitrierten Anzahl Kubikzentimeter gibt, um $\frac{1}{4}$ vermehrt, die der Bariumzahl entsprechende Zahl für diejenigen Fettsäuren, deren Bariumsalze zwar wasserlöslich sind, die in freiem Zustande jedoch durch Petroläther aus wässriger Lösung aufgenommen werden. (Petroläther-Bariumzahl für 5 g Fett.)

Aus der titrierten Lösung wird weiter das Barium — wie angegeben — gefällt.

Um festzustellen, ob mit dieser Methode ein Nachweis von Schweinefett in Butterfett zu verbinden wäre, wurden die auf dem Filter bleibenden unlöslichen Bariumseifen zur Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der in ihnen enthaltenen Fettsäuren völlig abgesogen, zweimal mit je 200 ccm barythaltigen Wassers verrieben, nochmals mit 200 ccm einer gleichen Barytlösung auf dem Filter gewaschen, mit heißer verdünnter Salzsäure zersetzt und die abgeschiedenen Fettsäuren dreimal mit Wasser ausgekocht. Die Säuren wurden dann in Äther gelöst, zur Bindung etwa noch vorhandener Spuren von Mineralsäure mit kohlensaurem Kalk und zum Trocknen mit Chlorcalcium versetzt; nach 12 Stunden wurde die Lösung abfiltriert und der Äther auf dem Wassertrockenschrank verjagt (1 Stunde). 2,0 bis 2,5 g der Fettsäuren wurden mit 10 ccm der oben angegebenen alkoholischen Kalilauge verseift und mit $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure zurücktitriert. Aus der so erhaltenen Verseifungszahl berechnet sich das mittlere Molekulargewicht dieser Fettsäuren.

In den Tabellen II bis IV ist in Spalte A die Verseifungszahl, in Spalte B die Verseifungszahl der löslichen Bariumsalze, in Spalte C die Differenz dieser beiden, die Verseifungszahl der unlöslichen Bariumsalze, eingestellt. Spalte D enthält die mittleren Molekulargewichte der Fettsäuren aus den unlöslichen Bariumsalzen. Spalte F zeigt die petrolätherlöslichen Fettsäuren der löslichen Bariumsalze in ccm

$\frac{1}{10}$ N.-Säure für die direkt zur Titration gelangende, fast genau 4 g Fett entsprechende Menge Fettsäuren.

In Spalte E finden sich die durch Subtraktion von den gesamten löslichen Bariumsalzen ermittelten Fettsäuren, die nach Petroläther-Ausschüttelung in wässriger Lösung verbleiben, in gleicher Berechnung. Spalte G gibt die „Differenz“ von E minus F an, wodurch das gleichmäßige Fallen und Steigen dieser beiden Zahlen bei reinem Butterfett am deutlichsten hervortritt.

Die Zahlen in den Spalten E, F, G sind auf 4 g Fett berechnet im Hinblick auf die direkte Vergleichbarkeit mit den später nach einer einfacheren Methode mittels Magnesiumsulfats erhaltenen Resultaten.

Tabelle II.
Butterfette.

No.	Herkunft bezw. Bezeichnung	A	B	C	D	E	F	G	
		Verseifungszahl (mg KOH für 1 g Fett)			Mittlere Molek.- Gew. der Fett- säuren a. d. un- löslich. Barium- salzen	Barium-Zahl d. in wässrer. Lös- bleib. Fettsäure a. d. löslich. Barium- salzen (4 g Fett)	Petroläther- Bariumzahl für 4 g Fett (conp. 1/10 N- Lösung)	Differenz- E minus F	
		des Fettes	der löslich. Barium- Salze	der unlöslich. Barium- Salze					
1	Butterproben des Handels (Sommer 1904).	Brandenburg	226,3	36,0	190,3	258,2	18,3	7,4	+ 10,9
2		Altmark	229,7	38,9	190,8	257,8	19,2	8,5	10,7
3		Holstein	233,1	42,6	190,5	255,3	20,2	10,1	10,1
4		Dänemark	226,0	35,8	190,2	257,6	17,9	7,6	10,3
5		Posen	227,2	37,2	190,0	258,5	18,4	8,1	10,3
6		Hannover	226,0	35,8	190,2	258,6	17,9	7,6	10,3
7		Hannover	224,3	34,5	189,8	258,0	17,4	7,2	10,2
8		Nordschleswig . . .	230,9	40,3	190,6	256,0	19,5	9,2	10,3
9		Sibirien	228,2	38,7	189,5	256,9	18,9	8,7	10,2
10	Aus zuverlässigen Molkereien	Unbekannt	222,8	34,4	188,4	262,6 !	17,7	6,8	10,9
11		Holland	224,3	34,8	189,5	261,9 !	17,5	7,3	10,2
12		Prov. Sachsen . . .	228,0	37,6	190,4	258,6	18,7	8,1	10,6
13		Prov. Sachsen . . .	229,4	39,4	190,0	257,0	19,2	8,9	10,3
14		Hannover	234,8	43,5	191,3	251,3 !	20,6	10,4	10,2
15		Oldenburg	224,9	36,7	188,2	261,2 !	18,5	7,7	10,8
16		Oldenburg	224,0	36,2	187,8	260,3	18,3	7,5	10,8
17		Hannover	230,0	38,9	191,1	257,7	18,9	8,8	10,1

Tabelle III.
Palmfette und Schweinefett.

1	Palmin	257,1	34,5	222,6	212,5	0,3	24,3	— 24,0
2	Vegetaline	256,6	33,9	222,7	212,4	0,5	23,7	— 23,2
3	Cocosnußbutter	258,3	34,4	223,9	212,2	0,5	24,1	— 23,6
4	Amerikan. Schweinefett .	196,6	0,7	195,9	273,0	0,4	0,1	+ 0,3

Tabelle IV.
Gemische von Butterfett mit Palmin und Schweinefett.

1	Butterfett 1 + 10% Palmin	230,5	36,2	194,3	254,8	16,7	9,1	+ 7,6
2	Butterfett 2 + 10% Palmin	233,1	37,6	195,5	252,3	17,0	9,8	+ 7,2
3	Butterfett 2 + 15% Schweinefett	225,2	33,9	191,3	259,7	16,8	7,4	+ 9,4
4	Butterfett 3 + 15% Schweinefett	227,7	37,1	190,6	258,6	18,3	8,1	+ 10,2

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß die Verseifungszahl der unlöslichen Bariumsalze für Butterfett eine annähernd konstante Zahl ist; doch kommen Abweichungen in einer Höhe vor, die einen sicheren Nachweis von Palmfetten durch diese Zahl ausschließen. Die Größe dieser Zahl ist abhängig von dem Gehalt des Fettes an unlöslichen Fettsäuren, mit welchem sie direkt steigt und fällt, und von dem mittleren Molekulargewicht eben dieser unlöslichen Fettsäuren, dem sie umgekehrt proportional sein muß. Durch einen Zusatz von Palmfett wird das mittlere Molekulargewicht der unlöslichen Fettsäuren herabgedrückt, die Verseifungszahl der löslichen Bariumsalze, somit der Gehalt an unlöslichen Fettsäuren bleibt annähernd gleich, demnach wird die Verseifungszahl der Fettsäuren aus den unlöslichen Bariumsalzen erhöht.

Bei einem Zusatz von Schweinefett tritt fast keine Veränderung ein, denn ein durch das höhere mittlere Molekulargewicht der unlöslichen Fettsäuren des Schweinefettes bedingtes Fallen der Verseifungszahl der unlöslichen Bariumsalze wird aufgehoben durch das Fehlen der löslichen Fettsäuren, sodaß reines Schweinefett sogar eine etwas höhere Verseifungszahl der unlöslichen Bariumsalze zeigt als Butterfett.

Die mittleren Molekulargewichte der Fettsäuren aus den unlöslichen Bariumsalzen des Butterfettes schwankten meist zwischen 255,3 und 258,6. Zwei Handelsbutterproben, deren Reinheit nicht feststand, ergaben höhere Resultate, aber außer diesen erhielt ich bei 3 Proben — No. 14, 15 und 16 der Tabelle II —, welche unzweifelhaft reine Naturbutter waren, abweichende Werte.

Von diesen 3 Proben sowie von Probe No. 17 wurde das mittlere Molekulargewicht der nichtflüchtigen, unlöslichen Fettsäuren nach Juckenack bestimmt und auch bei No. 14, 15 und 16 von den normalen abweichende Zahlen erhalten.

Probe No.	Mittleres Molekulargewicht	
	der unlöslichen nichtflüchtigen Fettsäuren nach Juckenack	der Fettsäuren, aus den unlöslichen Bariumsalzen
14	253,3	251,3
15	264,6	261,2
16	263,2	260,3
17	258,8	257,7

Diese Befunde bestätigen die Angaben von A. Reinsch¹⁾ sowie von Olig und Tillmans²⁾, nach denen gleichfalls die Grenzen des mittleren Molekulargewichtes der nicht flüchtigen Fettsäuren für reines Butterfett von 259,5 bis 261 — wie von Juckenack angegeben — als zu eng gezogen angesehen werden müssen.

Ein sicherer Nachweis von 15 % Schweinefett in Butter durch die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes sowohl der Fettsäuren aus den unlöslichen Bariumsalzen, wie der nichtflüchtigen Fettsäuren ist demnach nicht möglich. Ein Abweichen des mittleren Molekulargewichtes über die untere Grenze hinaus — wie in der Probe No. 14 — ist meines Wissens bisher noch nicht beobachtet; auch mir ist eine solche Butter nur dieses eine Mal vorgekommen.

Die in den Spalten E, F, G der Tabellen II—IV angegebenen Zahlen lassen erkennen, daß durch die Bestimmung dieser Daten ein sehr scharfer Nachweis von Palmfetten in Butterfett und auch in Schweinefett zu führen ist.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1904, 8, 505.

²⁾ Diese Zeitschrift 1904, 8, 728.

Bei den verschiedenen reinen Butterfetten steigen und fallen die Zahlen in E und F um fast dieselbe Größe, sodaß nach den bisherigen Beobachtungen ihre „Differenz“ konstant ist.

Die Fettsäuren aus den löslichen Bariumsalzen der Palmfette sind im Gegensatz zu denen der Butter fast vollständig durch Petroläther ausziehbar, die „Differenz“ wird negativ und daher macht sich ein Zusatz von 10% Palmfett in Butterfett durch eine Erniedrigung der Differenz deutlich bemerkbar.

Ein Zusatz von Schweinefett stört den Nachweis der Palmfette nicht, da er auf das Butterfett in dieser Hinsicht nur direkt verdünnend und dadurch die „Differenz“ erniedrigend einwirkt.

B. Magnesium-Methode.

Da sich die Barium-Methode bei Innehaltung des oben angegebenen Untersuchungsganges als nicht wohl geeignet für Massenuntersuchungen erwies, versuchte ich, ein einfacheres Verfahren auszuarbeiten, und erreichte diesen Zweck vollkommen durch Anwendung von Magnesiumsulfat als Fällungsmittel an Stelle des Chlorbariums.

Durch diesen Ersatz wurde eine direkte Titration der nach Ausschütteln mit Petroläther in wässriger Lösung verbleibenden flüchtigen Fettsäuren mit Hilfe einer Destillation ermöglicht und die durch die indirekte Bestimmung — alkalimetrische Titration der Base und Berechnung auf Grund der Verseifungszahl — bedingten Fehler vermieden.

Die Titerstellung der Chlorbariumlösung war eine sehr komplizierte Operation und in genügender Genauigkeit nur durch eine ganz analoge Behandlung von reinem Stearin unter gleichzeitiger Bestimmung der in demselben enthaltenen löslichen Bariumseifen und löslichen Fettsäuren zu erreichen, da das Bariumcarbonat selbst in kaltem Wasser etwas löslich ist, und deshalb bei der Einstellung etwa die gleiche Menge gefällt und in derselben Weise ausgewaschen werden mußte wie bei der Untersuchung von Butterfett.

Eine Titerstellung fällt bei Bereitung der Magnesiumsulfatlösung fort, weil es nicht nötig ist, deren Gehalt genau zu kennen.

Der durch die Nichtberücksichtigung des unbekannten Volumens der ausgeschiedenen Erdalkaliseifen bei Berechnung des Barium-Überschusses entstehende, sich auf die Bariumzahl übertragende kleine Fehler wird bei der Bestimmung der Magnesiumzahl durch die direkte Titration ebenfalls vermieden.

Die Löslichkeit der Magnesiumsalze und der Bariumsalze erwies sich bei den folgenden Versuchen als fast gleich, die Titrationen der in wässriger Lösung verbleibenden und der petrolätherlöslichen Fettsäuren aus den löslichen Magnesiumsalzen ergaben bei Butterfetten die gleiche „Differenz“ wie die entsprechenden Bariumsalze; die etwa vorhandenen Unterschiede wurden somit durch die Bestimmungsmethoden ausgeglichen.

Die mit 4 Butterproben nach beiden Methoden ausgeführten Kontrollbestimmungen bestätigen diese Angaben:

	Butterfette aus Tabelle V			
	No. 5	No. 7	No. 8	No. 9
Gesamt-Barium-Zahl für 4 g Fett . . .	28,4	29,1	27,2	28,9
Gesamt-Magnesium-Zahl für 4 g Fett .	28,3	28,6	27,0	28,5

Bei der Verseifungszahl der Fettsäuren aus den unlöslichen Magnesiumsalzen traten etwas größere Schwankungen als bei den entsprechenden Bariumsalzen auf,

dadurch bedingt, daß die Gesamt-Magnesium-Zahl nicht mit Hilfe der Verseifungszahl gefunden wird und demgemäß nicht mehr die Fehler dieser letzteren kompensiert.

Die etwa 4 Stunden beanspruchende Ausführung dieses vereinfachten Verfahrens ist die folgende:

5 g Fett werden mit 20 ccm alkoholischer Kalilauge genau in der bei der Barium-Methode angegebenen Weise verseift, aber mit $\frac{1}{2}$ N.-Schwefelsäure titriert. Der Alkohol wird verjagt, die Seife in heißem Wasser gelöst, die Lösung in einen 250 ccm-Kolben gespült und auf etwa 180 ccm verdünnt. Nach dem Abkühlen auf 20° C werden 50 ccm einer etwa $\frac{1}{2}$ N.-Magnesiumsulfatlösung (61,5 g Magnesiumsulfat, Mg SO_4 , 7 H_2O , auf 1 Liter) ohne umzuschütteln zugefügt, bis zur Marke aufgefüllt und durch kräftiges Schütteln gut gemischt. Von dieser Lösung werden 200 ccm durch eine Wasserstrahlluftpumpe in einen 200 ccm-Kolben abgesogen und in einen Scheidetrichter von etwa 1 Liter Inhalt gebracht. Der Kolben wird mit 10 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Schwefelsäure nachgespült und diese Säure der in dem Trichter befindlichen Lösung zugefügt, um die gelösten fettsauren Magnesiumsalze zu zersetzen.

Die Flüssigkeit wird nunmehr zweimal mit je 50 ccm und dann einmal mit 25 ccm leichtsiedenden Petroläthers ausgeschüttelt, wobei durch 100, 75 bzw. 50 Schüttelschläge gemischt wird, und die Fettsäure-Petrolätherlösung nach jedem Ausschütteln in einen zweiten Scheidetrichter von gleicher Größe gebracht.

Der erste Trichter wird nach der dritten Ausschüttelung mit 40 ccm Wasser nachgespült und mit diesem Wasser die Petrolätherlösung zum ersten Male gewaschen. Der Petroläther wird nochmals mit 40 ccm und dann mit 20 ccm Wasser geschüttelt, die wässrige saure Flüssigkeit und die Waschwässer (zusammen 310 ccm) in einem etwa 750 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben vereinigt und mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1+3) und einigen Bimssteinstücken versetzt.

Durch Erhitzen mit einer Bunsen-Flamme auf einfachem Drahtnetz werden 250 ccm unter Benutzung eines Liebig'schen Kühlers abdestilliert. Die Destillation dauert etwa eine Stunde. Das Destillat wird in ein Becherglas gespült, mit 0,5 ccm Phenolphthaleinlösung versetzt und mit $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge bis zur bleibenden, starken Rötung titriert. Zum Verschwinden der Rötung soll 0,1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Säure nötig sein.

Die verbrauchte Anzahl ccm $\frac{1}{10}$ N.-Lauge ist die „Destillat-Magnesium-Zahl“, in den Tabellen als „D. M. Z.“ bezeichnet. Diese Zahl gibt die Anzahl ccm $\frac{1}{10}$ N.-Lauge an, welche nötig sind, um die nach Ausschütteln mit Petroläther in wässriger Lösung bleibenden Fettsäuren der löslichen Magnesiumsalze aus fast genau 4 g Fett zu neutralisieren.

Die Petrolätherlösung wird unter Nachspülen in eine Glasstöpselflasche von 250 ccm Inhalt übergeführt, in welcher sich 50 ccm nach Zusatz von 0,5 ccm Phenolphthaleinlösung mit $\frac{1}{10}$ N.-Lauge neutralisierten, etwa 50 %-igen Alkohols befinden, und unter starkem Schütteln — nach jedem Zusatz bei geschlossener Flasche — mit $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge bis zur starken Rötung titriert. Der Überschuß der Lauge wird mit $\frac{1}{10}$ N.-Säure zurückgemessen.

Die zur Neutralisation verbrauchte Anzahl ccm $\frac{1}{10}$ N.-Lauge ist die „Petroläther-Magnesium-Zahl“, in den Tabellen als „P. M. Z.“ bezeichnet.

Diese Zahl drückt die Anzahl ccm $\frac{1}{10}$ N.-Lauge aus, welche die in Petroläther eingehenden Fettsäuren der löslichen Magnesiumsalze aus der gleichen Menge Fett wie bei der „D. M. Z.“ neutralisieren.

Die Summe der Destillat-Magnesium-Zahl und der Petroläther-Magnesium-Zahl ist die „Gesamt-Magnesium-Zahl“, in den Tabellen als „G. M. Z.“ bezeichnet.

Neben dieser Bestimmung ist ein blinder Versuch ohne Fettzusatz in gleicher Weise auszuführen, und die erhaltenen Zahlen sind von den betreffenden Titrationen des Hauptversuches in Abzug zu bringen. Die Ausschüttelung der sauren Lösung kann hierbei in einem Male mit 125 ccm Petroläther erfolgen.

Zur Erläuterung soll hier ein Beispiel angegeben werden:

I. Blinder Versuch: 20 ccm alkoholische Kalilauge = 48,90 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Schwefelsäure
250 „ Destillat = 0,30 „ $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge
Petrolätherlösung = 0,10 „ $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge

II. Hauptversuch: 48,90—8,30 = 40,60 „

5 g Fett verbrauchen die 40,60 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Schwefelsäure entsprechende Menge Kalihydrat zur Verseifung.

Verseifungszahl („V.-Z.“) = $40,6 \times 5,615 = 228,0$.

Das Destillat erfordert 19,8 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge zur Neutralisation, abzüglich 0,3 ccm für den blinden Versuch; also „D. M. Z.“ . . . = 19,5 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge

Die Petrolätherlösung erfordert zur Rötung 9,5 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge
zur Rücktitration sind erforderlich 0,6 „ $\frac{1}{10}$ N.-Schwefelsäure
also verbraucht 8,9 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge
abzüglich für den blinden Versuch 0,1 „
also „P. M. Z.“ = 8,8 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge
„G. M. Z.“ = 28,3 „ „
„Differenz“ („D. M. Z. minus „P. M. Z.“) . . = 10,7 „

Wenn auch die Methode infolge der genauen Festlegung der einzelnen Manipulationen in der Beschreibung umständlich erscheinen sollte, so ist sie in der Praxis doch glatt und schnell ausführbar, gibt gut übereinstimmende Resultate und erfordert keine Apparate, die nicht in jedem nur leidlich gut eingerichteten Laboratorium zu finden wären.

Die nachstehenden Tabellen geben die nach der Magnesium-Methode erhaltenen Resultate wieder:

Tabelle V.
Butterfette.

No.	Art und Abstammung der Fette	Verseifungszahl (mg KOH für 1 g Fett)	Reichert- Meißl'sche Zahl (ccm $\frac{1}{10}$ N- Lauge für 5 g Fett)	G. M. Z.	D. M. Z.	P. M. Z.	Differenz (D. M. Z. minus P. M. Z.)
				ccm $\frac{1}{10}$ N-Lauge für 4 g Fett			
1	Handelsbutter aus der Provinz Sachsen	230,8	30,2	28,9	19,8	9,1	+10,7
2		230,2	30,4	29,2	20,2	9,0	+11,2
3		229,9	30,2	29,3	20,4	8,9	+11,5
4		228,8	29,7	28,6	20,1	8,5	+11,6
5	Bezirk Magdeburg . .	228,0	29,3	28,3	19,5	8,8	+10,7
6	Desgl.	232,5	30,0	30,4	20,3	10,1	+10,2
7	Oldenburg	228,0	29,7	28,6	20,0	8,6	+11,4
8	Desgl.	225,2	27,8	27,0	18,9	8,1	+10,8
9	Hannover	229,4	29,1	28,5	19,6	8,9	+10,7
10	Desgl.	230,8	29,9	29,0	19,8	9,2	+10,6
11	Ostpreußen	225,2	26,4	25,5	17,8	7,7	+10,1
12	Nordschleswig	229,1	30,2	29,7	20,8	8,9	+11,9
13	Desgl.	228,5	30,4	30,0	20,3	9,7	+10,6
14	Bezirk Magdeburg . .	229,7	29,0	28,4	19,7	8,7	+11,0
15	Oldenburg	227,4	29,5	28,0	19,8	8,2	+11,6
16	Hannover	229,1	28,6	29,1	19,6	9,5	+10,1
17	Desgl.	231,1	29,4	28,3	19,4	8,9	+10,5
18	Ostpreußen	226,6	27,7	27,3	18,9	8,4	+10,5
19	Handelsbutter unbekannter Herkunft	226,3	29,5	28,6	20,1	8,5	+11,6

Tabelle VI.
Palmfette.

No.	Art und Bezeichnung der Fette	Verseifungszahl (mg KOH für 1 g Fett).	Reichert- Meißl'sche Zahl (ccm $\frac{1}{10}$ N.- Lauge für 5 g Fett)	G. M. Z.	D. M. Z.	P. M. Z.	Differenz (D. M. Z. minus P. M. Z.)
				ccm $\frac{1}{10}$ N. Lauge für 4 g Fett			
1	Palmin	257,1	6,7	27,2	1,3	25,9	—24,6
2	Vegetaline	256,6	6,7	26,7	1,4	25,3	—23,9
3	Cocosnußbutter	258,3	6,5	27,0	1,3	25,7	—24,4
4	Palmbutter	258,6	6,4	27,1	1,3	25,8	—24,5

Tabelle VII.
Schweinefette.

No.	Bezeichnung	Verseifungs- zahl	G. M. Z.	D. M. Z.	P. M. Z.	Differenz (D. M. Z. minus P. M. Z.)
			ccm $\frac{1}{10}$ N.-Lauge für 4 g Fett			
1	Aus Speck selbst ausgelassen	196,0	0,4	0,3	0,1	+0,2
2	Aus Fliesen selbst ausgelassen . . .	195,4	0,2	0,2	0,0	+0,2
3	Stark mit Zwiebeln gebraten	194,3	0,1	0,1	0,0	+0,1
4	Rein, ohne Zwiebeln	194,8	0,1	0,1	0,0	+0,1
5	Helles Fett mit Zwiebeln	194,8	0,2	0,2	0,0	+0,2
6	Reines Fett	193,7	0,0	0,0	0,0	0,0
7	Amerikanisches Marke „Barbarossa“	194,8	0,2	0,2	0,0	+0,2
8	Schweinefett Marke „Spezial“ . .	194,8	0,2	0,2	0,0	+0,2

Tabelle VIII.
Butterfette mit 10% Palmfett.

No.	Butterfett	Zusatz	Verseifungszahl	G. M. Z.	D. M. Z.	P. M. Z.	Differenz (D. M. Z. minus P. M. Z.)
				ccm $\frac{1}{10}$ N.-Lauge für 4 g Fett			
1	Prov. Sachsen .	Vegetaline . . .	233,0	28,8	18,1	10,7	+7,4
2	„ „ .	Cocosnußbutter .	233,0	29,4	18,4	11,0	+7,4
3	„ „ .	„ . . .	232,5	29,6	18,8	10,8	+8,0
4	„ „ .	Vegetaline . . .	231,6	28,2	18,1	10,1	+8,0
5	Bez. Magdeburg .	„ . . .	230,2	28,1	17,5	10,6	+6,9
6	„ „ .	„ . . .	234,7	30,4	18,4	12,0	+6,4
7	Oldenburg . . .	„ . . .	230,5	28,8	18,3	10,5	+7,8
8	„ . . .	Cocosnußbutter .	227,4	27,2	17,5	9,7	+7,8
9	Hannover . . .	„ . . .	231,6	28,8	18,0	10,8	+7,2
10	„ . . .	Vegetaline . . .	233,6	28,8	18,2	10,6	+7,6
11	Ostpreußen . .	„ . . .	228,0	25,9	16,2	9,7	+6,5
12	Nordschleswig .	Palmin	230,8	29,9	19,1	10,8	+8,3
13	„ „ .	„	230,8	30,1	18,7	11,4	+7,3
14	Bez. Magdeburg .	Vegetaline . . .	232,5	28,1	17,4	10,7	+6,7
18	Ostpreußen . .	Palmbutter . . .	229,4	27,1	17,0	10,1	+6,9

Tabelle IX.

Butterfett mit wechselnden Mengen Palmfett.

No.	Butterfett	Zusatz	Verseifungs- zahl	G. M. Z.	D. M. Z.	P. M. Z.	Differenz	
				ccm $\frac{1}{10}$ N.-Lauge für 4 g Fett			Einzel- werte	Mittel
1	No. 15 Oldenburg 100%	Ohne Zusatz	227,4	28,0	19,8	8,2	11,6	} 10,7
2	„ 16 Hannover 100 „	„ „	229,1	29,1	19,6	9,5	10,1	
3	„ 17 Hannover 100 „	„ „	231,1	28,3	19,4	8,9	10,5	
4	No. 15 Oldenburg 90%	Cocosbutter 10%	230,2	28,0	17,8	10,2	7,6	} 6,8
5	„ 16 Hannover 90 „	Palmbutter 10 „	232,0	28,7	17,5	11,2	6,3	
6	„ 17 Hannover 90 „	„ 10 „	233,6	28,0	17,3	10,7	6,6	
7	No. 15 Oldenburg 85%	Cocosbutter 15%	231,9	27,8	16,8	11,0	5,8	} 5,1
8	„ 16 Hannover 85 „	Palmbutter 15 „	233,9	28,8	16,6	12,2	4,4	
9	„ 17 Hannover 85 „	„ 15 „	235,0	28,2	16,6	11,6	5,0	
10	No. 15 Oldenburg 80%	Cocosbutter 20%	233,6	28,1	16,2	11,9	4,3	} 3,5
11	„ 16 Hannover 80 „	Palmbutter 20 „	235,3	28,7	15,7	13,0	2,7	
12	„ 17 Hannover 80 „	„ 20 „	236,4	27,9	15,7	12,2	3,5	

Tabelle X.

Butterfett mit Palmfett und Schweinefett.

Die Gemische entsprechen einer Butter von 10 % Nichtfettstoffen, 5 % Palmfett,
75 % Butterfett, 10 % Schweinefett.

No.	Butterfett	Zusatz		Verseifungs- zahl	G. M. Z.	D. M. Z.	P. M. Z.	Diffe- renz	
		Palmfette	Schwei- nefett		ccm ¹ / ₁₀ N.-Lauge für 4 g Fett				
1	No. 9 Hannover 83,4 ⁰ / ₀	Cocosbutter	5,5 ⁰ / ₀	11,1 ⁰ / ₀	225,7	25,8	16,8	9,0	7,8
2	„ 10 „ „	Vegetaline	„	„	228,0	25,9	17,2	8,7	8,5
3	„ 11 Ostpreußen „	„	„	„	222,4	22,7	15,0	7,7	7,3
4	„ 13Nord-Schleswig „	Palmin	„	„	226,3	27,3	17,9	9,4	8,5
5	„ 14Bez. Magdeburg „	Cocosbutter	„	„	226,8	25,3	16,5	8,8	7,7

Tabelle XI.

Butterfette mit 15 % Schweinefett.

No.	Butterfett	Zusatz	Ver- seifungs- zahl	G. M. Z.	D. M. Z.	P. M. Z.	Diffe- renz
				ccm $\frac{1}{10}$ N.-Lauge für 4 g Fett			
1	Bez. Magdeburg No. 5	Schweinefett No. 2	221,8	23,9	16,7	7,2	9,5
2	Bez. Magdeburg „ 6	„ „ 2	226,6	26,0	17,7	8,3	9,4
3	Oldenburg „ 7	„ „ 1	222,6	24,5	17,2	7,3	9,9
4	Oldenburg „ 8	„ „ 2	219,8	22,9	16,3	6,6	9,7
5	Hannover „ 9	„ „ 2	223,8	24,5	17,0	7,5	9,5
6	Hannover „ 17	„ „ 7	225,4	24,5	17,1	7,4	9,7

Tabelle XII.
Schweinefett mit Palmfett.

No.	Schweinefett	Zusatz	Verseifungszahl	D. M. Z.	P. M. Z.
	8 Proben reines Schweinefett		193,7—196,0	0—0,3	0—0,1
1	95 % Schweinefett No. 4 ¹⁾	5 % Cocosbutter	197,6	0,2	1,4
2	95 „ „ „ 5	5 „ Palmin	197,6	0,2	1,3
3	95 „ „ „ 6	5 „ Vegetaline	197,4	0,2	1,4
4	90 „ „ „ 1	10 „ Cocosbutter	201,6	0,4	2,6
5	90 „ „ „ 2	10 „ Vegetaline	201,0	0,2	2,6
6	90 „ „ „ 3	10 „ Palmin	201,0	0,3	2,5
7	90 „ „ „ 7	10 „ Cocosbutter	201,0	0,4	2,6
8	90 „ „ „ 8	10 „ „	200,5	0,3	2,6

¹⁾ Diese Nummern beziehen sich auf Tabelle VII.

Die bei der Untersuchung reiner **Butterfette** erhaltenen Befunde (Tabelle V) zeigen, daß die Destillat-Magnesium-Zahl und die Petroläther-Magnesium-Zahl, somit auch die Gesamt-Magnesium-Zahl, bei den verschiedenen Proben mit der Verseifungs- und der Reichert-Meißl-Zahl steigen und fallen.

Es schwankt die Destillat-Magnesium-Zahl von . 17,8—20,8,
die Petroläther-Magnesium-Zahl von 7,7—10,1,
die Gesamt-Magnesium-Zahl von 25,5—30,4.

Die bei denselben Butterproben ermittelten Verseifungszahlen bewegten sich zwischen 225,2 und 232,5, die Reichert-Meißl'schen-Zahlen zwischen 26,4 und 30,4. Die Gesamt-Magnesium-Zahl ist für 4 g Fett demnach etwa gleich der auf 5 g Fett bezogenen Reichert-Meißl'schen-Zahl, bei gleichen Fettmengen somit um $\frac{1}{4}$ höher als diese.

Das Verhältnis „D. M. Z.“: „P. M. Z.“ ist nicht direkt konstant, es wird vielmehr mit steigender „G. M. Z.“ kleiner, da die beiden ersten Zahlen fast um die gleiche Größe fallen und steigen. Die „Differenz“ D. M. Z minus P. M. Z. ist infolgedessen fast keinen Schwankungen unterworfen und bewegt sich bei den bisher untersuchten Proben zwischen 10 und 12.

Ein Steigen der „Differenz“ mit der Erhöhung der Verseifungszahl ist nicht beobachtet worden, ebenso wenig steht die Größe der „Differenz“ in irgend einer Beziehung zur Gesamt-Magnesium-Zahl bzw. Reichert-Meißl'schen Zahl.

Folgende Zusammenstellung weist diese Verhältnisse deutlich aus:

Verseifungszahl	225,2	226,3	227,4	228,5	229,1	229,1	230,2	231,1	232,5
„Differenz“	10,8	11,6	11,6	10,6	11,9	10,1	11,2	10,5	10,2
Reichert-Meißl'sche Zahl	27,8	28,6	29,4	29,5	29,5	30,0	30,2	30,4	30,4
G. M. Z.	27,0	29,1	28,3	28,0	28,6	30,4	29,7	30,0	29,2
„Differenz“	10,8	10,1	10,5	11,6	11,6	10,2	11,9	10,6	11,2

Es ist deshalb zu erwarten, daß auch bei abnorm niedrigen Verseifungs- und Reichert-Meißl'schen Zahlen ein Sinken der „Differenz“ höchstens in ganz geringem Maße stattfinden wird. Auch dürfte das etwa eintretende Sinken der „Differenz“ in solchen Fällen nicht einmal den Daten

entsprechen, wie sie sich bei einer Verdünnung der Butter durch ein lösliche Fettsäuren nur in Spuren enthaltendes Fett (z. B. Schweinefett, Tabellen VII und XI) ergeben. Der Vergleich einzelner, in Tabelle XI aufgeführter Mischungen mit reinen Butterfetten von gleicher Verseifungszahl bestätigt diese Annahme:

	Reine Butterfette			Gemische	
Verseifungszahl	225,2	226,3	226,6	225,4	226,6
„Differenz“	10,8	11,6	10,5	9,7	9,4

Butterproben mit abnorm niedriger Reichert-Meißl'scher Zahl standen mir nicht zur Verfügung, ich mußte deshalb darauf verzichten, deren Verhalten experimentell festzustellen, denn ein Verdünnen von normaler Butter etwa durch Sesamöl — wie es durch Polenske¹⁾ geschehen ist — war aus dem eben angeführten Grunde unzulässig.

Zur Erkennung eines Zusatzes von 15% Schweinefett in Butterfett ist indessen die nach Tabelle XI bewirkte Erniedrigung der „Differenz“ nicht ausreichend, wohl aber wird in manchen Fällen — sobald die Differenz über 11 gefunden ist — die Abwesenheit von Schweinefett in der betreffenden Butter auch bei niedriger Verseifungszahl sicher festzustellen sein.

Die Tabelle VI ergibt, daß Palmfette zwar eine fast gleiche Gesamt-Magnesiumzahl besitzen wie Butterfett, daß aber die Komponenten — Destillat-Magnesium-Zahl und Petroläther-Magnesium-Zahl — in einem völlig anderen Verhältnis zu einander stehen. Die Differenz wird negativ, gleich wie bei den entsprechenden Bariumzahlen.

Ein Zusatz von 10% Palmfett zu einem Butterfett muß nach der Berechnung die „Differenz“ um etwa 3,5, somit auf 6,5 bis 8,5 erniedrigen. Die angestellten Versuche (Tabelle VIII und IX) ergaben, daß die Veränderung tatsächlich in der berechneten Weise stattfindet. Auch bei erhöhtem Palmfettzusatz entsprachen die experimentell erhaltenen Resultate den berechneten (Tabelle IX).

Da — wie schon bemerkt — eine direkte Verdünnung des Butterfettes durch Schweinefettzusatz die Differenz, wenn auch nur in geringem Maße, herabdrückt, so bewirkt ein solcher Zusatz zu palmfethaltiger Butter einen weiteren Ausschlag, und es ist dadurch in den meisten Fällen möglich, bereits eine 5% Palmfett neben 10% Schweinefett enthaltende Butter (die Butter zu 90% Fettgehalt angenommen) sicher als solche zu erkennen. (Tabelle X.)

Durch die partielle Fällung der neutralen Alkaliseifen des Butterfettes mittels Magnesiumsulfat und Trennung der Fettsäuren aus den löslichen Magnesiumseifen nach ihrer Löslichkeit in Petroläther läßt sich demnach in einfacher Weise bereits ein Palmfettzusatz von nur 10% in jedem Falle entdecken, auch ist eine kombinierte Fälschung, wenn sie nur 5% Palmfett enthält, meist sicher nachzuweisen.

Sobald die „Differenz“ zwischen „Destillat-Magnesium-Zahl“ und „Petroläther-Magnesium-Zahl“ bei einem angeblichen Butterfett „unter 9“ sinkt, liegt eine Fälschung durch Zusatz von Palmfett vor.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1904, 7, 276.

Obwohl bisher kein Butterfett mit einer „Differenz“ unter 10 beobachtet wurde, ist, da 10% Palmfett die „Differenz“ auf 8,5 erniedrigen, und um für Butterfette von abnormaler Zusammensetzung einen gewissen Spielraum zu lassen, die untere Grenze auf 9 angenommen.

Bei Butterfetten, die in reinem Zustande eine „Differenz“ von wenig über 10 aufweisen, ist selbstredend schon ein Zusatz von 5% Palmfett nachweisbar.

Eine „Differenz“ von 6,3—8,5 entspricht etwa 10% Palmfettzusatz

„	„	„	4,4—6,2	„	„	15	„	„
„	„	„	2,5—4,3	„	„	20	„	„

Um das Verhalten und etwaige Schwankungen der zu den verschiedenen Jahreszeiten erzeugten Butterfette zu studieren, sollen die Versuche weiter geführt werden durch allmonatliche Untersuchung einer Reihe von Butterproben.

Für die Beurteilung der im Sommer und Herbst gewonnenen Butter sind auch die nach der Bariummethode erhaltenen Zahlen (Tabelle II) maßgebend, da die nach beiden Methoden erhaltenen Resultate nur wenig voneinander abweichen.

Um Palmfette in Schweinefett nachzuweisen, genügt die Bestimmung der Petroläther-Magnesiumzahl; die Destillation kann hier fortfallen, da die Destillat-Magnesiumzahlen dieser beiden Fette nur wenig verschieden sind.

Die bei Schweinefetten meist = 0 (höchstens = 0,1) gefundene Petroläther-Magnesium-Zahl läßt einen Zusatz von 5% Palmfett durch Erhöhung auf 1,3 bis 1,4 sicher erkennen; 10% Palmfett geben eine P.M.Z. von 2,5 bis 2,6. (Tab. XII).

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die in vorliegender Arbeit erhaltenen Resultate sind im folgenden kurz zusammengefaßt:

I. Nachweis von Palmfetten in Butter: Durch Bestimmung der Destillat-Magnesiumzahl und Petroläther-Magnesium-Zahl, wobei zugleich noch die Verseifungszahl ermittelt wird, ist ein Zusatz von 10% Palmfett in Butterfett auf einfache, leicht ausführbare Weise sicher nachzuweisen.

II. Nachweis von Palmfetten in Schweinefett: Durch Bestimmung der Petroläther-Magnesium-Zahl werden 5% Palmfett in Schweinefett sicher ermittelt.

Diese Methoden sind in 4 bzw. 3 Stunden auszuführen und mit je etwa 6 Mark zu bewerten, wobei zu bemerken ist, daß mindestens 4 Bestimmungen nebeneinander durch einen Analytiker bequem in der angegebenen Zeit erledigt werden können.

III. Die Anwendung von Bariumsalzen zur Fällung der Seifen an Stelle der Magnesiumsalze gibt ganz analoge Resultate, nur ist die Ausführung der Bariummethoden bedeutend komplizierter.

Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichts der aus den unlöslichen Bariumseifen abgeschiedenen Fettsäuren, sowie der nichtflüchtigen, unlöslichen Fettsäuren nach Juckenack ermöglicht nicht den Nachweis von 15% Schweinefett in Butter.

IV. Durch Bestimmung der Lösungstemperatur der Fette ist ein sicherer Nachweis von 15% Palmfett in Butter oder Schweinefett bisher nicht gelungen; gleichfalls nicht ein Nachweis von 15% Schweinefett in Butterfett.

Versuche, auf diesem Wege eine Vorprobe zu ermöglichen, sollen fortgesetzt werden.